

3. Яновская Л. А., Юфит С. С. — Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1983, с. 28.
 4. Tullok C. W., McEwain S. M. — JACS, 1939, v. 61, № 4, p. 961.
 5. Benjanein H., Nicholas W., Arnold J. — J. Med. Chem., 1979, v. 2, № 7, p. 840.

Армянский химический журнал, т. 15, № 1—2, стр. 84—88 (1992 г.)

УДК 547.491.8.07/088.8

СИНТЕЗ ЭФИРОВ СИММ-ТРИАЗИНИЛИМИДАЗОЛИДИНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Г. С. АМАЗАСЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

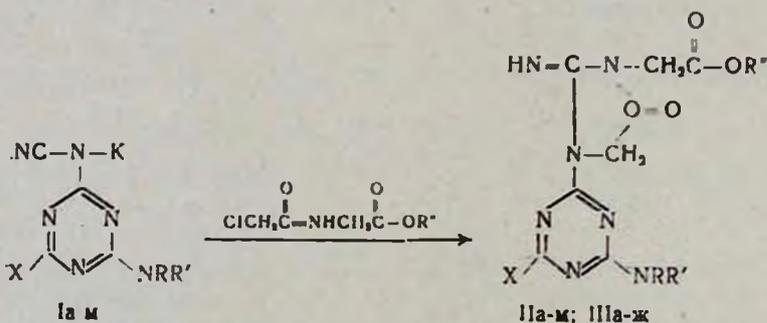
Поступило 17 IV 1991

Конденсацией калиевых солей цианаминно-симм-триазинов с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты получены эфиры симм-триазинилимидазолидинилуксусных кислот. Изучены щелочной гидролиз и гидразинолиз полученных продуктов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Конденсацией калиевых солей цианаминно-симм-триазинов Ia—м с галогенкарбоновыми кислотами ранее нами были получены производные цианаминно-симм-триазинов [1,2]. В данном сообщении приводятся результаты взаимодействия солей Ia—м с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты, а также некоторые превращения полученных продуктов.

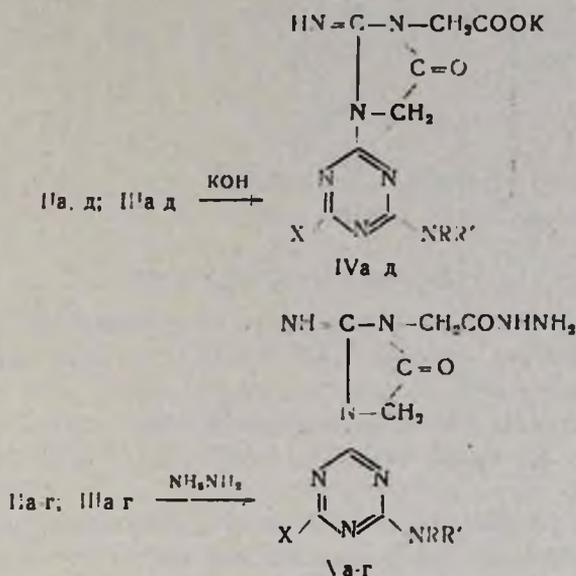
Показано, что при конденсации солей Ia—м с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты в среде диметилформамида образуются продукты внутримолекулярной циклизации алкиловых эфиров N-циан-N-4,6-замещенных-симм-триазинилацетиламиноуксусных кислот—алкиловые эфиры 1-триазинил-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIa—м, IIIa—ж).



IIa-м. Rⁿ = C₂H₅; IIIa-ж. Rⁿ = CH₃; Ia-г, IIa-г. R = CH₃; Id-м, IIд-м. R = H

Изучены некоторые превращения полученных IIa—д, IIIa—д. В частности, показано, что взаимодействие солей IIa—д, IIIa—д со спиртовым раствором щелочи приводит к продуктам гидролиза IVa—д. С учётом высокой физиологической активности гидразидов кислот [3]

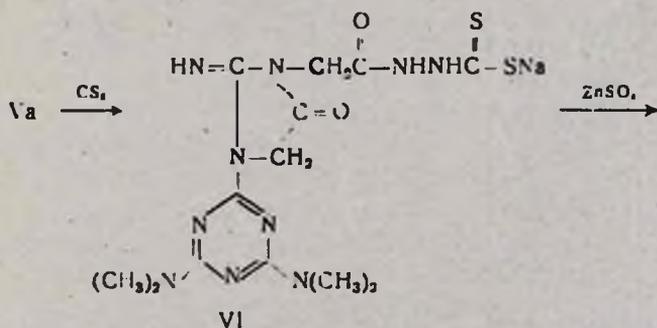
нами изучен гидразиолиз соединений II, IIIa—г, который также протекает в спиртовой среде с образованием соответствующих гидразидов *симм*-триазилимидазолидинилуксусных кислот.

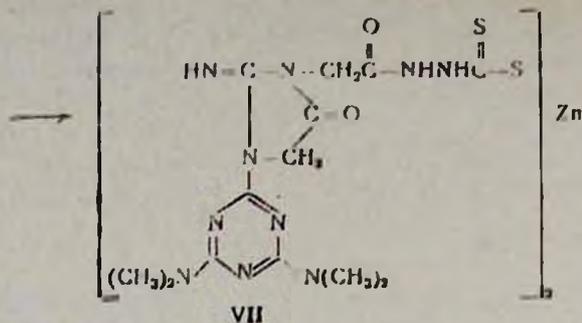


IVa, в R=R' = CH₃; IVг, д R=H, R' = *t*-C₃H₇.

Va, в R=R = CCl₃; Vг. R=H, R' = *t*-C₃H₇.

Известно, что некоторые производные дитиокарбазинатов обладают высокой фунгицидной активностью [4]. В этой связи целесообразно было изучить взаимодействие гидразидов Va—г с сероуглеродом. Многочисленные опыты показали, что реакция протекает только с соединением Va в присутствии едких щелочей с получением соответствующего дитиокарбазината натрия VI. Последний под действием водного раствора сульфата цинка легко превращается в соответствующий цинковый дитиокарбазинат VII.





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 50эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV—254», элюент-ацетон-гептан, 1:1 (табл.1,2) или 1:2 (табл. 3), проявление 2% $\Lambda_0\text{NO}_3$ +0,4% ВФС+4% лимонной кислоты.

Алкиловые эфиры 1-(4',6'-замещенных-сим-триазилил-2)-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIa—м, IIIa—ж). К 0,01 моля соединений Ia—м в 12—14 мл диметилформамида прибавляют 0,01 моля алкилового эфира хлорацетиламиноуксусной кислоты [5]. Реакционную смесь нагревают в течение 8—10 ч при 70°, затем охлаждают, добавляют 30—40 мл воды и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 1, 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1520, 1600 (C=N тр), 1680 (C=O, C=N), 1730 (C=O), 3240 (NH). Масс-спектр соединения IIa, m/z , %: 348(100) M^+ , 320(52), 319(27), 304(22), 303(28), 275(32), 233(14), 206(93).

Таблица 1

Этиловые эфиры 1-(4',6'-замещенных-сим-и-триазилил-2)-2-имино-1-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIa—м)

Соединение	X	R'	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
IIa	N(CH ₃) ₂	CH ₃	79	213—215	0,53	32,66	—	C ₁₁ H ₁₂ N ₇ O ₃	32,2	—
IIб	SCH ₃	CH ₃	71	168—190	0,51	27,41	10,3	C ₁₂ H ₁₂ N ₇ O ₃ S	27,92	9,12
IIв	OCH ₃	CH ₃	62	18—169	0,49	29,61	—	C ₁₂ H ₁₂ N ₇ O ₄	29,25	—
IIг	Cl	CH ₃	57	133—135	0,49	29,1	—	C ₁₃ H ₁₂ N ₇ O ₂ Cl	28,86	—
IIд	NHtC ₃ H ₇	t-C ₃ H ₇	72	163—170	0,43	28,95	—	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃	29,79	—
IIе	NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	70	190—192	0,52	31,92	—	C ₁₄ H ₂₀ N ₇ O ₃	32,2	—
IIж	NHC ₂ H ₅	t-C ₃ H ₇	60	160—162	0,47	31,29	—	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃	30,9	—
IIз	SCH ₃	t-C ₃ H ₇	97	188—190	0,53	26,25	9,25	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₃ S	26,63	8,76
IIи	Cl	C ₂ H ₅	58	90—92	0,47	29,01	—	C ₁₇ H ₁₈ N ₇ O ₂ Cl	28,86	—
IIк	OCC ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	49	160—162	0,52	24,21	—	C ₁₈ H ₂₁ N ₇ O ₄	24,5	—
IIл	SCH ₃	t-C ₄ H ₉	78	16—148	0,49	25,41	3,95	C ₁₆ C ₂₃ N ₇ O ₃ S	25,7	8,34
IIм	OCH ₃	t-C ₄ H ₉	51	150—152	0,48	26,32	—	C ₁₈ H ₂₃ N ₇ O ₄	26,85	—

Таблица 2

Метилловые эфиры 1-(4',6'-замещенных симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIIa-ж)

Соединение	X	R'	Выход, %	Т. пл., °C	K _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
IIIa	N(CH ₃) ₂	CH ₃	92	190—192	0,42	33,71	—	C ₁₃ H ₂₀ N ₈ O ₃	33,33	—
IIIб	SCH ₃	CH ₃	76	188—190	0,04	28,48	9,52	C ₁₂ H ₁₇ N ₇ O ₃ S	28,90	9,44
IIIв	OCH ₃	CH ₃	41	170—172	0,53	30,78	—	C ₁₂ H ₁₇ N ₇ O ₄	32,34	—
IIIг	NH(C ₂ H ₅)	C ₂ H ₅	64	220—222	0,31	30,91	—	C ₁₆ H ₂₄ N ₈ O ₂	30,79	—
IIIд	NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	37	195—197	0,57	53,68	—	C ₁₃ H ₂₀ N ₈ C ₂	33,33	—
IIIе	Cl	s-C ₂ H ₅	35	168—170	0,38	27,42	—	C ₁₃ H ₁₆ N ₇ O ₂ Cl	27,60	—
IIIж	SCH ₃	t-C ₃ H ₇	51	172—174	0,3	28,10	9,55	C ₁₂ H ₁₉ N ₇ O ₃ S	27,81	9,22

Калиевые соли 1-(4',6'-замещенных-симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IVa—д). К 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали растворенного в 7 мл метанола, прибавляют 0,01 моля соединения IIa—д или IIIa—л. Реакционную смесь нагревают 3—4ч при 50°. Затем смесь охлаждают, прибавляют 25—30 мл абс. эфира и отфильтровывают кристаллы (табл. 3), не плавящиеся до 350° ИК спектр, ν , см⁻¹: 1560,1600 (C=N), 1720 (C=O), 2000,2600 (солевой эффект), 3270 (NH).

Таблица 3

Калиевые соли и гидразиды 1-(4',6'-замещенных-симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IVa д, Va-г)

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	r	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					N	S		N	S
IVa	N(CH ₃) ₂	99	—	0,52	30,89	—	C ₁₂ H ₁₇ N ₈ O ₃ K	31,11	—
IVб	SCH ₃	84	—	0,58	27,35	8,21	C ₁₁ H ₁₄ N ₇ O ₃ SK	27,0	8,81
IVв	OCH ₃	87	—	0,55	28,66	—	C ₁₁ H ₁₄ N ₇ O ₄ K	23,24	—
IVг	t-C ₃ H ₇ NH	99	—	0,53	26,51	—	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₃ K	26,17	—
IVд	SCH ₃	90	—	0,57	26,28	8,82	C ₁₂ H ₁₆ N ₇ O ₃ SK	25,99	8,49
Va	N(CH ₃) ₂	97	168—170	0,53	41,35	—	C ₁₃ H ₂₀ N ₁₀ O ₂	41,64	—
Vб	SCH ₃	95	238—240	0,59	37,43	9,01	C ₁₁ H ₁₇ N ₉ O ₂ S	37,17	9,44
Vв	OCH ₃	94	243—245	0,51	38,15	—	C ₁₁ H ₁₄ N ₁₀ O ₂	38,44	—
Vд	t-C ₃ H ₇ NH	61	242—244	0,55	38,71	—	C ₁₁ H ₁₇ N ₉ O ₂	39,0	—

Гидразиды 1-(4',6'-замещенных-симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (Vа—г). Смесь 0,01 моля соединений IIa—г или IIIa—г и 2,2 г (0,04 моля) 84% гидразингидрата в 10—12 мл метанола нагревают в течение 3ч при 60°. Затем смесь охлаждают, добавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают кристаллические вещества (табл. 3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (C=O,

C=N), 3230, 3360, 3450 (NH, NH₂). Масс-спектр Va, V, m/z, %: 336(50) M⁺, 304(22), 275(14), 261(72), 182(100), 110(26).

N-1-(4',6'-бис-диметиламино-симм-триазинил-2')-имино-1-оксо-1,3-имидазолидинил-3-ацетилдитиокарбазинат натрия (VI). К смеси 0,08 г (0,002 моля) 84% едкого кали, растворенного в 5 мл воды и 0,3 г (0,004 моля) сероуглерода, добавляют 0,7 г (0,002 моля) соединения Va. Смесь оставляют на ночь, отфильтровывают, при низком давлении из фильтрата удаляют растворитель. Выход дитиокарбазината натрия VI 0,8 г (94,3%), не плавится до 350°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (C=O, C=N), 3230 (NH), Найдено, %: N 33,25; S 15,41. C₁₃H₁₉N₁₀O₂S₂Na. Вычислено, %: N 33,0; S 15,1.

N-1-(4',6'-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)-2-имино-1-оксо-1,3-имидазолидинил-3)-ацетилдитиокарбазинат цинка (VII). 0,85 г (0,002 моля) соединения VI растворяют в воде и добавляют 0,16 г (0,001 моля) безводного ZnSO₄. Перемешивают 1—2 ч, отфильтровывают кристаллы и сушат на воздухе. Выход соединения VII 0,8 г (91,3%), не плавится до 350°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (C=O, C=N), 3250 (NH). Найдено, %: N 33,11; S 14,81. C₂₆H₃₈N₂₀O₄S₄Zn. Вычислено, %: N 32,3; S 14,8.

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԻՄԻՂԱԶՈԼԻՂԻՆԻԼՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍԳՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ Կ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ

Ցիանամինա-սիմ-տրիազինների կալիումական աղերի և N-քլորացետիլ-ամինոքացախաթթվի էսթերների կոնդենսամաթ ստացվել են սիմ-տրիազինիլիմիդազոլիդինիլքացախաթթվի էսթերներ, Ուսումնասիրվել են վերջիններիս հիմնային հիդրոլիզն ու հիդրազինոլիզը:

THE SYNTHESIS OF ESTERS s-TRIAZINYL-IMIDAZOLIDINYL-
ACETIC ACIDS AND ITS SAME TRANSFORMATION

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

By interaction of potassium salts cyan-amino-s-triazines with alkyl esters of s-triazinyl-imidasolidinylacetic acids are obtained.

Has been carried and their basic hydrolysis and hydrazinolysis.

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. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 322.
3. Mstra N. C., Raulall K. K. — Ind. J. Chem. Soc., 1971, v. 48, № 5, p. 448.
4. Довлатян В. В., Геворгян Р. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 85.
5. Roehnert H. — Arch. Pharm., 1962, v. 95, p. 697; C. A., 1963, v. 59, 762b.