

has been carried out. It has been established that the azadiene reacts with alcohols by C=C bond, as to amines the route of the reaction depends on nucleophile nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.
2. Нерсисян К. А., Никогосян Л. Л., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 376.
3. Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Мирзоян Р. Г., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 400.
4. Ronald Grigg, Paul J. Stibenson — Synthesis, „BRD“, 1983, № 12, p. 109.
5. Справочник химика. Л—М., Химия, 1964, т. 2, с. 470.
6. Lieberman S. V. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1114.

Армянский химический журнал, т. 13, № 4, стр. 267—271 (1990 г.)

УДК 547.491.8.07.(088.8)

СИНТЕЗ ТРИАЗИНИЛАМИНОМАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛЯТЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и Г. С. АМАЗАСПЯН

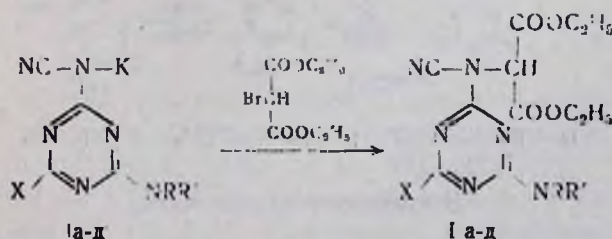
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 VI 1989

Синтезированы триазиныламиномалоновые эфиры, изучены их алкилирование, кислотный и щелочной гидролиз.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

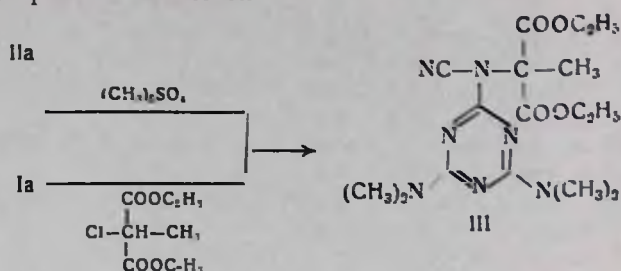
В продолжение ранее начатых исследований по синтезу производных *симм*-триазинов с повышенной липофильностью изучено взаимодействие солей цианамино-*симм*-триазинов с галогенмалоновыми эфирами. Оказалось, что ожидаемые N-циан-N-*симм*-триазиныламиномалоновые эфиры образуются при взаимодействии солей цианамино-*симм*-триазинов только с броммалоновым эфиром [1] в среде диметилформамиде, в то время как с хлормалоновым эфиром реакция не протекает.



I. Ia-г. R=R' = CH₃; д. R = H, R' = C₂H₅

1. IIa. X = N(CH₃)₂; б X = OCH₃; в. X = SCH₃; г. д. X = Cl.

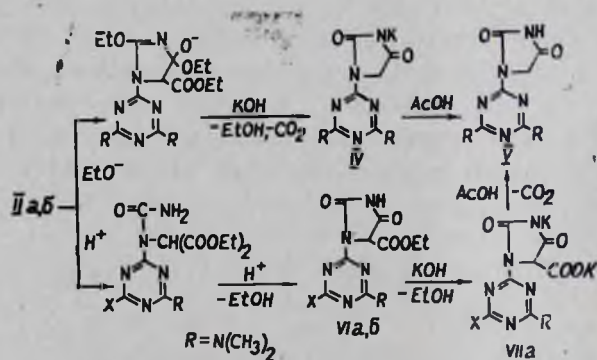
Если исходные соли у экзоциклического азота содержат атомы водорода, указанная реакция протекает неоднозначно, приводя к сложной смеси продуктов алкилирования и свободных цианамино-*смм*-триазинов. На примере соединения IIa осуществлено C-метилирование по месту C—H-группы. Строение полученного продукта подтверждено встречным синтезом.



Ранее нами было показано, что омыление N-циан-N-карбметоксиметиламино-*смм*-триазинов в спиртово-щелочной среде приводит к производным имидазолидинил-*смм*-триазинов [2].

Эфиры II а-д при спиртово-щелочном гидролизе образуют производные имидазолидинил-*смм*-триазинов V, а при кислотном—их карбэтоксипроизводные VI а, б, которые под действием щелочи превращаются в соли соответствующих кислот VIIa. При подкислении их водных растворов образуются не ожидаемые свободные кислоты, а продукты их декарбоксилирования V.

С учетом этих данных, поведения цианамино-*смм*-триазинов и их N-алкилпроизводных в щелочной и кислой среде [3, 4] гидролиз соединений II а-б может быть представлен по схеме, согласно которой, при щелочном гидролизе промежуточными продуктами могут быть циклические иминоэфиры, а при кислотном—мочевинны, которые, элиминируя спирт, переходят в производные имидазолидинил-*смм*-триазинов.



VIa, VIIa. X=N(CH₃)₂; VIb. X=OCH₃. R=N(CH₃)₂.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе «MX-1303» с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ. ТСХ проведена на

пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гептан (1:1, 1:2), проявление 2% AgNO_3 + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

Диэтиловые эфиры N-(4,6-бис-замещенных-симм-триазирил-2)-4-цианаминомалоновых кислот IIa-д. К 0,01 моля калиевых солей 2-N-цианаминно-4,6-бис-замещенных-симм-триазинов в 8—10 мл диметилформамида при перемешивании прибавляют 0,01 моля диэтилового эфира броммалоновой кислоты. Смесь нагревают при 65—70° 6 ч, охлаждают, прибавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают выпавший кристаллический осадок (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1530, 1590 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.).

Диэтиловый эфир N-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2)-N-цианаминометилмалоновой кислоты (III). а) К суспензии 1,94 г (0,005 моля) натриевой соли диэтилового эфира N-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2)-N-цианаминомалоновой кислоты в 10 мл диоксиана прибавляют 0,85 г (0,0065 моля) диметилсульфата. Нагревают при 60—70° 6—8 ч, охлаждают, прибавляют 10—15 мл воды и отфильтровывают кристаллическое вещество. Выход соединения III 1 г (53%), т. пл. 96—98°. Найдено, %: N 26,2. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_4$. Вычислено, %: N 25,8. R_f 0,5 (гептан-ацетон, 1:1).

б) К 1,22 г (0,005 моля) калиевой соли N-цианаминно-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина в 5 мл диметилформамида прибавляют 0,75 г (0,005 моля) йодида натрия и 1,05 г (0,005 моля) диэтилового эфира хлорметилмалоновой кислоты. Смесь нагревают на масляной бане при 60—70° 10—12 ч, охлаждают, продукт осаждают водой и отфильтровывают. Получают 0,75 г (40%) соединения III, т. пл. 96—98°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в а). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1590, 1530

($\text{C}=\text{C}$ сопр.). Масс-спектр, V , m/z , %: 379 (75) M^+ , 334 (16), 306 (70), 233 (10), 234 (12), 221 (100).

2-(2',4'-Диоксоимидазолидинил-1',3')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (V). а) 0,35 г (0,005 моля) 84% едкого кали растворяют в 6—7 мл метанола и добавляют 0,9 г (0,0025 моля) соединения IIa. Смесь нагревают 8—10 ч при 70°. Затем отгоняют метанол, остаток протирают эфиром и отфильтровывают. Получают 0,55 г (72%) вещества, т. пл. 330—32°. Найдено, %: N 32,6. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_7\text{O}_2\cdot\text{K}$. Вычислено, %: N 32,3. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1510, 1580 ($\text{C}=\text{N}$

сопр.). Полученную соль растворяют в воде и подкисляют уксусной кислотой до pH 5—6. Полученные кристаллы соединения V отфильтровывают. Выход 0,45 г (68%), т. пл. 281—284° [2].

б) Соединение VIIa растворяют в 10 мл воды и подкисляют уксусной кислотой до pH 5—6. Полученный кристаллический продукт отфильтровывают. Выход соединения V 0,12 г (38,2%), т. пл. 281—283° [2].

симм-Триазиниламиноялоновые эфиры Па-д

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найде- но, %	Брутто- формула	Вычис- лено, %	Масс-спектры
				N			
Па	96	139—141	0,48	26,32	C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₄	26,8	365 (85), 320 (12), 292 (20), 221 (65), 166 (14)
Пб	94	108—110	0,40	23,51	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₃	23,86	352 (80), 307 (15), 279 (18), 208 (60), 153 (15)
Пв	85	126—128	0,39	22,50	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₄ S	22,8	368 (82), 323 (14), 295 (23), 224 (68), 169 (12)
Пг	90	96—98	0,53	23,91	C ₁₃ H ₁₇ N ₆ O ₄ Cl	23,56	355/357 (75/25), 310/312 (15/7), 282/284 (20/12), 211/213 (65/23), 159/161 (12/8)
Пд	80	132—134	0,54	23,60	C ₁₃ H ₁₇ N ₆ O ₄ Cl	23,56	355/357 (80/32), 310/312 (18/8), 282/284 (18/12), 211/213 (60/28), 159/161 (15/6)

2-(2',4'-Диоксо-5'-карбэтоксн-1',3'-имидазолидинил-1')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (VIa). К 1,8 г (0,005 моля) соединения Па прибавляют 9 мл 25% HCl, перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 2 дня. Смесь нейтрализуют раствором соды и осадок отфильтровывают. Выход VIa 1,4 г (91%), т. пл. 212—214°. Найдено, %: N 29,4. C₁₃H₁₉N₇O₄. Вычислено, %: N 29,08. R_f 0,50 (гептан-ацетон, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1660, 1700 (C=O), 1510, 1580 (C=N сопр.). Масс-спектр, V, m/z, %: 337 (80) M⁺, 322 (30), 308 (6), 294 (12), 265 (100), 250 (40), 236 (8), 222 (20).

Аналогично получен 2-(2',4'-диоксо-5'-карбэтоксн-1',3'-имидазолидинил-1')-4-метокси-6-диметиламино-симм-триазин (VIб) с 90% выходом, т. пл. 190—192°. Найдено, %: N 26,2. C₁₂H₁₆N₆O₅. Вычислено, %: N 25,92. R_f 0,48 (гептан-ацетон, 1:1). Масс-спектр, V, m/z, %: 324 (45) M⁺, 309 (12), 281 (8), 252 (100).

Калиевая соль 2-(2',4'-диоксо-5'-карбокси-1',3'-имидазолидинил-1')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина (VIIa). 0,11 г (0,0015 моля) 84% едкого кали растворяют в 3—4 мл метанола и добавляют 0,34 г (0,001 моля) соединения VIa. Смесь нагревают 10—12 ч при 70°, отгоняют метанол, осадок протирают эфиром и отфильтровывают. Выход соединения VIIa 0,2 г (49%), т. пл. 290—92°. Найдено, %: N 24,5. C₁₁H₁₃N₇O₄K₂. Вычислено, %: N 24,2. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1650, 1725—30 (CO).

ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԱՄԻՆՈՄԱԼՈՆԱԹՔՎԱՑԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄԻԱՆ և Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊԻԱՆ

Ցիանամինա-սիմ-տրիազինների և բրոմալոնաթթվի դիէթիլային եթերի փոխադրմամբ ստացվել են տրիազինիլամինալոնաթթվային եթերներ: Ուսումնասիրվել են վերջիններիս ալկիլման, ինչպես նաև թթվային, հիմնա-
յին հիդրոլիզի ռեակցիաները:

SYNTHESIS AND THE REACTIONS OF
TRIAZINYLAMINOMALONIC ESTERS

V. V. DOVLATIAN, E. N. HAMBARTSOUMIAN and G. S. HAMAZASPIAN

Triazinylaminomalononic esters have been prepared. Their alkylation, acidic and basic hydrolysis have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пальмер, Мак-Уэтер—Синтезы орг. препаратов, 1949, т. 1, с. 541.
2. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 714.
3. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Хачатрян Л. А.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 684.
4. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Хачатрян Л. А.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 12, с. 799.

Армянский химический журнал, т. 43, № 4, стр. 271—277 (1990 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

IX. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ (5-АЛКИЛОКСИ-3-ХЛОР-2-ПЕНТЕНИЛ)ДИМЕ-
ТИЛ(2-ОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ

А. В. БАБАХАНЫАН, Р. С. АРУТЮНЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 IX 1988

Взаимодействием α -хлорметилалкиловых эфиров высших спиртов с 2-хлор-1,3-бутадиеном получены соответствующие 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентены. Синтезированы и изучены коллоидно-химические характеристики поверхностно-активных хлористых солей (5-алкилокси-3-хлор-2-пентенил)диметил(2-оксипропил)аммония; установлена их бактерицидная активность.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 20.

Поверхностно-активные четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), содержащие в молекуле хлорнепредельные группы, обладают