

1. Григорян Л. А., Калдрикян М. А., Пароникян Г. М., Акопян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 177.
2. Падейская Е. Н., Полухина М. М. — Сборник трудов ВНИХФИ, М., 129, 1971.
3. Щукина М. Н. — Мед. пром. СССР, 1963, № 3, с. 7.
4. Veda T., Toyoschima S. — С. А. 1951, vol. 51, 9922a.
5. Weber H., Aumüller W., Muth K. und andere — Arzneim.-Forsch., 1969, vol. 19, № 8a, p. 2099; Hildman W., Schulmann R. — Arzneim.-Forsch., 1966, vol. 16, № 4 p. 5681.
6. Masters R. E., Rost W. J. — J. Pharm. Sci., 1978, vol. 67, № 6, p. 857.
7. Morgans M. S., Retcher L. H. — J. Am. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 375.
8. Ароян А. А., Есаян А. С. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 5, с. 407.
9. Ароян А. А., Ариакян Р. Ш., Овсепян Т. Р. — Изв. АН Арм.ССР, сер. хим., 1963, т. 16, № 3, с. 277.

Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 749—755 (1987 г.)

УДК 547.491+781.3.07

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *симм*-ТРИАЗИНИЛОКСИАМИДОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

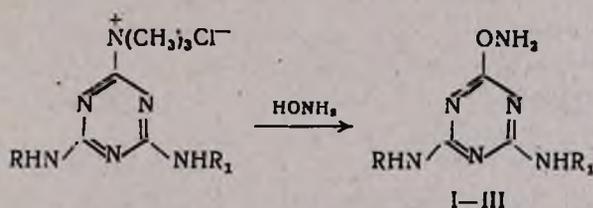
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Взаимодействием триазинилоксиаминов с карбонильными соединениями, алкил-, арилизоцианатами, хлорангидридами кислот получены новые производные триазинилоксиаминов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

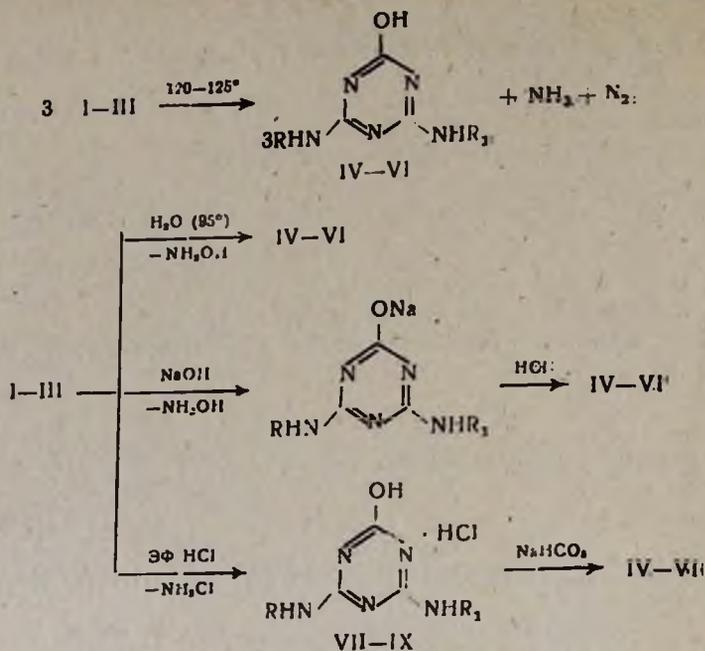
В патентной литературе [1, 2] в качестве противовоспалительных препаратов и гербицидов описаны *симм*-триазинилоксиамины. Последние были получены нами взаимодействием соответствующих четвертичных аммониевых солей триазинового ряда [3, 4] с гидроксиламином.



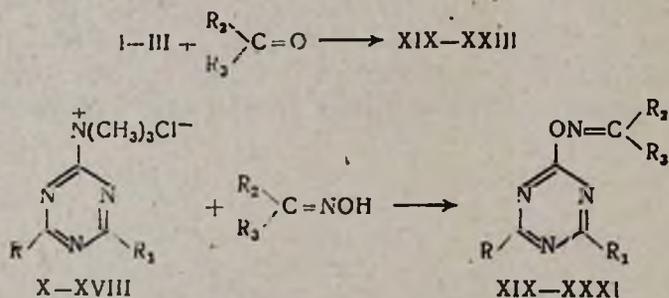
I, R=R₁=C₂H₅; II, R=C₂H₅, R₁=*изо*-C₃H₇; III, R=R₁=*изо*-C₃H₇

Данные относительно их химических свойств отсутствуют.

В ходе синтеза новых пестицидов на основе О-гетерилзамещенных производных гидроксиламина нами было найдено, что указанные соединения при нагревании в тщательно обезвоженных индифферентных растворителях (толуол, ксилол) образуют соответствующие оксипроизводные. При кипячении в воде и стоянии в эфирном растворе хлористого водорода либо в водной щелочи также превращаются в окситриазины.

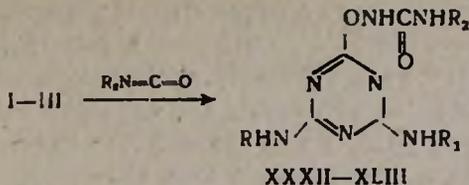


Соединения I—III легко конденсируются с альдегидами, кетонами с образованием соответствующих оксимов. Последние легко получают также взаимодействием четвертичных аммониевых солей триазинового ряда с оксимами в присутствии щелочей, что дает возможность синтезировать большой ряд новых производных триазиноксиминов, содержащих различные функциональные группы:



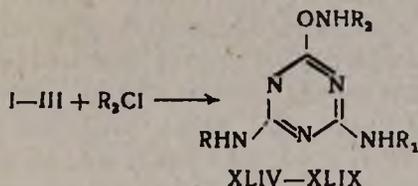
X, XIX, XXII. R=R₁=NHC₂H₅; XI, XX. R=NHC₂H₅, R₁=*узо*-C₃H₇NH;
 XII, XXI, XXIII. R=R₁=*узо*-C₃H₇NH; XIII, XXIV. R=R₁=N(CH₃)₂;
 XIV, XXV. R=NHC₂H₅, R₁=*мрем*-C₄H₉NH; XV, XXVI. R=NHC₂H₅,
 R₁=*втор*-C₄H₉NH; XVI, XXVII. R=R₁=NHCH₃; XVII, XXVIII, XXXI. R=N(CH₃)₂,
 R₁=SCH₃; XVIII, XXIX, XXX. R=N(CH₃)₂, R₁=OCH₃;
 XIX-XXI, XXIV-XXVIII. R₂=R₃=CH₃, XXII, XXIII, XXX, XXXI. R₂=H, R₃=CH₃.

Учитывая высокую гербицидную активность производных мочевины на основе гидросиламина (линурон и др. его аналоги) [5], представляло определенный интерес осуществить взаимодействие соединений I—III с различными изоцианатами, что привело бы к синтезу триазиноксиминов.



XXXII, XXXV, XXXVIII, XLI. $R=R_1=C_2H_5$; XXXIII, XXXVI, XXXIX, XLII, $R=C_2H_5$,
 $R_1=iso-C_3H_7$; XXXIV, XXXVII, XL, XLIII. $R=R_1=iso-C_3H_7$;
 XXXII—XXXIV. $R_1=CH_3$; XXXV—XXXVII. $R_2=C_6H_5$;
 XXXVIII—XL. $R_2=4-ClC_6H_4$; XLI—XLIII. $R_2=3,4-Cl_2C_6H_3$.

Указанное взаимодействие протекает при комнатной температуре в бензоле. В аналогичных целях ацилированием соединений I—III с применением в качестве ацилирующих реагентов метилового эфира хлоругольной кислоты, бензоила хлористого и *n*-толуолсульфохлорида нами получены соединения XLIV—XLIX.



XLIV. $R=R_1=C_2H_5$, $R_2=COOCH_3$; XLV. $R=C_2H_5$, $R_1=iso-C_3H_7$, $R_2=COOCH_3$;
 XLVI. $R=R_1=iso-C_3H_7$, $R_2=COOCH_3$; XLVII. $R=R_1=iso-C_3H_7$, $R_2=C_6H_5CO$;
 XLVIII. $R=R_1=C_2H_5$, $R_2=n-CH_2C_6H_4SO_2$; XLIX. $R=R_1=iso-C_3H_7$,
 $R_2=n-CH_2C_6H_4SO_2$.

Строение полученных соединений подтверждено ИК и ПМР спектрами, а молекулярные массы, определенные масс-спектрометрически, соответствуют расчетным.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60», растворители—ацетон- D_6 , $CDCl_3$, $DMCO-D_6$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303, ИК спектры—на спектрофотометре UR-20, ТСХ—на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан 7 : 10, ацетон-гексан- CH_3COOH 10 : 3 : 2, проявление 2% $AgNO_3$ + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-Окси-4,6-бис-этиламино-симм-триазин (IV). а) Суспензию 1,0 г (0,005 моля) соединения I в 10 мл абс. толуола нагревают с обратным холодильником 4 ч при 120—125° до прекращения выделения аммиака. Содержимое колбы фильтруют и получают 0,83 г (90%) соединения IV, т. разл. 405—407°. R_f 0,42 (ацетон-гексан- CH_3COOH 10 : 3 : 2). Найдено %: С 45,63; Н 6,84; N 38,60. M^+ 183. $C_7H_{13}N_5O$. Вычислено %: С 45,90; Н 7,10; N 38,25. M 183. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1550, 1590, 1620 (C=N), 3150—3300 (NH, OH). б) Суспензию 1,0 г (0,005 моля) соединения I в 5 мл воды кипятят с обратным холодильником 2 ч. Фильтруют, осадок промывают 5 мл воды и получают 0,75 г (82%) соединения IV. в) Смесь 1,0 г (0,005 моля) соединения I и 0,22 г (0,005 моля)

NaOH в 10 мл воды кипятят с обратным холодильником 2 ч. Полученный раствор подкисляют HCl до pH 5—6 и фильтруют соединение IV. Выход 0,7 г (76%), т. разл. 405—407°. г) Через суспензию 1,0 г (0,005 моля) соединения I в 10 мл абс. эфира при охлаждении до 0° пропускают ток сухого хлористого водорода до привеса 0,6 г (0,015 моля). Оставляют в этих условиях 24 ч. Фильтруют, осадок промывают абс. эфиром. Выход соединения VII 1,1 г (92%), т. разл. 226—227°. Найдено %: Cl 16,40; N 32,09. C₇H₁₄ClN₅O. Вычислено %: Cl 16,17; N 31,89. 1,0 г (0,0045 моля) соединения VII растворяют в 10 мл воды и раствором NaHCO₃ нейтрализуют до pH 7. Фильтруют соединения IV, промывают 5 мл воды.

Аналогично получены: соединение V с выходом 91%, т. разл. 410°. R_f 0,58. Найдено %: C 48,60; H 7,47; N 35,80. M⁺197. C₈H₁₅N₅O. Вычислено %: C 48,72; H 7,61; N 35,53. M. 197. Соединение VI с выходом 90%, т. разл. 410°, R_f 0,47. Найдено %: C 51,41; H 8,92; N 32,84. M⁺211. C₉H₁₇N₅O. Вычислено %: C 51,18; H 8,62; N 33,17. M 211.

2-Изопропилидениминокси-4,6-бис-этиламино-симм-триазин (XIX) (табл. 1). а) Раствор 1,0 г (0,005 моля) соединения II в 20 мл ацетона нагревают с обратным холодильником при 60° в течение 10 ч. Фильтруют 0,72 г (60%) соединения XIX, т. пл. 209—210°. R_f 0,30 (ацетон-гексан 7:10). б) К раствору 2,6 г (0,01 моля) соединения X и 0,73 г (0,01 моля) оксима-ацетона в 6 мл воды при 0° по каплям прибавляют 0,4 г (0,01 моля) 10% водного раствора NaOH. Перемешивают при 20° 2 ч и фильтруют 2,1 г (89%) соединения XIX, т. пл. 210—211°. R_f 0,30 (ацетон-гексан 7:10). Найдено %: C 50,76; H 7,82; N 35,65. C₁₀H₁₈N₆O. Вычислено %: C 50,42; H 7,56; N 35,29. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1535, 1590, 1610 (C=N сопр.), 1690 (ON=C \setminus). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,02 [6H, с, C(CH₃)₂], 1,05 [6H, т, (CH₂)₂], 3,27 [4H, м, (CH₂)₂], 5,50 [2H, ш. с. 2NH].

2-Этилидениминокси-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин (XXIII). Аналогично приведенному описанию б) из 2,9 г (0,01 моля) соединения XII, 0,6 г (0,01 моля) ацетальдоксима и 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 6 мл воды получают соединение XXIII. Выход 1,6 г (63%), т. пл. 270—272°. R_f 0,41. Найдено %: C 52,63; H 8,17; N 32,95. M⁺ 252. C₁₁H₂₀N₆O. Вычислено %: C 52,38; H 7,94; N 33,33. M 252,32. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1540, 1595, 1610 (C=O сопр.), 1695 (ON=C \setminus). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2 [12H, д, (CH₃)₄], 2,0 (3H, д, CH₃), 4,15 [2H, м, (CH₂)₂], 5,55 [2H, ш. с. 2NH], 7,8 (1H, к, =CH).

2-Этилидениминокси-4-метокси-6-диметиламино-симм-триазин (XXX). По описанию б) из 2,5 г (0,01 моля) соединения XVIII, 0,6 г (0,01 моля) ацетальдоксима и 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 6 мл воды получают соединение XXX. Выход 1,27 г (60%), т. пл. 80—82°. R_f 0,32. Найдено %: C 45,74; H 6,40; N 33,09. M⁺ 211. C₈H₁₃N₅O₂. Вычислено %: C 45,50; H 6,16; N 33,17. M 211,23. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,2 [6H, с, N(CH₃)₂], 3,90 (3H, с, OCH₃), 7,8 (1H, к, =CH).

Таблица 1

Соединения XIX—XXXI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено N, %	Вычислено N, %	R _f
XIX	89	210—211	35,53	35,29	0,30
XX	60	217—218	33,56	33,33	0,38
XXI	77	215—217	31,80	31,57	0,42
XXII	80	270—271	37,26	37,49	0,52
XXIII	63	270—272	32,95	33,33	0,41
XXIV	65	104—105	35,45	35,29	0,36
XXV	72	187—188	31,84	31,57	0,50
XXVI	80	185—186	31,76	31,57	0,42
XXVII	82	205—207	40,28	40,00	0,37
XXVIII	75	138—140	29,24	29,04	0,44
XXIX	71	64—65	31,25	31,11	0,40
XXX	60	80—82	33,09	33,17	0,32
XXXI	70	95—97	30,76	30,83	0,41

Таблица 2

Соединения XXXII—XLIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			Cl	N	Cl	N
XXXII	69	124—125	—	38,28	—	38,43
XXXIII	93	52—53	—	36,22	—	36,43
XXXIV	86	64—65	—	34,45	—	34,62
XXXV	80	235—236	—	30,74	—	30,91
XXXVI	95	65—67	—	29,85	—	29,60
XXXVII	69	72—74	—	28,69	—	28,40
XXXVIII	81	135—136	10,20	27,56	10,09	27,88
XXXIX	81	80—82	10,05	27,04	9,71	26,81
XL	73	94—95	9,59	25,63	9,35	25,82
XLI	92	205—206	18,58	25,73	18,39	25,38
XLII	83	74—75	17,95	24,68	17,75	24,50
XLIII	92	200—201	17,36	23,96	17,14	23,67

Соединение XXXIV. К суспензии 2,3 г (0,01 моля) соединения III в 10 мл абс. бензола прибавляют 0,6 г (0,01 моля) метилизоцианата и смесь перемешивают при 20° 24 ч. Фильтруют, осадок промывают абс. бензолом и получают 2,6 г (91%) соединения XXXIV, т. разл. 64—65°. Найдено %: N 34,30. C₁₁H₂₁N₇O₂. Вычислено %: N 34,62. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1550, 1590 (C=N), 1670 (C=O ам.ид.), 3100—3400 (NH, OH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,2 [12H, д, J=6,2 Гц (CH₂)₄], 2,75 (3H, д,

$J=5$ Гц, NCH_2), 4,1 [2H, м, $J=6,2$ Гц $(\text{CH}_2)_2$], 5,53 (2H, д, $J=6,2$ Гц, NHCH), 5,82 (1H, д, $J=5$ Гц, NHCH_2), 9,16 (1H, с, ONH):

Аналогичным образом получены остальные соединения этого ряда (табл. 2).

4,6-бис-Этиламино-симм-триазинил-2-N-карбметоксиаминокситриазин (XLIV). К суспензии 2 г (0,01 моля) соединения I в 10 мл абс. бензола при перемешивании и охлаждения до 5—7° по порциям добавляют 1 г (0,01 моля) триэтиламина и 0,95 г (0,01 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты. Реакционную смесь оставляют при 20° на 24 ч. Фильтруют гидроклорид триэтиламина, после упаривания фильтрата до суха остаток обрабатывают петролевым эфиром и отсасывают соединение XLIV. Выход 1,8 г (70%), т. пл. 88—89°. Найдено %: N 32,63. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено %: N 32,81. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1050, 1080, 1110 (C—O—C), 1535, 1610 (C=N сопр.), 1735 (C=O), 3290—3300 (NH). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,05 [6H, т, $(\text{CH}_2)_2$], 3,25 [4H, м $(\text{CH}_2)_2$], 4,20 (3H, с, OCH_3), 9,36 (1H, с, ONH). Аналогично получены другие ацилпроизводные триазинилоксиаминов (табл. 3).

Таблица 3

Соединения XLIV—XLIX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено N, %	Вычислено N, %
XLIV	70	88—89	32,63	32,81
XLV	67	54—56	31,37	31,11
XLVI	61	74—76	29,37	29,57
XLVII	84	200—202	25,72	25,45
XLVIII	83	270	24,10	23,86
XLIX	88	156—157	22,11	22,00

ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼՈՔՍԻԱՄԻՆՆԵՐ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Է. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիազինիլօքսիամինների փոխազդեցությունը կարբոնիլային միացությունների, ալկիլ-, արիլիզոցիանատների, թթուների քլորանհիդրիդների հետ, որի արդյունքում ստացված են տրիազինիլօքսիամինների նոր ածանցյալներ: Հաստատված է ելանյութային տրիազինիլօքսիամինների անկայունությունը ինչպես տաքացնելիս, այնպես էլ թթվային, հիմնային և անզամ շեղոք միջավայրերում:

SOME TRANSFORMATIONS OF sym-TRIAZINYL OXYAMINES

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and E. A. KAZARIAN

By interaction of triazinyloxyamines with carbonyl compounds, as well as alkyl-, arylisocyanates and acid chloroanhydrides the new derivatives of triazinyloxyamines have been obtained.

1. Пат. 3404.151 (1968), США—РЖХ, 1968, 11Н 697 П.
2. Пат. 1232588 (1967) ФРГ—С. А., 1967, vol. 66, p. 555249.
3. Довлатян В. В., Элизян К. А. — Арм хим. ж., 1971, т. 24, № 4, с. 354.
4. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 569.
- Б. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 504.

Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 755—757 (1987 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546/547.05.622.369.4 : 547.313.2

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНА

Р. Г. КАРАПЕТЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, В. А. МАТОСЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 29 IV 1986

Работа посвящена способам получения галоидпроизводных этилена, которые находят широкое применение практически во всех отраслях техники и быта.

Известно, что четвертичные аммониевые и фосфониевые соли являются хорошими межфазными катализаторами в водно-органических двухфазных реакциях. Однако нужно отметить, что эти катализаторы растворимы, их трудно регенерировать. Это является главным недостатком метода двухфазного катализа, которого лишен трехфазный катализ (ТК). Поэтому мы задались целью применить метод ТК в реакции элиминирования, в частности дегидрогалоеидирования.

В работе [1] иммобилизованные соли аммония применены в качестве катализатора в реакции дегидрогалоеидирования.

Нами разработан способ получения галоидпроизводных этилена дегидрогалоеидированием галоидпроизводных этана в водных растворах гидроокиси натрия и калия в условиях ТК. В качестве трехфазных катализаторов применены аниониты АВ-17—8 и АВ-17—8чС.

Преимуществами предложенного метода являются высокие выходы целевого продукта, а также то обстоятельство, что аниониты могут быть многократно использованы.

При дегидрохлорировании *симм*-дихлорэтана показано (табл.), что по своей каталитической активности трехфазный катализатор—анионит АВ-17—8чС превосходит аналогичный катализатор двухфазного переноса—триметилбензиламмонийхлорид (ТМБАХ) и не уступает катамину АВ. В аналогичных условиях 1,2-дибромэтан успешно дегидробромируется, образуя винилбромид с 80% выходом.

