

0,011 моля соответствующего альдегида. Смесь перемешивают 3 ч, подкисляют разбавленным (1:1) раствором соляной кислоты и экстрагируют эфиром. Эфирный слой сушат над безводным сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из спирта (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1580 (C_6H_5), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1705 (CO_2H), 2220 (CN). ПМР спектры, δ , м. д.: 2,5 с (3H, CH_3), 7,2—7,6 м (4H, C_6H_4), 10,3—10,5 м (2H, $2\text{CH}=\text{}$).

Таблица

Замещенные 2,4-пентадиеновые кислоты I, II

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
Ia	75	200	73,69	5,52	6,44	73,21	5,21	6,57
Iб	73	170	60,86	3,55	10,32	60,46	3,91	10,85
Iв	70	234	63,28	3,80	5,56	63,03	4,08	5,66
Iг	40	184	64,91	5,27	6,53	61,69	4,95	6,86
II	81	111—112	74,93	5,86	6,24	74,66	6,22	5,81

Этиловый эфир 2-циан-3-метил-3-фенилпентадиеновой кислоты (II). Опыт проведен аналогично вышеописанному в этанольном растворе гидроокиси натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Икрина М. А., Симонов В. Д. — Сорбиновая кислота и ее производные, М., Химия, 1977.
2. Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 12, с. 756.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 660—664 (1989 г.)

УДК 547.87

РЕАКЦИЯ ТРИГИДРАЗИДА ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

А. А. БАБАЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

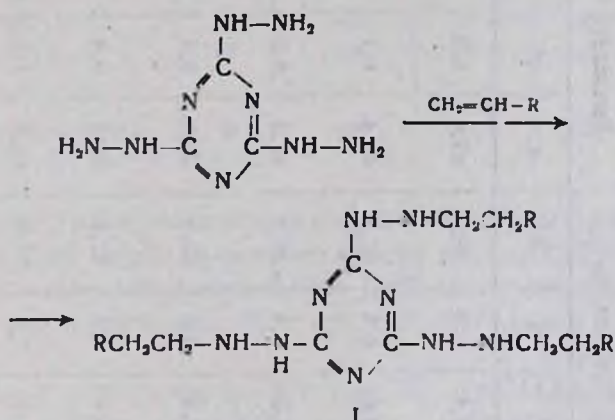
Поступило 4 II 1988

Исходя из данных о физиологической активности 2-гидразино-4,6-бис(алкил-, арил- и диалкил-, диарил)-симм-триазинов [1, 2], а также 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов [3] было интересно синтезировать новые гидразинопроизводные симм-триазина. Объектом исследования был избран тригидразид циануровой кислоты, химия которого почти не изучена. В представленном

сообщении приведены результаты исследований по алкилированию гидразидов циануровой кислоты рядом электрофильных олефинов.

Алкилированием тригидразида циануровой кислоты с применением эквимольных количеств избытка акриловой кислоты и её производных, а также аллилового спирта синтезированы N,N',N''-тризамещенные тригидразиды, содержащие различные функциональные группы (табл. 1). Алкилирование производными акриловой кислоты было осуществлено нагреванием компонентов в присутствии катализатора триэтиламина в отсутствие растворителей или в бензоле. В этих условиях реакцию с акриловой кислотой осуществить не удалось вследствие образования полимера акриловой кислоты. Однако проведение реакции в ацетонитриле привело к образованию 2,4,6-трис-[(β-карбокситетил)гидразино]-симм-триазины. Гидразид последнего получен взаимодействием с гидразингидратом. Алкилирование тригидразида циануровой кислоты аллиловым спиртом проведено в присутствии едкого натра по методу работы [5]. Некоторые производные охарактеризованы в виде гидрохлоридов (табл. 2).

Судя по ИК спектрам соединений I, в которых отсутствуют полосы поглощения NH₂-группы (табл. 1), ориентация реакции алкилирования тригидразида циануровой кислоты по NH₂-группе соответствует закономерности, наблюдаемой для арилгидразинов [6].



Биологическими испытаниями установлено, что ряд синтезированных соединений обладает слабой кардиотропной активностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Исходный цианургидразид получен по [5, 7].

2,4,6-трис-[(β-Замещенные этил)гидразино]-симм-триазины. Смесь 3,4 г (0,02 моля) тригидразида циануровой кислоты, 0,06 моля электрофильного олефина (акрилонитрила, акролеина, метилакрилата) и 0,5 мл триэтиламина нагревают на водяной бане 12 ч. После охлаждения к твердой массе прибавляют 10 мл этилового спирта, нагревают 20 мин, отфильтровывают осадок, промывают спиртом и сушат

Таблица 1

Тригидразиды циануровой кислоты I

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектры, см ⁻¹
			C	H	N	C	H	N	
CN	45,0	98	43,4	5,2	50,0	43,6	5,4	50,9	1580 (C=N), 2280 (C≡N), 3300 (NH)
CHO	73,7	>300	43,0	5,8	37,4	42,4	6,1	37,1	1580 (C=N), 1720, 2720 ($\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{—H}$), 3350 (NH)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—OCH}_3 \end{array}$	47,6	120	41,8	6,4	30,0	41,9	6,2	29,3	1580 (C=N), 1730 (C=O), 3280 (NH)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—NH}_2 \end{array}$	65,0	175—178	36,9	6,5	43,9	37,5	6,2	43,7	1580 (C=N), 1670 (C=O), 3300 (NH) шир.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—OH} \end{array}$	40,0	88—90	36,9	5,0	32,0	37,2	5,4	32,5	1600—1570 (C=N, COO ⁻), 2300—2500 ($\overset{+}{\text{N}}\text{—}$), 3280 (NH)
CH ₂ OH	42,3	150	41,8	7,1	37,0	41,7	7,8	36,4	1580 (C=N), 3160—3400 (NH, OH)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—NH—NH}_2 \end{array}$	90,3	105—108	30,4	5,6	43,5	30,1	5,8	44,0	1580, 1670 (C=N, C=O амид), 3180, 3330, 3450 (NH, NH ₂)

на воздухе. Реакцию с амидом акриловой кислоты проводят аналогично, добавив 25 мл бензола (табл. 1).

2,4,6-трис-[(β -Карбоксиэтил)гидразино]-симм-триазин. Смесь 1,71 г (0,01 моля) тригидразида циануровой кислоты и 2,52 г (0,036 моля) акриловой кислоты в 20 мл ацетонитрила нагревают на водяной бане с обратным холодильником 12 ч. После охлаждения отфильтровывают осадок (непрореагировавший тригидразид циануровой кислоты), промывают его ацетонитрилом. Фильтрат упаривают, образовавшийся осадок промывают петролейным эфиром и высушивают на воздухе (табл. 1).

Таблица 2

Гидрохлориды II

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %	Вычислено, %
			Cl	Cl
—CHO	69	> 360	24	23,7
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH}_2 \end{array}$	60	185	21,6	20,9
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	60	240	21,8	22,0
—CH ₂ OH	69	205	26,1	25,8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NHNH}_2 \end{array}$	80	136	20,8	20,7

2,4,6-трис-[(γ -Гидроксипропил)гидразино]-симм-триазин [5]. К смеси 6,96 г (0,06 моля) аллилового спирта и 0,8 г (0,02 моля) NaOH при перемешивании добавляют 3,42 г (0,02 моля) тригидразида циануровой кислоты и нагревают 10 ч при 105—110°, затем 5 ч при 118—123°.

Охлаждают реакционную смесь до 20°, прибавляют 60 мл воды и фильтруют, осадок промывают водой и сушат на воздухе, затем промывают горячим спиртом (табл. 1).

Гидразид 2,4,6-трис-[(β -карбоксиэтил)гидразино]-симм-триазина. Смесь 1,42 г (0,0033 моля) 2,4,6-трис-[(β -карбометоксиэтил)гидразино]-симм-триазина и 0,96 г (0,02 моля) гидразингидрата в 6 мл этанола кипятят на водяной бане 12 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают эфиром (табл. 1).

Гидрохлориды N, N', N''-тризамещенных тригидразидов циануровой кислоты (II) получают взаимодействием со спиртовым раствором хлористого водорода; выделенные кристаллы промывают холодным спиртом (табл. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 11343927 (1964), Фр.—С. А. 1964, v. 60, p. 8047a.
2. D. Atello G. F., Mallevarpu L. X. — Macromol. Chem., 1960, v. 37, № 1, p. 25 (С. А., 1960, v. 54, p. 16914с).
3. Довлатян В. В., Хачатрян Р. Х. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 2, с. 168.
4. Яхонтоа Л. Н., Глушков Р. Г. — Синтетические лекарственные средства. М. Медицина, 1983, с. 34
5. Finger H. — J. pr. [2], 1907, Bd. 75, S. 103.
6. Hinman R. J., Fulton D. — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 8, p. 1895.
7. Naebe Fr. — J. pr. [2], 1910, Bd. 82, S. 52.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 664—667 (1989 г.)

УДК 547.783

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 5,5-ДИМЕТИЛГИДАНТОИНА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН,
К. А. ГАЛОЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 IV 1988

Гидантоин и его производные нашли широкое применение в народном хозяйстве [1].

Предлагаемая работа является продолжением исследований по разработке методов синтеза новых неконденсированных бигетероциклических систем—производных 5,5-диметилгидантоина [2, 3] и изучению их биологических свойств.

Взаимодействием эквимольных количеств 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина (I) [3] с натриевым производным 8-гидроксихинолина в среде апротонного растворителя был получен 3-(8'-оксихинолиноэтил)-5,5-диметилгидантоин (II) с высоким выходом.

Аналогично взаимодействием 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина с фталимидом калия, с натриевыми производными бензотриазола, 5,5-диметилгидантоина и фенола в диметилформамиде при эквимольных соотношениях реагентов соответственно получены 3-(2'-фталиминоэтил)-5,5-диметилгидантоин (III), 3-(бензотриазолоэтил)-5,5-диметилгидантоин (IV), 1,2-ди(5,5-диметилгидантоино)этан (V), 3-(2'-феноксиэтил)-5,5-диметилгидантоин (VI).

Взаимодействие 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина с роданидом калия при эквимольном соотношении в среде абсолютного этанола привело к 3-(2'-тиоцианоэтил)-5,5-диметилгидантоину (VII).