

СИНТЕЗ 1-АЛКОКСИМЕТИЛ-3-АЛКИЛ (АРИЛ)-1,3-ДИАЗАЦИКЛАНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АЛКИЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ

В.М.Фарзалиев, Г.Б.Бабаева, М.Т.Аббасова, О.Г.Набиев, З.К.Солтанова

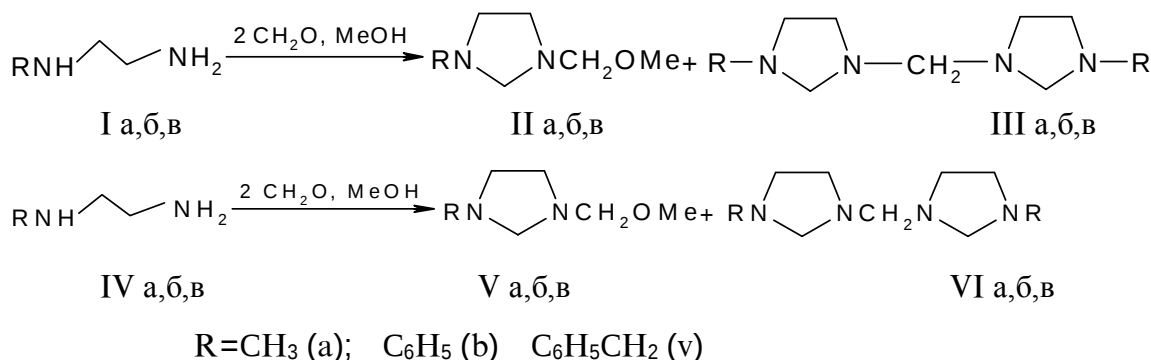
Институт химии присадок им. акад А.М.Кулиева Национальной АН Азербайджана

Впервые изучена реакция между N – алкил (арил) - 1,2 (1,3) - диаминоалканами, формальдегидом и спиртами с получением ранее неизвестных 1-алкоксиметил-3-алкил (арил) – 1,3-диазацикланов. Установлено, что 1-алкоксиметильные производные 3-алкил (арил) диазацикланов являются эффективными алкилирующими (аминометилирующими) агентами и их реакция с азиридином или тиолами позволяет получать новые производные 1,3-диазациклоалканов. Строение полученных продуктов установлено ЯМР Н спектроскопией и встречным синтезом.

Известно, что многие биологически активные соединения содержат в структуре фрагменты N-C-O, N-C-N, N-C-S. С целью синтеза соединений, содержащих эти фрагменты, нами ранее была разработана реакция трехкомпонентной конденсации гетероциклизации алканолминов (или алкилендиаминов) с формальдегидом и спиртами [1,2], в результате чего впервые были получены N-алкоксиметил-1,3-дигетероцикланы (1,3-оксаза-1,3-диазацикланы). Микробиологические испытания выявили присущий им широкий спектр антимикроб-

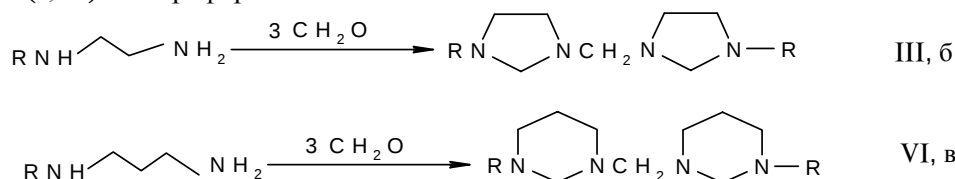
ного действия по отношению к микроорганизмам, поражающим нефтепродукты [3,4].

В развитие исследований по синтезу N-алкоксиметил – 1,3-диазацикланов мы изучили неописанную до сих пор реакцию между N-алкил (арил)- 1,2-(1,3)-диаминоалканами, формальдегидом и спиртами. Оказалось, что при взаимодействии названных реагентов с выходами 75-85% образуются ранее неизвестные 1-алкоксиметил-3-алкил-(арил)-1,3-диазацикланы (II-V), являющиеся представителями нового класса соединений, содержащих связанный формальдегид:



В качестве побочных продуктов, с выходом 8-10% образуются 1,1-метилден-бис-3-алкил-(арил)-дизазицикланы (III-VI), строение которых установлено ЯМР Н спектроскопией, а также встречным синтезом-конденсацией соответствующих (I,IV) с параформом в кипя-

щем бензоле. Реакция позволяет эффективно, в одну стадию, с выходом 88-98% получить 1,1-метилден-бис-3-алкил-(арил)-имидазолидины III и 1,1-метилден-бис-3-алкил-(арил)-пергидропиримидины VI:

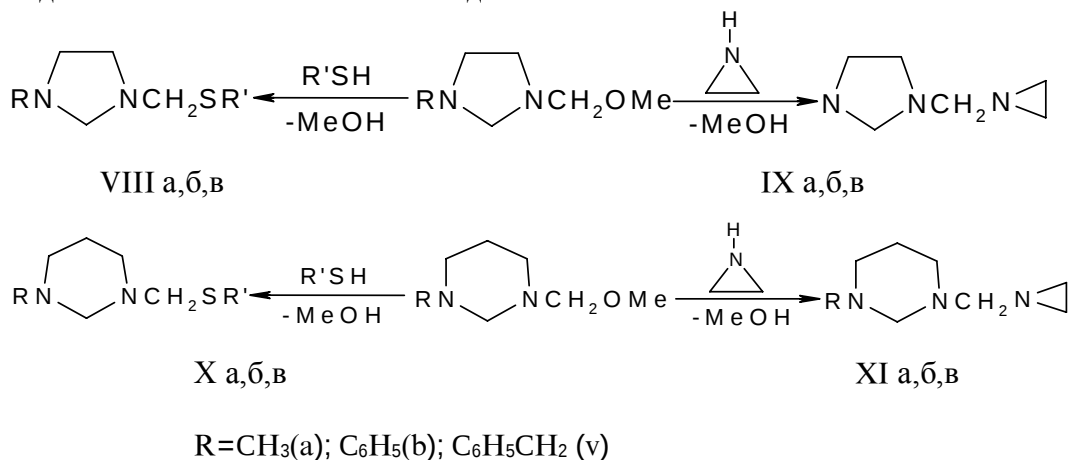


Нами установлено, что 1-метоксиметильные производные-3-алкил (арил) имидазоли-

динов и пергидропиримидинов являются эффективными N-и S- алкилирующими (амино-

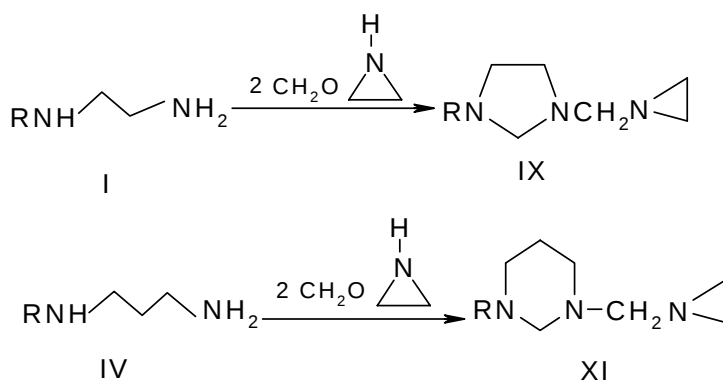
метилирующими) агентами, гладко взаимодействуют с азиридином и бутилтиолом, что открывает дополнительные возможности для

синтеза новых производных 1,3-дiazацикло-
алканов с высокими выходами (75-95%):



Для подтверждения строения IX и XI были осуществлены их встречные синтезы

трехкомпонентной конденсацией азиридина с диаминоалканами и параформом:



Следует отметить, что это легко протекающая реакция может быть использована как альтернативный метод получения IX и XI. Выходы при этом достигают 75-85%. Указанная реакция обладает очевидным преимуществом перед описанным выше двухстадийным методом получения IX и XI, основанном на использовании алкоксиметилдизаацикланов.

Отметим, что аминометилирование азиридинов осуществлялось ранее реакциями аминов с азиридинкарбинолами [6,7,8]. Последние легко диссоциируют в растворах и в результате переоксиметилирования образуют иминокрбинолы, которые и аминометилируют азиридин. Естественно, что при этом аминометилируется также соответствующий амин. Поэтому в таких случаях всегда наблюдаются побочные образования метилен-бис-аминов, которые не реагируют с азиридином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Строение полученных соединений установлено методами ЯМР¹H спектроскопии и элементного анализа. Спектры измерены на спектрометрах T-60 «Varian» (¹H60МГц) и ГХ-60 «JEOL» (¹H60МГц), WM-400 «Bruker» (¹H60МГц).

Образцы представляют собой 5-20%-ные растворы исследуемых веществ в СНCl₃. При записи спектров ЯМР¹H вещества находились в стандартных 5мм ампулах. В качестве внутреннего этанола использовали тетраметилсилан (ТМС) или гексаметилдисилоксан (ГМДС). Значение химических сдвигов (ХС) выражены в школе б по отношению к сигналу ТМС и ГМДС. Точность δ¹H не ниже ± 0,02м.д.

1-Метоксиметил-3-метилимидазолидин Па. Смесь 2,4 г (0,08 моля) параформа и 25 мл метанола в присутствии ¼ гранулы КОН

кипятили до полного растворения параформа, охлаждали и при 5-10°C прибавляли смесь 2,96 г (0,04 моля) N-метилэтилендиамина и 10 мл метанола, оставляли на 12 час, добавляли 30 мл бензола и на кипящей водяной бане отгоняли избыток растворителей. Остаток перегоняли над Na в вакууме. Получили 2,1 г (40,2%) соединения IIa, т. кип. 28-30°C /1мм, n_D^{20} –1,4625. Спектр ЯМР'Н б, м.д.: 2,35с (CH₃N); 2,73 т и 3,07т/6,59Гц, 7,17Гц, / (N(CH₂)₂N); 3,32с (CH₃O); 3,83с (NCH₂N); 4,13с (NCH₂O).

1-Метоксиметил-3-метилгексагидропиримидин Va. 2,1 г/0,07 моля / параформа растворяли в 30 мл кипящего метанола, охлаждали и при 5-10°C прибавляли 2,64 г / 0,03 моля / N-метилтриметилендиамина, оставляли на 12 час при 20°C, затем добавляли 50мл бензола, отгоняли растворители, остаток фракционировали над Na в вакууме. Получили 3,3 г (76,3%) соединения V а, т. кип. 38-40°C /1мм, n_D^{20} –1,4630 Спектр ЯМР'Н, б, м.д. 1,45м (CCH₂C), 2,04с (CH₃N); 2,24 т и 2,64 т (N(CH₂)₂N); 3,14с (CH₃O); 3,29 (NCH₂N); 4,02 (NCH₂O).

3,3-Диметил-1,1-метилен-бис-имидазолидин IIIa К кипящей смеси 2,7 г (0,09моля) параформа и 40 мл бензола добавляли 4,44 г (10,06моля) N-метилэтилен- диамина. Кипячение с ловушкой Дина-Старка продолжали до полного отделения реакционной воды, отгоняли бензол, а остаток перегоняли в вакууме. Получили 2,8 г (50%) соединения IIIa, т. кип. 78-79°C/1мм, n_D^{20} –1,4920.

Спектр ЯМР'Н, б,м.д.: 2,36с (CH₃N); 2,72т и 2,96т 6,58Гц и 7,57Гц (N)CH₂/2N); 3,40с NCH₂N, экзоцикл), 3,44с (NCH₂N эндоцикл).

3,3-Дифенил-1,1'-метилен-бис-имидазолидин IIIб. К кипящей смеси 2,7 г (0,09 моля) параформа и 50мл бензола прибавляли 8,16г (0,06моля) N- фенилэтилендиамина. Кипятили до полного выделения реакционной воды в ловушке Дина-Старка, затем отгоняли бензол, а выпавшие кристаллы перекристаллизовывали из бензола. Получили 9,1г (98,4%) соединения IIIб, т.пл. – 151-153°C.

Спектр ЯМР'Н, б, м.д.: 2,68 т. и 3,0 т (N(CH₂)₂N); 2,96с (NCH₂N) экзоцикл; 3,96с (NCH₂N) эндоцикл; 6,44-7,26 (C₂H₅).

3,3-Дибензил-1,1-метилен-бис-перидропиримидин VIб. К кипящей смеси 1,5 г / 0,05 моля / параформа и 75 мл. бензола по кап-

лям добавляли (0,033 моля) N-бензилтриметилендиамина. После выделения всего количества реакционной воды в ловушку Дина-Старка отгоняли бензол, а остаток фракционировали в вакууме. Получили 4,48 г (91,2%) соединения VIв т.кип. 208-210°C/1мм, n_D^{20} –1,5600.

Спектр ЯМР'Н, б.м.д.: 1,44м (CCH₂C); 2,41т и 2,61т (N(CH₂)₂N); 3,18с (NCH₂N экзоцикл); 3,17с (NC₂N эндоцикл); 3,39с (S₆H₅CH₂); 7,10-9,37 (C₆H₅).

1-Азиридинометил-3-метилпергидропиримидин X а. Смесь 2,17 г (0,015моля) 1-метоксиметил-3-метилпергидропиримидина и 0,86 г (0,02моля) этиленимена оставили при 20°C на 12 час. Затем упаривали на кипящей водяной бане, а остаток перегоняли в вакууме над Na. Получили 1,2 г (52,5%) соединения Xа. т.кип. 52-54°C / 1мм, n_D^{20} –14220.

Спектр ЯМР'Н, δ, м.д.: 1,12м и 170м 1,67 м (CCH₂C); 2,20с (CH₃N); 2,41 т и 2,74 т (NCH₂S); 3,09с (NCH₂N, экзоцикл), 3,32с (NCH₂N, эндоцикл).

1-Азиридинометил- 3 фенилпергидропиримидин X δ. К смеси 50 мл бензола, 1,3г (0,06моля) параформа и 2,58г (0,06моля) этиленимена по каплям при 50°C и перемешивании прибавляли 3г (0,02моля) N-фенил триметилендиамина и оставили на 12 час при 20°C. Затем на кипящей водяной бане отгоняли растворитель и летучие вещества, а остаток фракционировали в вакууме. Получено 3,82 (88%) соединения Xδ, т. кип.135-137°C / 2мм, n_D^{20} =1,4230 Спектр ЯМР'Н; δ, м.д.: 1,19м и 1,78;  176м (CCH₂C); 2,94т и 3,33т (NCH₂C); 3,16с (NCH₂N, экзоцикл);

3,23с (NCH₂N, эндоцикл); 6,84-7,25 (C₆H₅).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахгельдиев М.А., Бабаева Г.Б., Набиев О.Г., Костяновский Р.Г. // Химия гетероцикл. соед. 1987. №5. С.712.
2. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Солтанова З.К. и др. // Азерб. хим. журнал 2005. №4. С. 23.
3. Шахгельдиев М.А., Бабаева Г.Б., Аббасова М.Т., Набиев О.Г.. Тез. докл. Международного симпозиума по пробл. экологии и нефтепереработке и нефтехимии. Уфа. 1995. С.61.

4. Аббасова М.Т., Ашурова А.А., Садыхов К.И., Набиев О.Г. Тезисы докл. Междунар. техн. конф. «Процесс абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы» Волжский. 6-11 сент.1999. С. 208.
5. Авт. свид. № 809311 СССР
6. Костяновский Р.Г., Быстров В.Ф. // ДАН. СССР. 1963. Т. 148. №4. С. 839.
7. Костяновский Р.Г., Южакова О.А. // ЖОХ. 1962. Т. 32. С. 2743.
8. Костяновский Р.Г., Паньшин О.А., Быстров В.Ф. // Изв. АН СССР. ОХН. 1962. №5. С. 931.

**1-ALKOKSİMETİL-3 ALKİL (ARİL)-1,3-DİAZATSİKLANLARIN SİNTEZİ VƏ ONLARIN
ALKİLLƏŞDİRİCİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ**

V.M. Fərzəliyev, G.B. Babayeva, M.T.Abbasova, O.G.Nəbiyev, Z.G.Soltanova

İlk dəfə olaraq N-alkil (aril)-1,2(1,3)-diaminoalkanların formaldehid və spirtlərlə reaksiyası öyrənilmiş və nəticədə əvvəllər məlum olmayan 1-alkoksimetil 3-alkil (aril)-1,3-diazatsiklanlar alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 3-alkil (aril) diazatsiklanların 1-alkoksimetil törəmələri effektiv alkilləşdirici (aminometilləşdirici) reagentlərdir və bu da onların aziridin və tiollarla reaksiyası nəticəsində 1,3-diazatsiklanların yeni törəmələrinin alınmasına imkan verir. Alınmış maddələrin quruluşu NMR¹H spektroskopiyaya və qarşılıqlı sintez üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

**SYNTHESIS OF 1-ALKOKSIMETHYL – 3-ALKYL (ARYL)-1,3-DIAZACYCLANES AND STUDY INTO
THEIR ALKILLING PROPERTIES**

V.M. Farzaliyev, G.B. Babayeva, M.T. Abbasova, O.G. Nabyev, Z.G. Soltanova

For the first time a reaction of N-alkyl (aryl)-1,2-(1,3)-diaminoalkanes with formaldehydes has been studied and alcohols and as a result yet-unknown -1-alkoximethyl-3-alkyl (aryl)-diazacyclanes has been obtained. It was established out that derivatives from 3-alkyl (aryl)-diazacyclanes 1-alkoximethylbeing as effective alkylizing reagents which provides for getting new derivatives from 1,3-diazacyclanes by reaction with aziridins and thiols. The structure of obtained substances was verified by methods of NMR¹H spectroscopy and reciprocal synthesis.