

Իրագործվել է 2-բենզիլ-4-հիդրազինո-6-մեթիլպիրիմիդինի և նրա միջադրժ ածանցիալների՝ տեղակալված N'-էթիլ, հիդրազոնների թթուների հիդրազոնների, ինչպես նաև նրա հիման վրա կոնդենսացված համակարգերի 7-բենզիլ-5-մեթիլ-1, 2,4 տրիազոլոն (4,3—C) պիրիմիդինի և 7-բենզիլ-5-մեթիլտեոթրազոլոն (1,5—C) պիրիմիդինի սինթեզը: Ապացուցվել է, որ 2-բենզիլ-4-մեթիլ-6-քլորպիրիմիդինի և էթիլհիդրազինի փոխազդեցությունից առաջանում է միմիայն համապատասխան N'-էթիլհիդրազինոպիրիմիդինը:

SYNTHESSES ON THE BASIS OF  
2-BENZYL-4-HYDRAZINOPYRIMIDINE

G. P. DANAGULIAN, L. G. SAHAKIAN, P. B. TERENCEV and M. G. ZALINIAN

Synthesis of 2-benzyl-4-hydrazino-6-methylpyrimidine and some its derivatives-N'-alkyl hydrazides hydrazones as well as the condensed system on its basis—triazolo 4,3-c pyrimidine and tetrazolo 1,5-c pyrimidine has been carried out. It has been shown that interaction of 2-benzyl-4-methyl-6-chloropyrimidine with ethylhydrazine leads only to N'-ethylhydrazine's derivatives formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 1143167 (1969), Великобритания/Mateu J.—С. А., 1969, v. 70, 106552 s.
2. Brown D. J., Cronin B. J., Lan S. P., Nardo G.— Austral. J. Chem., 1985, v. 38, № 5, p. 825.
3. Bower J. D., Dojbef. P.— J. Chem. Soc., 1957, № 2, p. 825.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 454—459 (1991 г.)

УДК 547.541.547.11.07

ХОЛИНОВЫЕ ЭФИРЫ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ  
IV. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ О-АЦИЛИРОВАНИЯ 2-(ДИМЕТИЛАМИНО)-1-ЭТАНОЛА 2-ФЕНИЛ-4-БЕНЗАЛЬ-5-ОКСАЗОЛОНОМ

Н. С. НЕСУНЦ и В. О. ТОПУЗЯН

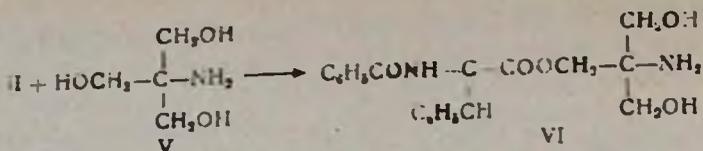
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 26 XII 1993

На основе изучения данных некоторых модельных систем установлено, что реакция О-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном протекает по схеме общего основного катализа. Исследовано влияние диэлектрической проницаемости растворителя на скорость процесса.

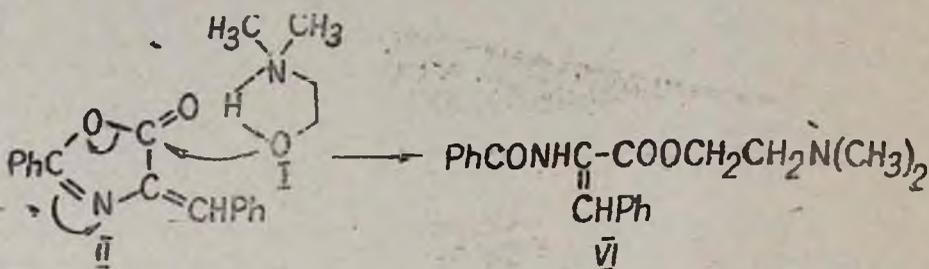
Табл. 1, библи. ссылок 11.





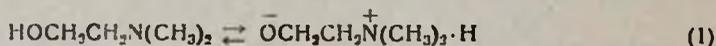
В работе [5] механизм О-ацилирования аминокспирта V представляется с учетом внутримолекулярного взаимодействия amino- и гидроксильной групп. Учитывая то обстоятельство, что в аминокспиртах типа I существует внутримолекулярная водородная связь [6], которая, очевидно, и повышает нуклеофильность кислородного атома, правомерно предполагать, что первичная атака в реакции аминокспирта I с азлактоном II происходит при участии кислородного атома гидроксильной группы аминокспирта I.

Такие образом, можно прийти к заключению, что при О-ацилировании аминокспирта I азлактоном реализуется общий основной катализ по схеме:



Безусловно, существованием общего основного катализа можно объяснить более высокую скорость реакции между аминокспиртами и азлактоном II по сравнению с реакцией того же азлактона с алкиловыми спиртами. Исходя из этого вполне реально полагать, что увеличение нуклеофильности гидроксильной группы аминокспирта должно способствовать протеканию исследуемой реакции.

Рассмотрим аминокспирт I как соединение, находящееся между молекулярной и цвиттер-ионной формами.



По данным работы [7], такое равновесие для аминокспиртов в значительной мере зависит от растворителя. С другой стороны, установлено [8], что с увеличением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) растворителя в результате увеличения возможности диссоциации ионных пар возрастает также возможность стабилизации ионной формы молекул. В связи с этим можно ожидать, что в случае равновесия (1) с увеличением значения  $\epsilon$  растворителя должна возрастать доля цвиттер-ионной формы соединения I. Это в свою очередь должно привести к увеличению реакционной способности аминокспирта I по отношению к азлактону II.

Исходя из вышесказанного исследована реакция аминокспирта I и азлактона II в различных растворителях при  $60 \pm 2^\circ$ . За ходом

реакции следили методом ТСХ до полного исчезновения пятна, соответствующего азлактону II (табл.). Как видно из таблицы, действительно, с возрастанием значений  $\epsilon$  растворителя реакционной смеси наблюдается уменьшение времени расхода азлактона.

Таблица

Зависимость времени завершения реакции  $O$ -ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном и выходов конечных продуктов от диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) растворителя

Растворитель	$\epsilon^*$	Время мин	Выход %
Бензол	2,3	430	—
Хлороформ	4,7	390	88,4
Тетрагидрофуран	7,6	360	90,5
этилацетон	18,0	140	—
Ацетонитрил	38,0	45	93,0

\* Данные взяты из работы [9]

При сопоставлении данных выходов 2-(диметиламино)этилового эфира  $N$ -бензоил- $\alpha,\beta$ -дегидрофенилаланина (VII)—конечного продукта исследуемой реакции—времени завершения реакции, а также соотношений исходных соединений можно заключить, что наилучшим растворителем для реакции  $O$ -ацилирования аминоспирта I азлактонами является ацетонитрил.

#### Экспериментальная часть

ИК спектроскопические исследования проводили на приборе «Sperord 75-1R» в хлороформе при концентрации азлактона II  $5 \times 10^{-3}$  моль/л и концентрации аминоспиртов III и IV  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. 2-Фенил-4-бензаль-5-оксазолол получен аналогично работе [10]. Исползованные растворители очищены методами, описанными в работе [11], аминоспирты I и III очищены перегонкой (т. кип. 129—130° и 167—168°, соответственно), ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian T-60». ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254».

2-Оксиэтиламид  $N$ -бензоил- $\alpha,\beta$ -дегидрофенилаланина (IV). К раствору 1,5 г (0,006 моля) азлактона II в 30 мл хлороформа добавляют 0,39 г (0,006 моля) аминоспирта III и смесь оставляют при комнатной температуре 12 ч. Через час наблюдается образование белого осадка, количество которого возрастает с течением времени. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Переосаждение проводят из смеси этилацетат-гексан. Выход 1,6 г (94,1%), т. пл. 106°.  $R_f$  0,79 (пропанол—вода, 7:3). ПМР спектр (ацетон— $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,23 т (2H,  $CH_2O$ ); 3,33 к (2H,  $NCH_2$ ); 7,00—7,82 м (12H, CH, NH, аром. протоны); 10 с (1H, NH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3420 (OH); 3245 (NH); 1640, 1620 (CO—амидн.);

1590 (C=CH). Найдено, %: С 69,70; Н 5,95; N 8,82.  $C_{12}H_{13}N_2O_2$ .  
Вычислено, %: С 69,66; Н 5,84; N 9,02.

2-(Диметиламино)этиловый эфир N-бензоил- $\alpha,\beta$ -дегидрофенилаланина (VII). Синтез осуществляли аналогично [1] при соотношении аминоспирта I и азлактона II в хлороформе, тетрагидрофуране (1:4) и ацетонитриле (1:3), соответственно. Реакционную смесь кипятили на водяной бане. Кипячение проводили в хлороформе или тетрагидрофуране и ацетонитриле 7,6 и 3 ч, соответственно. Полученное в различных растворителях соединение VII по физико-химическим данным идентично. Выходы приведены в таблице. Т. пл. 111—112° (гексан—хлороформ, 3:1), по лит. данным [1], т. пл. 110—111°.  $R_f$  0,20 (пропанол—вода, 7:3). ПМР спектр ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2,20 с (6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,60 т (2H, CH<sub>2</sub>N); 4,30 т (2H, OCH<sub>2</sub>); 7,10—8,00 м (12H, NH, CH и аром. протоны). ИК спектр  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3220 (NH); 1715 (CO—эфирн.); 1640 (CO—амидн.). Найдено, %: С 70,63; Н 6,24; N 8,39.  $C_{20}H_{22}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 70,98; Н 6,55; N 8,27.

Определение времени завершения реакции O-ацилирования аминоспирта I азлактоном II в различных растворителях. Эксперименты проведены при концентрации азлактона II 0,13 и аминоспирта I 1,06 моль/л (1:8, соответственно) при перемешивании и нагревании реакционной смеси на бане с контактным термометром при 60±2°. Пробы для ТСХ (бензол—эфир, 1:1, проявление УФ лучами) брали каждые 15 мин. Завершение реакции установлено отсутствием пятна, соответствующего азлактону II ( $R_f$  0,85), при нанесении на пластинку 0,01 мл реакционной смеси. Пятна, соответствующие аминоспирту I и эфиру VII, в данной системе находятся на старте.

#### Ն-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՄԻՆԱԹՓՈՒՆԵՐԻ ԽՈԼԻՆԱՑԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ.

#### IV. 2-(ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ)-1-ԷԹԱՆՈՒԻ 2-ՖԵՆԻԼ-4-ԲԵՆԶԱԼ-5-ՕՔՍԱԶՈՆՈՆՈՎ Օ-ԱՑԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՄՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ե. Ս. ՆԵՍՈՒՆՏ Ե Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ

Մի քանի մոդելային ռեակցիաների ուսումնասիրման միջոցով գտնված է, որ 2-(դիմեթիլամինա)-1-էթանոլի Օ-ացիլացումը 2-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օքսազոլոնով ընթանում է ընդհանուր հիմնային կատալիզով: Պարզարանված է լուծիչի դիէլեկտրիկ թափանցիչության ազդեցությունը նշված ռեակցիայի արագության վրա:

#### CHOLINE ESTERS OF N-SUBSTITUTED AMINO ACIDS

#### IV. INVESTIGATION OF O-ACYLATION REACTION OF 2-(DIMETHYL-AMINO)-1-ETHANOL WITH 2-PHENYL-4-BENZAL-5-OXAZOLONE

N. S. NESSUNTS and V. O. TOPUZIAN

The study of several model reactions has shown that O-acylation of 2-(dimethylamino)-1-ethanol by 2-phenyl-4-benzal-5-oxazolone proceeds as general basic catalytic process.

The influence of the dielectric permeability of the solvent on the reaction rate has been elucidated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Топузян В. О., Герасимян Д. А., Эдилян А. С., Миджоян О. Л.—Хим-фарм. ж., 1986, т. 20, № 6, с. 675.
2. Пароникян Р. Г., Несунц Н. С., Топузян В. О., Миджоян О. Л.—Тезисы докладов VIII Молодежной конференции по синтетическим и природным физиологически активным соединениям. Ереван, 1986, с. 42.
3. Гринштейн Дж., Виниц М.—Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1963, с. 331.
4. Бендер М.—Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. М., Мир, 1964, с. 73, 119, 127.
5. Tersey T., Zerner I.—Biochemistry, 1969, v. 8, № 5, p. 1975.
6. Зайцева М. Г., Богатков С. В., Черкасова Е. М.—ЖОХ, 1965, т. 35, с. 2066.
7. Schreiber V. M., Koll A., Sobczyk L.—Bull. Acad. pol. sci. ser., sci. chim., 1978, v. 26, № 8, p. 651.
8. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М.—Водородная связь. М., Наука, 1981, с. 212.
9. Рабшюпич В. А., Хавин З. Я.—Краткий химический справочник. М., Химия, 1977.
10. Crawford M., Little W. T.—J. Chem. Soc., 1959, p. 729.
11. Гордон Л., Форд Р.—Спутник химика. М., Мир, 1976.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 459—466 (1991 г.)

УДК 547.556

### О НОВЫХ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМАХ 4-ФЕНИЛАЗО-1,2-ДИОКСИБЕНЗОЛА

А. А. МАТНИШЯН и А. М. АРЗУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 28 II 1990

Обнаружено, что 4-фенилазо-1,2-диоксибензол, известный как продукт азосочетания пирокатехина с фенилдиазоний хлоридом, в твердой фазе существует в виде изомеров 4-фенилазо-1-оксидициклогекса-1,3-диен-6-она и 3-фенилазо-1-оксидициклогекса-1,3-диен-6-она (в основном в виде первого). В растворах же, в зависимости от типа растворителя, изомеры могут переходить частично или полностью в известную ранее форму 4-фенилазо-1,2-диоксибензол. Методами ИК, УФ, ПМР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и на основе теоретических расчетов подтверждена структура этих изомеров.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Азопроизводные пирокатехина являются хорошими комплексообразователями для различных редкоземельных металлов и селективными адсорбентами для их извлечения. В частности, 4-фенилазо-1,2-диоксибензол нашел применение в качестве реагента для фотометри-