ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АРМЕНИИ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA
ДОКЛАДЫ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ REPORTS
Հատոր Том Volume 101 2001 № 2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

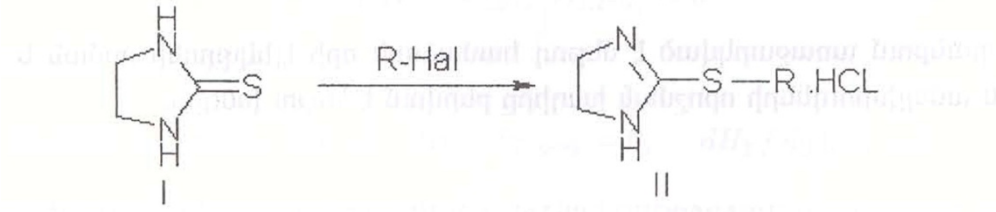
УДК 542.91+632.938

**Академик В. В. Довлатян, Ф. В. Аветисян, Т. З. Папоян,
Т. Л. Дживанширян, А. П. Енгоян**

Реакции этилентиомочевины с функциональными производными галогенидов

(Представлено 4/IV 2001)

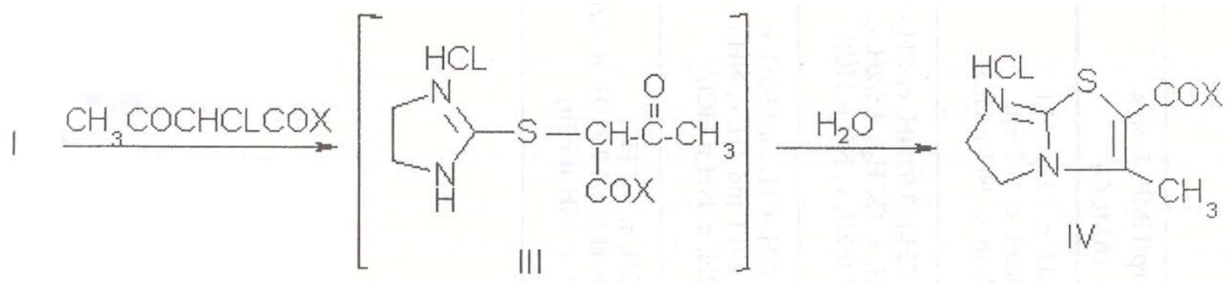
Исходя из особого значения синтеза солей тиурония, представляющих интерес в качестве возможных физиологически активных веществ [1-5], мы изучили взаимодействие этилентиомочевины I с производными галогенкарбоновых кислот. Показано, что при этом образуются ожидаемые, вполне стабильные соли тиурония II.



I II

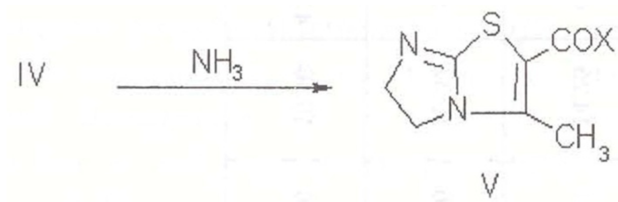
R=CH_2-C N(а), CH_2CONH_2(б), $CH_2COOC_2H_5$ (в), $C_6H_5O(CH_2)_2$ (г)

Между тем в аналогичных условиях этилентиомочевина с а-хлорацетоуксусным эфиром и анилидом вместо ожидаемых гидрохлоридов производных имидазолидинилтиоацетоуксусной кислоты образует продукты их внутримолекулярной циклизации – имидазотиазолины IV.



$X = OC_2H_5$ (a), NHC_6H_5 (б)

Под действием аммиака соединения IV превращаются в основания V



$X = OC_2H_5$ (a), NHC_6H_5 (б)

ИК и ПМР спектры сняты на приборах “Specord IR-75” в вазелиновом масле и “Varian T-60”. Чистота полученных веществ определена методом ТСХ на пластинке "Silufol".

Гидрохлорид 2-цианметилтиоимидазолина-1,3 (IIa). К 0.5 г (0.005 моля) этилентиомочевины в диоксане добавляют 0.4 г (0.0053 моля) хлорацетонитрила. При комнатной температуре перемешивают 1 ч, затем нагревают при 100°С в течение 3 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают и высушивают. Получают 0.77 г IIa.

Гидрохлориды 2-карбонэтоксиметилтиоимидазолина-1,3 (IIб), 2-карбонамидометилтиоимидазолина-1,3 (IIв) и гидробромид 2-феноксиметилтиоимидазолина 1,3 (IIг). Получены аналогично Ia (таблица).

Гидрохлорид 5,6-дигидроимидазо-2-карбэтокси-3-метил[2,1 -в]тиазолина (IVa). К 0.5 г (0.005 моля) этилентиомочевины в ацетоне добавляют 0.88 г (0.0053 моля) этилового эфира α-хлорацетоуксусной кислоты, нагревают при 50°С в течение 7 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают. Получают 1.22 г (98%) IVa. Т. пл. 177-178°С. Найдено, %: N 11.53; Cl 14.14; S 12.55. $C_9H_{13}N_2O_2ClS$. Вычислено, %: N 11.26; Cl 14.25; S 12.87. Спектр ПМР, δ, м. д. (ДМСО): 1,35 (3H, т, CH_3CH_2); 2.58 (3H, с, CH_3); 4.30 (2H, к, OCH_2); 4.37 и 4.55 (по 2H, т, CH_2-CH_2); 11.8 (IH, ш. с., HCl). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1700 ($-C^{O}_{O}$), 1600($C=C$), 1420 ($C=N$).

Гидрохлорид 5,6-дигидроимидазо-2-карбонанилидо-3-метил[2,1-в]тиазолина (IVб). Получен аналогично IVa. Выход 85 %. Т. пл. 255-257°С. Найдено, %: N 13.90; Cl 11.92; S 10.70. $C_{13}H_{14}N_3OClS$. Вычислено, %: N 14.21; Cl 12.01; S 10.83. Спектр ПМР, δ, м. д. (ДМСО): 2,56 (3H, с, CH_3); 4.35 и 4.55 (по 2H, т, CH_2-CH_2); 6.9-7.6 (5H, м, Ar); 9.15 (IH, ш. с., NH); 11.90 (IH, ш. с., HCl).

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %			Спектр ПМР, δ, м. д. (ДМСО)
			N	Cl	S		N	Cl(Br)	S	
IIа	87	165-167	23,26	20,07	17,88	$C_5H_8N_3ClS$	23,66	20,00	18,03	3,98(4H, с, CH_2-CH_2); 4,80(2H, с, S-CH_2); 11,2(2H, ш. с. NH и HCl)
IIб	98	118-120	12,18	15,59	14,14	$C_7H_{13}N_2O_2ClS$	12,47	15,81	14,25	1,33(3H, т, CH_3); 3,93(4H, с, CH_2-CH_2); 4,2(2H, к, OCH_2); 4,5(2H, с, S-CH_2); 11,0(2H, с, NH и HCl)
IIв	88	130-132	21,13	18,60	16,01	$C_5H_{10}N_3OClS$	21.48	18,16	16,37	3,95(4H, с, CH_2-CH_2); 4,16(2H, с, S-CH_2); 7,3 и 8,1 (по 1H, с, NH_2); 10,75(2H, с, NH и HCl)
IIг	83	95-97	9,77	26,33	10,21	$C_{11}H_{15}N_2OBrS$	9,24	26,40	10,56	3,77(2H, т, S-CH_2); 4,27(2H, т, OCH_2); 6,9-7,3(5H, м, Ar); 10,4(2H, с, NH и HBr)

5,6-Дигидроимидазо-2-карбэтокси-3-метил[2,1-в]тиазолин (Va). 8.2 г (0.038 моля) IVa растворяют в воде и по каплям добавляют аммиачную воду до щелочной реакции. Оставляют при комнатной температуре в течение часа, затем осадок отфильтровывают, промывают и высушивают. Получают 7.8 г (95%) Va. Т. пл. 110-112°С. Найдено, %: *N* 12.31; *S* 15.30. $C_9H_{12}N_2O_2S$. Вычислено, %: *N* 12.17; *S* 15.09. Спектр ПМР, δ, м. д. (ДМСО): 1,38 (3*H*, т, CH_3CH_2); 2.40 (3*H*, с, CH_3); 3.92 и 4.15 (по 2*H*, т, CH_2-CH_2); 4.32 (2*H*, к, OCH_2); ИК спектр, υ, $см^{-1}$: 1700 (-$C^{\nearrow O}_{\searrow O}$), 1600($C=C$), 1420 ($C=N$).

5,6-Дигидроимидазо-2-карбонанилидо-3-метил[2,1-в]тиазолин (Vб). Получен аналогично Va. Выход 95%. Т. пл. 15б-157°С. Найдено, %: *N* 16.07; *S* 12.06. $C_{13}H_{13}N_3OS$. Вычислено, %: *N* 16.22; *S* 12.35. Спектр ПМР, δ, м. д. (ДМСО): 2.40 (3*H*, с, CH_3); 3.9 и 4.13 (по 2*H*, т, CH_2-CH_2); 6.95-7.62 (5*H*, м, *Ar*); 9.1 (*1H*, с, *NH)* .

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского Сообщества (European Commission), в рамках программы COPERNICUS-II-Pesticide (Contract N ICA 2-2000-10002 “Development of Methods for the Remediation of Pesticides”). В.В. Довлатян как руководитель темы несет единоличную ответственность за материал данной статьи. Изложенная информация не представляет мнение всего Сообщества.

Армянская сельскохозяйственная академия

Ակադեմիկոս Վ. Վ. Դովլաթյան, Ֆ. Վ. Ավետիսյան, Տ. Զ. Պապոյան Թ. Լ. Զիվանշիրյան, Ա. Փ. Ենգոյան

Էթիլէնթիոմիզանյութի ռեակցիաները հալոգենիդների ֆունկցիոնալ ածանցյալների հետ

Էթիլէթիոմիզանյութը քլորացետոնիտրիլի, քլորացետամիդի, քլորէթիլացետատի, ֆենօքսիէթիլբրոմիդի հետ առաջացնում է կայուն թիուրոնիումային աղեր, իսկ α-քլորացետոքացախաթթվի էթիլեթերի և ունիլիդի հետ՝ իմիդազոլիդինիլթիո-ացետոքացախաթթվի ածանցյալների ներմոլեկուլային ցիկլման արդյունքները՝ իմիդազոթիազոլիններ:

Литература

1. Пат. США 3457292. 1969. С. А. 71.101579.1969.

2. *Довлатян В. В., Чакрян Т. О., Мецбурян Дж. А.* - Арм. хим. ж. 1971. Т. 24. № . С. 264.

3. *Довлатян В. В., Чакрян Т. О.* - А. С. 245792 (СССР). Б. И. 1969. № 20.

4. *Мельников Н. Н.* - Химия и технология пестицидов. М. Химия. 1974. 388 с.

5. ՀՀ արտոնագիր N 816, Արդ. սեփ. N 2, 2000 թ.