

α -C-SUBSTITUTED-N-BENZALDIMINES ALKYLATION BY BUTADIENE

A. N. GEOLETSIAN, A. T. KAZARIAN, S. O. MISARIAN,
E. A. GRIGORIAN, S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROSIAN

Alkylation of α -C-substituted N-benzaldimenes by butadiene in the presence of the catalytic amounts of sodium has been studied. It has been shown that in the absence of the mobile hydrogen atoms in α -position in respect of imino-group the reaction proceeds as highly selective 3+2 cycloaddition reaction resulting in the formation of pyrrolidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 913.
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мирикян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 12, с. 979.
3. Казарян А. Ц., Геолецян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с.
4. Геолецян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.
5. Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 938.
6. Hans K. Dielt, Kent C. Brunok — Tetrah. Lett, 1973, № 15, S 1275.
7. Tollats R. — Bull. Soc. Chem. Fr. 1917, n. 7-8, p. 716.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 113—117 (1991 г.)

УДК 547.491+781.307+547..11

РЕАКЦИИ ХЛОРАЛЬАМИДОВ И ХЛОРАЛЬГИДРАЗИДОВ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

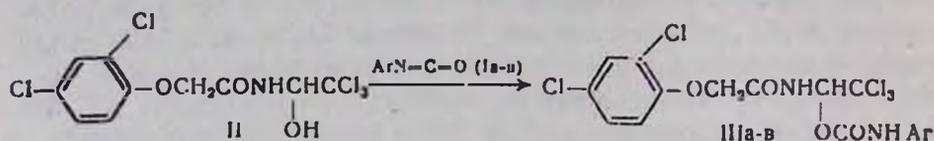
Поступило 13 IV 1990

Показано, что хлоральамиды и хлоральгидразиды арилокснуксусных кислот легко реагируют с изоцианатами, образуя соответствующие карбамоилпроизводные. Между тем, хлоральамиды сульфокислот с изоцианатами образуют продукты декарбоксилирования промежуточных карбамоилпроизводных— α -ариламино- β,β -трихлорэтиларилсульфамиды.

Табл. 3, библиограф. ссылки 2.

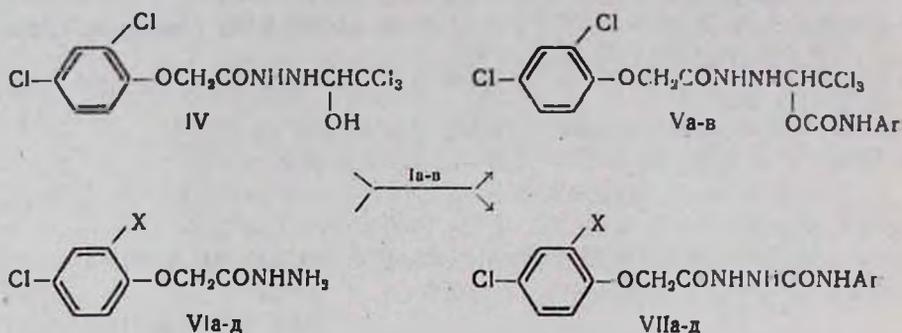
Ввиду наличия электроакцепторного ацильного радикала у NH-группы амидов кислот скорость их реакции с изоцианатами резко понижена по сравнению с аминами. Поэтому ожидаемые производные ацилмочевин образуются в жестких условиях при повышенной температуре. Нами было установлено, что амиды арилокснуксусных кислот, в отличие от соответствующих гидразидов, с изоцианатами вообще не реагируют.

В этой связи нами разработан принципиально новый подход к синтезу соединений III, содержащих арилоксиацетильные и арилкарбамоилные радикалы, сущность которого заключается в реакции изоцианатов I с ранее полученными хлоральдами арилоксиуксусных кислот II [1].



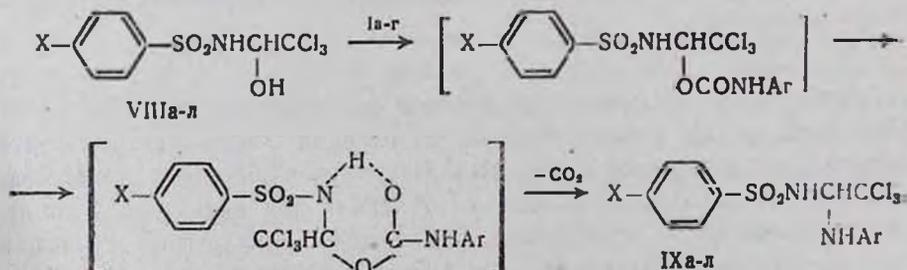
Ia, IIIa. Ar=C₆H₅; Ib, IIIb. Ar=4-ClC₆H₄; Ic, IIIc. Ar=3,4-Cl₂C₆H₃.

Изучение взаимодействия хлоральгидразидов IV с изоцианатами показало, что реакция протекает исключительно по месту гидроксильной группы хлоральгидразидов с образованием соответствующих карбамоилпроизводных V. Специальными опытами было показано, что гидразиды VI также гладко реагируют с изоцианатами, образуя арилкарбамоилпроизводные арилоксиацетилгидразидов VII.



VIa-b, VIIa-b. X=Cl; Va, VIIa. Ar=C₆H₅; Vb, VIIb. Ar=4-ClC₆H₄;
Vc, VIIc. Ar=3,4-Cl₂C₆H₃; VIg, d, VIIg, d. X=CH₃; VIIg. Ar=C₆H₅;
VI'd. Ar=4-ClC₆H₄.

Изучение взаимодействия хлоральамидов сульфокислот VIII с изоцианатами показало, что при этом вместо обычных продуктов присоединения образуются продукты их декарбоксилирования IX, что следует объяснить, по-видимому, образованием промежуточных активированных шестичленных циклических комплексов. Образование таких комплексов в значительной степени должно быть облегчено наличием подвижного атома водорода в сульфонидах.



VIIIa-g, IXa-g. X=CH₃; VIIIд-з, IXд-з. X=Cl; VIIIя-л, IXи-л. X=CH₃CONH;
Ia, IXa. IXд. IXи. Ar=C₆H₅; Ib, IXб, IXе, IXк. Ar=4-ClC₆H₄;
Iв, IXв, IXж. Ar=3,4-Cl₂C₆H₃; Iг, IXг, IXз, IXл. Ar=CH₃.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гептан (1:2 или 4:5), проявление 2% AgNO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

α-Арилкарбамоил-β,β,β-трихлорэтиламиды или гидразиды 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (IIIa-в, Va-в). Смесь 0,05 моля *α*-окси-β,β,β-трихлорэтиламидов II (или гидразидов IV), 0,05 моля арилизоцианатов Ia-в, 0,4 г (0,005 моля) пиридина в 10 мл абс. бензола оставляют при комнатной температуре в течение 10—12 ч. Осаждают гексаном и отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630 (C=O), 1700 (CO), 3230—3300 (NH), 1570, 1600, 840—810, 875—870, 825—810 (арил).

Таблица 1
α-Арилкарбамоил-β,β,β-трихлорэтиламиды и гидразиды (IIIa-в, Va-в)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
IIIa	99	109—110	0,5	36,85	6,10	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₅ N ₂ O ₄	36,48	5,75
IIIб	99	164—166	0,47	40,28	5,75	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₅ N ₂ O ₄	40,88	5,37
IIIв	76	143—145	0,52	41,68	5,34	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₇ N ₂ O ₄	44,73	5,09
Va	96	159—160	0,53	35,95	9,08	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₅ N ₂ O ₄	35,35	8,38
Vб	69	172—174	0,49	41,11	7,62	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₆ N ₂ O ₄	39,73	7,83
Vв	93	161—165	0,48	42,95	7,81	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₇ N ₂ O ₄	43,55	7,36

Таблица 2
Арилкарбамоилгидразиды арилоксиуксусных кислот (VIIa-д)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
VIIa	99	208—210	0,43	20,3	12,15	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	20,01	11,86
VIIб	99	205—207	0,5	27,85	10,78	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ O ₃	27,41	10,8
VIIв	71	172—174	0,45	34,10	10,25	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₄ N ₃ O ₃	33,56	9,92
VIIг	98	202—203	0,35	10,12	12,22	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₃	10,62	12,59
VIIд	95	200—201	0,44	18,71	11,03	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₃	19,25	11,45

Арилкарбамоилгидразиды арилоксиуксусных кислот (VIIa-д). Смесь 0,005 моля гидразидов арилоксиуксусных кислот VIa-д, 0,005 моля Ia-в и 0,04 г (0,0005 моля) пиридина в 10 мл абс. бензола оставляют при комнатной температуре 12—14 ч. Затем прибавляют 10—15 мл гексана и полученные кристаллы соединений VIIa-д отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=O), 3290—3330 (NH), 1580, 1600, 840—810, 875—870, 825—810 (*п*-арил, 1,2,4-арил).

N- α -Ариламино- β,β,β -трихлорэтиларилсульфонамиды (IXа-л). К смеси 0,005 моля α -окси- β,β,β -трихлорэтиларилсульфонамида (VIIIа-л), 0,005 моля Ia-г в 10 мл абс. бензола прибавляют 0,04 г (0,0005 моля) пиридина и смесь оставляют при комнатной температуре в течение 12—14 ч. Отфильтровывают, промывают гексаном (табл. 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1570, 1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$), 3190—3320 (NH), 1310—1335 (SO_2), 840—810 (*n*-арил).

Таблица 3

N- α -Ариламино- β,β,β -трихлорэтиларилсульфамиды (IXа-л)

Среднее число	Выход %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
				N	Cl		N	Cl
IXа	85	124—126	0,52	7,20	27,70	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ S	7,10	27,06
IXб	93	157—159	0,35	7,02	32,81	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O ₂ S	6,54	33,17
IXв	87	158—160	0,36	6,31	39,11	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₅ N ₂ O ₂ S	6,05	38,37
IXг	97	139—140	0,42	8,70	31,81	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₃ N ₂ O ₂ S	8,44	32,12
IXд	89	162—164	0,50	7,05	33,89	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₄ N ₂ O ₂ S	6,76	34,29
IXе	87	166—168	0,47	6,61	40,06	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₅ N ₂ O ₂ S	6,24	39,57
IXж	92	148—150	0,49	6,01	44,55	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₆ N ₂ O ₂ S	5,79	44,09
IXз	87	141—143	0,47	8,21	40,88	C ₉ H ₁₀ Cl ₄ N ₂ O ₂ S	7,95	40,34
IXи	94	157—199	0,47	10,11	24,22	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₃ N ₂ O ₃ S	9,75	24,73
IXк	89	188—189	0,49	8,62	30,70	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₄ N ₂ O ₃ S	8,91	30,14
IXл	99	210—211	0,49	10,89	27,98	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₃ N ₂ O ₃ S	11,21	28,43

ՔԼՈՐԱԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱԼՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԻԶՈՑԻԱՆԱՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ Է Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ արիլօքսիքացախաթթուների քլորալամիդները և քլորալհիդրազիդները հեշտությամբ ռեակցիայի մեջ են մտնում իզոցիանատների հետ՝ առաջացնելով համապատասխան կարբամոլիաժանցյալներ, մինչդեռ արիլսուլֆոթթուների քլորալամիդները իզոցիանատների հետ առաջացնում են համապատասխան կարբամոլիաժանցյալների դեկարբոքսիլման արգասիքները՝ α -արիլամինա- β,β,β - β -արիլքլորէթիլսուլֆոնամիդներ:

THE REACTIONS OF CHLORALAMIDES AND CHLORALHYDRAZIDES WITH ISOCYANATES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, A. S. VORSKANIAN and V. V. DOVLATIAN

It has been shown that the chloralamides and aryloxyacetic acids chloralhydrazides readily reacts with isocyanates resulting in the formation of the corresponding carbamoyl derivatives, while arylsulfonic acids chloralamides forms the products of decarboxylation of the intermediate carbamoyl derivatives — α -arylamino- β,β,β -trichloroethylsulfonamides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Костанян Д. А.—Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 612.
2. Lichtenberger J., Fleury J. P., Berette B.—Bull. soc. chim. France. 1955, с. 669.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 117—123 (1991 г.)

УДК 547.491+791.307+547.11

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛСУЛЬФОАМИДОВ И АРИЛСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

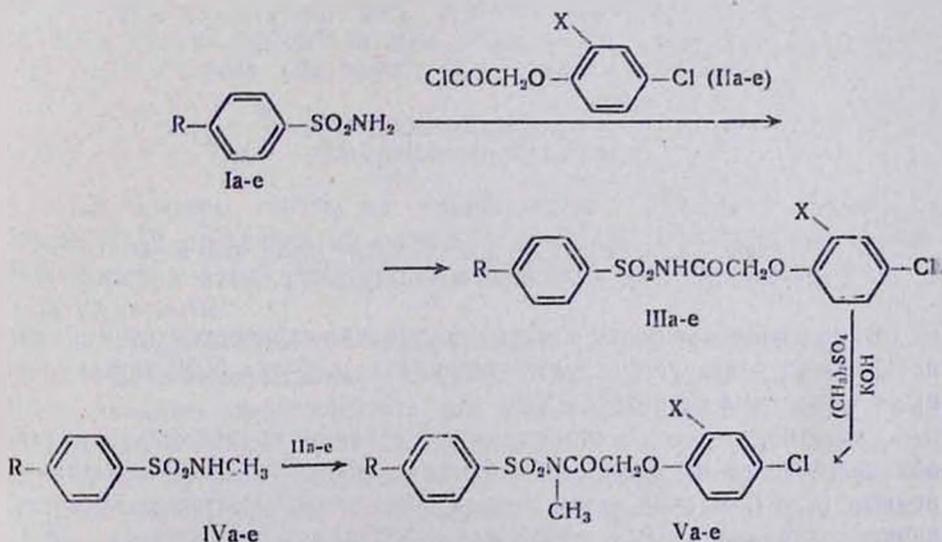
Поступило 13 IV 1990

Показано, что арилсульфоамиды в реакции с арилоксиацетилхлоридами образуют арилоксиацетилсульфоамиды. В противоположность амидам, гидразиды арилоксиуксусных кислот легко реагируют с сульфохлоридами, образуя двузамещенные производные гидразинов.

Табл. 4, библи. ссылок 4.

Многие алифатические и ароматические амиды сульфокислот обладают гербицидной активностью. Однако в качестве гербицидов они не нашли практического применения. Некоторое исключение составляет препарат азулам [1]. Указанный препарат по существу является N-ацетилсульфоамидом. Ввиду высокой гербицидной активности арилоксиуксусных кислот представляли определенный интерес синтез и изучение соответствующих N-арилоксиацетилпроизводных III.

В этой связи нами было показано, что амиды арилоксиуксусных кислот сульфонилированию не подвергаются, между тем сульфоамиды I реагируют с арилоксиацетилхлоридами II с образованием соединений III.



IIIa-в, IIIa-г. X=Cl; IIIг-е, IIIг-е. X=CH₃; Ia, г, IIIa, г. R=4-CH₃;
 Ib д, IIIб, д. R=4-Cl; Ia, е, IIб, е. R=CH₃CONH; IIIa-в Va-в, X=Cl;
 IIIг-е, Vг-е X=CH₃; IVa, г, Va, г. R=4-CH₃; IVб, д. Vб, д. R=4-Cl;
 IVв-е, Vв, е R=4-CH₃CONH.