

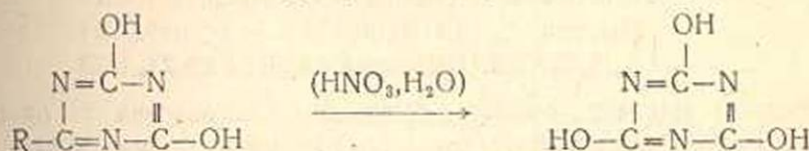
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Т. Дангян и О. Д. Аванесова

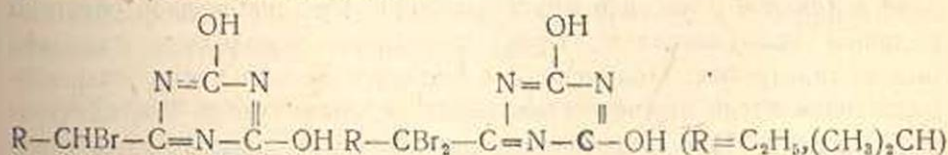
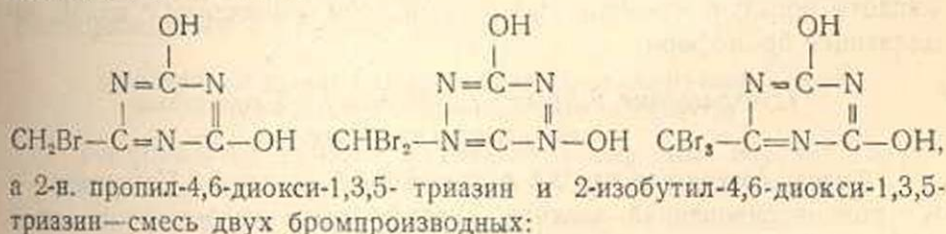
Исследование продуктов превращения 2-метил- 2-н.
 пропил-и 2-изобутил-4-окси-6-амино-
 1, 3, 5-триазинов

2-метил-2-пропил- и 2-изобутил-4-окси-6-амино-1,3,5 триазины, описанные в литературе, были получены одним из нас новым способом — из дициандиамида и соответствующих кислот [1]. Для доказательства их структуры нами была предпринята настоящая работа.

Как известно, аминокситриазины при нагревании с серной кислотой превращаются в диокситриазины. Эта же реакция нами была осуществлена с более лучшими выходами с помощью соляной кислоты. Полученные диокситриазины под действием азотной кислоты были превращены в циануровую кислоту



Диокситриазины в бромной воде образовали нерастворяющиеся в воде бромпроизводные: 2-метил-4,6-диокси-1,3,5 триазины—смесь трех бромпроизводных:



Трибромпроизводное 2-метил-4,6-диокси-1,3,5 триазина при нагревании с водой гидролизуетсся с образованием бромформа.

Хлоргидраты диокситриазинов не растворяются в концентрированной соляной кислоте и хорошо растворяются в воде. При выпав

ривании водного раствора на водяной бане теряют хлористый водород, образуя соответствующие диокситриазины.

Экспериментальная часть

Получение 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина из 2-метил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазина с помощью соляной кислоты

6,2 г 2-метил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазина в течение 5 часов нагревались с 60 мл концентрированной соляной кислоты в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником. Затем содержимое колбы в холодном состоянии было отфильтровано. Полученное вещество растворено в холодной воде и вторично отфильтровано; фильтрат был выпарен. Остаток был подвергнут фракционной кристаллизации. Выделено 4 г 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина в чистом виде; т. пл. 275—276°. Выход 64,5% теоретического из расчета на исходный триазин. Тот же диокситриазин нами был получен по описанному в литературе способу (с помощью серной кислоты) [2], причем выход, как это указано в литературе, значительно низкий по сравнению с выходом в случае нашего метода с соляной кислотой.

Определение хлора в солянокислом 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазине по методу Кариуса.

0,1110 г вещества; 0,0938 г AgCl.

Найдено %: Cl 20,90.

$C_4H_6O_2N_3Cl$. Вычислено %: Cl 21,71.

Водный раствор 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина с бромной водой образует обильный осадок с содержанием брома 54,54%. Не плавится; при кипячении с водой частично разлагается на бромформ и циануровую кислоту.

2-метил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазин в среде бромистоводородной кислоты образует бромное производное, при кипячении с водой выделяющее бромформ.

Превращение 2-метил-1,6-диокси-1,3,5-триазина в циануровую кислоту.

Смесь, состоящая из 3,5 г 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина и 6 г концентрированной азотной кислоты была нагрета на водяной бане в течение 3 часов в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником. Продукт реакции в холодном состоянии был отфильтрован. Получено 3 г вещества белого цвета, охарактеризованная после перекристаллизации из горячей воды как циануровая кислота. При нагревании разлагается с образованием паров циановой кислоты, с концентрированным раствором едкого натра образует трехзамещенную соль, не растворимую в концентрированном растворе едкого натра. Выход составил 85,7% теоретического.

Процентное содержание натрия в полученной соли определялось

прокаливанием соли в муфельной печи до образования золы, обработкой последней несколькими каплями концентрированной серной кислоты и нагреванием сначала на слабом, потом на сильном огне, вторичной обработкой 1—2 каплями серной кислоты и нагреванием в муфельной печи до постоянного веса.

А н а л и з:

0,2345 г вещества; 0,2563 г Na_2SO_4
Найдено %: Na 35.39
 $\text{C}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}_2$. Вычислено %: Na 35.38

Получение хлоргидрата 2-норм. пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина

Реакционная смесь, состоящая из 29 г 2-н-пропил-4-окси-6-амино-1,3,5-триамина и 225 мл соляной кислоты, нагревалась в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником в течение 5 часов. Образовалась желтая прозрачная жидкость, по охлаждении которой выпали желтые кристаллы хлоргидрата 2-норм. пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина—16 г, что составляет 44,4% теоретического выхода (из расчета на исходный триазин).

А н а л и з:

0,1002 г; 0,1034 г вещества; 0,0720; 0,0756 г AgCl .
Найдено %: Cl 17.78; 18.08.
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 18.53.

Получение 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина

15 г полученного хлоргидрата 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина было растворено в дистиллированной воде и отфильтровано. Из фильтрата после выпаривания выделилось 12 г 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина белого цвета с т. пл. 230—233° и хорошо растворяющегося в холодной воде.

2-н-пропил-4,5-диокси-1,3,5-триазин-из 2-н-пропил-4-окси-6-амино-1,3,5-триамина с помощью серной кислоты.

2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазин также был получен аналогично получения 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триамина с помощью серной кислоты. Взято: 5 г 2-н-пропил-4-окси-6-амино-1,3,5-триамина и 10 мл концентрированной серной кислоты. Получено: 0,2 г 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина с т. пл. 230—233°.

Бромпроизводное 2-норм. пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина.

При прибавлении водного раствора 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина к водному раствору брома образовался желтый осадок с т. пл. 180—182°. Полученное бромпроизводное не разлагалось в горячей воде. Так, смесь 3,5 г бромпроизводного и 30 мл воды кипятилась в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным

холодильником в течение 2 часов и была отфильтрована; оставшееся на фильтре вещество охарактеризовалось как исходное вещество с т. пл. 180—182°.

А н а л и з:

0,1164 г вещества; 0,1188 г AgBr.

Найдено %: Br—43,12

$C_6H_8O_2N_3Br$. Вычислено %: Br 33,60

$C_6H_7O_2N_3Br_2$. Вычислено %: Br 51,0

Получение циануровой кислоты 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазина и азотной кислоты

Из 4 г 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазина и 8 г азотной кислоты описанным выше способом было получено 2 г циануровой кислоты. Выход—60,6% теоретического из расчета на 2 н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазин.

Получение хлоргидрата 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина из 2-изобутил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазина с помощью соляной кислоты.

Хлоргидрат 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина был получен по способу получения хлоргидрата 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина.

Смесь 10 г триазина и 70 мл соляной кислоты нагревалась в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником. Вскоре в реакционной колбе образовалась прозрачная желтоватая жидкость, на поверхности которой плавали частички сероватого вещества. После пятичасового нагревания содержимое колбы в горячем состоянии было отфильтровано. По охлаждении из фильтрата выпали белые кристаллы весом 3 г. Фильтрат был выпарен досуха, образовавшееся сероватое вещество было промыто концентрированной соляной кислотой и опять выделен хлоргидрат весом 2 г. Выход всего 5 г, что составляет 43,3% из расчета на триазин.

Хлоргидрат хорошо растворяется в воде; с азотнокислым серебром образует белый осадок.

Получение 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина

2,2 г хлоргидрата диокситриазина было растворено в дистиллированной воде, отфильтровано, а фильтрат выпарен. Осталось белое кристаллическое вещество—2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазин с т. пл. 248—249°. Выход количественный.

Бромпроизводное 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина

К небольшому количеству диокситриазина, растворенному в воде, был прилит водный раствор брома и смесь была оставлена на ночь. Образовались желтоватые игольчатые кристаллы, после фильтрации и высушивания—белого цвета; точка плавления 188—189°.

Анализ смеси бромпроизводных:

0,1422 г вещества; 0,1479 г AgBr.

Найдено %: Br 44,58.

 $C_7H_{10}N_3O_2Br$. Вычислено %: Br 32,36. $C_7H_9N_3O_2Br_2$. Вычислено %: Br 48,92.

Из 2 г диокситриазина и 10 г концентрированной азотной кислоты было получено 0,7 г циануровой кислоты.

В ы в о д ы

1. 2-метил-2-н-пропил-и 2-изобутил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазины с помощью соляной кислоты были превращены в соответствующие диокситриазины.

2. Полученные диокситриазины при нагревании с азотной кислотой образовали циануровую кислоту.

3. Диокситриазины с водным раствором брома образовали нерастворимые в воде бромпроизводные.

4. Водные растворы хлоргидратов триазинов при выпаривании на водяной бане теряют хлористый водород, образуя соответствующие диокситриазины.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 22 VI 1949.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян—ДАН Арм. ССР № 4, 107, 1946.
2. Nencki—Ber. IX, 234.

Մ. Յ. Դանգյան եւ Օ. Դ. Ավանեսովա

2-ՄԵԹԻԼ-2-Ն-ՊՐՈՊԻԼ- ԵՎ 2-ԻԶՈՒԲՈՒՏԻԼ-4-ՕՔՍԻ-6-ԱՄԻՆՈ-
1,3,5-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Դրականությամբ մեջ նկարագրված 2-մեթիլ-2-ն-պրոպիլ- և 2-իզո-
բուտիլ-6-օքսի-6-ամինո-1,3,5-տրիազիններ Մ. Տ. Դանգյանն ստացել է
նոր եղանակով՝ դիցիանդիամիդից և համապատասխան թթուներից: Այդ
միացությունների կառուցվածքն ապացուցելու նպատակով ձեռնարկվել է
ներկա աշխատանքը:

2-մեթիլ-2-ն-պրոպիլ-և 2-իզոբուտիլ-4-օքսի-6-ամինո-1,3,5-տրիազին-
ներն ազաթիվի օգնությամբ փոխարկվել են համապատասխան դիօք-
սիտրիազինների: Ղերջիններս ազոտական թթվի հետ տաքացնելիս գո-
յացնում են ցիանուրաթթու, իսկ ջրում լուծված բրոմի հետ դոյացնում են
ջրում անլուծելի բրոմածանցյալներ: Տրիազինների քլորհիդրատների ջրա-
յին լուծույթները ջրային բաղնիքի վրա գոլորշիացնելիս կորցնում են
քլորաջրածին, դոյացնելով համապատասխան դիօքսիտրիազիններ: