

В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Г. С. Амазаспян

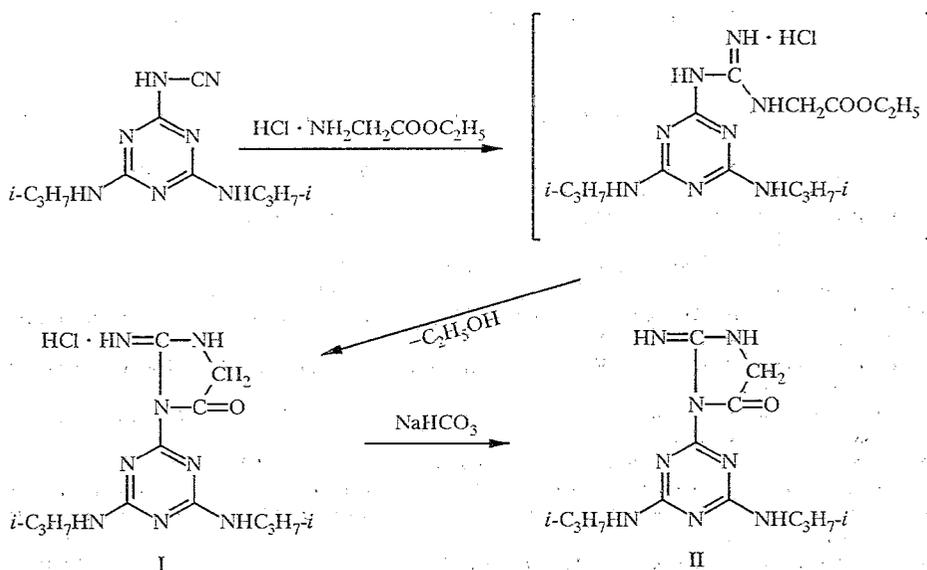
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО
ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ.
СИНТЕЗЫ ИМИДАЗОЛИДИНИЛ-*сим*-ТРИАЗИНОВ

Разработаны новые подходы к применению цианамино-*сим*-триазинов для синтеза имидазолидинил-*сим*-триазинов.

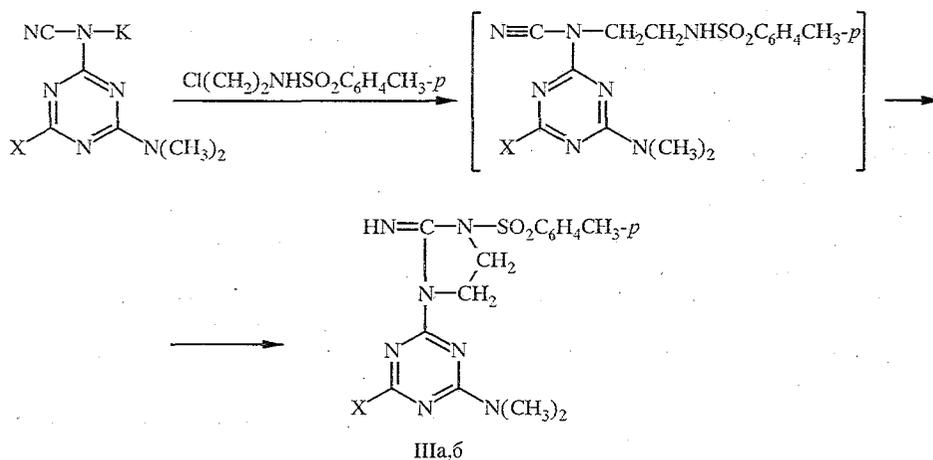
Ранее было показано, что при амоно-, амина- и гидразинолизе триазинималоновых эфиров образуются иминоимидазолидинил-*сим*-триазины [1, 2, 3]. Синтезирован также ряд аналогичных соединений путем действия эфиров *N*-хлорацетилглицина или хлорацетиланилидов на калиевые соли цианамино-*сим*-триазинов [4, 5].

В настоящей статье приведены результаты по разработке новых подходов к применению цианамино-*сим*-триазинов для синтеза указанных выше соединений, которые могут представить определенный интерес в качестве возможных физиологически активных веществ.

Мы показали, что гидрохлорид этилового эфира глицина при взаимодействии с 2-цианамино-4,6-бисизопропиламино-*сим*-триазином, вероятно, через промежуточно образующийся гидрохлорид гуанидино-*сим*-триазина с открытой цепью способен образовывать гидрохлорид иминоимидазолидинил-*сим*-триазина I, переходящий под действием водного гидрокарбоната натрия в свободное основание II.

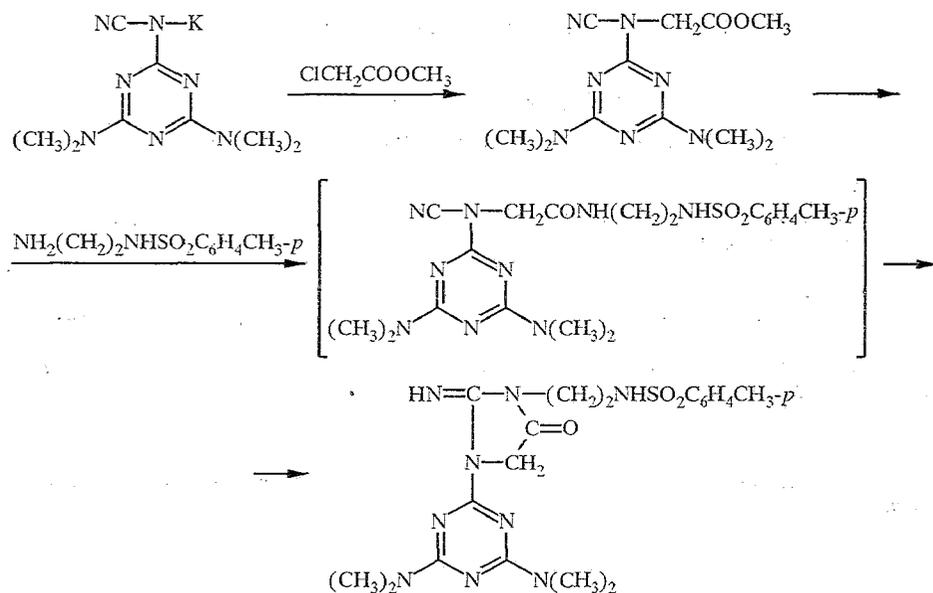


Внутримолекулярное иминирование происходит и при взаимодействии калиевых солей цианамино-*сим*-триазинов с *N*-(2-хлорэтил)сульфонамидами, в результате чего также образуются циклические гуанидины III.



IIIa X = N(CH₃)₂, б X = SCH₃

Синтез соединений типа III осуществляют по другому пути, основанному на переводе цианамино-*сим*-триазинов в ранее описанные N-циано-N-карбонилметоксиметиламино-*сим*-триазины [6] с последующим их аминлизом N-(2-аминоэтил)сульfonyлаидом.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Varian T-60. ТСХ проведена на пластинках Silulof-254, элюент ацетон—гексан, 1 : 1 или 1 : 2, проявление 2% AgNO₃ + 0,4% БФС + 0,4% лимонной кислоты.

Данные элементного анализа синтезированных соединений С, Н, N соответствуют вычисленным.

2-(2-Имино-5-оксоимидазолидинил-1)-4,6-бисизопропиламино-*сим*-триазин (II, C₁₂H₂₀N₈O) и его гидрохлорид (I, C₁₂H₂₀N₈O • HCl). К суспензии 2,35 г (10 ммоль) 2-N-циано-амино-4,6-бисизопропиламино-*сим*-триазина в 10...12 мл бутанола добавляют 1,4 г (10 ммоль) гидрохлорида этилового эфира глицина и несколько кристаллов гидрохинона. Смесь нагревают 10...12 ч при 120 °С, охлаждают, добавляют 20...25 мл абсолютного эфира и выпавшие кристаллы соединения I отфильтровывают. Выход 2,25 г (65%), T_{пл} >350 °С.

Растворяют 2,14 г (6,5 ммоль) соединения I в 10 мл воды, раствор нейтрализуют 0,55 г (6,5 ммоль) гидрокарбоната натрия и полученные кристаллы соединения II отфильтровывают. Выход 1,9 г (95%), $T_{пл}$ 337...339°C (ацетон—вода, 1 : 4), R_f 0,48 (ацетон—гептан, 7 : 3). ИК спектр: 1570, 1600 (C=N), 1660 (C=O), 3110, 3250 cm^{-1} (NH). M^+ 292.

2-(2-Имино-3-*n*-толуолсульфоимидазолидинил-1)-4,6-бисдиметиламино-*сим*-триазин (IIIa, $C_{17}H_{24}N_8O_2S$). К суспензии 1,23 г (5 ммоль) калиевой соли 2-цианамино-4,6-бисдиметиламино-*сим*-триазина в 6 мл ДМФА добавляют 1,18 г (5 ммоль) β -хлорэтил-*n*-толуолсульфамида. Смесь нагревают 12...14 ч при 70 °C. Выпавший осадок соединения IIIa отфильтровывают, сушат на воздухе. Выход 1,45 г (71%), $T_{пл}$ 228...230°C (ДМСО), R_f 0,34 (ацетон—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1580, 1600 (C=N, C=O), 3270 cm^{-1} (NH). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 2,3 (3H, с, CH_3), 2,92 [12H, с, $N(CH_3)_2$], 3,75 (4H, с, CH_2-CH_2), 7,2...7,8 (4H, м, Ph), 8,6 м. д. (1H, уш. с, NH).

2-(2-Имино-3-*n*-толуолсульфоимидазолидинил-1)-4-метилтио-6-диметиламино-*сим*-триазин (IIIб, $C_{16}H_{21}N_7O_2S_2$). Из 1,23 г (5 ммоль) калиевой соли 2-цианамино-4-метилтио-6-диметиламино-*сим*-триазина в 6 мл ДМФА и 1,18 г (5 ммоль) β -хлорэтил-*n*-толуолсульфамида получают 1,4 г (70%) соединения IIIб аналогично приведенному выше описанию, $T_{пл}$ 206...208 °C, R_f 0,66 (ацетон—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1560, 1600 (C=N, C=O), 3270 cm^{-1} (NH), спектр ПМР (ДМСО- D_6): 2,63 (3H, с, CH_3), 2,54 (3H, с, SCH_3), 2,90 [6H, с, $N(CH_3)_2$], 3,75 (4H, с, CH_2-CH_2), 7,2...7,8 (4H, м, Ph), 8,6 м. д. (1H, м, NH).

2-(2-Имино-3-*n*-толуолсульфаминоэтил-4-оксоимидазолидинил-1) 4,6-бисдиметиламино-*сим*-триазин (IV, $C_{19}H_{27}N_9O_3S$). Смесь 1,4 г (5 ммоль) 2-*N*-метоксикарбонилметил-4,6-бисдиметиламино-*сим*-триазина и 1,07 г (5 ммоль) β -аминоэтил-*n*-толуолсульфамида в 6 мл метанола нагревают 30 ч в запаянной ампуле на кипящей водяной бане. Затем смесь охлаждают, выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 1,8 г (71%), $T_{пл}$ 228...230 °C (ДМСО). R_f 0,45 (ацетон—гексан— NH_4OH , 10 : 10 : 1). ИК спектр: 1520, 1600, 1620 (C=N, C=C), 1710 (C=O), 3280, 3370 cm^{-1} (NH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1239.
2. Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 529.
3. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л., Амазаспян Г. С. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1114.
4. Амазаспян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1992. — Т. 45. — С. 84.
5. Гюльбудагян В. В., Амбарцумян Л. Л., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1989. — Т. 42. — С. 518.
6. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1987. — Т. 40. — С. 714.

Армянский сельскохозяйственный институт,
Ереван 375009

Поступило в редакцию 17.05.95