

PYRIMIDINE DERIVATIVES

LIX. SYNTHESIS AND MASS SPECTRA OF SOME FURO(2,3-D)PYRIMIDINES

H. S. GAPOYAN, V. S. MIRZOYAN, V. E. KHACHATRIAN
and R. G. MELIK-OHANJANIAN

The synthesis of 2-substituted 6-bromomethyl-5,6-dihydrofuro(2,3-d)-pyrimidines by bromination of corresponding 5-allyl-6-hydroxypyrimidines has been investigated. It has been established that the cyclization reaction depends on the nature of a substituent at C2 position of pyrimidine ring. A series of 2-substituted 4,6-dimethylfuro(2,3-d)pyrimidines have been obtained, and their mass spectra as well as biological activity have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С., Манукян Ж. С., Папоян С. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 1020.
2. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 1, с. 118.
3. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 12, с. 1686.
4. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1985, № 5, с. 678.
5. Hach V. — Chem. Listy, 1951, v. 45, p. 459.
6. Ajello T., Miraglia A. — Gazz. Chim. Ital., 1948, v. 78, p. 921.
7. Hurst D. T. — J. Wiley & sons, Chichester, New-York, Brisbane, Toronto, 1980, p. 18.
8. Bisagni E., Marquet J. P., Andre-Louisfert J. — Bull. Soc. Chim. France, 1969, № 3, p. 803.
9. Strezowski L. — Roczn. Chem., 1976, v. 50, p. 377; 1978, v. 52, p. 233.
10. Rice S. M., Dudek G. O. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2719.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 346—351 (1988 г.)

547.491.781.3.07;547.11

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКОКСИ-(ТИО)-СИММ-ТРИАЗИНОВ

XIII. СИНТЕЗ И ТЕРМОЛИЗ 2-ХЛОРЭТОКСИ-4-ДИМЕТИЛ-(ЭТИЛ, АРИЛ)АМИНО-6-АРИЛАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

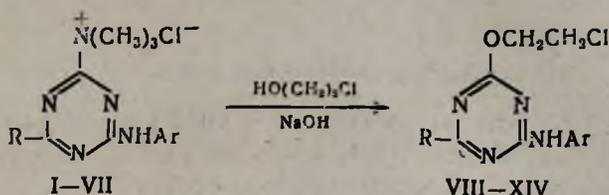
В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН и А. Г. АКОПЯН
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 14 X 1986

Изучена направленность перегруппировки-циклизации 2-(2-хлорэтокс)-4-диметил-(этил, арил)амино-6-ариламино-симм-триазинов.

Табл. 3, Библ. ссылок 5.

В продолжение исследований в области синтеза конденсированных гетероциклических систем [1—3] представляло интерес изучить направление термического превращения 2-хлорэтоксид-4-диметил(этил, арил)амино-6-ариламино-*симм*-триазинов, полученных взаимодействием соответствующих четвертичных аммониевых солей с этиленхлоргидрином при низких температурах в присутствии щелочи в хлороформе.

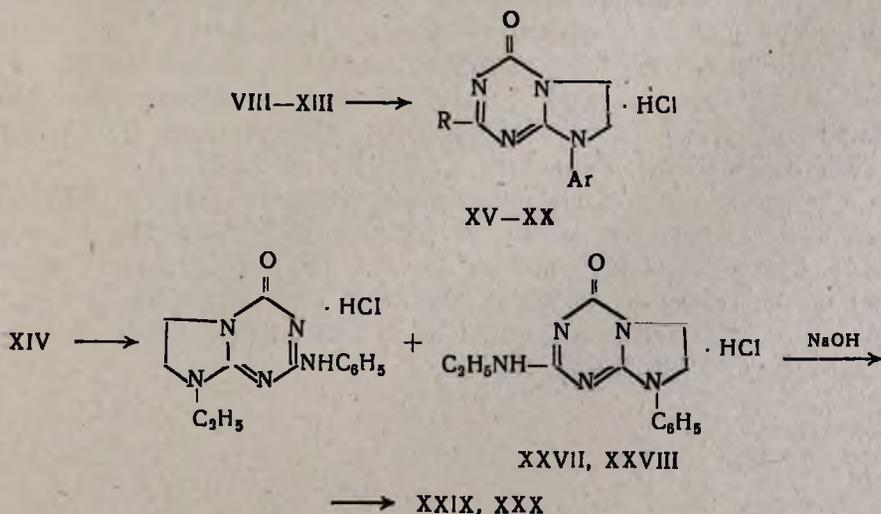


- I, VIII. R=N(CH₃)₂; Ar=C₆H₅; II, IX. R=ArNH=C₆H₅NH;
 III, X. R=N(CH₃)₂; Ar=3,4-Cl₂C₆H₃; IV, XI. R=ArNH=3,4-Cl₂C₆H₃NH;
 V, XII. R=N(CH₃)₂; Ar=3,5-Cl₂C₆H₃; VI, XIII. R=ArNH=3,5-Cl₂C₆H₃NH;
 VII, XIV. R=C₂H₅NH; Ar=C₆H₅.

При термолитзе указанных хлоридов при умеренных температурах можно было ожидать или элиминирования хлористого метила [при R=N(CH₃)₂] с образованием 8-метилдигидроимидазо-*симм*-триазинов, или отщепления хлористого водорода с образованием гидрохлоридов 8-этил(арил)дигидроимидазо-*симм*-триазинов (при R=C₂H₅NH или ArNH).

Исследования показали, что соединения VIII—XIII в указанных условиях однозначно подвергаются перегруппировке-циклизации с образованием соединений XV—XX, что хорошо согласуется с данными, полученными при изучении перегруппировки-циклизации 2-хлорэтоксид-*симм*-триазинов, содержащих алкил(метокси, циан)амино-, ацилгидразиногруппы [1, 3—5]. Соединения XV—XX под действием водной щелочи переведены в основания XXI—XXVI.

Соединение XIV с двумя различными аминогруппами подвергается перегруппировке-циклизации в двух направлениях с образованием как фенилимидазо-, так и этилимидазо-*симм*-триазинов.



Строение соединений XXI—XXX подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектрографии.

В ПМР спектре смеси соединений XXIX, XXX сигналы метильных фрагментов этильных групп отличаются по химическому сдвигу (0,85 и 1,06 м. д. для групп $\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$, соответственно). Количественная оценка триплетных интенсивностей сигналов указывает на следующее относительное содержание обеих форм: XIX—40—45%; XXX—55—60%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Varian T-60», масс-спектры—на спектрометре МХ-1303 с прямым вводом в ионизационную область. ТСХ проведена на пластинках «Silifol UV-254», проявитель—БФС +0,4% лимонная кислота.

[4-Диметил(этил,арил)амино-6-ариламино-симм-триазинил-2]триметиламмоний хлориды (табл. 1, соед. I—VII) и 2-хлорэтокси-4-диметил(арил)амино-6-ариламино-симм-триазины (табл. 2, соед. VIII—XIV). Указанные соединения получены ранее описанным методом [1, 4].

2-Диметиламино-4-оксо-8-(3,5-дихлорфенил)-6,7-дигидроимидазо-1,2-а-]симм-триазин (XXV). Суспензию 3,6 г (0,01 моля) соединения XII в 10 мл абс. толуола нагревают 2 ч при 115—120°, затем из горячего раствора отфильтровывают 3,32 г (92%) соединения XIX с т. разл. 285—286°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1685 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ сопр.). Найдено %: Cl 29,21; N 19,02. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}$. Вычислено %: Cl 29,37; N 19,31.

К суспензии 1,8 г (0,005 моля) соединения XIX в 5 мл воды постепенно прибавляют 0,2 г (0,005 моля) 10% раствора NaOH, смесь оставляют при 20° на 1 ч, затем фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. Получают 1,5 г (92%) соединения XXV с т. разл. 325°. Найдено %: Cl 21,26; N 21,90. $\text{M}^+ 326$. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}$. Вычислено %: Cl 21,77; N 21,47.

Остальные соединения ряда получены аналогично (табл. 3).

Смесь 2-фениламино-4-оксо-8-метил- и 2-этиламино-4-оксо-8-фенил-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]симм-триазинов (XXIX—XXX). Раствор 2,94 г (0,01 моля) соединения XIV в 10 мл абс. толуола кипятят 2 ч, затем из горячего раствора фильтруют смесь гидрохлоридов XXVII, XXVIII. Выход 2,9 г (98%), т. разл. 194—195°. Найдено %: Cl 12,40; N 23,56. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{O}$. Вычислено %: Cl 12,09; N 23,85.

К суспензии 2 г (0,005 моля) смеси соединений XXVII, XXVIII в 5 мл воды по порциям добавляют 0,22 г (0,005 моля) 10% раствора NaOH. Смесь оставляют при 20° на 1 ч, затем фильтруют и промывают водой. Получают 1,12 г (87%) смеси соединений XXIX, XXX, т. разл. 212—213°. Найдено %: C 61,00; H 5,54; N 27,04. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено %: C 60,70; H 5,83; N 27,23.

Соединения I—VII

Соединение	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					Cl	N		Cl	N
I	$N(CH_3)_2$	C_6H_5	90	148—150	11,87	27,57	$C_{14}H_{21}ClN_3$	11,50	27,22
II	C_6H_5NH	C_6H_5	89	170—171	9,64	23,90	$C_{18}H_{21}ClN_3$	9,95	23,56
III	$N(CH_3)_2$	$3,4-Cl_2C_6H_3$	84	154—156	27,79	22,58	$C_{14}H_{10}Cl_3N_3$	28,21	22,25
IV	$3,4-Cl_2C_6H_3NH$	$3,4-Cl_2C_6H_3$	93	132—133	36,19	16,68	$C_{18}H_{17}Cl_5N_3$	35,89	16,98
V	$N(CH_3)_2$	$3,5-Cl_2C_6H_3$	87	150—160	28,61	22,52	$C_{14}H_{10}Cl_3N_3$	38,21	22,25
VI	$3,5-Cl_2C_6H_3NH$	$3,5-Cl_2C_6H_3$	91	227—229	35,43	17,41	$C_{18}H_{17}Cl_5N_3$	35,89	16,98
VII	C_2H_5NH	C_6H_5	88	153—155	11,91	27,45	$C_{14}H_{21}ClN_3$	11,50	27,22

Таблица 2

Соединения VIII—XIV

Соединение	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					Cl	N		Cl	N
VI I	$N(CH_3)_2$	C_6H_5	80	108—110	12,40	23,52	$C_{13}H_{16}ClN_3O$	12,09	23,85
IX	C_6H_5NH	C_6H_5	60	90—93	10,62	20,11	$C_{17}H_{16}ClN_3O$	10,39	20,49
X	$N(CH_3)_2$	$3,4-Cl_2C_6H_3$	86	120—122	29,73	18,92	$C_{13}H_{14}Cl_3N_3O$	29,37	19,31
XI	$3,4-Cl_2C_6H_3NH$	$3,4-Cl_2C_6H_3$	64	124—126	36,82	14,27	$C_{17}H_{12}Cl_5N_3O$	37,01	14,59
XII	$N(CH_3)_2$	$3,5-Cl_2C_6H_3$	81	138—140	29,50	19,67	$C_{13}H_{14}Cl_3N_3O$	29,37	19,31
VIII	$3,5-Cl_2C_6H_3NH$	$3,5-Cl_2C_6H_3$	60	113—115	37,37	19,50	$C_{17}H_{12}Cl_5N_3O$	37,01	14,59
XIV	C_6H_5NH	C_6H_5	70	густ. сироп	12,20	24,06	$C_{13}H_{16}ClN_3O$	12,09	23,85

Таблица 3

Соединения XV—XXVI

Соединение	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		Гидролизный ряд	Т. разл., °C
					Cl	N	Cl	N		
XXI	$N(CH_3)_2$	C_6H_5	72	253—254	—	27,56	—	27,23	XV	242—244
XXII	C_6H_5NH	C_6H_5	94	278—279	—	22,69	—	22,95	XVI	229—231
XXIII	$N(CH_3)_2$	3,4- $CH_2C_6H_3$	90	242—244	21,90	21,41	21,77	21,47	XVII	260—262
XXIV	3,4- $Cl_2C_6H_3NH$	3,4- $Cl_2C_6H_3$	89	250—252	32,46	15,72	32,12	15,80	XVIII	263—265
XXV	$N(CH_3)_2$	3,5- $Cl_2C_6H_3$	94	325—326	21,26	21,90	21,77	21,47	XIX	284—285
XXVI	3,5- $Cl_2C_6H_3NH$	3,5- $Cl_2C_6H_3$	96	255—256	32,00	15,39	32,12	15,80	XXX	268—269

ПМР спектры, δ , м. д.: XXI. 3,17 [6H, с, $N(CH_3)_2$], 4,1 (4H, с, CH_2-CH_2), 7,2 / 8,0 (5H, м, аром.);

XXV. 4,1 (4H, с, CH_2-CH_2), 7,1—7,8 (6H, м, аром.);

XXVI. 4,1 (4H, с, CH_2-CH_2), 7,3—7,9 (6H, м, аром.).

ՀԱԼՈԿԵՆԱԼԿՕՔՍԻ (ԹԻՈ)-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄ

XIII. 2-ՔԼՈՐԷԹՕՔՍԻ-4-ԴԻՄԵԹԻԼ(ԷԹԻԼ, ԱՐԻԼ)-ԱՄԻՆՈ-6-ԱՐԻԼԱՄԻՆՈ-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ Ե Ա. Գ. ՀԱԿՈՔԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-(2-քլորէթօքսի)-4-դիմեթիլ(էթիլ, արիլ) ամինո-6-արիլամինո-սիմ-տրիամինների վերախմբավորման-ցիկլացման ուղղվածությունը:

SYNTHESIS AND THERMIC DECOMPOSITION OF
HALOGENALKOXY(THIO)-*symm*-TRIAZINES

XIII. SYNTHESIS AND THERMOLYSIS OF 2-CHLORO-ETHOXY-4-DI-METHYL (ETHYL, ARYL)AMINO-6-ARYLAMINO-*symm*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and A. G. HAKOPIAN

The course of the reaction of rearrangement-cyclization of 2-(2-chloroethoxy)-4-dimethyl (ethyl, aryl)-amino-6-aryl-amino-*symm*-triazines has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.
2. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Мирзоян Р. Г. — ХГС, 1980, № 11, с. 1558.
3. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т. А., Саакян С. М. — ХГС, 1981, № 12, с. 1689.
4. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. — ХГС, 1981, № 8, с. 1122.
5. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Саакян С. М., Мирзоян Р. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 576.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 351—357 (1988 г.)

УДК 547.491.9.07(088.8)

СИНТЕЗ ТРИАЗИНИЛАРИЛСУЛЬФОГИДРАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Н. Х. ХАЧАТРЯН и Т. А. ГОМКЦЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 14 X 1986

α -Метилгидразино-*симм*-триазины с арилсульфоглицил-, арилсульфохлоридами образуют α -метил- β -арилсульфоглицил-, α -метил- β -арилсульфогидразидо-*симм*-триазины, соответственно. Последние под действием метилового эфира хлоругольной кислоты переведены в α -метил- β -β-(метоксикарбонил, арилсульфо)гидразино-*симм*-триазины.

Табл. 3, библи. ссылки 5.