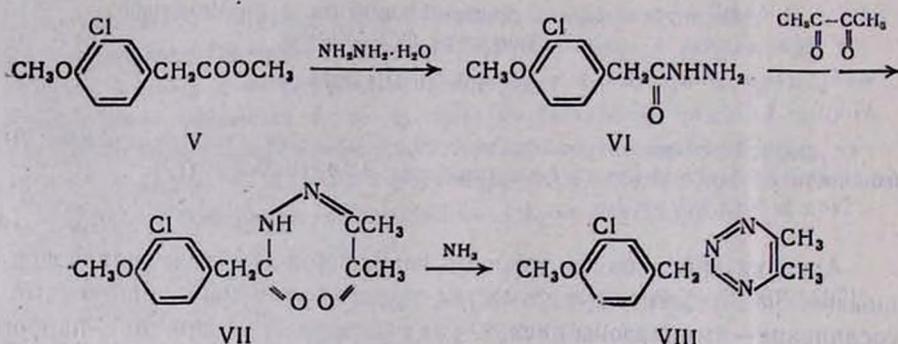


В ИК спектрах амидразона II ($R=CH_3$) обнаружены характеристические поглощения в областях 3200—3400 ($NH-$, NH_2-), 1690 ($C=N-$), 1627 ($-NH_2$ деформационные), 1600 (бензольное кольцо), 1260 cm^{-1} ($=C-O-C-$).

Амидразоны II были превращены в замещенные 1,2,4-триазины. Синтез 1,2,4-триазинов IV интересен и с точки зрения биологической активности [7]. Чистота всех полученных триазинов проверена методом ТСХ.

Строение триазинов установлено встречным синтезом на примере IV ($R=CH_3$). Взаимодействием гидразида 3-хлор-4-метоксифенилуксусной кислоты (VI) и диацетила в среде безводного этанола получен гидразон VII, который введен в циклизацию с избытком аммиака в автоклаве при 140—145°.



R_f полученного VIII совпадает с R_f IV ($R=R''=CH_3$). В масс-спектре того же триазина обнаружены интенсивные пики со значениями m/e 263 и 265.

Экспериментальная часть

Гидрохлориды 3-хлор-4-алкоксифенилацетамидразонов (II). а) К перемешиваемому и охлажденному до -20° раствору 0,32 г (0,01 моля) безводного гидразина [8] в 25 мл этанола в течение 10—15 мин. добавляют 0,01 моля III. Затем охлаждение прекращают и продолжают перемешивание еще 1 час. Выпадает светло-розоватый осадок амидразона. Для полноты осаждения добавляют 20—25 мл безводного эфира и отфильтровывают. Перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

б) К охлажденному до 0° раствору 0,01 моля V в 10 мл этанола при перемешивании и $0-5^\circ$ добавляют 0,32 г (0,01 моля) безводного гидразина. Перемешивание продолжают 20—30 мин., добавляют 20—30 мл эфира и выпавший осадок отфильтровывают. Выходы в пределах 70—80%. Остальные физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

5,6-Диметил-3-(3-хлор-4-алкоксифенил)-1,2,4-триазины (IV, $R'=CH_3$). К охлажденному до -50° раствору 5 ммоль II в 20 мл безводного метанола при перемешивании добавляют предварительно охлажденный до -75° раствор 0,43 г (5 ммоль) диацетила в 20 мл метанола

и 0,76 г (7,5 ммоль) триэтиламина. Смесь оставляют стоять 10—12 час. при комнатной температуре. Затем отгоняют метанол, добавляют 40—50 мл эфира и отфильтровывают гидрохлорид триэтиламина. Эфирный фильтрат отгоняют, оставшееся масло при нагревании растворяют в минимальном количестве *n*-гептана, из которого после охлаждения выпадают светло-желтые кристаллы триазинов IV. ТСХ проведена на окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (40:1). Обнаружение—парами йода (табл. 2).

Таблица 1

Гидрохлориды ацетамидразонов II

R	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %			
			Cl		N	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	92,0	192—193	28,18	28,35	16,67	16,80
C ₂ H ₅	79,6	193—195	25,61	26,84	15,75	15,91
C ₃ H ₇	75,5	168—170	25,35	25,49	15,12	15,11
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	75,0	173—175	24,42	25,49	15,34	15,11
C ₄ H ₉	71,2	174—176	24,29	24,27	14,53	14,35
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	61,5	171—173	24,41	24,27	14,21	14,38

5,6-Дифенил-3-(3-хлор-4-алкоксибензил)-1,2,4-триазины (IV, R' = C₆H₅). Получены аналогично вышеописанному. Вместо диацетила взято 1,58 г (0,0075 моля) бензила в 40 мл этанола. ТСХ проведена на окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (1:1), обнаружение—парами йода (табл. 2).

Метилловый эфир 3-хлор-4-метоксифенилуксусной кислоты (V). Раствор 3,6 г (0,02 моля) 3-хлор-4-метоксифенилацетонитрила в 10 мл безводного метанола при охлаждении водой насыщают сухим хлористым водородом и кипятят 5 час. Выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают, добавляют 10—15 мл воды и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира оставшееся масло перегоняют в вакууме. Выход 2,3 г (53,6%), т. пл. 35—37°. Найдено %: С 55,67; Н 5,18. С₂₀H₁₁ClO₃. Вычислено %: С 55,95; Н 5,16.

Гидразид 3-хлор-4-метоксифенилуксусной кислоты (VI). Смесь 2 г (0,009 моля) V, 0,68 г (0,0135 моля) гидрата гидразина нагревают при 115—120° 6 час. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,85 г (95,8%), т. пл. 132—134°. Найдено %: С 50,27; Н 5,11; N 13,23. С₉H₁₁ClN₂O₂. Вычислено %: С 50,35; Н 5,16; N 13,05.

Диацетил-моно-(3-хлор-4-метоксифенил)ацетилгидразон (VII). Смесь 1,1 г (0,005 моля) VI и 0,5 г (0,0055 моля) диацетила в 25 мл

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	найдено
CH ₃	CH ₃	61,5	84—85	0,51	59,55
C ₂ H ₅	CH ₃	72,4	70—72	0,54	60,31
C ₃ H ₇	CH ₃	54,6	*	0,55	61,58
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	73,1	*	0,56	61,62
C ₄ H ₉	CH ₃	64,7	*	0,57	63,01
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	78,9	56—58	0,58	62,77
CH ₃	C ₆ H ₅	87,6	113—115	0,38	71,14
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	50,0	100—101	0,47	72,02
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	77,2	85—87	0,49	71,91

Таблица 2

Замещенные триазины IV

С	А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида, °С	Cl, %	
	N		Cl		N			найде- но	оано- вычис- лено
	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
59,20	5,53	5,35	19,48	13,44	15,80	15,93	107—109	11,59	11,81
60,53	5,71	5,80	12,53	12,76	15,43	15,13	101—103	10,99	11,28
61,74	6,43	6,21	12,21	12,15	14,15	14,40	126—128	11,12	10,80
61,74	6,11	6,21	11,92	12,15	14,62	14,40	90—93	10,62	10,80
62,84	6,47	6,59	11,43	11,59	13,85	13,74	103—105	10,21	10,36
62,84	6,32	6,59	11,38	11,59	13,67	13,74	133—135	10,32	10,36
71,21	5,01	4,68	9,39	9,14	10,93	10,82	112—114	8,11	8,35
71,72	5,00	5,01	9,02	8,82	10,66	10,45	135—140	7,78	8,08
72,19	5,21	5,33	8,27	8,52	9,85	10,10	125—127	7,62	7,83
72,19	5,34	5,33	8,63	8,52	9,93	10,10	126—128	7,78	7,83
72,64	5,82	5,62	8,57	8,24	10,02	9,77	94—96	7,28	7,60
72,64	5,46	5,62	8,41	8,24	9,53	9,77	129—132	7,43	7,60

безводного метанола кипятят 3 часа, выпавший осадок фильтруют. Выход 1,15 г (82,1%), т. пл. 312—314° (из смеси этанол: диоксан, 1:1). Найдено %: С 53,12; Н 5,41; N 10,17. $C_{13}H_{15}ClN_2O_2$. Вычислено %: С 53,23; Н 5,35; N 9,91.

5,6-Диметил-3-(3-хлор-4-метоксибензил)-1,2,4-триазин (VIII). Раствор 0,3 г (1 ммоль) гидразона VII и 0,034 г (2 ммоль) аммиака в 10 мл этанола нагревают 7 час. при 140—145° в автоклаве. По охлаждении этанол отгоняют, смолообразный остаток кипятят с 30 мл *n*-гептана и сливают. После охлаждения из гептана выпадают желтые кристаллы. Выход 0,08 г (20,2%), т. пл. 84—84,5°. R, 0,51. ТСХ на окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (40:1). Найдено %: С 59,35; Н 5,23; N 15,82; Cl 13,28. $C_{13}H_{14}ClN_3O$. Вычислено %: С 59,20; Н 5,35; N 15,93; Cl 13,44.

1,2,4-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

1. 3-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿՕՔՍԻՅԵՆԻԼԱՑԵՏԱՄԻԴՐԱԶՈՆՆԵՐ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԸ 1,2,4-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ

Պ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Հակաբակտերիալ հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով իրականացված է 3-քլոր-4-ալկոքսիֆենիլացետամիդրազոնների հիդրոքլորիդների (II) և 5,6-դիմեթիլ(դիֆենիլ)-3-(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլ)-1,2,4-տրիազինների սինթեզը, վերջինների կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով:

DERIVATIVES OF 1,2,4-TRIAZINE

1. THE 3-CHLORO-4-ALKOXYPHENYLACETAMIDRAZONES AND THEIR CONVERSION INTO 1,2,4-TRIAZINES

P. R. HAKOPIAN, T. R. HOVSEPIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of studying the antibacterial properties the hydrochlorides of 3-chloro-4-alkoxyphenylacetamidrazones and 5,6-dimethyl-(diphenyl)-3-(3-chloro-4-alkoxybenzyl)-1,2,4-triazines have been synthesized. The structures were proved by the contrary synthesis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Libermann, N. Rist, F. Grudbach, Bull. Soc. Chim. Biol., 38, 321 (1964).
2. P. Sensi, M. T. Timbal, A. M. Greco, Antibiot. Chemotherapy. 12, 488 (1962); [C. A., 58, 1304 (1963)].
3. A. M. Greco, R. Ballota, P. Sensi, Farmaco Ed. Sci., 16, 755 (1961).

4. Пат. США, 2.758.050 (1956); [С. А. 50, 17306 (1956)].
5. Пат. США, 3.038.928 (1962); [С. А., 57, 12329 (1962)].
6. А. А. Ароян, П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, Арм хим. ж., 24, 828 (1970).
7. J. P. Horwitz, Heterocyclic compounds, 7, New York, 1961, p. 720.
8. Препаративная органическая химия, Гос. научн-техн. изд. хим. лит., М., 1959, стр. 255.