

2-(β-ЦИАНЭТИЛОКСИ)-4,6-бис-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ)АМИНО-
 симм-ТРИАЗИНЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

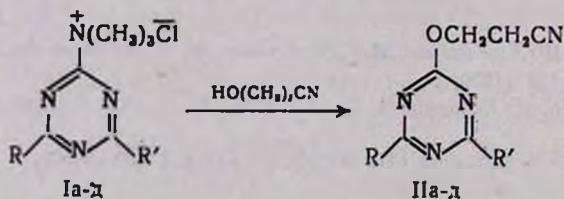
Поступило 24 VI 1976

Взаимодействием хлоридов [4,6-ди-алкил(диалкил)амино-симм-триазиныл-2] три-
 метиламмония с этиленциангидрином получены 2-(β-цианэтилокси)-4,6-ди-диамино-
 симм-триазины и изучены некоторые их превращения.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

В ранних наших исследованиях было сообщено, что четвертичные
 аммониевые соли триазинового ряда при низких температурах в при-
 сутствии щелочи легко реагируют с этиленгликолем и этиленхлор-
 гидрином с образованием 2-(β-оксиэтилокси)- и 2-(β-хлорэтокси)-4,6-
 ди-диалкиламино-симм-триазинов [1, 2].

В развитие этих исследований в настоящей работе взаимодействии-
 ем вышеуказанных солей со смесью этиленциангидрина и щелочи син-
 тезированы 2-(β-цианэтилокси)-4,6-дизамещенные-симм-триазины.



а. $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$; б. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$, $\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -изо;

в. $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -изо; г. $\text{R}=\text{R}'=(\text{CH}_3)_2\text{N}$; д. $\text{R}=\text{R}'=(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$

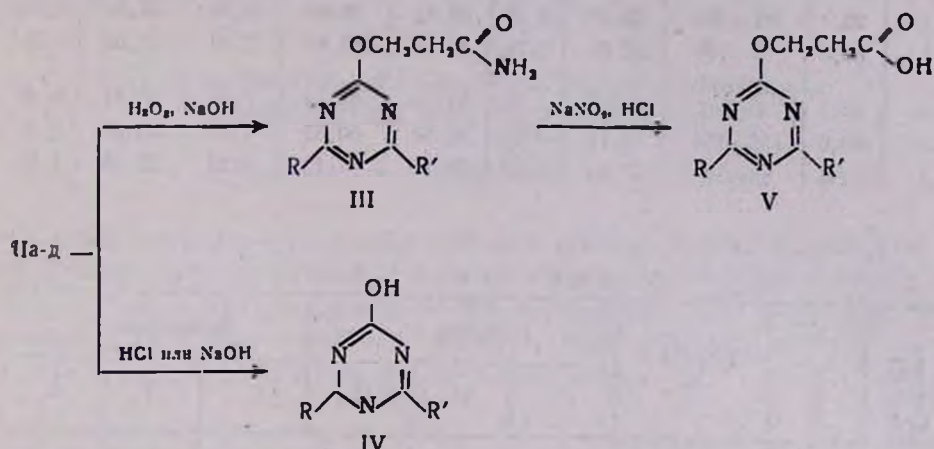
Строение соединений IIa-д подтверждено данными элементного
 анализа, ИК и масс-спектрологии.

В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения $\text{C}\equiv\text{N}$ (2256 см^{-1}),
 $\text{C}=\text{N}_{\text{сопр}}$ ($1528, 1583, 1586, 1615\text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1083-1175\text{ см}^{-1}$),
 NH ($3236-3413\text{ см}^{-1}$).

В масс-спектрах соединений IIa и IIг найдены пики молекулярного
 иона 236 м/е .

Показано, что в условиях реакции Радзишевского [3, 4] — в ще-
 лочных растворах перекиси водорода в присутствии метилового спир-
 та, соединения IIa-г гидратируются до соответствующих амидов.

С целью сравнения физиологической активности триазиноксипропионовых кислот с ранее полученными триазиноксипропионовыми кислотами [5] было интересно осуществить кислотный и щелочной гидролиз исходных нитрилов. Оказалось, что последние под действием кислот и щелочей при температуре кипящей водяной бани вместо ожидаемых кислот образуют продукты децианэтилирования — окси-симм-триазины.



Намеченную кислоту V нам удалось получить диазотированием [6] соединения IIIг при комнатной температуре.

Отщепление акрилонитрила от соединений IIа-г наблюдалось также в условиях перегруппировки-циклизации β-хлорэтоксипроизводных [7], т. е. нагреванием при 180°.

Экспериментальная часть

2-β-Цианэтилокси-4,6-ди-диметиламино-симм-триазин (IIг) (табл. 1). К смеси 2,6 г (0,01 моля) Iг и 2,8 г (0,04 моля) этиленциангидрина при охлаждении до -5° и перемешивании прикапывают 0,4 г (0,01 моля) 10% раствора едкого натра. Смесь выдерживают в этих условиях 1 час, приливают 20 мл воды и отсасывают выпавший осадок. Получают 1,9 г (80%) IIг, т. пл. 152—154° (октан-бензол, 1:1). Найдено %: С 50,11; Н 6,21; N 35,83. C₁₀H₁₈N₆O. Вычислено %: С 50,85; Н 6,78; N 35,59. R_f 0,58 (ацетон-гексан, 30:70, проявитель 2% AgNO₃+0,4 БФС).

Амид 4,6-ди-диэтиламино-симм-триазирил-2-оксипропионовой кислоты (IIIг) (табл. 2). К смеси 4,8 г (0,02 моля) IIг и 20 мл 30% перекиси водорода при хорошем перемешивании прибавляют по 5 мл 1 н раствора едкого натра и метанола. Смесь нагревают 2 часа при 60—70°, охлаждают до комнатной температуры и отсасывают осадок IIIг. Выход 4,5 г (75%), т. пл. 198—200° (вода). Найдено %: С 46,85; Н 7,20; N 33,3. C₁₀H₁₈N₆O₂. Вычислено %: С 47,25; Н 7,09; N 33,09. R_f 0,68 (ацетон-гексан, 20:80, проявитель 2% AgNO₃+0,4 БФС).

Таблица 1

Соединения II

Соединения II	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
			С	Н	N	С	Н	N	
а	70,1	101—104	50,02	6,50	35,12	50,85	6,78	35,59	0,30
б	65,6	98—100	52,65	7,18	33,68	52,80	7,20	33,60	0,78
в	68,7	густой сироп	53,96	7,33	31,70	54,54	7,57	31,81	0,48
г	80,0	152—154	50,11	6,21	35,83	50,85	6,78	35,59	0,58
д	72,4	85—87	67,43	8,62	29,20	67,12	8,22	28,76	0,38

Таблица 2

Соединения III

Соединения III	Выход, %	Т. разл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
а	66,6	170—171	48,03	6,40	33,28	47,25	7,09	33,09
б	81,0	140—142	45,77	7,01	31,33	45,15	7,46	31,34
в	69,0	118—120	51,60	7,65	29,63	51,07	7,80	29,78
г	75,0	198—200	46,85	7,20	33,30	47,25	7,09	33,09

Кислотный и щелочной гидролиз соединения IIг. а) Смесь 4,7 г (0,02 моля) IIг и 20 мл 36% соляной кислоты нагревают на водяной бане 4 часа, затем упаривают досуха, добавляют 25 мл воды, отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют содой до pH 7, выпавший осадок отсасывают и получают 3,0 г (83,3%) IVг [5] с т. разл. 263—265°. Найдено %: С 45,27; Н 7,46; N 38,67. $C_7H_{13}N_5O$. Вычислено %: С 45,89; Н 7,10; N 38,24.

б) Смесь 4,7 г (0,02 моля) IIг и 1,1 г (0,02 моля) 10% раствора КОН нагревают на водяной бане 4 часа, затем подкисляют до pH 4 и выпавший осадок отсасывают. Получают 2,7 г (73,8%) IVг с т. разл. 264—266°.

Расщепление соединения IIг. 4,7 г (0,02 моля) IIг нагревают при 180° 2 часа. Выделившийся акрилонитрил извлекают из оксипроизводного эфиrom, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода и идентифицируют в виде β-хлорпропионитрила с т. кип. 83—85°/20 мм, n_D^{20} 1,4358 [8]. Выход IVг 3,2 г (94%), т. пл. 265—267°.

4,6-ди-Диметиламино-симм-триазирил-2-оксипропионовая кислота (Ve). К смеси 1 г (0,014 моля) азотистокислого натрия в 6 мл воды и 1,6 г (0,006 моля) IIIг при охлаждении до -5° медленно прикапывают 16 мл соляной кислоты, выдерживают в этих условиях 30 мин., затем

столько же при комнатной температуре. Отфильтровывают выпавший осадок, фильтрат нейтрализуют NaHCO_3 , отсасывают 3,2 г вещества с т. пл. выше 280° . Растворением последнего в воде и подкислением до pH 5 получают 1,0 г (63%) Vг, т. пл. $158-160^\circ$. Найдено %: С 47,86; Н 6,09; N 27,00. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено %: С 47,06; Н 6,6; N 27,45. R_f 0,68 (ацетон—гексан, 60:40, проявитель 2% $\text{AgNO}_3 + \text{УФ}$). ИК спектр., см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ (1712), $\text{C}=\text{N}_{\text{соль}}$ (1607, 1584, 1532), OH (3270—3443).

2-(β -8իԱնէթիլօքսի)-4,6-բիս-Ալկիլ(ԴիԱլկիլ)Ամին-ս-տրիազիններ
 ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

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

4,6-բիս-Ալկիլ(դիալկիլ)ամին-ս-տրիազինների 2-տրիմեթիլամոնիում-քլորիդների և էթիլենցիանհիդրինի փոխազդողությամբ ստացվել են 2-(β -ցիանէթիլօքսի)-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամին-ս-տրիազիններ և ուսումնասիրվել է նրանց մի քանի փոխարկումները: Ստացվել և բնութագրվել են համապատասխան ամիդները, թթուները և օքսի-ածանցյալները:

SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF 2-(β -CYANOETHYLOXY)-4,6-
 -bis-ALKYL.(DIALKYL)AMINO-s-TRIAZINES

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

The interaction 4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-s-triazinyl-2-(trimethylammonium of chlorides with ethylene cyanohydrines has yielded 2-(β -cyanoethoxy)-4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines, some conversions of which have been studied. The corresponding amides, acids and oxy-derivatives have been obtained and characterized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. Г. Агаджанян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 27, 238 (1974).
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян, Решение о выдаче авт. свид. по заявке 1942393/23-4, 1974, 12, X.
3. В. Radziszewski, Ber., 17, 1389 (1884); 18, 355 (1885).
4. Л. Х. Виноград, Н. С. Вульфсон, ЖОХ, 29, 1147, 2960 (1959).
5. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
6. L. Bouvaill, Bl., (3), 9, 368 (1893).
7. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян. Решение о выдаче авт. свид. по заявке 2199815/04, 1976, 7, X.
8. Общий практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 505.