

## ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ГАЛОГЕНАЛКОКСИ(ТИО) АМИНО)-СИММ-ТРИАЗИНОВ

### Х. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТИЛГИДРАЗИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С ДИХЛОРЕТАНОМ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Н. Х. ХАЧАТРЯН и Т. А. ГОМКЦЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 3 VII 1981

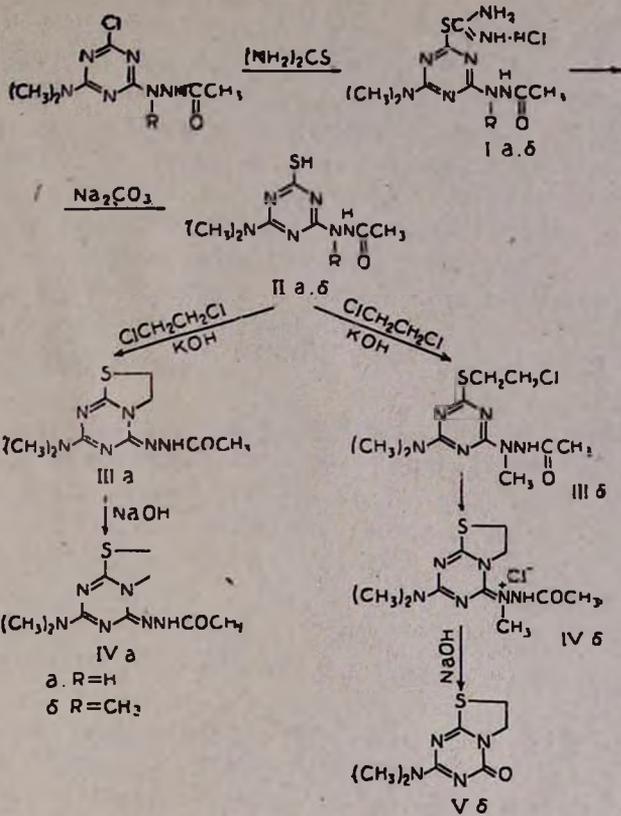
2-Диметиламино-4-меркапто-6-(2-ацетилгидразино)-симм-триазины с дихлорэтаном в присутствии едкого кали образует гидрохлорид 2-диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина, который при нейтрализации щелочью дает соответствующий тиазолотриазины. Показано, что 2-диметиламино-4-(2-хлорэтилтио)-6-(1-метил-2-ацетилгидразино)-симм-триазины при нагревании подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием хлористого 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина, который при обработке щелочью расщепляется в 2-диметиламино-4-оксо-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина и 1-метил-2-ацетилгидразин. Строение соединений подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектров.

Библ. ссылки 6.

Ранее было найдено, что 2-хлорэтокси-симм-триазины в зависимости от условий термоллиза и природы заместителей образуют или имидазо- и тиазоло-симм-триазины, или N-2-хлорэтилпроизводные [1—3].

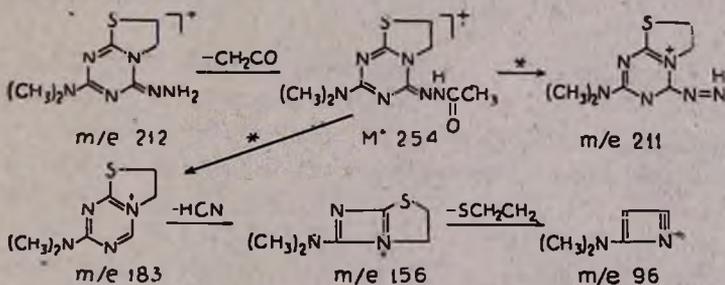
Представляло определенный интерес изучение направленности термоллиза 2-хлорэтилтио-симм-триазинов, содержащих ацетилгидразиноили ацетилметилгидразино группы.

С этой целью разложением солей тиурония (Ia, б), полученных конденсацией хлор-симм-триазинов [4—5] с тиомочевинной, синтезированы 2-меркапто-4-диметиламино-6-(2-ацетилгидразино)-симм-триазины (IIa, б). Было найдено, что соединение IIa при взаимодействии с дихлорэтаном в присутствии едкого кали, вместо ожидаемого 2-хлорэтилтиопроизводного, превращается в продукт его внутримолекулярной циклизации—гидрохлорид 2-диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина (IIIa), образующий под действием щелочи свободное и устойчивое в воде основание IVa. Между тем, соединение IIб в аналогичных условиях с дихлорэтаном образует IIIб, который при нагревании в коилоте циклизуется в хлористый 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазин (IVб).



В отличие от соединения IIIa соединение IVb при обработке щелочью расщепляется на триазоло-симм-триазин (Vb), описанный ранее [2], и известный 1-метил-2-ацетилгидразин [6], что подтверждает его строение.

Структура соединения IVa подтверждена данными масс-спектрологии (схема).



В масс-спектре IVa в области высоких массовых чисел присутствует максимальный пик иона, масса которого соответствует молекулярному весу IVa ( $M=254$  а. е. м.). Кроме того, при диссоциативной ионизации молекулярного иона возникает ряд характеристических фрагментов, позволяющих однозначно подтвердить строение данного соединения.

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. ПМР—на «Varian T-60» в  $\text{CDCl}_3$  с внутренним стандартом ТМС, масс-спектры—на МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан-вода в соотношении 10:5:1, проявление—2%  $\text{AgNO}_3$ +0,4% бромфенолового синего+40% лимонной кислоты.

*Хлористый S-[4-диметиламино-6-(1-метил-2-ацетилгидразино)-симм-триазинил-2]-тиуроний (Iб)*. Аналогично синтезу тиурониевой соли Ia [4] получают соединение Iб с выходом 90%, т. разл. 184—185°. Найдено %: Cl 11,4; N 35,4; S 9,8.  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{OS}$ . Вычислено %: Cl 11,1; N 35,0; S 10,0.

*2-Меркапто-4-диметиламино-6-(2-ацетилгидрасино)-симм-триазин (IIa)*. 6,1 г (0,02 моля) соединения Ia растворяют в 60 мл воды и прибавляют 1,0 г (0,01 моля)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Смесь нагревают на водяной бане 15—20 мин, после охлаждения выпавший осадок отсасывают. Выход 3,6 г (80%), т. разл. 236—238°. Найдено %: N 36,5; S 13,8.  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_6\text{OS}$ . Вычислено %: N 36,8; S 13,5.

Аналогично получают соединение IIб с выходом 80,5%, т. разл. 213—215°. Найдено %: N 34,3; S 13,6.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{OS}$ . Вычислено %: N 34,7; S 13,2.

*Гидрохлорид 2-диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидро-тиазоло[2,3a]-симм-триазина (IIIa)*. К смеси 10 мл ацетона и 1 мл воды при 0° прибавляют 0,6 г (0,01 моля) измельченного КОН и 2,3 г (0,1 моля) соединения IIa и перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Затем приливают 5 мл дихлорэтана и нагревают при 85° 8 ч. Отгоняют растворитель досуха, приливают 15 мл этанола и отфильтровывают неорганический осадок. Спиртовый раствор выпаривают, приливают 10 мл эфира и осадок отсасывают. Выход 2,4 г (80%), т. разл. 250—252°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3190 (NH), 1720 (C=O), 1605, 1570, 1504 (валентные колебания триазинового кольца), 2750, 2200 (солевой эффект).  $R_f$  0,40. Найдено %: N 28,6; Cl 12,0; S 11,4.  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{OS}$ . Вычислено %: N 29,0; Cl 12,2; S 11,0.

*2-Диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротиазоло [2,3a]-симм-триазин (IVa)*. 2,9 г (0,01 моля) соединения IIa растворяют в 5 мл воды и прибавляют 0,4 г (0,01 моля) NaOH. Смесь оставляют на ночь и образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход 2,2 г (88%), т. пл. 206—207° (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1700 (C=O), 3340 (NH). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,03 и 2,17 с ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 3,33 т ( $\text{SCH}_2$ ), 4,17 и 4,3 т ( $\text{NCH}_2$ ), 3,15 с ( $\text{NCH}_3$ ), 8,85 и 9,0 с (NH).  $R_f$  0,42. Найдено %: N 32,85; S 12,4;  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_6\text{OS}$ . Вычислено %: N 33,07; S 12,6. Найдено M 254, выч. M 254.

Два набора сигналов для ( $\text{CH}_3$ ), ( $\text{NCH}_2$ ) и (NH) групп обусловлены наличием двух пространственных изомеров, возможных вследствие заторможности вращения вокруг амидной связи CN или инверсии при CN.

*2-Диметиламино-4-(2-хлорэтилтио)-6-(1-метил-2-ацетилгидразино)-симм-триазин (IIIб)*. К 10 мл ацетона и 1 мл воды при 0° прибавля-

ют 0,6 г (0,01 моля) КОН и 2,4 г (0,01 моля) соединения IIб. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч, затем добавляют 5 мл дихлорэтана и нагревают при 50° 2 ч и при 60° 1 ч. После охлаждения отфильтровывают, фильтрат упаривают, приливают 10 мл эфира, осадок отсасывают и промывают водой. Выход 2,3 г (77%), т. пл. 116—118°. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1700 (C=O), 1540, 1600 (валентные колебания триазинового кольца).  $R_f$  0,46. Найдено %: Cl 12,0; N 27,21; S 11,14. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>6</sub>OS. Вычислено %: Cl 11,6; N 27,6; S 10,7.

*Хлористый 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразонио)-6,7-дигидротиазоло [2, 3а]-симм-триазин (IVб)*. Суспензию 3 г (0,01 моля) соединения IIIб в 10 мл ксилола нагревают при 115° 3 ч. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в эксикаторе. Выход 2,9 г (97%), т. пл. 223—224° ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1700 (C=O), 3100 (NH), 2800, 2218 (солевой эффект). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,23 с (CH<sub>3</sub>C), 3,26 с [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 3,43 с (NCH<sub>3</sub>) 3,2—3,8 м (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.  $R_f$  0,52. Найдено %: Cl 11,18; N 27,8; S 10,2. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>6</sub>OS. Вычислено %: Cl 11,6; N 27,6; S 10,0.

*Гидролиз хлористого 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразонио)-6,7-дигидротиазоло[2, 3а]-симм-триазина*. К раствору 3 г (0,01 моля) соединения IVб и 7 мл воды постепенно прибавляют 0,4 г (0,01 моля) NaOH и оставляют на ночь. Смесь экстрагируют эфиром трижды. Водный слой упаривают досуха, приливают 10 мл хлороформа и отфильтровывают неорганический осадок. После отгонки хлороформа получают соединение Vб с выходом 1,7 г (85%), которое полностью идентично соединению (по т. пл., ИК и ПМР спектрам), полученному из 2-диметиламино-4-метилтио-6-(2-хлорэтоксид)-симм-триазина [2]. Из эфирного экстракта выделяют 1-метил-2-ацетилгидразин [6], т. кип. 118—120°/25 мм.

## ՀԱՆՈՒԿԵՆԱԿՈՔՄԻ(ԹԻՈ, ԱՄԻՆՈ)–սիմ–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԵՄԱՎՈՐՈՒՄ

X. ԱՅՆՏԻՎԶԻԿՐԱԶԻՆՈ–սիմ–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈԿԱԶԳՈՒՄԸ ԴԻՔՈՐԷՔԱՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՑԻՎՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԱԹՅԱՆ, Ե. Խ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ և Տ. Ա. ԴՈՄԿՑՅԱՆ

2-Գիմեթիլամինո-4-մերկապտո-6-(2-ացետիլհիդրազինո)-սիմ-տրիազինը դիքլորէթանի հետ առաջացնում է 2-գիմեթիլամինո-4-(2-ացետիլհիդրազինո)-6,7-գիմեթիլամինո[2,3ա]-սիմ-տրիազին, իսկ հիդրազինային խմբի  $\alpha$ -դիրքում մեթիլային խմբի առկայության դեպքում գոյանում է 2-քլորէթիլ-թրոածանցալը, որը առաջանելիս ենթարկվում է ներմոլեկուլային ցիկլման, առաջացնելով 2-գիմեթիլամինո-4-(1-մեթիլ-2-ացետիլհիդրազինո)-6,7-գիմեթիլամինո[2,3ա]-սիմ-տրիազինի քլորիդ: Վերջինս հիմքով մշակելիս ճեղքվում է, վերածվելով համապատասխան թիազոլո-սիմ-տրիազինի և 1-մեթիլ-2-ացետիլհիդրազինի:

# REARRANGEMENT OF HALOGENALKOXY(THIO,AMINO)- -s-TRIAZINES

X. THE INTERACTION OF ACETYLDIAZINO-s-TRIAZINES WITH  
DICHLOROETHANE AND CYCLIZATION OF THE PRODUCTS THUS OBTAINED

V. V. DOVLATIAN, N. Kh. KHACHATRIAN and T. A. GOMKTSIAN

It has been shown that the interaction of 2-dimethylamino-4-thio-6-(2-acetylhydrazino)-s-triazines with dichloroethane leads to the formation of 2-dimethylamino-4-(2-acetylhydrazino)-6,7-dihydrothiazolo(2,3a)-s-triazines. When a methyl group is present at the  $\alpha$ -position in the hydrazine moiety the 2-chloroethyl(thio)derivative is obtained which on heating undergoes intramolecular cyclization forming 2-dimethyl(amino-4(1-methyl-2-acetylhydrazino)-6,7-dihydrothiazolo(2,3a)-s-triazine chloride. The latter splits into the corresponding thiazolo-s-triazine and 1-methyl-2-acetylhydrazine on treating with a base.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян, ХГС, 1977, 262.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.
3. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
4. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 52 (1971).
5. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 613 (1972).
6. R. L. Hlman, D. Fulton, J. Am. Chem Soc., 80, 1895 (1958).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 538—542 (1982 г.).

УДК 547.724.3

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### LXXVIII. СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН, Э. А. АКОПЯН и Н. Г. ТОВМАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 VII 1981

Осуществлен синтез различных лактонсодержащих соединений и установлены их кристаллографические характеристики.

Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

С целью изучения кристаллографических характеристик в ряду ненасыщенных лактонов были синтезированы различные замещенные лактонсодержащие соединения.

Конденсацией 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов (Ia, б) с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия получены соответствующие дикетозэфирные производные IIa, б, которые при нагревании с гидразингидратом в присутствии ледяной уксусной кислоты в среде изопропилового спирта приводят к 2-(3-карбэтокси-5-пиразолил)-2-бутен-4-олидам III [1].