

THE SYNTHESIS OF 3-ALKYL-5-METHYL-1,4-DIOXANES AND DIOXENES

S. M. HAKOPIAN and M. G. ZALINIAN

It has been shown that ethyl α -alkylallyloxyacetate is obtained in good yields by the reaction ethyl α -alkylbromoacetate with allyl alcohol in absolute benzene. Its hydrolysis and further cyclization leads to the formation of 3-alkyl-6-methyl-2-oxo-1,4-dioxane.

It has been also shown that ethyl α -alkylpropargyloxyacetate is obtained by the reaction of ethyl α -alkylbromoacetate with propargyl alcohol in absolute benzene. Its hydrolysis and further cyclization leads to the formation of 3-alkyl-6-methyl-2-oxo-1,4-dioxene. The latter undergoes prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акопян С. М., Татевосян А. М., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 32, № 12, с. 751.
2. Bottini A. T., Corson F. P., Böttner E. F. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 9, p. 2988.
3. Faure R., Desotz G. — Bull. soc. chim. France, 1966, v. 11, № 5, p. 1569.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 668—672 (1990 г.)

УДК 547.4.91.8.07/088.8

РЕАКЦИЯ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫМИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ

Г. С. АМАЗАСПЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

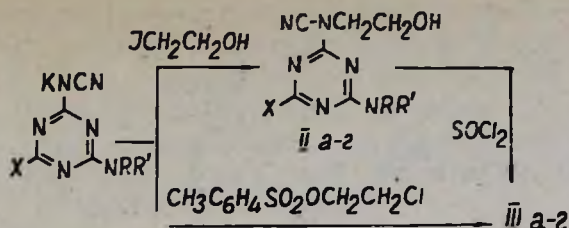
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 8 II 1990

Показано, что при взаимодействии цианаминно-симм-триазинов с этиленодгидрином образуются оксиэтилцианаминпроизводные. Последние под действием хлористого тионила превращаются в соответствующие хлорэтилпроизводные, которые получены также с применением галогенпроизводных.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

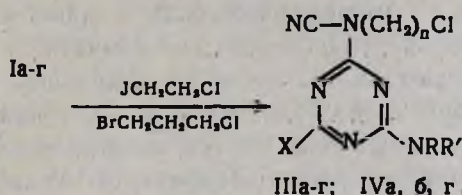
При изучении взаимодействия калиевых солей цианаминно-симм-триазинов с функционально замещенными галогенпроизводными [1, 2] нами было показано, что из числа галогенгидринов с указанными солями гладко реагирует только этиленодгидрин с образованием ожидаемых N-оксиэтилпроизводных. Реакция протекает только в среде диметилформамида и в присутствии каталитических количеств катамина АБ. Полученные N- β -оксиэтиламинопроизводные под действием хлористого тионила превращаются в производные N- β -хлорэтил-N-цианаминно-симм-триазинов, которые были синтезированы также с применением соответствующего тозилата.



Ia, IIa, IIIa. X = N(CH₃)₂, R = R' = CH₃; Iб, IIб, IIIб. X = Cl, R = R' = CH₃;
 Ib, IIб. X = SCH₃, R = R' = CH₃; Iг, IIг. X = *l*-C₃H₇NH, R = H, R' = *l*-C₃H₇.

N-Хлоралкилирование цианамино-*симм*-триазинов можно было осуществить также с помощью дигалогенпроизводных. Было установлено, что 1,2-дихлорэтан не реагирует с цианамино-*симм*-триаминами даже в среде полярных растворителей и в условиях межфазного катализа.

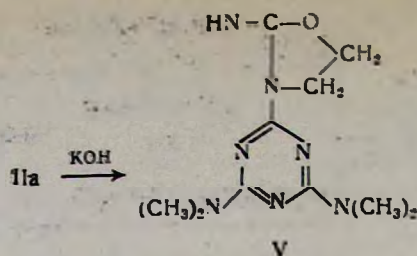
Однако оказалось, что удобным средством хлоралкилирования являются Вг- или J-содержащие дигалогенпроизводные.



Ia, IIIa *n* = 2, X = N(CH₃)₂, R = R' = CH₃; Iб, IIIб. *n* = 2, X = Cl, R = R' = CH₃;
 Ib, IIб. *n* = 2, X = SCH₃, R = R' = CH₃; Iг, IIг. *n* = 2, X = *l*-C₃H₇NH, R = H, R' = *l*-C₃H₇;
 Ia, IVa. *n* = 3, X = N(CH₃)₂, R = R' = CH₃; Iб. IVб. *n* = 3, X = Cl, R = R' = CH₃;
 Iг. IVг. *n* = 3, X = *l*-C₃H₇NH, R = H, R' = *l*-C₃H₇.

Нами ранее было установлено, что некоторые хлоралкиламино-*симм*-триазины при умеренной температуре, в зависимости от природы заместителей триазинового кольца, перегруппировываются в различные производные конденсированных имидазо-*симм*-триазинов [3].

Аналогичных превращений следовало ожидать при термоллизе N-циан-N-хлоралкиламино-*симм*-триазинов. Однако последние оказались весьма устойчивыми при нагревании как в массе, так и в среде высококипящих растворителей. В противоположность этому было установлено, что исходные N-оксиэтиламино-*симм*-триазины с помощью водного раствора едкого кали легко подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием иминооксазолидинил-*симм*-триазинов, идентичных продуктам, полученным обработкой окисью этилена водных растворов солей цианамино-*симм*-триазинов [4].



Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе «MX-1303» с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон—гептан, 1:1 или 1:2, проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ БФС + 4% лимонной кислоты.

2-(*N*-β-Оксиэтил-*N*-циан)амино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (IIa). Смесь 2,45 г (0,01 моля) соединения Ia, 2 г (0,012 моля) йодгидрина в 10 мл диметилформамида в присутствии 0,7 г (0,001 моля) катамина АБ перемешивают при комнатной температуре 10—12 ч, затем добавляют 25—30 мл воды. Выпавшие кристаллы фильтруют. Выход IIa 2,08 г (83%), т. пл. 140—142°. Найдено, %: N 38,52. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: N 39,04. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3360 (ОН), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, V, m/z , %: 251 (100) M^+ , 236 (42), 222 (21), 208 (44), 193 (12), 182 (6), 165 (9), 134 (10), 91 (80).

Аналогично получено соединение IIб с выходом 68%, т. пл. 143—45°. Найдено, %: N 35,31; Cl 15,4. $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: N 35,51; Cl 15,01.

2-(*N*-β-Хлорэтил-*N*-циан)амино-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (IIIa-г). а) К суспензии 0,01 моля соединений Ia-г в 10 мл ДМФА добавляют 1,9 г (0,01 моля) 1,2-хлорйодэтана и 0,7 г (0,001 моля) катамина АБ. Смесь перемешивают при комнатной температуре 20—25 ч, затем добавляют 25—30 мл воды, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$).

б) К 1,25 г (0,005 моля) соединения IIa в 6 мл абс. бензола прибавляют 0,65 г (0,0065 моля) триэтиламина, а затем при охлаждении льдом—по каплям 0,8 г (0,0065 моля) хлористого тионила. Смесь кипятят 10—12 ч. Отгоняют бензол, остаток протирают водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход IIIa 0,6 г (45,5%). Масс-спектр, V, m/z , %: 269/271 (100/40) M^+ , 254/256 (90/33), 240/242 (38/14), 234 (36), 207 (52), 192 (12), 178 (10), 164 (8), 128 (11).

в) К 0,005 моля соединений Ia-г в 6 мл диметилформамида добавляют 1,04 г (0,005 моля) β-хлорэтил-*p*-толуолсульфоната. Затем смесь нагревают при 65—70° 8—10 ч. Охлаждают, добавляют 15—20 мл воды, полученные кристаллы отфильтровывают, протирают петroleйным эфиром (табл.).

2-(N-β-Хлорпропил-N-циан)амино-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (IVa, б, г). К 0,005 моля соединения I в 6—8 мл диметилформамида добавляют 0,9 (0,0055 моля) 1,3-Cl, Вг-пропана. Смесь нагревают при 60° 10—12 ч, охлаждают, добавляют 15—20 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают и протирают петролевым эфиром (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$).

Таблица

N-β-Хлорэтил(хлорпропил)замещенные симм-триазины (III, IV);

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
IIIa	95	123—125	0,55	12,91	36,31	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ClN}_7$	13,17	36,36
IIIб	45	128—130	0,51	28,1	31,97	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_6$	27,2	32,18
IIIв	76	98—100	0,50	12,75	34,35	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{S}$	12,39	34,2
IIIг	76	180—182	0,56	10,93	31,24	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClN}_7$	10,75	31,49
IVa	69	96—98	0,57	12,85	34,72	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_7$	12,5	34,57
IVб	72	114—115	0,59	26,3	30,8	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_6$	25,8	30,5
IVг	63	108—110	0,60	11,5	30,8	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClN}_7$	11,2	31,1

2-(2-Имино-1,3-оксазолидинил-3)-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (IV). К 0,175 г (0,0025 моля) 84% едкого кали, растворенного в 6 мл воды, добавляют 0,63 г (0,0025 моля) соединения IIIa. Смесь нагревают при 35—40° 8—10 ч, охлаждают и выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход соединения V 0,53 г (84%), т. пл. 180—82° [4]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580 ($\text{C}=\text{N}$), 3300 (NH).

ՅԻԱՆԱՄԵՆՈՒՄ-ՏԻՄ-ՏԻՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՀԱԼՈԳԵՆ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ս. ՀԱՄԱՋԱՍԳՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցիանամինո-սիմ-տրիազինների և էթիլենյոդհիդրինի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են օքսիէթիլցիանամինոածանցյալներ: Վերջիններս թիոնիլքլորիդի ազդեցությամբ վեր են ածվում քլորէթիլածանցյալների, որոնք իրենց հերթին ստացվում են նաև հալոգենածանցյալների օգտագործմամբ:

THE REACTION OF CYANAMINO-S-TRIAZINES' SALTS WITH SOME HALOGEN-SUBSTITUTED DERIVATIVES

G. S. HAMAZASPIAN, E. N. HAMBARTSOUMIAN and V. V. DOVLATIAN

By the reaction of cyanamino-s-triazines' salts with ethylene iodo-hydrin oxyethylcyanaminoderivatives, have been obtained. The latter have been converted to the corresponding chloroethyl derivatives under the action either thionylchloride of the halogenderivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 322.

2. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 404.
3. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. Г. — ХГС, 1989, № 5, с. 657.
4. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 399.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 672—678 (1990 г.)

УДК 547—471.1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XXVI. АРИЛИРОВАНИЕ ЭФИРА КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ ФТОРБЕНЗОЛОМ И *o*-БРОМФЕНОЛОМ

Р. С. БАЛАЯН, Э. Л. АСОЯН, А. В. ПОГОСЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армении, Ереван

Поступило 11 VII 1989

Изучено арилирование эфира коричной кислоты фторбензолом и *o*-бромфенолом. На основе полученных кислотных компонентов синтезированы амиды, восстановленные в соответствующие амины. Изучена симпато- и адренолитическая активность последних.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

В продолжение поиска биологически активных веществ, действующих на сердечно-сосудистую систему, в ряду арилалкиламинов [1—2] синтезированы амины XVI—XIX, содержащие в одном из ароматических ядер атом галогена.

Синтез соединений I—VII осуществлен по следующей схеме:

