

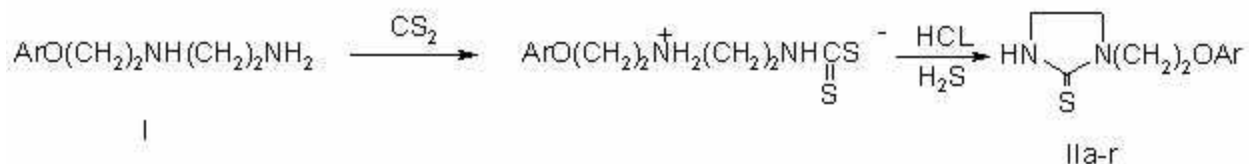
УДК 542.91+632.938

Академик В.В.Довлатян, Ф.В.Аветисян, Т.З.Папоян,
Т.Л.Джаванширян

Арилоксиэтилимидазолидин (тиазолин) тионы

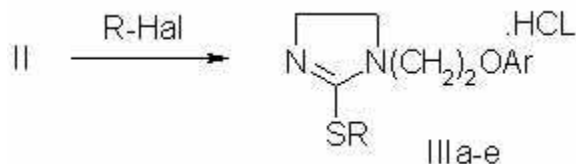
(Представлено 16/X 2001)

В продолжение поисков новых пестицидов в ряду соединений, содержащих арилоксиэтильные группы [1], в настоящей работе показано, что под действием сероуглерода на ранее полученные N-арилоксиэтиламиноэтиламины I [2] в мольном соотношении 1:1 и последующей обработкой промежуточно образующихся при этом внутренних солей типа бетаина соляной кислотой получены арилоксиэтилимидазолидинтионы II а-г.



II а-г : Ar = C₆H₅ (а), о-CH₃C₆H₄ (б), м-CH₃C₆H₄ (в), п-CH₃C₆H₄ (г)

Соединения II, являясь производными тиомочевины, под действием галогенопроизводных превращаются в соли тиурония IIIа-е.



IIIа-в : Ar = C₆H₅ (а), м-CH₃C₆H₄ (б), п-CH₃C₆H₄ (в); R = CH₂C₆H₅ (а-в)

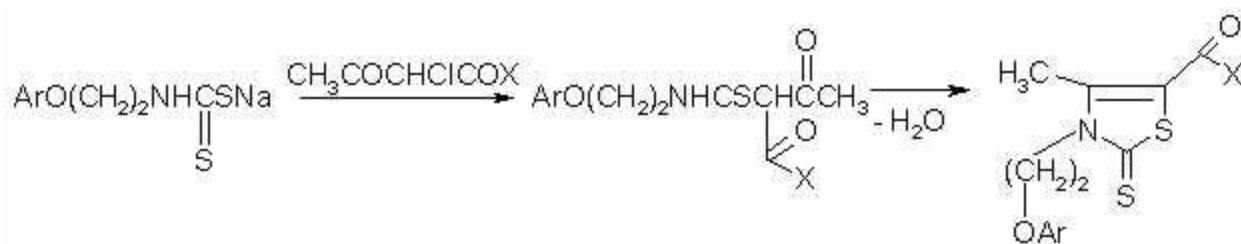
IIIг : Ar=о-CH₃C₆H₄, R= CH-COOC₂H₅



IIIд-е : Ar = C₆H₅ (д), м-CH₃C₆H₄ (е), R=SO₂C₆H₄NHAc-п (д-е)

При синтезе тиазолиновых аналогов с применением ранее разработанного метода [3] найдено, что арилоксиэтилдитиокарбаматы натрия, реагируя с α-хлорацетоуксусным эфиром и анилидом, превращаются в α-замещенные производные IV, которые при нагревании в толуоле в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфокислоты подвергаются

внутримолекулярной дегидратации с образованием арилоксиэтилпроизводных тиазолинтионов V.



IVa–в, V a–в : Ar = C₆H₅ (а), п-CH₃C₆H₄ (б), Cl₂C₆H₃ (в), X = OC₂H₅ (a–в)

IVr–е, Vr–е : Ar = CH₂C₆H₅ (г), Cl₂C₆H₃ (д), C₆H₅ (е), X = NHC₆H₅ (r–е)

IVж, Vж : Ar = CH₂C₆H₅, X = OC₂H₅

ПМР спектры сняты на приборе "Varian T-60" (табл. 5). Чистота полученных веществ определена методом ТСХ на пластинке "Silufol".

1-(2'-Феноксиэтил)-2-тиоксоимидазолидин-1,3 /IIa/. 1.8 г (0.01 моля) β-феноксиэтилэтилендиамина, растворенного в смеси 2 мл этилового спирта и 2 мл воды, нагревают 2 ч при 60°C, затем при кипячении добавляют 0.07 мл HCl и продолжают нагревание в течение 8-9 ч. На следующий день выпавший осадок отфильтровывают и промывают ацетоном. Получают 1.6 г IIa.

1-(2'-о-Толилоксиэтил)-2-тиоксоимидазолидин-1,3 /IIб/, 1-(2'-м-толилоксиэтил)-2-тиоксоимидазолидин-1,3 /IIв/, 1-(2'-п-толилоксиэтил)-2-тиоксоимидазолидин-1,3 /IIг/ получены аналогично IIa (табл. 1).

Гидрохлорид 1-(2'-феноксиэтил)-2-бензилтиоимидазолин-1,3 /IIIa/. 0.22 г (0.001 моля) IIa и 0.14г (0.0011 моля) бензилхлорида смешивают в среде пропанола и смесь нагревают 6 ч при 95°C. После удаления растворителя получают 0.37 г IIIa.

Гидрохлориды 1-(2'-м-толилоксиэтил)-2-бензилтиоимидазолина-1,3 /IIIб/, 1-(2'-п-толилоксиэтил)-2-бензилтиоимидазолина-1,3 /IIIв/, этилового эфира 1-(2'-о-толилоксиэтил) имидазолин-2-ацетоуксусной кислоты /IIIг/, 1-(2'-феноксиэтил)-2-п-ацетиламинобензолсульфонилтиоимидазолина-1,3 /IIIд/, 1-(2'-м-толилоксиэтил)-2-ацетиламинобензолсульфонилтиоимидазолина-1,3 /IIIе/ получены аналогично IIIa (табл. 2).

Этиловый эфир α-N-феноксиэтилдитиокарбамоилацетоуксусной кислоты /IVa/. 2.25 г (0.01 моля) феноксиэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 7 мл воды и при охлаждении льдом добавляют 1.6 г (0.01 моля) этилового эфира хлорацетоуксусной кислоты. Смесь перемешивают 4 ч, на следующий день добавляют 20 мл воды, перемешивают и осадок отфильтровывают. Получают 3 г IVa.

Этиловые эфиры α-N-п-толилоксиэтилдитиокарбамоилацетоуксусной

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
II а	72	116-118	12.47	13.94	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ OS	12.61	14.41
II б	70	108-109	11.75	13.01	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ OS	11.81	13.50
II в	70	147-148	11.65	23.97	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ OS	11.81	13.50
II г	76	175-177	11.53	12.99	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ OS	11.81	13.50

Таблица 2

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, % Cl	Брутто формула	Вычислено, % Cl
III а	97	70-72	10.46	C ₁₈ H ₂₁ N ₂ OCIS	10.19
III б	94	80-82	10.06	C ₁₉ H ₂₃ N ₂ OCIS	9.79
III в	86	98-100	9.85	C ₁₉ H ₂₃ N ₂ OCIS	9.79
III г	100	68-70	8.81	C ₁₈ H ₂₅ N ₂ O ₄ CIS	8.86
III д	86	220-222	7.75	C ₁₉ H ₂₂ N ₃ O ₄ CIS ₂	7.79
III е	80	218-220	7.50	C ₂₀ H ₂₄ N ₃ O ₄ CIS ₂	7.56

Таблица 3

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
IV а	95	96-98	4.08	19.27	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄ S ₂	4.10	18.77
IV б	90	61-62	4.17	17.65	C ₁₆ H ₂₁ NO ₄ S ₂	3.94	18.03

IV в	60	90-91	3.65	15.95	$C_{15}H_{17}NO_4Cl_2S_2$	3.41	15.61
IV г	95	108-109	7.00	16.07	$C_{20}H_{22}N_2O_3S_2$	6.96	15.92
IV д	65	84-85	5.97	13.85	$C_{19}H_{18}N_2O_3Cl_2S_2$	6.13	14.00
IV е	90	90-92	6.91	16.90	$C_{19}H_{20}N_2O_3S_2$	7.22	16.49

Таблица 4

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
V а	85	73-74	4.31	19.33	$C_{15}H_{17}NO_3S_2$	4.33	19.81
V е	60	98-100	7.33	17.75	$C_{19}H_{18}N_2O_2S_2$	7.56	17.29
V ж	65	64-65	4.35	18.64	$C_{16}H_{19}NO_3S_2$	4.15	18.99

Таблица 5

Соединение	Спектр ПМР, б.м.д. (ДМСО)
II а	3,5т(2H,5-CH ₂), 3.82т(2H,4-CH ₂), 3.85т(2H,6-CH ₃); 4.18т(2H,7-CH ₂); 6.85-7.28м(5H,Ph); 8.1с(1H,NH)
III б	2,30с(3H,CH ₃); 3.88т(2H,6-CH ₂), 3.92т(2H,5-CH ₂), 4.05т(2H,4-CH ₂), 4.12т(2H,7-CH ₂), 4.90с(2H,S-CH ₂); 6.6-7.55м(9H,Ar); 12.0с
IV а	1.3т(3H,CH ₃ CH ₂), 1.8с(3H,COCH ₃), 3.85-4.4, 15м(6H,OCH ₂ CH ₂ N и CH ₂ CH ₃) 4.45с(1H,SCH), 6.85-7.28 (5H,Ph); 7.66т(1H,NH)
V е	2.73с(3H,CH ₃), 4.36т(2H,6-CH ₂), 4.62т(2H,7-CH ₂), 6.85-7.65м(10H,Ar) 9.90с(1H, NH)

кислоты /IVб/, α-N-2,4-дихлорфеноксиэтилдитиокарбамоилацетоуксусной
кислоты /IVв/, анилиды α-N-бензилоксиэтилдитиокарбамоилацетоуксусной
кислоты /IVг/, α-N-2,4-дихлорфеноксиэтилдитиокарбамоилацетоуксусной
кислоты /IVд/, α-N-феноксиэтилдитиокарбамоилацетоуксусной кислоты
/IVе/ получены аналогично IVа (табл. 3).

Этиловый эфир 2-тиоксо-3-(2'-феноксиэтил)-4-метилтиазолин-5-карбоновой кислоты /Va/.
К 1.7 г (0.05 моля) IVа добавляют 8 мл толуола и несколько кристалликов п-

толуолсульфокислоты и нагревают на масляной бане в течение 5 ч при температуре 120–125°C. Толуол удаляют, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Получают 1.2 г Va.

Анилид 2-тиоксо-3-(2'-феноксипропил)-4-метилтиазолин-5-карбоновой кислоты /Ve/ и этиловый эфир 2-тиоксо-3-(2'-бензилоксиэтил)-4-метилтиазолин-5-карбоновой кислоты /Vж/ получены аналогично Va (табл. 4). Исходный этиловый эфир α -N-бензилоксиэтилдитиокарбамоилацетоксусной кислоты IVж получен в виде густой маслянистой массы и без его выделения подвергнут внутримолекулярной циклизации.

Армянская сельскохозяйственная академия

Литература

1. Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Джаванширян Т.Л., Енгоян А.П. - ДНАН Армении. 2001. Т.101 N 2. С. 146-149.
2. ԺԺ հիմնական N 676, հիմնական N 4, 1999 թ.
3. Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Атарян О.О., Геворкян Р.А., Киноян Ф.С., Мецбурян Дж.А. - Арм. хим. ж. 1999. Т. 52. N 1-2. С.113.

Ակադեմիկոս Վ.Վ. Դովլաթյան, Ֆ.Վ. Ավետիսյան, Տ.Զ. Պապոյան,
Թ.Լ. Ջավանշիրյան

Արիլօքսիէթիլիմիդազոլիդին (թիազոլին) թիոններ

N-Արիլօքսիէթիլամինաէթիլամինները ծծմբաջրածնի ազդեցությամբ առաջացնում են արիլօքսիէթիլիմիդազոլիդինթիոններ, որոնք հալոգենաձանցյալների ազդեցությամբ փոխարկվում են թիուրոնիումային աղերի, իսկ թիազոլինթիոնների արիլօքսիաձանցյալները ստացվում են նատրիումի արիլօքսիէթիլիթիոկարբամատների - α -քլորացետոքացախաթթվի եթերի (անիլիդի) փոխազդեցության արգասիքների ներմուլեկուլային դեհիդրատացմամբ: