

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНО(ОКСИ)ФЕНОКСИ-СИММ-ТРИАЗИНОВ

А. С. ВОРСКАНЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 27 VII 1993

Показано, что симм-триазилтриметиламмоний хлориды при взаимодействии с аминами фенолами в присутствии щелочи образуют аминофеноксисимм-триазины, которые легко ацилируются, при diazотировании переходят в оксифеноксисимм-триазины. Синтезированные также взаимодействием хлор-симм-триазинов со смесью гидроксида и щелочи. Полученные соединения алкилированы диметилсульфатом и этиловым эфиром α -бромпропионовой кислоты.

Взаимодействием указанных ЧАС с 4-оксифеноксинацетамидом получены симм-триазинилоксифеноксинацетамиды.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

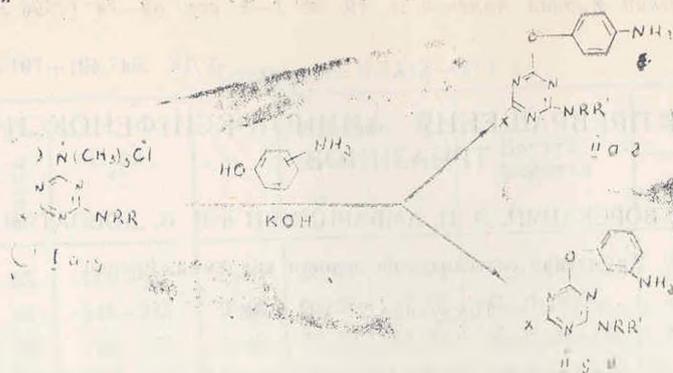
Арилоксипропионовые кислоты, в частности 2,4-дихлорфеноксипропионовая кислота, широко применяются для защиты зерновых культур от двудольных сорняков [1], а их ближайшие аналоги—арилоксифеноксипропионовые кислоты весьма эффективны в борьбе с однодольными сорняками [2]. Некоторые представители этого ряда соединений, например, препарат «Дихлофоп»—метилловый эфир α -4-(2,4-дихлор)феноксипропионовой кислоты [3], нашли практическое применение для борьбы с овсягом, клевером и просянками в посевах пшеницы и двудольных культур.

Указанная особенность биологических свойств арилоксифеноксипропионовых кислот характерна также для соответствующих гетерил-оксифеноксипропионовых, содержащих в основном пиридиновое, бензоксазолное и бензотиазолное кольца [4—6].

В поисках новых противозлаковых гербицидов нами осуществлен синтез производных симм-триазинилоксифеноксипропионовых кислот. Ключевыми промежуточными продуктами для синтеза намеченных соединений могли послужить 4-амино(окси)феноксисимм-триазины.

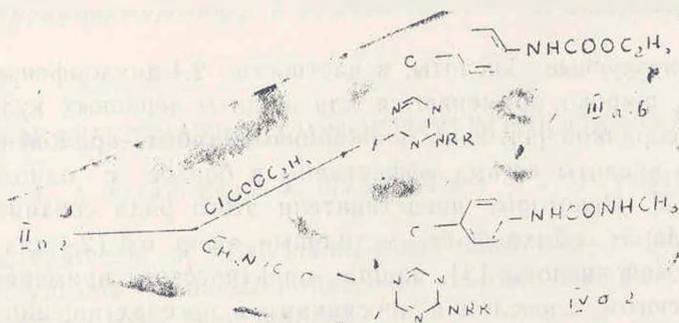
Нами осуществлено взаимодействие четвертичных аммониевых солей симм-триазинового ряда (Ia-d) с аминами фенолами.

Поскольку при этом следовало ожидать образования как O-, так и N-производных, синтез был проведен в щелочной среде. В результате получены в основном *n*- и *m*-аминофеноксисимм-триазины (II a-i).

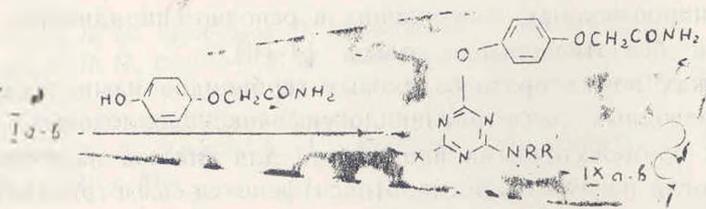


Ia, IIa, R=R'=CN₂; Ib, IIb, R=C₂H₅, R'=H; Ic, IIc, R=i-C₃H₇, R'=H;
 Id, IId, R=CH₃, R'=H; Ia, IIa, R=R'=CH₃; Ib, IIb, R=C₂H₅, R'=H;
 Ic, IIc, R=i-C₃H₇, R'=H; Id, IId, R=CH₃, R'=H.

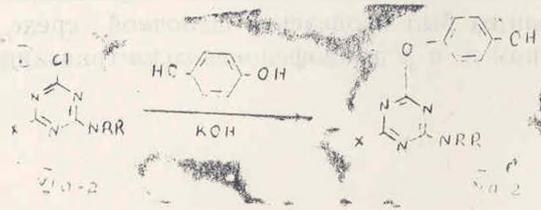
Полученные соединения ацилированы хлоругольным эфиром и метилизоцианатом.



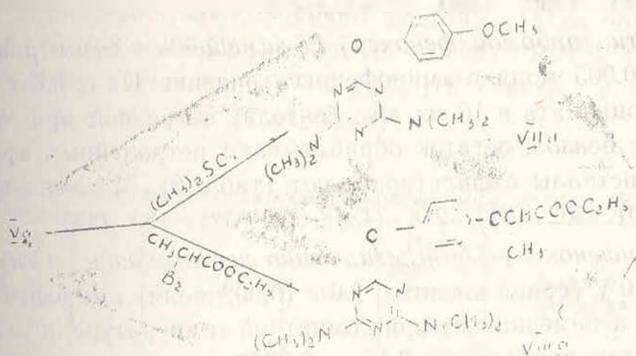
Из соединения IIa в условиях реакции диазотирования получен 4-оксифенокел-симм-триазин (Va).



Соединения Va-г были получены также взаимодействием хлор-симм-триазинов (VIa-г) [7] с гидрохиноном в присутствии щелочи.



Наличие в полученных соединениях свободного фенольного гидроксидла подтверждено их алкилированием диметилсульфатом и этиловым эфиром α -бромпропионой кислоты.



Показана принципиальная возможность синтеза амидов симметричных триазилилфеноксиалканкарбоновых кислот путем конденсации симметричных триазилилтриметиламмоний хлоридов I а-в с 4-оксифеноксиацетамидом



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «Specord—UR—75» в вазелиновом масле или в виде брикетов с КВг, ТСХ проведена на пластинках «Silufol, UV—254», элюент—ацетон-гексан, 1:2, проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4$ БФС + 4% лимонной кислоты.

2-(*n*-Аминофенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IIа-г). Смесь 0,7 г (0,01 моля) 84% порошкообразного едкого кали, 1,1 г (0,01 моля) *n*-аминофенола, 5 мл диоксиана перемешивают при комнатной температуре 1 ч, затем при охлаждении льдом порциями добавляют 0,01 моля четвертичной соли Ia-д. Перемешивают при комнатной температуре 5—6 ч, оставляют на ночь. Удаляют диоксид, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3330, 3450 (NH_2), 1200, 1130 (COC). Масс-спектр, m/z , %: M^+ 274, (100), 245 (48); 183 (80), 109 (32).

Аналогично получают 2-(*m*-аминофенокси)-4,6 замещенные—симм-триазины (IIд-и) (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300, 3400 (NH_2), 1150, 1200 (COC).

2-(*n*-Карбэтоксиаминофенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IIIа-д). К смеси 0,01 моля *n*-аминофенокси-триазины IIа-в и 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 10—15 мл абс. бензола при охлаждении льдом и не-

ремешивании по каплям прибавляют 1,1 г. (0,01 моля) этилового эфира хлоругольной кислоты. Смесь нагревают при 60—70° 5—6 ч, удаляют бензол, прибавляют 10 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300—3350 (NH), 1660, 1680 (C=O), 1500, 1550, 1590 (C=C аром).

2-(*п*-Метилкарбамоилфенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IV-а-г). Смесь 0,005 моля *п*-аминофенокситриазина IIа-г, 0,3 г (0,005 моля) метилизоцианата в 10 мл абс. бензола нагревают при 50—55° 5—6 ч. Удаляют бензол, остаток обрабатывают петролейным эфиром и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 2). Масс-спектр, m/z , %: M^+ 331 (100), 302 (81), 274 (43), 258 (22), 183 (18):

2-(*п*-Оксифенокси)-4,6-диметиламино-симм-триазин (Va) из IIа. Смесь 1 мл 40% серной кислоты, 0,6 г (0,002 моля) аминофенокси-симм-триазина IIа перемешивают при комнатной температуре 30 мин. При охлаждении льдом прибавляют 0,15 г (0,0022 моля) нитрата натрия. Продолжают перемешивание при 0—5° в течение 3 ч, оставляют на ночь, нейтрализуют карбонатом натрия до pH 8, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход Va 0,42 г (66,0%), т. пл. 208—210°, R_f 0,43. Найдено, %: N 24,9. $C_{13}H_{17}N_5O_2$. Вычислено, %: N 25,4.

Таблица 1

2-(*п*-Аминофенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IIа-и)

| Соединение | X | Выход, % | Т. пл., °C | R_f | Най- | Брутто- | Вычис- |
|------------|--------------|----------|------------|-------|---------|----------------------|---------|
| | | | | | дено, % | | формула |
| | | | | | N | | N |
| IIа | $N(CH_3)_2$ | 77 | 148—149 | 0,37 | 30,40 | $C_{13}H_{18}N_6O$ | 30,65 |
| IIб | NHC_2H_5 | 62 | 216—217 | 0,48 | 30,20 | $C_{13}H_{18}N_5O$ | 30,65 |
| IIв | NHC_2H_5-t | 86 | 253—255 | 0,44 | 27,61 | $C_{15}H_{22}N_6O$ | 27,81 |
| IIг | CH_3O | 79 | 188—189 | 0,47 | 28,05 | $C_{11}H_{13}O_2N_6$ | 28,79 |
| IIд | $N(CH_3)_2$ | 90 | 142—143 | 0,53 | 30,20 | $C_{13}H_{18}N_6O$ | 30,65 |
| IIе | NHC_2H_5 | 95 | 164—165 | 0,42 | 31,15 | $C_{13}H_{18}N_5O$ | 30,65 |
| IIж | NHC_2H_5-t | 80 | 201—203 | 0,5 | 28,18 | $C_{15}H_{22}N_6O$ | 27,81 |
| IIз | OCH_3 | 66 | 143—145 | 0,41 | 28,03 | $C_{11}H_{13}N_5O_2$ | 28,34 |
| IIи | OCH_3 | 77 | 166—169 | 0,37 | 26,30 | $C_{12}H_{15}N_5O_2$ | 26,72 |

2-(*п*-Оксифенокси)-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (Va-г) из VIа-г. Смесь 0,01 моля симм-триазина VIа-г, 1,75 г (0,16 моля) гидроксида, 1,12 г (0,16 моля) 84% едкого кали в 10 мл диметилсульфоксида нагревают при 125—130° 5—6 ч. Охлаждают, осаждают 20—25 мл водой, полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3170—3200 (OH), 1470, 1500, 1600 (C=C аром), 1080—1100 (COC):

2-(*п*-Метоксифенокси)-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (VIIа). К 0,7 г (0,01 моля) 84% мелкоизмельченного едкого кали в 15 мл аце-

тона прибавляют 2,75 г (0,01 моля) *p*-(оксифенокси)-симм-триазина Va. Перемешивают 1—2 ч при комнатной температуре. К полученной соли при охлаждении льдом прибавляют 1,3 мл (0,01 моля) диметилсульфата, перемешивают 2—3 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь. Отфильтровывают, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой. Выход Va 2,8 г (96,5%), т. пл. 107—109°; R_f 0,4; Найдено, %: N 23,9. $C_{14}H_{19}N_5O_2$. Вычислено, %: N 24,2. ИК спектр, ν , cm^{-2} : 1080, 1100 (C=O), 1470, 1580, 1600 (C=C аром).

Таблица 2

2-*p*-Карбокси (2-*p*-метилкарбамоил)аминофенокси-симм-триазины (IIIa-б, IVa-г)

| Соединение | X | Выход, % | Т. пл., °C | R_f | Найдено, % | Брутто-формула | Вычислено, % |
|------------|--------------|----------|------------|-------|------------|----------------------|--------------|
| | | | | | N | | N |
| IIIa | $N(CH_3)_2$ | 98 | 118—120 | 0,45 | 23,90 | $C_{14}H_{22}N_5O_3$ | 24,27 |
| IIIб | NHC_2H_5 | 94 | 183—184 | 0,5 | 25,10 | $C_{15}H_{22}N_5O_3$ | 24,27 |
| IIIв | NHC_3H_7-l | 80 | 238—240 | 0,55 | 21,98 | $C_{15}H_{26}N_5O_3$ | 22,46 |
| IVa | $N(CH_3)_2$ | 89 | 206—208 | 0,45 | 29,24 | $C_{16}H_{21}N_7O_2$ | 29,60 |
| IVб | NHC_2H_5 | 88 | 168—170 | 0,35 | 29,91 | $C_{16}H_{21}N_7O_2$ | 29,60 |
| IVв | NHC_3H_7-l | 97 | 210—212 | 0,5 | 26,9 | $C_{17}H_{25}N_7O_2$ | 27,3 |
| IVг | CH_3O | 93 | 132—134 | 0,37 | 27,45 | $C_{13}H_{16}N_5O_3$ | 27,63 |

Таблица 3

2-(*p*-Оксифенокси)(4,6-бис-замещенные-симм-триазины (Va-г) и *p*-оксифеноксиацетамиды (IXa-в))

| Соединение | X | Выход, % | Т. пл., °C | R_f | Найдено, % | Брутто-формула | Вычислено, % |
|------------|--------------|----------|------------|-------|------------|----------------------|--------------|
| | | | | | N | | N |
| Va | $N(CH_3)_2$ | 86 | 210—212 | 0,46 | 25,1 | $C_{12}H_{17}N_5O_2$ | 25,4 |
| Vб | NHC_2H_5 | 75 | 224—225 | 0,35 | 25,8 | $C_{13}H_{17}N_5O_2$ | 25,4 |
| Vв | NHC_3H_7-l | 90 | 218—220 | 0,4 | 23,47 | $C_{15}H_{21}N_5O_2$ | 23,1 |
| Vг | NHC_3H_7-i | 55 | 220—222 | 0,55 | 24,05 | $C_{15}H_{20}N_5O_2$ | 24,22 |
| IXa | $N(CH_3)_2$ | 87 | 180—182 | 0,5 | 25,18 | $C_{13}H_{20}N_5O_3$ | 25,33 |
| IXб | NHC_2H_5 | 63 | 228—230 | 0,4 | 25,22 | $C_{15}H_{20}N_5O_3$ | 25,33 |
| IXв | NHC_3H_7-l | 77 | 240—242 | 0,38 | 22,98 | $C_{17}H_{21}N_5O_3$ | 23,33 |

Этиловый эфир α -(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил)-2-*p*-оксифенокси)пропионовой кислоты (VIIIa). Смесь 2,75 г (0,01 моля) оксифенокситриазина Va, 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 5—7 мл ацетона перемешивают 0,5—1 ч. Прибавляют 5—6 мл диметилформамида, затем 2 г (0,01 моля) этилового эфира α -бромпропионовой кислоты. Смесь нагревают при 60—70° 6—8 ч. Удаляют ацетон, прибавляют 20—25 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают. Выход соедине-

ния VIIa 3 z (80%), т. п.л. 70—72° Rf 0,35 Найдено, %: N 20,6; C₁₈H₂₅N₅O₄. Вычислено, %: N 20,9. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700 (C=O), 1470, 1500, 1580 (C=C аром), 1200, 1130 (COC)-

4,6-Замещенные симм-триазины-2-(п-оксифенокси)ацетамиды (IХа-в). Смесь 0,7 г (0,01 моля) едкого кали. 3—4 мл диоксиана, 1,67 г (0,01 моля) оксифеноксиацетамида перемешивают при комнатной температуре, затем прибавляют 0,01 моля Iа-в. Перемешивают при комнатной температуре 1—2 ч и оставляют на ночь. Удаляют диоксан, обрабатывают водой и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3330, 3450 (NH₂), 1200, 1130 (COC).

ԱՄԻՆԱ (ՕՔՍԻ) ՖԵՆՕՔՍԻ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ս. ՈՐՄԿԱՆՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Յույն է տրված, որ սիմ-տրիազինների շորրորդային ամոնիումային աղերը հիմքի ներկայությամբ ամինաֆենոլների հետ առաջացնում են ամինաֆենօքսի-սիմ-տրիազիններ, որոնք հեշտությամբ ացիլվում են, իսկ դիազոտացման ռեակցիայի պայմաններում փոխակերպվում են օքսիֆենօքսի-սիմ-տրիազինների: Վերջիններս սինթեզվել են նաև հիմքի ներկայությամբ քլորսիմ-տրիազինների և հիդրոխինոնի փոխազդեցությամբ:

Ստացված միացությունները ալկիլվել են դիմեթիլսուլֆատով և α -բրոմպիրոպիդինաթթվի էթիլ էսթերով:

Նշված սիմ-տրիազինային շորրորդային ամոնիումային աղերը օքսիֆենօքսիացետամիդի հետ առաջացնում են սիմ-տրիազինիօքսիֆենօքսիացետամիդներ:

THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF AMINO (OXY)-PHENOXY-s-TRIAZINES

A. S. VORSKANIAN, E. N. HAMBARTZUMIAN and V. V. DOVLATIAN

It has been shown that the salts of *s*-triazinyl-ammonium chlorides with uminophenol are formed corresponding aminophenoxy-*s*-triazins. On the basis of that triazines are obtained *p*-acylamino and *p*-oxy-phenoxy derivatives. The latter *p*-oxy-phenoxy derivatives are obtained by inter-reaction of chloro-*s*-triazines with hydroquinone too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н.—Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 271.
2. Мельников Н. Н., Аронова Н. И.—Хим. пром., 1990, № 3, с. 137.
3. Мельников Н. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 53.
4. Баскаков Ю. А.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1988, т. 33, № 6, с. 31.
5. Мельников Н. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 106.
6. Gichltheim В.—Chem. Ind., 1984, Bd 107, № 2, p. 574.
7. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А.—Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 647.