

VIII. ТРИХЛОРЭТОКСИ (ТРИХЛОРЭТИЛАМИНО)-
-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВАЛТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

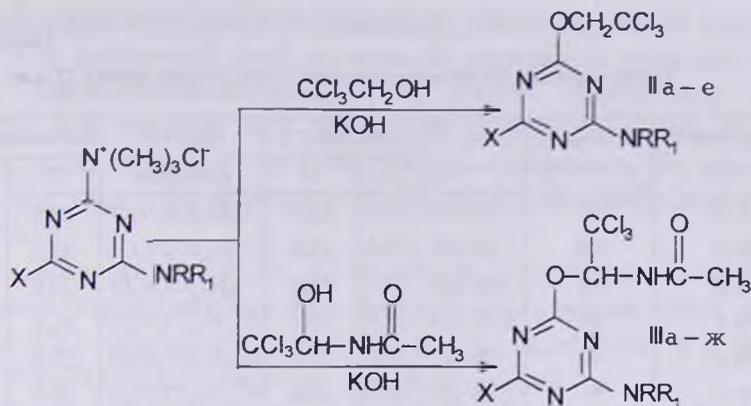
Поступило 6 XI 1996

Действием трихлорэтанола и его ацетиламинопроизводного — ацетилхлоральаида на хлориды триметил-симм-триазиниламмония синтезированы трихлорэток-си-симм-триазины.

Показано, что 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазин с трихлор-этиламинои образуют соответствующие трихлорэтиламино-симм-триазины.

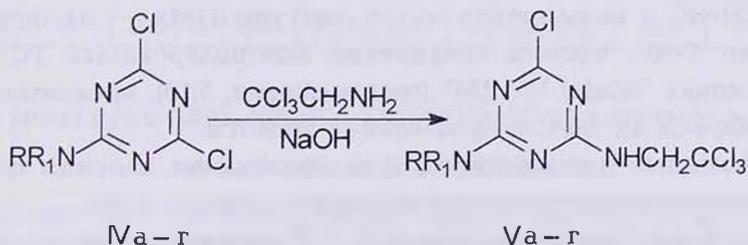
Табл. 3, библи. ссылок 6.

Известно, что наиболее высокой гербицидной активностью обладают производные симм-триазиана, содержащие алкокси(амино)-группы [1]. Определенный интерес в качестве гербицидов могли представить и хлоралкокси(амино)-симм-триазины. Нами ранее было показано, что эти хлориды вообще нестабильны и спонтанно перегруппировываются либо в хлоралкил-симм-триазины, либо в конденсированные оксазоло(имидазо)-симм-триазины [2,3]. В настоящей работе установлено, что в отличие от этого трихлорэтоксисимм-триазины IIа-е, IIIа-ж вполне устойчивы. Они синтезированы действием трихлорэтанола и его ацетиламинопроизводного — ацетилхлоральаида на хлориды триметил-симм-триазиниламмония Ia-ж в присутствии щелочи (табл.1,2).



- I а, II а, III а. $R=R_1=CH_3$, $x=N(CH_3)_2$;
 I б, II б, III б. $R=R_1=CH_3$, $x=SCH_3$;
 I в, II в, III в. $R=H$, $R_1=C_2H_5$, $x=NHC_2H_5$;
 I г, II г, III г. $R=H$, $R_1=C_3H_7$ -изо, $x=NHC_3H_7$ -изо;
 I д, II д, III д. $R=H$, $R_1=C_3H_7$ -изо, $x=NHC_4H_9$ -втор;
 I е, II е, III е. $R=H$, $R_1=C_3H_7$ -изо, $x=NHC_4H_9$ -трет;
 I ж, III ж. $R=R_1=CH_3$, $x=OCH_3$;

Показано, что трихлорэтиламин в отличие от алкиламинов не реагирует с монохлор-симм-триазидами. Взаимодействие же его с хлористым циануром протекает с образованием смеси продуктов замещения. Реакция же 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинов IV а-г с указанным амином отличается региоселективностью и приводит к образованию исключительно 2-хлор-4-алкил(диалкил)-амино-6-(2',2'-трихлор)этиламино-симм-триазинов V а-г.



- IV а, V а. $R=R_1=CH_3$; IV б, V б. $R=H$, $R_1=C_2H_5$;
 IV в, V в. $R=H$, $R_1=C_3H_7$ -изо; IV г, V г. $R=H$, $R_1=C_4H_9$ -втор.

Таблица 1

Трихлорэтилоксизамещенные симм-триазины II а-е

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			Cl	N		Cl	N
II а	92	115-116	33,4	22,8	$C_9H_{14}Cl_3N_5O$	33,9	22,5
II б	60	105-107	33,3	17,8	$C_8H_{12}Cl_3N_5OS$	33,5	17,6
II в	84	105-106	33,2	22,3	$C_9H_{14}Cl_3N_5O$	33,9	22,5
II г	90	112-114	31,4	20,1	$C_{11}H_{18}Cl_3N_5O$	31,1	20,4
II д	90	86-88	29,5	19,9	$C_{12}H_{20}Cl_3N_5O$	29,5	19,5
II е	91	115-117	29,3	19,8	$C_{12}H_{20}Cl_3N_5O$	29,7	19,5

Таблица 2

2-(1-Ацетиламино-2,2,2-трихлорэтилокси)-4,6-замещенные симм-триазины III а-ж

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
III а	84	196-198	0,44	28,5	22,8	$C_{11}H_{17}Cl_3N_6O_2$	28,6	22,6
III б	79	184-185	0,33	28,3	18,5	$C_{10}H_{14}Cl_3N_5SO_2$	28,4	18,7
III в	78	120-122	0,37	38,4	22,8	$C_{11}H_{17}Cl_3N_6O_2$	28,6	22,6
III г	90	185-187	0,40	26,4	21,2	$C_{13}H_{21}Cl_3N_6O_2$	26,7	21,0
III д	75	189-190	0,47	25,9	20,1	$C_{14}H_{23}Cl_3N_6O_2$	25,7	20,3
III ж	83	195-196	0,31	29,7	19,6	$C_{10}H_{14}Cl_3N_5O_3$	29,9	19,5

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре "UR-10" в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе "Varian T-60", чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" (гексан-ацетон, 5:10), проявитель 2% $AgNO_3 + O$, 4% БФС + 4% лимонной кислоты.

Исходные трихлорэтанол, трихлорэтиламин, хлориды триметил-симм-триазиниламмония получены согласно [4-6].

2,4-Алкил(диалкил)амино-6-(2',2',2'-трихлорэтил)окси-симм-триазины II а-е. К смеси 0,7 г (0,01 моля) 84% КОН в 8-10 мл воды и 3 г (0,02 моля) 2,2,2 - трихлорэтанола при охлаждении льдом добавляют 0,01 моля хлористого триметил-[2,4-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-6]аммония. Перемешивают.

вают 1 ч при комнатной температуре, затем нагревают при 45-50°C 7 ч. Добавляют 8-10 мл воды и кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (1:2) (табл.1). ИК спектр, $см^{-1}$: 3240, 3100 (NH), 1560, 1600 (C=C, C=N), 1120, 1200 (C-O-C). ПМР спектр соединения Пг, (ДМСО, D_6), δ , м.д: 1,0,д (2Н, 4СН₃); 4,1, кв (2Н, 2СН); 5,6 с (2Н, СН₂); 6,6 м (2Н, 2NH).

Аналогично получены 2,4-алкил(диалкил)амино-6-(1-ацетил-амино-2,2,2-трихлорэтил-симм-триазинил-6)аммония, 0,015 моля 1-окси-2,2,2-трихлорэтилацетамида и 0,01 моля КОН в 8-10 мл воды. Перекристаллизация из диоксана (табл.2).

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-(2',2',2'-трихлорэтил)амино-симм-триазины V а-г. К 1,48 г (0,01 моля) 2,2,2-трихлорэтиламина в 20 мл ацетона при охлаждении льдом добавляют 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, затем прикапывают водный раствор 0,44 г (0,011 моля) едкого натра в 8 мл воды. Нагревают 3 ч при 45-50°C, затем добавляют воду и кристаллы отфильтровывают (табл.3). ИК спектр: $см^{-1}$: 3260 (NH), 1580, 1600 (C=C). ПМР спектр соединения V б, (ДМСО, D_6), δ , м.д: 1,1 т (3Н, СН₃), 4,4 кв (2Н, СН₂), 5,2 с, (2Н, СН₂).

Таблица 3

Трихлорэтиламинозамещенные симм-триазины V а-г

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	R _г	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
V а	69	164-166	0,41	46,9	22,5	C ₇ H ₉ Cl ₄ N ₅	46,5	22,9
V б	73	196-198	0,31	46,1	22,6	C ₇ H ₉ Cl ₄ N ₅	46,5	22,9
V в	80	165-167	0,34	44,9	21,4	C ₈ H ₁₁ Cl ₄ N ₅	44,5	21,9
V г	71	142-144	0,45	42,9	21,5	C ₉ H ₁₃ Cl ₄ N ₅	42,6	21,0

VIII. ՏՐԻԷԼՈՐԵԹՕՔՍԻ /ՏՐԻԷԼՈՐԵԹԻԼԱՄԻՆԱ/ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԳՈՎԼԱԹՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Տրիքլորէթանոլի և նրա ացետիլամինաածանցյալի և տրիմեթիլ-սիմ-տրիագինիլ ամոնիումի քլորիդի փոխազդմամբ հիմքի ներկայութեամբ սինթեզված են տրիքլորէթոքսի-սիմ-տրիագիննների նոր ախանջյալներ:

Ցույց է տրված, որ 2,6-դիքլոր- սիմ-տրիագինները հեշտությամբ փոխազդում են տրիքլորէթիլամինի հետ առաջացնելով համապատասխան 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ) ամինա-6-(2,2,2-տրիքլորէթիլ)ամինա-սիմ-տրիագիններ:

VIII. TRICHLORETHOXY (TRICHLORETHYLAMINO)-1,3,5-TRIAZINES

V. V. DOVLATYAN and E. W. HAMBARTSUMYAN

The titled compounds have been synthesized by the reaction of trichloroethanol and its acetylaminoderivative-acetylchloralamide with trimethyl-1,3,5-triazinylammonium chlorides in the presence of alkali.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. // М., Химия, 1974, с.666,670.
- [2] Довлатян В.В., Элизян К.А., Агаджанян Л.Г. // ХГС, 1977, №2, с.262.
- [3] Довлатян В.В., Элизян К.А., Довлатян А.В. // ХГС, 1977, №7, с.989.
- [4] Haues K., Dieke G. // J.org.chem., 1950, v.15, №4, p.873.
- [5] Amundsen L.H. // J.Am.chem.soc., 1959, v.73, №1, p.243.
- [6] Довлатян В.В., Элизян К.А. // Арм.хим.ж., 1971, т.24, №11, с.1011.