

перекристаллизовали из бензола. Выход 95 г (46%), т. пл. 172° (не дает депрессии с известным образцом). Найдено, %: С 63,9; Н 4,5; N 7,0; Cl 17,6. $C_{11}H_{10}NOCl$. Вычислено, %: С 63,7; Н 4,8; N 6,8; Cl 17,8. ИК спектр, cm^{-1} : 1630 (C=N), 1585, 1480, 1030, 880, 765 (аром.) 2300—2800 ($\overset{+}{N} \leftarrow$).

ՅՈՒՐՅՈՒՐԱԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՔԼՈՐԱԼԻ ՀՆՏ

Գ. Ս. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂՐԱԼՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՏԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆուրֆուրոլի և քլորալի փոխազդեցության դեպքում բացառաբխի մեջ տեղի է ունենում էլեկտրոֆիլ տեղակալման անակցիա ֆուրանի օղակում:

THE REACTION OF FURFURALANILINES WITH CHLORALE

G. S. MIKAELIAN, S. G. AGHBALIAN, F. S. KINOYAN and S. M. ATASHIAN

It has been shown that the products of electrophilic substitution in furan ring are formed during the interaction of furfuralanilines with chlorale in acetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ագբալյան Ս. Գ., Միկաելյան Գ. Ս., Կինոյան Փ. Ս., Ատաշյան Ս. Մ. — *Արմ. քիմ. ժ.*, 1989, տ. 42, № 1, ս. 59.
2. Willard J. R., Hamilton C. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 490.
3. Nowakowski J. — *J. Pract. Chem.*, 1987, Bd 329, № 3, S. 539.
4. Achmatowicz O., Jr., Szechner B. — *Rocz. Chem.*, 1972, v. 46, № 3, p. 513.
5. Дворко Г. Ф., Евтушенко Н. Ю., Жовтяк В. Н. — *ЖОХ*, 1987, т. 57, № 5, с. 1137.
6. Дворко Г. Ф., Жовтяк В. Н. — *ЖОХ*, 1988, т. 58, № 1, с. 165.
7. Ագբալյան Ս. Գ., Միկաելյան Գ. Ս., Կինոյան Փ. Ս., Ատաշյան Ս. Մ. — *Արմ. քիմ. ժ.*, 1990, տ. 43, № 1, ս. 28.

Արմյան քիմիական շրջան, տ. 43, № 11, թ. 710—715 (1990 թ.)

УДК 547.491.8.07/088.8

РЕАКЦИИ ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С НЕКОТОРЫМИ ХЛОРЕФИРАМИ

Գ. Ս. ԱՄԱԶԱՏՅԱՆ, Յ. Ն. ԱՄԲԱՐՇՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

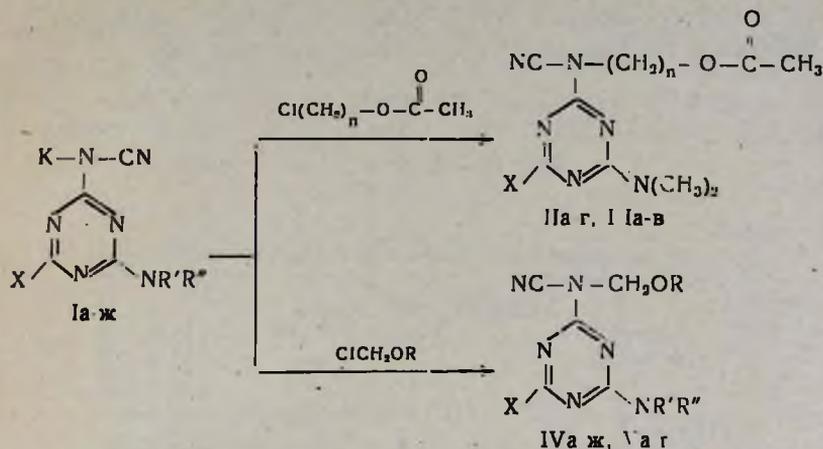
Արմյան քիմիական շրջան, Երևան

Поступило 3 VII 1990

Синтезированы 2-N-ацетилоксиалкил-, 2-N- β -этилоксиэтилоксиметил- и N- β -хлор-этилоксиметил-N-цианамино-симм-триазины. Изучен гидролиз полученных продуктов. Табл. 2, библиограф. ссылки 8.

В продолжение исследований по конденсации калиевых солей цианамино-симм-триазинов (Iа-ж) с галогенорганическими соедине-

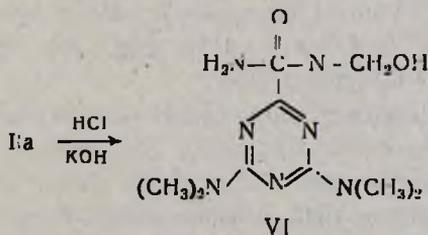
ниями [1, 2] в данном сообщении приводятся результаты исследований с хлоралкиловыми эфирами уксусной кислоты и хлорметилловыми эфирами некоторых алкоксиэфиров.



IIa-г. $n=1$; IIIa-в. $n=2$; IVa-ж. $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; Va-г. $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$;
 Ia-Va. $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$; Ib-Vb. $\text{X}=\text{SCH}_3$; Ic-Vc. $\text{X}=\text{OCH}_3$; г, IIг. IVг, Vг, $\text{X}=\text{Cl}$;
 Id, IVд. $\text{X}=\text{NHIC}_3\text{N}_7$; Ie, IVe. $\text{X}=\text{NHC}_2\text{H}_5$; Iж, IVж. $\text{X}=\text{Cl}$

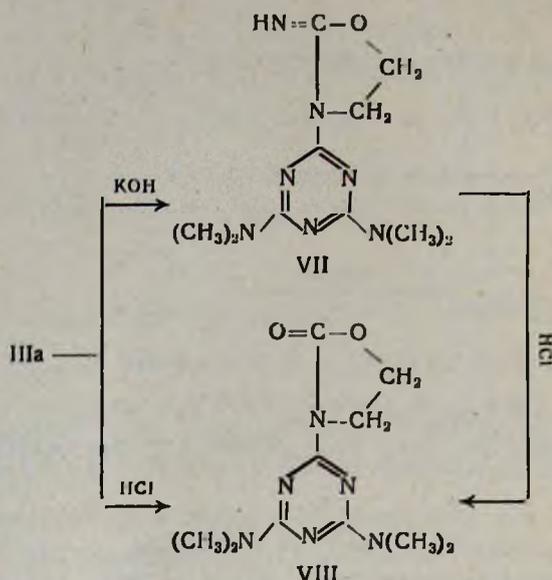
Показано, что взаимодействие солей 4-диметиламино-6-замещенных цианамино-симм-триазинов (Ia-г) с хлоралкилацетатами и хлорметилэтилцеллозольвом протекает гладко в среде диметилформаида, однозначно приводя к продуктам реакции замещения (IIa-г, IIIa-в, Va-г), в то время как 4,6-бис-алкилзамещенные-симм-триазины (Id-ж) к ожидаемым результатам не приводят даже с использованием полярных растворителей, изменением температурного режима, а также методом межфазного катализа. Выходы реакций с хлоралкилацетатами значительно повышаются с применением каталитического количества йодистого натрия.

Представляет определенный интерес изучение некоторых превращений полученных ацетилоксиалкилцианамино-симм-триазинов (IIa, IIIa). Показано, что как при кислотном, так и при щелочном гидролизе IIa имеет место как деацетилирование, так и гидролиз цианогруппы, что приводит к образованию N-гидроксиметил-N-симм-триазинилмочевины (VI) [3].



Между тем, в аналогичных условиях под воздействием спиртового раствора щелочи на IIIa хотя и имеет место деацетилирование, но вместо ожидаемых N-циан-N-β-гидроксиэтилпроизводных обра-

зуются продукты их внутримолекулярной тетероциклизации, приводя к аминooksазолидинил-симм-триазинам (VII). Тогда как при кислотном гидролизе промежуточно образовавшееся имилопроизводное превращается в оксопроизводное VIII, ранее полученное взаимодействием окиси этилена с солями цианамидо-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», элюэнт—ацетон-гептан, 1:1 или 1:2, проявление 2% AgNO_3 + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-(*N*-Ацетилоксиметил-*N*-циан)амино-4-диметиламино-6-замещенные-симм-триазины (IIa-г). Смесь 0,05 моля соединений Ia-г и 0,65 г (0,06 моля) хлорметилового эфира уксусной кислоты [5] в 6 мл диметилформамида нагревают 3 ч при 50—55°. Затем смесь охлаждают, добавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 1), (ацетон—вода, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1740, 1760 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр IIa, V, m/z , %: M^+ 279 (100), 290 (25), 219 (31), 208 (26), 207 (50), 192 (48), 178 (30), 166 (32), 164 (36).

2-(*N*-Ацетилоксиметил-*N*-циан)амино-4-диметиламино-6-замещенные-симм-триазины (IIIa-в). К 0,05 моля соединений Ia-в в 6—7 мл диметилформамида прибавляют 0,8 г (0,065 моля) хлорэтилового эфира уксусной кислоты [6] и 0,95 г (0,05 моля) йодистого натрия. Смесь нагревают 7—8 ч при 65—70°, охлаждают, прибавляют 25—30 мл воды и отфильтровывают кристаллы (табл. 1), (ацетон—вода, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1740, 1760 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр IIIa, V, m/z , %: M^+ 293 (100), 234 (30), 233 (35),

220 (42), 219 (26), 208 (12), 207 (40), 192 (48), 178 (30), 166 (32), 164 (34).

2-(*N*-Хлорэтилоксиметил-*N*-циан)амино-4,6-замещенные-симм-триазины (IVа-ж). а) К 0,05 моля соединений Ia-ж в 6 мл диметилформамида прибавляют 0,78 г (0,06 моля) α -хлорометил- β -хлорэтилового эфира [7]. Смесь нагревают 2—3 ч при 50°, охлаждают, добавляют 15—20 мл воды, отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1600, 1580 ($\text{C}=\text{N}$), 1110, 1160 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Масс-спектр IVа, V, m/z , %: M^+ 299.

Таблица 1

N-Ацетилоксиалкил-*N*-цианамино-симм-триазины (IIа-г, IIIа-в)

Соединение	Выход %	Т. пл., °С	R_f	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
				N		N
IIа	90	113—115	0,51	35,48	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_2$	35,12
IIб	78	108—110	0,50	29,54	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$	29,78
IIв	76	118—120	0,46	31,37	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_3$	31,57
IIг	40	138—141	0,53	30,76	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}$	31,05
IIIа	70	120—122	0,57	33,82	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_2$	33,44
IIIб	70	124—121	0,59	28,0	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	28,3
IIIв	71	118—121	0,55	29,81	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3$	30,0

б) К 0,35 г (0,05 моля) 84% измельченного едкого кали в 8—10 мл ацетона прибавляют 0,05 моля 2-*N*-цианамино-4,6-бис-замещенного-симм-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 ч до солеобразования. Затем добавляют по каплям 0,78 г (0,06 моля) α -хлорметил- β -хлорэтилового эфира при охлаждении льдом. Смесь перемешивают 2—3 ч при комнатной температуре, отгоняют ацетон, остаток протирают водой и отфильтровывают, затем протирают петролевым эфиром (табл. 2), (ацетон—вода, 1:1).

2-(*N*- β -Этилоксиэтилоксиметил-*N*-циан)амино-4-диметиламино-6-замещенные симм-триазины (Va-г). а) Смесь 0,05 моля соединений Ia-г и 0,7 г (0,05 моля) α -хлорметилового эфира β -этилоксиэтанола [8] в 6 мл диметилформамида перемешивают 5—6 ч при комнатной температуре, добавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240, 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1600, 1560 ($\text{C}=\text{O}$), 1160 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Масс-спектр, Va, V, m/z , %: M^+ 309.

б) К 0,35 г (0,05 моля) 84% мелко измельченного едкого кали в 10 мл ацетона добавляют 0,05 моля 2-*N*-цианамино-4-диметиламино-6-замещенные-симм-триазины. Смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре. После солеобразования добавляют 0,7 г (0,05 моля) хлорметилэтилцеллозольва и продолжают перемешивание при комнатной температуре еще 5—6 ч. Отгоняют ацетон, остаток протирают водой и отфильтровывают кристаллы (табл. 2), (ацетон—вода, 1:1).

N-Гидроксиметил-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2) моче-
вина (VI). а) К 0,35 г (0,05 моля) 84% едкого кали в 6—7 мл абс.
этанола прибавляют 1,4 г (0,05 моля) IIa. Смесь нагревают 3 ч при
80°, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 15 мл воды и под-
кисляют уксусной кислотой до pH 5—6. Выпавшие кристаллы от-
фильтровывают, промывают водой. Выход VI 0,45 г (35,4%), т. пл.
233—234° [3].

Таблица 2

2-(*N*'-Этилоксиэтилоксиметил)/*N*'-хлорэтилоксиметил/-*N*-1-инамино-
симм-триазины (IVa ж, Va-г)

Соедине- ние	R'	R''	Выход, %	T, пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
						C	N		C	N
IVa	CH ₃	CH ₃	95	116—118	0,55	11,21	32,43	C ₁₁ H ₁₆ N ₇ OCl	11,87	32,72
IVб	CH ₃	CH ₃	75	86—88	0,54	12,21	28,1	C ₁₀ H ₁₅ N ₆ O ₂ OSCl	11,75	27,75
IVв	CH ₃	CH ₃	71	82—84	0,53	12,85	28,81	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ O ₂ Cl	12,39	29,31
IVг	CH ₃	CH ₃	75	98—100	0,64	21,88	29,16	C ₉ H ₁₂ N ₆ OCl ₂	21,39	28,86
IVд	H	<i>t</i> -C ₃ H ₇	83	108—110	0,53	10,46	30,36	C ₁₃ H ₂₂ N ₇ OCl	10,83	29,92
IVе	H	C ₂ H ₅	72		0,55	12,87	33,26	C ₁₁ H ₁₈ N ₇ OCl	11,85	32,72
IVж	H	C ₂ H ₆	93	104—106	0,62	21,16	28,39	C ₉ H ₁₂ N ₆ OCl ₂	21,39	28,86
Va	CH ₃	CH ₃	80	68—70	0,70	—	31,25	C ₁₂ H ₂₃ N ₇ O ₂	—	31,71
Vб	CH ₃	CH ₃	80	74—76	0,68	—	26,71	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₂	—	26,92
Vв	CH ₃	CH ₃	79	88—90	0,69	—	28,11	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₃	—	28,38
Vг	CH ₃	CH ₃	63	138—140	0,64	11,68	28,07	C ₁₁ H ₁₇ N ₆ O ₂ Cl	11,8	27,95

б) 0,55 г (0,02 моля) соединения IIa растворяют в 6 мл 18%
соляной кислоты, оставляют на 48 ч при комнатной температуре.
Раствор нейтрализуют насыщенным раствором гидрокарбоната натрия
до pH 7. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой.
Выход 0,15 г (29,4%), т. пл. 233—234°.

2-(2-Имино-1,3-оксазолидинил-3)-4,6-бис-диметиламино-симм-триа-
зин (VII). К 0,15 г (0,002 моля) 84% едкого кали, растворенного
в 5—6 мл метанола, прибавляют 0,6 г (0,002 моля) IIIa. Смесь ос-
тавляют на 48 ч при комнатной температуре, отгоняют растворитель,
протирают водой, отфильтровывают кристаллическое вещество. Выход
VII 0,22 г (44%), т. пл. 178—179° [4].

2-(2-Оксо-1,3-оксазолидинил-3)-4,6-бис-диметиламино-симм-триази-
н (VIII). Раствор 0,6 г (0,002 моля) IIIa в 4 мл 18% соляной кислоты
оставляют на 48 ч при комнатной температуре, затем нейтрализуют
насыщенным раствором гидрокарбоната натрия до pH 7, отфильтро-
вывают выпавшие кристаллы, промывают водой. Выход 0,3 г (59,5%),
т. пл. 154—155° [4].

Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Սինթեզված են 2-N-ացետիլօքսիալկիլ-, 2-N-β-էթիլօքսիէթիլօքսիմեթիլ- և N-β-քլորէթիլօքսիմեթիլ-N-ցիանամինա-սիմվ-տրիազիններ: Ուսումնասիրված է ստացված արգասիքների հիդրոլիզը:

REACTIONS OF CYANAMINO-s-TRIAZINES WITH SOME CHLOROESTERS

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

2-N-Acethyloxyalkyl-, 2-N-β-ethyloxyethyloxymethyl- and N-β-chloroethyloxymethyl-N-cyanamino-s-triazines, have been prepared.

The hydrolysis of the obtained products have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 267.
2. Амазаспян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 10, с. 668.
3. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 404.
4. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 399.
5. Ришиномаз-заде Б. Ф., Гасанова Ш. Д. — ДАН Аз.ССР, 1963, т. 19, № 11, с. 23; С. А. 1964, v. 60, p. 15726.
6. Rodler G. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, p. 637.
7. Sh. Powell Zingo, Henze H. R. — J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, P. 1574.
8. Мамедов Ш., Рзаев А. С., Мустафаева Р., Кафарова С. — ЖОХ, 1964, т. 34 (4), с. 1085.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 715—718 (1990 г.)

УДК 541.69+543.51+547.811

СИНТЕЗ 3-(1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДИЛ)-2-АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСАЗОЛИДИНОВ

М. Р. БАГДАСАРЯН и А. О. ТОСУНЯН

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

Поступило 9 XI 1989

Взаимодействием некоторых ароматических альдегидов с N-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)аминоэтанолом получены 3-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)-2-арилзамещенные оксазолидины. Реакцией бензиламиноэтанола с 1,2,5-триметилпиперином-4 получен 3-бензил-2-спиро(1,2,5-триметил-4-пиперидил)оксазолидин-1,3.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.