ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIV, № 7, 1981

УДК 547.873(07)

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКОКСИ-*симм*-ТРИАЗИНОВ

IX. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 2-ДИАЛКИЛАМИНО-4-(2-ХЛОРЭТОКСИ)-6-ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

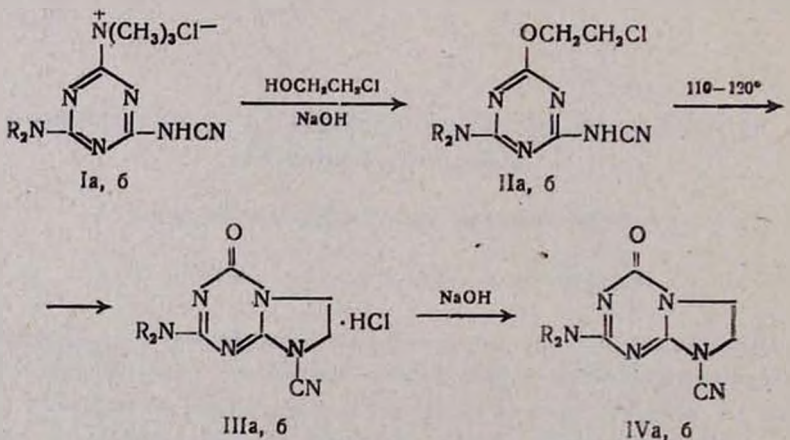
В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, С. М. СААКЯН и Р. Г. МИРЗОЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 3 X 1980

Синтезированы 2-диалкиламино-4-(2-хлорэтокси)-6-цианамино-*симм*-триазины, которые при 110—120° подвергаются перегруппировке-циклизации с образованием 2-диалкиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]-*симм*-триазинов.
Табл. 1, библ. ссылок 6.

В продолжение исследований по термическому разложению 2-хлорэтоксипроизводных *симм*-триазинового ряда [1—5] мы изучили реакции перегруппировки-циклизации 2-диалкиламино-4-(2-хлорэтокси)-6-цианамино-*симм*-триазинов (IIа, б), полученных из соответствующих четвертичных аммониевых солей (Iа, б) и этиленхлоргидрина в среде хлороформа с применением сухого едкого натра.



Iа, б IIа, б IIIа, б IVа, б

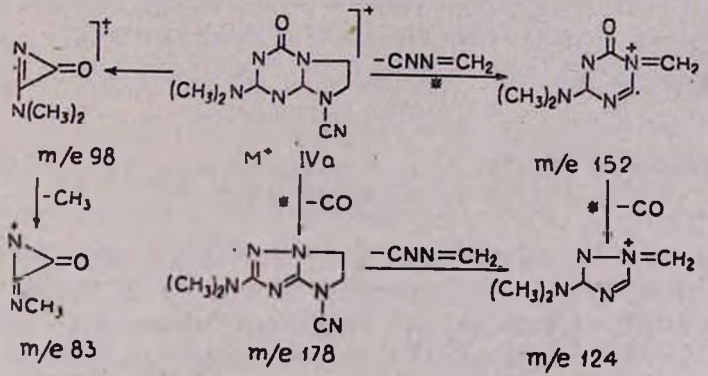
а. $R=CH_3$, б. $R=C_2H_5$

Соединения IIa, б при непродолжительном нагревании при 110—120° перегруппировываются в гидрохлориды 2-диалкиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]-*симм*-триазинов (IIIa, б).

Строение соединений IVa, б как производных имидазо-*симм*-триазина подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектрометрии.

ИК спектр соединений IIa, б, ν, $см^{-1}$: 2240, 2260 (C≡N), 1550—1610 (C=N сопр.), 3200, 3240 (NH). В спектрах же соединений IVa, б исчезает полоса поглощения для группы NH и появляется полоса поглощения C=O при 1690 $см^{-1}$.

В масс-спектрах соединений IIa, б пики молекулярных ионов имеют незначительную интенсивность (6%). Максимальными являются пики псевдомолекулярных ионов $(M\text{-}HCl)^+$ с массами 206 и 234 *m/e*, соответственно, имеющие структуру N-имидазо-*симм*-триазинов IIIa, б, т. к. их дальнейшая фрагментация полностью совпадает с направлениями диссоциативной ионизации соединений IVa, б. Остальные пути распада M^+-ионов полностью совпадают с ранее изученными 2-хлорэтоксипроизводными *симм*-триазинов [2]. В масс-спектре соединения IVa пик молекулярного иона обладает максимальной интенсивностью, диссоциативная ионизация его протекает достаточно селективно и приводит к образованию небольшого числа осколочных ионов, ряд из которых обусловлен разрывом связей в имидазолиновом ядре.



В спектрах ПМР соединений IVa, б вместо двух триплетов группы OCH_2CH_2Cl (в спектрах соединений IIa, б) проявляется симметричный мультиплет с центром 3,87 *м. д.* (система AA'BB'), характерный для метиленовых протонов дигидроимидазолинового кольца.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60», внутренний эталон ТМС в растворе $CDCl_3$. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, энергия ионизирующих

электронов 50 *эВ*. Системы для ТСХ: бензол—гексан—CH_3COOH, 5 : 1 : 0,3 (IIа, б), ацетон—гексан—вода, 1 : 1 : 0,1 (IVа, б) на пластинках силуфол UV-254.

Хлориды 4-[2-диалкиламино-6-цианамино]симм-триазинилтриметиламмония (Iа, б) получены по ранее описанному способу [6]. Iа, выход 95%, т. разл. 165—167°. Найдено %: Cl 14,10; N 37,90. $C_9H_{16}ClN_7$. Вычислено %: Cl 13,78; N 38,05. Iб, выход 92%, т. разл. 132—133°. Найдено %: Cl 12,70; N 34,53. $C_{11}H_{20}ClN_7$. Вычислено %: Cl 12,43; N 34,32.

2-Диметиламино-4-(2-хлорэтокси)-6-цианамино-симм-триазин (IIа). К смеси 2,6 *г* (0,01 моля) Iа, 3,2 *г* (0,04 моля) этиленхлоргидрина и 10 *мл* $CHCl_3$ при 0—5° и перемешивании медленно прибавляют по порциям 0,8 *г* (0,02 моля) сухого NaOH. Смесь выдерживают в этих условиях 1 *ч*, фильтруют, осадок на фильтре промывают эфиром, затем растворяют в воде и после подкисления отсасывают IIа с выходом 1,54 *г* (60%), т. разл. 150—152° ($CHCl_3$). Найдено %: Cl 15,07; N 34,75. $C_8H_{11}ClN_6O$. Вычислено %: Cl 14,63; N 34,63. R_f 0,42.

Аналогично получают IIб с выходом 71%, т. разл. 135—137° ($CHCl_3$). Найдено %: Cl 13,10; N 30,70. $C_{10}H_{15}ClN_6O$. Вычислено %: Cl 13,12; N 31,05. R_f 0,38.

Гидрохлорид 2-диметиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]-симм-триазина (IIIа). Суспензию 2,4 *г* (0,01 моля) IIа в 10 *мл* толуола или октана нагревают при 110—120° 4 *ч*. Выпавший осадок IIIа промывают эфиром и фильтруют. Выход 2,1 *г* (87%), т. разл. 208—210°. Найдено %: Cl 14,27; N 34,53. $C_8H_{11}ClN_6O$. Вычислено %: Cl 14,63; N 34,63.

Аналогично получают соединение IIIб с выходом 90%, т. разл. 117—119°. Найдено %: Cl 13,34; N 30,86. $C_{10}H_{15}ClN_6O$. Вычислено %: Cl 13,12; N 31,05.

Таблица

Масс-спектры соединений IIа, б и IVа, б

Соединение	*m/e* (относительная интенсивность, %)
IIа	244 (2), 242 (6), 207 (90), 206 (10[illegible]), 192 (55), 191 (42), 178 (22), 164 (22), 152 (22), 151 (28), 124 (25), 123 (22;, 98 (65), 95 (40)
IIб	272 (4), 270 (12), 255 (14), 235 (13), 234 (59), 2 6 (28), 205 (100), 191 (59), 138 (17), 94 (25)
IVа	207 (12), 206 (100), 205 (6[illegible]), 191 (22), 180 (8), 178 (5), 177 (12), 152 (17), 124 (7), 98 (22), 97 (10), 83 (46), 71 (43), 70 (26), 69 (10)
IVб	234 (52), 219 (19), 206 (12), 205 (100), 191 (28), 180 (16), 152 (6), 137 (7), 123 (6), 98 (11), 97 (14), 95 (17), 85 (14), 83 (18)

2-Диметиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]-симм-триазин (IVа). К 2,4 *г* (0,01 моля) соединения IIIа в 20 *мл* воды прибавляют 0,4 *г* (0,01 моля) NaOH. Полученный раствор упаривают при 20—25° и

соединение IVa извлекают хлороформом. После упаривания $CHCl_3$ получают 1,9 г (92%) IVa с т. разл. 108—110°. Найдено %: C 48,91; H 5,02; N 40,93. $C_8H_{10}N_6O$. Вычислено %: C 46,60; H 4,85; N 40,77. R_f 0,42.

Аналогично получают IVб с выходом 90%, т. разл. 83—85°. Найдено %: C 51,50; H 6,14; N 36,02. $C_{10}H_{14}N_6O$. Вычислено %: C 51,28; H 5,98; N 35,89. R_f 0,53 .

ՀԱԼՈԳՆՆԱԼԿՕՔՍԻ –սիմ–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՆՎ ԹԵՐՄԻԿ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԸ

IX. 2–ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱ–4–(2–ՔԼՈՐԷԹՕՔՍԻ)–6–ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ–սիմ–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԹԵՐՄԻԿ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ,
Ս. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Սինթեզված են 2–դիալկիլամինա–4–(2–քլորէթօքսի)–6–ցիանամինա–սիմ–տրիազիններ, որոնք 110—120°–ում ենթարկվում են վերախմբավորման–ցիկլման, առաջացնելով 2–դիալկիլամինա–4–օքսո–8–ցիան–6,7–դիհիդրոիմիդազա–[1,2–a]–սիմ–տրիազիններ։

SYNTHESIS AND THERMIC CLEAVAGE OF HALOGENALKOXY-*s*-TRIAZINES

IX. THERMIC CLEAVAGE OF 2-DIALKYLAMINO-4-(2-CHLOROETHOXY)-6-CYANAMINO-*s*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN, K. A. ELIAZIAN, S. M. SAHAKIAN and R. G. MIRZOYAN

The title compounds have been synthesized and submitted to a thermal treatment at 110—120°, as a result of which a rearrangement-cyclization reaction occurred leading to the formation of 2-dialkylamino-4-oxo-8-cyano-6,7-dihydroimidazo-(1,2-a)-*s*-triazines.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян,* ХГС, 1977, 262.
2. *В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян,* ХГС, 1977, 989.
3. *В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, Р. Г. Мирзоян,* ХГС, 1977, 1420.
4. *В. В. Довлатян, А. В. Довлатян,* ХГС, 1979, 124.
5. *В. В. Довлатян, А. В. Довлатян,* ХГС, 1980, 411.
6. *В. В. Довлатян, К. А. Элиазян,* Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).