

10. Pat. 2818395 (1978). Ger. Offen. *Pascal, Jean; Pinhas, Henri* — С. А., 1979. 1522.6i.
11. Сб. «Синтезы гетероциклических соединений», Ереван, АН АрмССР, 1972, т. 9, с. 43.
12. *Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Дарбинян Г. А., Тумасян Э. А.* — Генетика, 1977, т. 13, № 9, с. 1621.
13. *Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г.* — Биолог. ж. Армении, 1979, т. 32, № 11, с. 1146.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 405—410 (1990 г.)

УДК 615.31.547.551

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

В. В. ДОВЛЯТЯН, А. М. АКОПЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

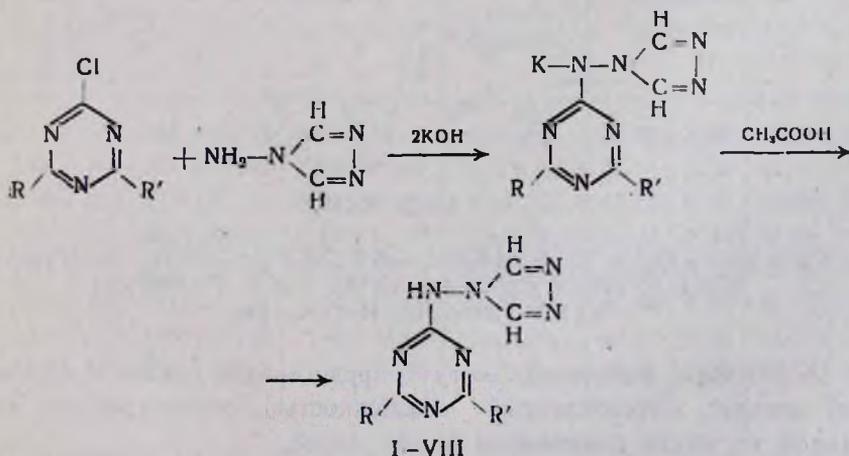
Поступило 30 XII 1988

Синтезирован ряд новых триазиоламино-симм-триазинов и осуществлено их алкилирование и ацилирование.

Табл. 4, библиограф. ссылок 6.

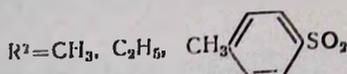
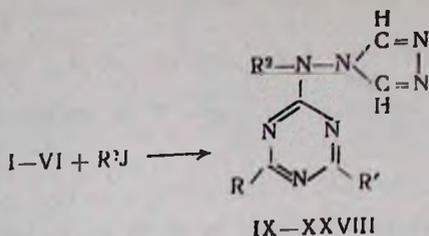
В связи с высокой физиологической активностью производных триазола [1, 2] и триамина [3, 4] представлялось интересным синтезировать и исследовать свойства новых триазиоламино-симм-триазинов. В настоящей работе приведены данные по изучению взаимодействия хлор-симм-триазинов с 4-амино-1,2,4-триазолом.

Установлено, что с хлористым циануром, а также с дихлортриазинами: аминотриазол реагирует неоднозначно, вследствие чего не удается выделить индивидуальные продукты реакций. Исключения составляют 2-хлор-4,6-замещенные-симм-триазины, которые с аминотриазолом реагируют гладко только в присутствии 100% избытка щелочи, переходя при этом в соли триазиоламино-симм-триазинов.



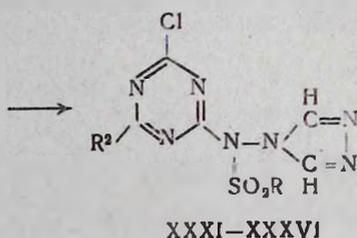
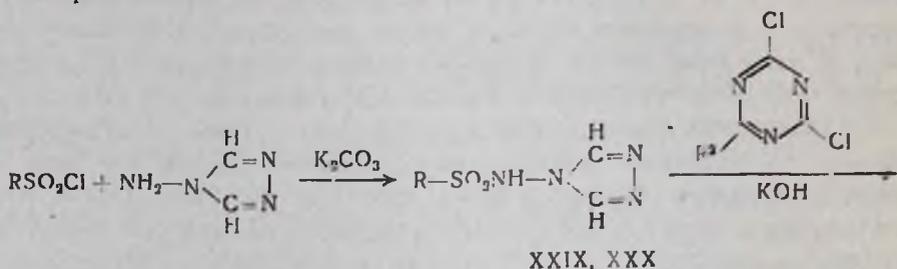
I. $R=R'=\text{N}(\text{CH}_3)_2$; II. $R=R'=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; III. $R=R'=\text{NHC}_2\text{H}_5$; IV. $R=\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$; $R'=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -изо; V. $R=R'=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -узо; VI. $R=\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$; $R'=\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ -трет; VII. $R=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -изо; $R'=\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ -трет; VIII. $R=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -узо; $R'=\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ -втор.

Склонность полученных соединений к солеобразованию была использована для успешного алкилирования и ацилирования.



Известно, что некоторые 2-хлор-4,6-бис-алкил (диалкил)амино-симм-триазины являются эффективными гербицидами [5, 6], следовательно, аналогичные свойства могли проявить производные хлор-симм-триамина, содержащие остаток аминотриазола.

Поскольку непосредственным применением аминотриазола нам не удалось синтезировать 2,4-дихлор-6-триазилиламино-симм-триазины, поставленную цель осуществили иным путем—взаимодействием триазилиларилсульфониламидов с 2-алкил (диалкил)амино-4,6-дихлор-симм-триаминами по схеме:



XXIX, XXX—XXXIII. R = 4-CH₃C₆H₄; XXX, XXXIV—XXXVI. R = 4-ClC₆H₄;

XXXI, XXXIV. R² = N(CH₃)₂; XXXII, XXXV. R² = NHC₂H₅;

XXXII, XXXVI. R² = NHC₄H₉-трет.

Полученные соединения могут представлять также и синтетический интерес, обусловленный возможностью осуществления многих реакций по месту подвижного атома хлора.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на «MX-1303» с прямым вводом образца в источник ионов при 50 эВ. Хроматографирование проведено на пластинках «Silufol UV-254» в системе гептан—ацетон—1:2 (I—VIII), гексан—ацетон—2:1 (XXXI—XXXV).

2,4-бис-Алкил(диалкил)амино-6-(1',2',4'-триазолил)амино-симм-триазины (I—VIII) (табл. 1). Соединение I [$R=R'=N(CH_3)_2$]. Суспензию 2 г (0,01 моля) 2-хлор-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина, 0,84 г (0,01 моля) 4-амино-1,2,4-триазола и 1,4 г (0,02 моля) едкого кали в 20 мл диоксана кипятят 8 ч при 110—115°. Фильтруют, фильтр промывают эфиром и полученную высушенную соль растворяют в воде. Соединение I получают после подкисления раствора уксусной кислотой и отсасывания. Выход 2,2 г (88%), т. разл. 260—262°. Найдено, %: С 43,49; Н 6,29; N 50,30. M^+ 249. $C_9H_{15}N_9$. Вычислено, %: С 43,37; Н 6,02; N 50,60. M 249,29. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1520, 1560, 1610 (C=N сопр.), 3130 (=CH), 3320 (NH).

2,4-бис-Алкил(диалкил)амино-6-[N-алкил-N(1',2',4'-триазолил)]-амино-симм-триазины (IX—XX) (табл. 2). Соединение IX ($R^2 = CH_3$). Смесь 2,5 г (0,01 моля) соединения I и 0,7 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл ацетона перемешивают до образования соответствующей соли. Прибавляют 1,8 г (0,012 моля) йодистого метила, смесь нагревают 2 ч при 55—60°, отгоняют ацетон и соединение IX осаждают водой. Фильтруют, высушивают на воздухе и получают 1,92 г (73%) продукта с т. пл. 197—200°. Найдено, %: С 45,90; Н 6,84; N 48,21. M^+ 263. $C_{10}H_{17}N_9$. Вычислено, %: С 45,62; Н 6,46; N 47,90. M 263,32. R_f 0,48 (ацетон—гексан, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510, 1530, 1560 (C=N сопр.), 3130, 3160 (=CH).

Таблица 1

Соединения I—VIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %			R_f
			С	Н	N		С	Н	N	
I	88	260—262	43,49	6,29	50,30	$C_9H_{15}N_9$	43,37	6,02	50,60	0,40
II	96	173—175	50,80	7,10	41,69	$C_{13}H_{23}N_9$	51,14	7,54	41,31	0,47
III	88	218—220	43,52	6,20	50,93	$C_9H_{15}N_9$	43,37	6,02	50,60	0,38
IV	90	200—202	46,06	6,81	47,57	$C_{10}H_{17}N_9$	45,62	6,46	47,91	0,51
V	84	226—228	47,24	7,03	45,74	$C_{11}H_{19}N_9$	47,65	6,85	45,48	0,43
VI	76	140—142	47,70	6,54	45,69	$C_{11}H_{19}N_9$	47,65	6,85	45,48	0,46
VII	60	164—166	50,12	7,49	43,62	$C_{12}H_{21}N_9$	49,48	7,22	43,29	0,50
VIII	69	208—210	49,11	7,66	42,88	$C_{12}H_{21}N_9$	49,48	7,22	43,29	0,34

Соединение XXIII ($R^2 = 4-CH_3C_6H_4SO_2$). К 0,01 моля калиевой соли, полученной из 2,5 г (0,01 моля) соединения III и 0,7 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл ацетона, при перемешивании и охлаждении

до 0° прибавляют по порциям 1,9 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлаорида. Реакционную смесь перемешивают при 20° 24 ч, затем приливают 30—40 мл воды и фильтруют соединение XXIII. Выход 3 г (75%), т. пл. 232—233°. Найдено, %: N 30,95; S 7,70. C₁₆H₂₁N₉O₂S. Вычислено, %: N 31,26; S 7,94. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1560, 1610 (C=N и C=C), 3150, 3180 (=CH), 1100—1140 (S=O).

Таблица 2

Соединения IX—XX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
IX	73	197—200	0,48	45,90	6,84	48,21	C ₁₀ H ₁₇ N ₉	45,62	6,46	47,90
X	58	103—105	0,42	52,27	7,64	39,09	C ₁₄ H ₂₃ N ₉	52,66	7,84	39,50
XI	60	155—158	0,52	45,28	6,11	47,59	C ₁₀ H ₁₇ N ₉	45,62	6,46	47,90
XII	80	190—192	0,47	48,00	6,49	45,79	C ₁₁ H ₁₉ N ₉	47,65	6,86	45,48
XIII	72	216—219	0,56	49,20	7,60	43,72	C ₁₂ H ₂₁ N ₉	49,48	7,22	43,30
XIV	64	160—162	0,38	50,19	7,00	42,96	C ₁₂ H ₂₁ N ₉	49,48	7,22	43,30
XV	60	160—162	0,41	47,31	6,72	45,13	C ₁₁ H ₁₉ N ₉	47,65	6,86	45,48
XVI	65	102—105	0,42	53,87	8,41	37,57	H ₁₅ H ₂₇ N ₉	54,05	8,11	37,83
XVII	60	173—175	0,51	43,09	7,27	45,80	C ₁₁ H ₁₉ N ₉	47,68	6,86	45,48
XVIII	91	170—172	0,39	49,20	7,48	43,61	C ₁₂ H ₂₁ N ₉	49,48	7,22	43,30
XIX	80	210—212	0,47	50,91	7,17	41,0	C ₁₃ H ₂₃ N ₉	51,14	7,54	41,31
XX	89	186—187	0,45	51,30	7,76	41,59	C ₁₃ H ₂₃ N ₉	51,14	7,54	41,31

Таблица 3

Соединения XXI—XXVIII

Соединение	R _f	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
XXI	0,37	65	220—221	31,61	8,19	C ₁₆ H ₂₁ N ₉ O ₂ S	31,26	7,94
XXII	0,37	85	156—157	27,74	7,20	C ₂₀ H ₂₉ N ₉ O ₂ S	27,45	6,97
XXIII	0,40	75	232—233	30,95	7,70	C ₁₆ H ₂₁ N ₉ O ₂ S	31,26	7,94
XXIV	0,41	55	218—219	29,82	8,01	C ₁₇ H ₂₃ N ₉ O ₂ S	30,21	7,67
XXV	0,47	70	200—209	29,64	7,07	C ₁₈ H ₂₅ N ₉ O ₂ S	29,23	7,42
XXVI	0,27	74	201—204	29,49	7,71	C ₁₈ H ₂₅ N ₉ O ₂ S	29,23	7,42
XXVII	0,28	79	204—205	28,76	7,52	C ₁₉ H ₂₇ N ₉ O ₂ S	28,31	7,19
XXVIII	0,25	75	209—210	27,95	6,92	C ₁₉ H ₂₇ N ₉ O ₂ S	28,31	7,19

4-*n*-Толуолсульфониламино-1,2,4-триазол (XXIX). Смесь 0,84 г (0,01 моля) 4-амино-1,2,4-триазола, 0,7 г (0,05 моля) поташа и 1,9 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлаорида в 10 мл абс. толуола кипятят 8—9 ч. Фильтруют KCl, из фильтрата отгоняют толуол и после обработки остатка гексаном получают 2 г (70%) соединения XXIX с т. пл.

210—212°. Найдено, %: N 23,42; S 13,90. M⁺ 238. C₉H₁₀N₄O₂S. Вычислено, %: N 23,52; S 13,44. M 238,28. R_f 0,34 (ацетон—гексан, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1510, 1540, 1560 (C=N и C=C), 3130, 3150 (=CH), 3300 (NH).

Таблица 4

Соединения XXXI—XXXVI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R _f
			Cl	N	S		Cl	N	S	
XXXI	91	83—84	9,13	28,46	8,47	C ₁₄ H ₁₅ N ₈ O ₂ ClS	8,99	28,39	8,11	0,35
XXXII	88	80—81	8,62	28,79	8,31	C ₁₄ H ₁₅ N ₈ O ₂ ClS	8,99	28,39	8,11	0,40
XXXIII	90	147—148	8,04	26,83	7,04	C ₁₆ H ₁₈ N ₈ O ₂ ClS	8,40	26,50	7,57	0,37
XXXIV	83	79—80	17,39	26,55	8,09	C ₁₃ H ₁₂ N ₈ O ₂ Cl ₂ S	17,10	26,98	7,71	0,47
XXXV	84	84—85	17,27	27,00	7,37	C ₁₃ H ₁₂ N ₈ O ₂ Cl ₂ S	17,10	26,98	7,71	0,42
XXXVI	95	165—166	15,73	25,51	7,90	C ₁₅ H ₁₆ N ₈ O ₃ Cl ₂ S	16,02	25,21	7,22	0,39

ИК спектр соединения XXXI, ν, см⁻¹: 1545, 1590, 1600 (C=N и C=C), 3130, 3175 (=CH), 1100, 1135 (S=O).

ИК спектр соединения XXXV, ν, см⁻¹: 1570, 1590, 1610 (C=N и C=C), 3130 (=CH), 1100, 1140 (S=O), 3260 (NH).

Аналогично получено соединение XXX с выходом 56%, т. пл. 217—220°. Найдено, %: Cl 14,23; N 21,80; S 12,49. C₈H₇ClN₄O₂S. M⁺ 258. Вычислено, %: Cl 13,73; N 21,66; S 12,36, M 258,69.

2-Алкил(диалкил)амино-4-хлор-6-[N-(1,2,4-триазолил)-N-арилсульфонил]амино-симм-триазины (XXXI—XXXV) (табл. 4). К 0,7 г (0,01 моля) едкого кали и 0,2 мл H₂O в 30 мл ацетона прибавляют 0,01 моля 4-арилсульфониламино-1,2,4-триазола и перемешивают до образования соли. При перемешивании по порциям добавляют 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и смесь нагревают при 50—60° 3 ч. Фильтруют, из фильтрата отгоняют 20 мл ацетона, к остатку приливают 20 мл воды и отсасывают соединения XXXI—XXXVI.

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 4-ԱՄԻՆԱ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԻ ՀԻՄՔԻ ՎՐԱ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Սինթեզված է տրիազոլիլամինա-սիմ-տրիազինների նոր շարք և իրականացված են վերջիններիս ակիլման և ացիլման ռեակցիաները:

SYNTHESIS ON THE BASIS OF 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE

V. V. DOVLATIAN, A. M. HAKOPIAN and K. A. ELIAZIAN

A new series of triazolyl-amino-S-triazines have been obtained, their alkylation and acylation have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Greenfield Stanley A., Seidel Michael C., Von Meyer William C. — С. А., 1970, v. 72, p. 1 0713g.
2. Tokuhashi, Rudt, Fujikawa, Konachi, Yokamichi Isao — Japan Kokai 77.15.825. — С. А., 1977, v. 67, p. 34403v.
3. Крафтс А. — Химия и природа действия гербицидов. М., ИЛ, 1963, с. 141.
4. Ries S. K., Grigsby B. H., Donaldson H. — Weeds, 1959, № 7, p. 4.9.
5. Пат. 1172684 (1964), ФРГ/Schutz H., Schwarze W. — С. А., 1964, v. 61, P. 10092.
6. Пат. 166617 ('96'), СССР/Knußll E. — С. А., 1964, v. 61, p. 11837.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 410—412 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.361.3.66.097.3

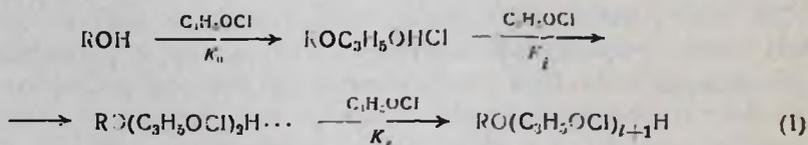
КИНЕТИКА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ЭФИРАТОМ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

М. М. СТЕПАНЯН, В. Д. ВАРДАНЯН, А. К. ГУСЬКОВ, А. А. ЕГОРЕНКОВ,
И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ, Ю. Г. РУМЯНЦЕВА и Г. О. ТОРОСЯН

Ереванский завод химических реактивов
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 30 XII 1988

Эфират трехфтористого бора является одним из наиболее активных катализаторов оксиалкилирования спиртов.



Другим важным преимуществом данного катализатора является максимальное различие в константах скоростей первой и последующих стадий реакции (1), что позволяет получить наиболее селективно продукты присоединения одной молекулы эпихлоргидрина [1]. В данной работе исследованы кинетика и состав продуктов реакции эпихлоргидрина с аллиловым спиртом при катализе эфиратом трехфтористого бора.

Аллиловый спирт осушен и очищен по стандартной методике [2]. Эпихлоргидрин перегнан под вакуумом и осушен. Эфират трехфтористого бора квалификации «ч.» использован без дополнительной очистки. Продукты взаимодействия аллилового спирта с эпихлоргидрином выделяли из реакционной смеси вакуумной ректификацией.

Кинетику реакции исследовали в стеклянном реакторе объемом 100 см³, снабженном магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, при 5 ÷ 20-кратном мольном избытке аллилового