

СИНТЕЗ И ДИАЛКИЛИРОВАНИЕ β-АЦИЛГИДРАЗИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

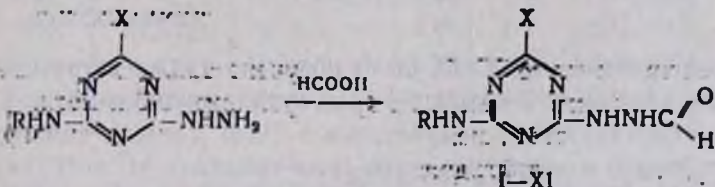
Синтезированы β-ацилгидразино-симм-триазины и найдены оптимальные условия диалкилирования полученных соединений.

Табл. 3, библиограф. ссылок 3.

Продукты алкилирования ацетилгидразино-симм-триазинов обладают выраженной гербицидной активностью [1, 2].

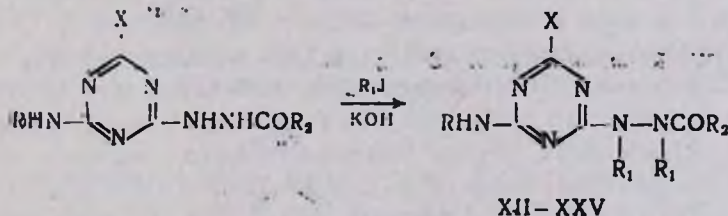
С целью получения новых физиологически активных соединений синтезированы различные ацилгидразино-симм-триазины и осуществлено их диалкилирование. Ранее нами известным способом были получены 2-хлор-4-алкиламино-6-β-ацилгидразино-симм-триазины [3].

Формилгидразино-симм-триазины синтезированы формилированием соответствующих гидразино-симм-триазинов.



Алкилирование ацетилгидразино-симм-триазинов протекает неоднородно и приводит к образованию смесей моно- и диалкилированных продуктов [2].

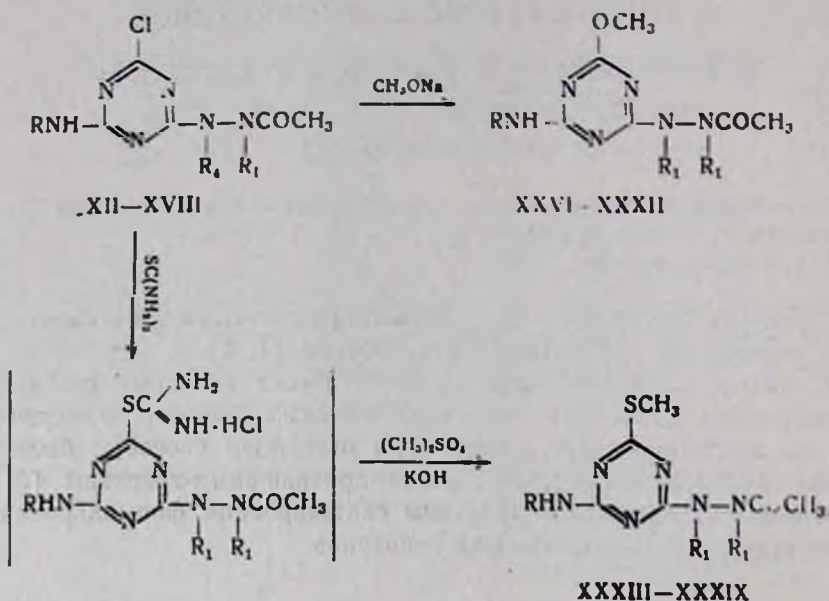
Нами разработан способ, обеспечивающий гладкое диалкилирование ацилгидразино-симм-триазинов в ацетоне в присутствии едкого кали и каталитического количества воды.



Строение полученных α, β-алкил-β-ацилгидразино-симм-триазинов подтверждено данными ПМР и масс-спектрометрии. В масс-спектре соединения XII наряду с максимальным пиком M^+ иона с массовым числом 314/316 присутствуют характерные пики ионов, однознач-

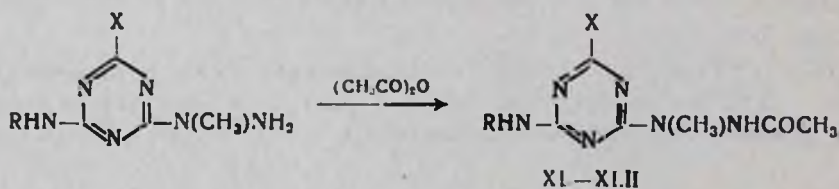
но показывающие строение полученных гидразино-симм-триазинов. $M^+ - 314/316$, $(M^+ - CH_3) m/z$ 299/301, $(M^+ - CH_2CO)$ 272/274, $(M^+ - C_4H_9)$ 257/259, 228/230, 214/216, 172/174.

Полученные 2-хлор-4-алкиламино-6- α , β -диалкил- β -ацетилгидразино-симм-триазины, переведены в соответствующие метокси- и метилтиопроизводные.



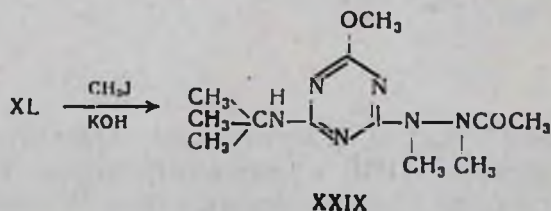
Метоксипроизводное XXIX было получено также встречным синтезом—метилированием 2-метокси-4-трет. бутиламино-6- α -метил- β -ацетилгидразино-симм-триазина, полученного в свою очередь ацилированием соответствующего α -метилгидразино-симм-триазина XI ангидридом кислоты.

Аналогично XL были получены также симм-триазины XLI—XLII.



XL. R = *mpem*-C₄H₉. X = OCH₃; XLI, R = *изо*-C₄H₉, X = OCH₃;

XLII. R = *mpem*-C₄H₉. X = CH₃.



ПМР спектр снят на приборе «Varian T-60» в растворе CDCl_3 , внутренний эталон ТМС, ИК спектры—на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца. Чистота контролировалась методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан, 1:2, проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ БФС + 0,4% лимонной кислоты.

2-Хлор-4-алкиламино-6-β-ацетилгидразино-симм-триазины (I—III) синтезированы известным способом [3] (табл. 1).

Таблица 1

β-Ацилгидразино-симм-триазины (I—XI)

№№	X	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f *	Най- дено, %	Брутто- формула	Вычис- лено, %
						N		N
I	Cl	втор- C_4H_9	90	187—188	0,37	32,8	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}$	32,5
II	Cl	трет- C_4H_9	90	180—182	0,31	32,2	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}$	32,5
III	Cl	изо- C_4H_9	92	223—224	0,40	32,7	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}$	32,5
IV	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	изо- C_3H_7	80	195—197	0,35	49,3	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}$	49,7
V	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	C_2H_5	82	76—78	0,42	46,7	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}$	46,4
VI	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	C_2H_5	85	215—216	0,43	43,8	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}$	43,5
VII	OCH_3	CH_3	75	185—187	0,50	42,7	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$	42,4
VIII	OCH_3	C_2H_5	74	170—172	0,40	41,5	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$	41,5
IX	OCMe_3	изо- C_3H_7	78	135—137	0,48	37,2	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2$	37,1
X	OCH_3	втор- C_4H_9	80	160—162	0,52	36,2	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	36,6
XI	OCH_3	трет- C_4H_9	75	101—104	0,44	36,4	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	36,6

2,4-Замещенные-6-β-формилгидразино-симм-триазины (IV—XI). К смеси 0,01 моля гидразино-симм триазина и 10 мл толуола прибавляют 1,2 г (0,02 моля) муравьиной кислоты и при перемешивании кипятят 10 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, растворяют в 20 мл воды, нейтрализуют бикарбонатом натрия, отфильтровывают осадок и промывают эфиром. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 3200 (NH), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1100 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) (табл. 1).

2,4-Замещенные-6-(α, β-диалкил-β-ацилгидразино)-симм-триазины (XII—XXV). К раствору 1,4 г (0,022 моля) едкого кали в 1 мл воды приливают 15 мл ацетона и 0,01 моля β-ацилгидразино-симм-триазина, перемешивают при комнатной температуре 3 ч. Добавляют 0,025 моля йодистого алкила и нагревают 6—8 ч. Отгоняют растворитель, приливают воду и осадок отфильтровывают (октан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3300 (NH), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 1100 ($\text{C}-\text{OC}$) (табл. 2). Для соединения XXV ПМР спектр, δ , м. д.: 8,1 с (1H, CHO); 3,8 с (3H, OCH_3); 3,0 и 3,55 с (3H, NCH_3); 1,2 д (6H, $\Gamma=6$ м (CH_3)), 3,25 м (1H, $\Gamma=6$ м, CH).

2-Метокси-4-алкиламино-6-(α, β-диалкил-β-ацетилгидразино-симм-триазины (XXVI—XXXII). К метилату, полученному из 0,23 г

Таблица 2

 α,β -Алкил-3-ацилгидразино-сим-триазины (XII—XXV)

№№	R	X	R ₁	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
							N	Cl		N	Cl
XII	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	70	135—137	0,49	33,5	14,4	C ₉ N ₁₅ ClN ₆ O	33,8	14,2
XIII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	Cl	CH ₃	70	155—157	0,60	30,6	13,3	C ₁₀ H ₁₇ ClN ₆ O	30,8	13,0
XIV	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	Cl	CH ₃	72	154—156	0,51	29,6	12,0	C ₁₁ H ₁₉ ClN ₆ O	29,3	12,3
XV	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	Cl	CH ₃	74	137—139	0,49	29,0	12,6	C ₁₁ H ₁₉ ClN ₆ O	29,3	12,3
XVI	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	Cl	C ₂ H ₅	75	127—129	0,57	28,1	12,1	C ₁₂ H ₂₁ ClN ₆ O	27,9	11,8
XVII	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	Cl	C ₂ H ₅	70	100—102	0,41	27,0	11,4	C ₁₃ H ₂₃ ClN ₆ O	26,7	11,2
XVIII	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	Cl	C ₂ H ₅	76	114—115	0,59	27,1	11,5	C ₁₃ H ₂₃ ClN ₆ O	26,7	11,2
XIX	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ NH	CH ₃	71	116—118	0,56	33,5	—	C ₁₃ H ₂₅ N ₇ O	32,2	—
XX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	65	90—92	0,45	37,8	—	C ₁₁ H ₂₁ N ₇ O	36,7	—
XXI	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ NH	C ₂ H ₅	75	80—82	0,38	33,1	—	C ₁₆ H ₂₉ N ₇ O	30,3	—
XXII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ NH	C ₂ H ₅	70	густ. сироп	—	34,2	—	C ₁₃ H ₂₅ N ₇ O	33,2	—
XXIII	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	82	128—130	0,51	40,6	—	C ₈ H ₁₂ N ₆ O	40,2	—
XXIV	C ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	85	103—105	0,55	37,4	—	C ₉ H ₁₅ N ₆ O	37,7	—
XXV	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	CH ₃	80	100—102	0,57	35,1	—	C ₁₀ H ₁₇ N ₆ O	35,4	—

XII—XXII. R₂ = CH₃; XXIII—XXV. R₂ = H.

(0,01 г-ат) натрия и 10 мл абс. метанола, прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-(α , β -диалкил- β -ацетилгидразино)-симм-триази-на. Смесь при перемешивании кипятят 4 ч, отгоняют метанол и прили-вают 10 мл воды. Выпавший осадок фильтруют (октан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.) (табл. 3).

Таблица 3

α - β -Алкил- β -ацетилгидразино-симм-триазины (XXVI—XXXIX)

№№	R	R_1	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
XXVI	C_2H_5	CH_3	65	102—103	0,51	33,4	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	33,1	—
XXVII	изо- C_3H_7	CH_3	68	90—92	0,40	31,6	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$	31,3	—
XXVIII	втор- C_4H_9	CH_3	85	95—97	0,54	30,6	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$	29,8	—
XXIX	трет- C_4H_9	CH_3	83	110—112	0,42	29,5	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$	29,8	—
XXX	изо- C_3H_7	C_2H_5	81	106—108	0,53	28,7	—	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$	28,4	—
XXXI	втор- C_4H_9	C_2H_5	83	69—70	0,52	27,4	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2$	27,1	—
XXXII	трет- C_4H_9	C_2H_5	90	96—98	0,45	27,5	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2$	27,1	—
XXXIII	C_2H_5	CH_3	74	93—94	0,48	31,4	11,5	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{OS}$	31,1	11,8
XXXIV	изо- C_3H_7	CH_3	68	82—84	0,40	29,2	11,6	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{OS}$	29,6	11,3
XXXV	втор- C_4H_9	CH_3	75	83—84	0,54	28,6	10,4	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{OS}$	28,2	10,7
XXXVI	трет- C_4H_9	CH_3	90	136—137	0,48	25,8	10,3	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{OS}$	28,2	10,7
XXXVII	изо- C_3H_7	C_2H_5	83	85—87	0,41	26,1	10,7	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{OS}$	26,9	10,4
XXXVIII	втор- C_4H_9	C_2H_5	80	60—62	0,53	26,1	9,4	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{OS}$	25,8	9,8
XXXIX	трет- C_4H_9	C_2H_5	81	124—126	0,43	25,5	10,2	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{OS}$	25,8	9,8

2-Метилтио-4-алкиламино-6-(α , β -диалкил- β -ацетилгидразино)-симм-триазины (XXXIII—XXXIX). 0,8 г (0,01 моля) тиомочевины раство-ряют в 10 мл сухого ацетона, добавляют 2 капли соляной кислоты и 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-(α , β -диалкил- β -ацетилгидразино)-симм-триазина. Смесь кипятят 4 ч, отгоняют ацетон, прили-вают 15 мл воды и 0,02 моля едкого кали, нагревают на водяной бане 1 ч. Реакционную массу охлаждают, прикапывают 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата и нагревают еще 3 ч. Приливают 20 мл холодной воды и выпавший осадок фильтруют, промывают водой. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.) (табл. 3).

2-Метокси (метилтио)-4-алкиламино-6-(α -метил- β -ацетилгидразино)-симм-триазины (XL—XLII). К смеси 2,2 г (0,01 моля) 2-метокси-4-трет. бутиламино-6- α -метилгидразино-симм-триазина и 15 мл этилаце-тата добавляют по каплям 1,0 г (0,01 моля) уксусного ангидрида. Смесь при перемешивании нагревают при 70° 1 ч, выпаривают этил-ацетат, приливают 10 мл воды и нейтрализуют бикарбонатом натрия. Выпавший осадок XL фильтруют, промывают водой. Выход 1,8 г (70%), т. пл. 143—145°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3320 (NH), 1100 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), R_f 0,49. Найдено, %: C 48,88; H 7,7; N 31,51. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 49,29; H 7,42; N 31,34.

Аналогично получают 2-метокси-4-изо-бутиламино-6-(α -метил- β -ацетилгидразино)-симм-триазин (XLI) с выходом 83%, т. пл. 127—129°. R_f 0,54. Найдено, %: C 49,60; H 7,81; N 31,04. $C_{11}H_{20}N_6O_2$. Вычислено, %: C 49,29; H 7,42; N 31,34.

2-Метилтио-4-трет. бутиламино-6-(α -метил- β -ацетилгидразино)-симм-триазин (XLII) с выходом 82%, т. пл. 154—155°. R_f 0,56. Найдено, %: C 46,7; H 7,3; N 29,2; S 11,3. $C_{11}H_{20}N_6OS$. Вычислено, %: C 46,5; H 7,0; N 29,2; S 11,2.

2-Метокси-4-трет. бутиламино-6-(α , β -диметил- β -ацетилгидразино)-симм-триазин (XXIX). 0,7 г (0,01 моля) едкого кали растворяют в 1 мл воды, приливают 10 мл ацетона и 2,7 г (0,01 моля) 2-метокси-4-трет. бутиламино-6-(α -метил- β -ацетилгидразино)-симм-триазина. Перемешивают при комнатной температуре 3 ч и добавляют 1,7 г (0,011 моля) йодистого метила и смесь нагревают 3 ч при 42—45°. Растворитель упаривают, приливают 20 мл воды и отфильтровывают. Выход 2,5 г (90%), т. пл. 110—112°, не дает депрессии т. пл. в смеси с известным образцом.

β-ԱՅԻԼԶԻԴՐԱԶԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԴԻԱԿԻԼՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՏՅԱՆ և Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Սինթեզված են β-ացիլհիդրազինա-սիմ-տրիազիններ և մշակված են ստացված միացությունների դիալկիլման օպտիմալ պայմանները

SYNTHESIS AND DIALKYLATION OF β-ACYLHYDRAZINO-S-TRIAZINES

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

β-Acylhydrazino-s-triazines have been synthesized and the best way of their dialkylation has been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 611.
2. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 697.
3. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 1, с. 51.