

β-[4,6-бис-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО-симм-ТРИАЗИНИЛ-2-ОКСИ(МЕРКАПТО)]ЭТАНОЛЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и Л. Г. АГАДЖАНЫН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 12 III 1973

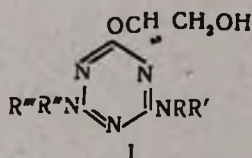
Изучена реакция цианметилирования хлористых 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-триметиламмоний с некоторыми гидроксилсодержащими реагентами. Получены β-[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-окси]этанола, строение которых подтверждено встречным синтезом и данными ИК спектроскопии.

Взаимодействием 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-меркаптидов натрия с этиленхлоргидрином получены β-[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-меркапто]этанола.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Как было установлено ранее, под действием цианметилирующей смеси (цианистый натрий + формальдегид) на хлористые 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-триметиламмоний, триметиламмонийная группа последних довольно легко замещается на цианметилокси-группу, приводя к получению 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинов [1].

В продолжение исследований интересно было изучить взаимодействие указанных выше солей с этиленгликолем. Синтезированные при этом β-[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-окси]этанола с общей формулой I,



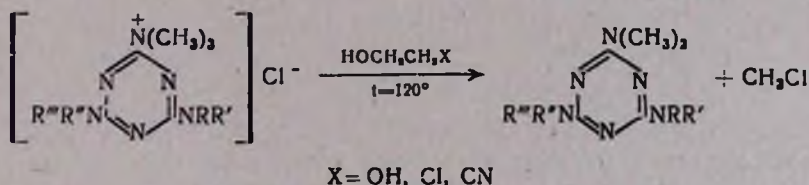
$\text{R}''=\text{R}=\text{H}$, C_2H_5 , *iso*- C_3H_7 ; $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$, C_2H_5 .

являясь гербицидами, представляют самостоятельный интерес и в качестве удобных исходных продуктов для разнообразных синтезов производных симм-триазинов, имеющих у α-атома углерода оксиэтильной группы различные функции.

Было установлено, что продолжительное нагревание этиленгликоля с четвертичными аммониевыми солями не приводит, однако, к синтезу ожидаемых продуктов. Выяснилось, что при 120° имеет место бурное вы-

деление газа и образование продукта, не содержащего по данным ИК спектроскопии С-О-С, ОН-группы и характеризующегося повышенным содержанием азота. Аналогичная картина наблюдается также при применении этиленхлоргидрина и этиленциангидрина, т. е. независимо от природы гидроксилсодержащего компонента.

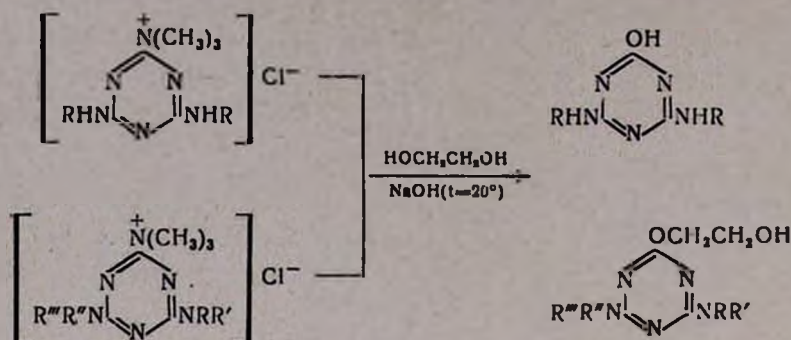
Эти данные навели на мысль, что в условиях продолжительного нагревания взятые четвертичные аммониевые соли реагируют мономолекулярно с элиминированием хлористого метила, в результате чего следовало ожидать образования 2-диметиламино-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов.



Изучение природы газообразного вещества и полученных при этом продуктов подтвердило указанное превращение, при котором этиленгликоль и родственные ему соединения служат средой и не вступают в реакцию.

Отдельными опытами было показано, что исходные четвертичные аммониевые соли при указанной температуре в индифферентном растворителе (толуол) действительно подвергаются разложению. Выделенный при этом хлористый метил идентифицирован в виде хлористого S-метилтиурония. Свойства образующихся при этом трис-замещенных производных симм-триазина находятся в хорошем соответствии с литературными данными [2].

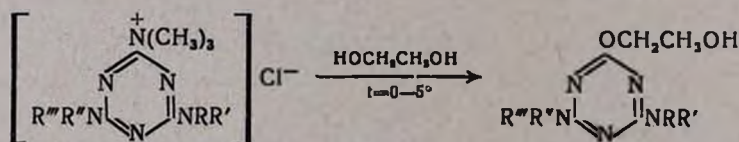
С целью предотвращения термического разложения четвертичных аммониевых солей их взаимодействие с этиленгликолем следует проводить в более мягких температурных условиях. Однако, несмотря на высокую реакционную способность этих солей, оказалось, что они с гидроксилсодержащими соединениями при комнатной температуре и при температуре кипящей водяной бани не реагируют. Интересные данные были получены при проведении синтеза в щелочной среде. Оказалось, что если четвертичная аммониевая соль симм-триазинового производного содержит у эндоциклического азота атом водорода, то под действием смеси щелочи и этиленгликоля при комнатной температуре она почти нацело превращается в 2-окси-4,6-бис-алкиламино-симм-триазины. Между тем, хлористые 4,6-бис-диалкиламино-симм-триазинил-2-триметиламмонии, не содержащие у аминного азота атома водорода, в аналогичных условиях превращаются в целевые продукты:



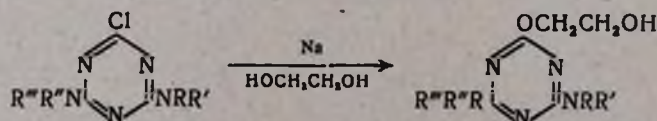
Такое явное отличие в поведении указанных двух типов солей в реакции нуклеофильного замещения можно объяснить следующим образом. Как известно [3], соли с моноалкиламиновой группой в положениях 4 и 6 могут реагировать в таутомерной дигидротриазиновой форме. Атакующий гидроксильный ион в условиях указанного превращения образует с возникшей в результате таутомерии NH-группой водородную связь, облегчающую тем самым атаку ближайшей CN-связи, что приводит к образованию 2-оксипроизводных.

Хлористые 4,6-бис-диалкиламино-симм-триазирил-2-триметиламмонии не способны к такой таутомерии и поэтому образование водородной связи невозможно. Аналогичные данные были получены Турстоном с сотр. [4], которые показали, что гидролитическое расщепление хлортриазинов по месту атома хлора в значительной степени облегчается при наличии моноалкиламиновой группы.

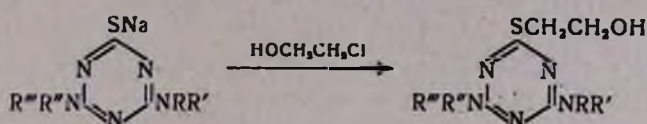
Наши дальнейшие опыты показали, что если реакцию четвертичных солей с этиленгликолем осуществить в присутствии щелочи и при низкой температуре, то получение 2-оксипроизводных практически полностью подавляется и при этом в качестве основных продуктов реакции образуются ожидаемые β-[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-окси]этанола.



Строение полученных таким образом спиртов было подтверждено с помощью ИК спектроскопии, в спектрах которых найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (сопряж) 1610, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 1180, 1080, ν_{OH} 3100—3400 см^{-1} , а также встречным синтезом этих соединений — взаимодействием 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с моногликолятом натрия:



С целью сопоставления физиологической активности О- и соответствующих S-производных возникла необходимость получения β-[4,6-бис-алкил (диалкил) амино-симм-триазинил-2-меркапто]этанолов, синтезированных из меркаптидов натрия 2-меркапто-4,6-бис-алкил (диалкил)-амино-симм-триазинов с этиленхлоргидрином:



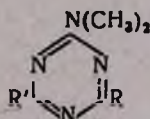
Экспериментальная часть

Чистота соединений проверена ТСХ на окиси алюминия III степени активности: подвижная фаза ацетон—гексан, 2:98, проявитель—пары йода.

Термическое разложение хлористого 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-триметиламмония. а) Смесь 0,02 моля хлористого 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-триметиламмония и 0,08 моля гидроксилсодержащего компонента (этиленгликоль, этиленциангидрин, этиленхлоргидрин) нагревают при 120° 2 часа. Затем к реакционной смеси приливают 5 мл воды и отфильтровывают выпавший 2,4,6-трис-диметиламино-симм-триазин.

Выходы и физико-химические константы полученных аналогичным образом трис-замещенных производных симм-триазина приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	R'	Выход, %		Молекулярная формула	Т. пл., °C	N, %	
		а)	б)			найденно	вычислено
C ₂ H ₅ NH	C ₂ H ₅ NH	80,3	89,0	C ₁₀ H ₂₀ N ₆	114—115	37,45	37,50
(C ₂ H ₅) ₂ N	(C ₂ H ₅) ₂ N	85,6	90,2	C ₁₂ H ₂₄ N ₆	147°/2 мм*	31,43	31,57
(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	95,0	95,2	C ₈ H ₁₆ N ₆	169—170	40,34	40,00
Cl	C ₂ H ₅ NH	—	89,3	C ₇ H ₁₄ N ₅ Cl	150—152	34,74	35,01

* n_D²⁰=1,5210, d₄²⁰=0,9932.

б) Суспензию 2,6 г (0,01 моля) хлористого 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-триметиламмония в 10 мл абс. толуола нагревают при 120° 2 часа. При нагревании выделенный хлористый метил идентифицируют в виде хлористого S-метилтиурония, пропуская его через ацетоно-

вый раствор 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывают и получают 2 г (95,2%) 2,4,6-трис-диметиламино-симм-триазина с т. пл. 169—170° (октан). Найдено %: N 40,34. $C_9H_{18}N_6$. Вычислено %: N 40,00. R_f 0,47. Выход образовавшегося хлористого S-метилтиурония составляет 1,0 г (79,9%), т. пл. 57—58° (по лит. данным, т. пл. 59—60°) [5]. Найдено %: N 22,34; Cl^- 27,32. $C_5H_7N_2SCl$. Вычислено %: N 22,13; Cl^- 28,06. R_f 0,64.

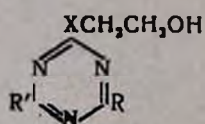
Аналогичным образом получены другие трис-замещенные и дизамещенные производные симм-триазина (табл. 1).

β -{4,6-бис-Алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-2-окси}этанола. а) К смеси 0,01 моля хлористого 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-2-триметиламмония и 2,5 г (0,04 моля) этиленгликоля при 0—5° и перемешивании по каплям приливают 0,4 г (0,01 моля) 10% водного раствора едкого натра. Смесь оставляют 2—2,5 часа, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе.

б) Смесь 0,1 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и моногликолята натрия, полученного растворением 2,3 г (0,1 г-ат) натрия в 40 г (0,66 моля) этиленгликоля, при перемешивании нагревают при 140° 10 час. После окончания реакции содержимое колбы переливают в холодную воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают на воздухе.

Выходы и физико-химические константы полученных по методам а) и б) соединений приведены в табл. 2.

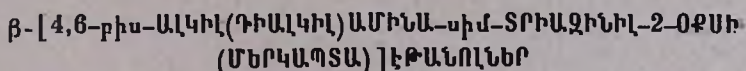
Таблица 2



X	R	R'	Молекулярная формула	Выход, %		Т. пл., °C	N, %		S, %	
				а)	б)		найденно	вычислено	найденно	вычислено
O	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$C_9H_{17}N_5O_2$	96,9	88,1	113—115	30,53	30,82	—	—
O	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	$C_{13}H_{25}N_5O_2$	75,3	70,6	36—38*	25,06	24,73	—	—
O	NHC_2H_5	NHC_2H_5	$C_9H_{17}N_5O_2$	91,2	93,6	104—105	31,26	30,82	—	—
O	NHC_2H_5	NHC_2H_7	$C_{10}H_{19}N_5O_2$	82,6	78,0	96—98	28,65	29,04	—	—
O	NHC_2H_7	NHC_2H_7	$C_{11}H_{21}N_5O_2$	80,1	79,8	32—33	27,80	27,45	—	—
S	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$C_9H_{17}N_5OS$	—	86,3	89—91	28,53	28,80	13,71	13,16
S	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	$C_{13}H_{25}N_5OS$	—	80,3	217—220/1 мм	23,41	23,24	10,90	10,70
S	NHC_2H_5	NHC_2H_5	$C_9H_{17}N_5OS$	—	65,6	92—94	28,63	28,80	13,41	13,16
S	NHC_2H_5	NHC_2H_7	$C_{10}H_{19}N_5OS$	—	85,6	86—88	27,61	27,23	12,56	12,45

* Т. кип. 183—185°/5 мм; $n_D^{20}=1,5250$; $d_4^{20}=1,0791$.

β -[4,6-бис-Алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркапто]этанолы. К 0,1 моля этилата натрия, полученного из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 90 мл абс. этанола, при перемешивании прибавляют 0,1 моля 2-меркапто-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и через 30 мин. из реакционной смеси отгоняют половину спирта. Затем к полученному меркап-тиду приливают 16,0 г (0,2 моля) этиленхлоргидрина и содержимое колбы нагревают 30 мин. при 50—60°. После окончания реакции приливают воду, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, высушивают на воздухе (табл. 2), перекристаллизовывают из гексана или октана.

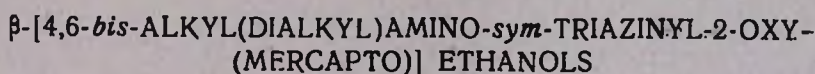


Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Լ. Հ. ԱԳԱՋԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-բլոր-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիա-զինների տրիմեթիլամոնիոմային աղերի և հիդրօքսիլ խումբ պարունակող մի քանի ռեագենների փոխազդեցության ռեակցիան:

Ստացվել են β -[4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-օք-սիլ]էթանոլներ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթե-զով և ինչ սպեկտրոսկոպիայի տվյալներով:

4,6-բիս-Ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտիներ և էթիլենքլորհիդրի փոխազդմամբ ստացվել են β -[4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)-ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտալ]էթանոլներ:



V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and L. H. AGHAJANIAN

The synthesis of β -[4,6-bis-alkyl(di-alkyl)amino-sym-triazynyl-2-oxy]ethanols and also β -[4,6-bis-alkyl(di-alkyl)amino-sym-triazynyl-2-mercapto]ethanols have been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элизян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
2. A. W. Hofmann, Ber., 18, 2773 (1885).
3. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений. Госхимиздат, М., 1962, стр. 654.
4. J. T. Thurston, J. R. Dudley, J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
5. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., 1949.