

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК.547.491.(0.88.81)

РЕАКЦИИ 2-АМИНО-4-МЕТИЛ-6-ГИДРАЗИНОАЗИНОВ  
(ПИРИМИДИН, СИММ-ТРИАЗИН)

Т.А. ГОМКЦЯН, А.П. ЕНГОЯН и В.В. ДОВЛАТЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

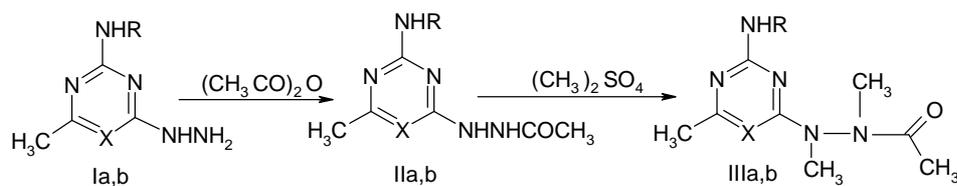
Поступило 10 XII 1999

Действием уксусного ангидрида на 2-амино-4-метил-6-гидразиноазины (пиримидин, симм-триазин) синтезированы ацетилгидразиноазины, метилированием которых получены N,N'-метил-N'-ацетилгидразинопроизводные. Гидразиноазины диазотированием переведены в азиды, хлорированы хлорсукцинимидом до 5-хлорпроизводных. Действием 2-хлорфенилсульфоилизоцианата на аминокпроизводные азинов получены N-азинил-N'-хлорфенилсульфомочевины.

Библ. ссылок 3

С целью получения соединений с гербицидной и рострегулирующей активностью полученные ранее [1] 2-амино-4-метил-6-гидразинопиримидины (симм-триазины) I подвергнуты некоторым превращениям.

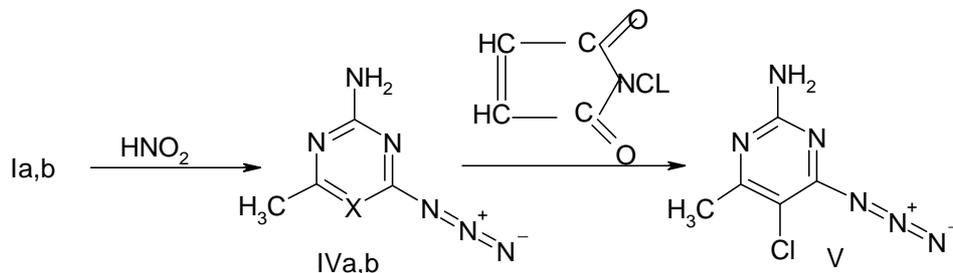
Показано, что соединения I ацетируются уксусным ангидридом исключительно у NH<sub>2</sub>-группы гидразинового фрагмента в ацетилгидразиноазины II, которые под действием смеси щелочи и диметилсульфата образуют N,N'-диметил-N'-ацетилгидразинопроизводные III.



Ia-IIa X=N; R=H III X=N; R=CH<sub>3</sub>

Iб-IIIб X=CH; R=H

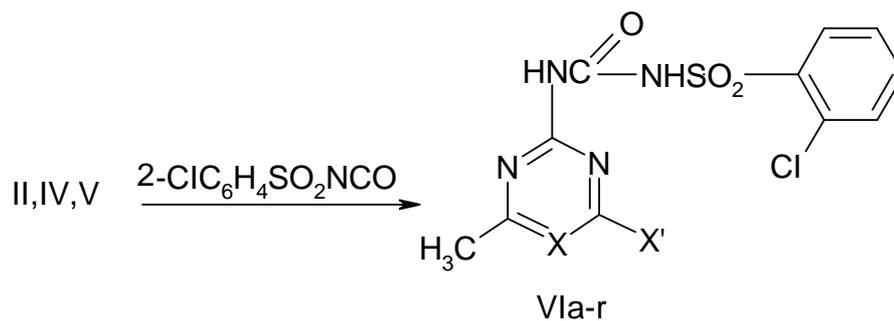
В условиях реакции диазотирования соединения Ia,б превращаются в азидазины IVa,б. Соединение IVб легко хлорируется хлорсукцинимидом с образованием исключительно 5-хлорпроизводного V.



IVa X=N; IVб X=H

В ряду гетерилсульфонилмочевин найдены гербициды, активные даже в чрезвычайно малых (граммовых) дозах и поэтому нашедшие практическое применение в сельском хозяйстве [2,3].

С целью получения новых представителей соединений указанного ряда действием на соединения II, IV, V 2-хлорсульфонилоцианатом синтезированы новые N-азинил-N'-2-хлорбензолсульфонилмочевины.



VIa X=N; X'=NHNHCOOCH<sub>3</sub>; VIб X=CH; X'=NHNHCOOCH<sub>3</sub>;  
VIв X=CCl; X'=N<sub>3</sub>; VIг X=CH; X'=N<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" в вазелиновом масле, ПМР спектр – на приборе "Mercury-300", ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254" (ацетон-гексан, 1:2), проявление 2% AgNO<sub>3</sub> +2% ВФС+4% лимонной кислоты.

### **2-Амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазин(пиримидин)(IIa,б).**

Смесь 1,4 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-гидразино-симм-триазина Ia, 5 мл этилацетата и 1 мл уксусного ангидрида при 75-85°C перемешивают 3 ч, удаляют растворитель, приливают 15 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 1,5 г (85%) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазина (IIa), т.пл. 243-245 (С, R<sub>f</sub> 0,42. Найдено, %: N 46,4. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: N 46,1. ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,80с и 1,85с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,20с (3H,CH<sub>3</sub>); 6,60с и 6,80с (2H,NH<sub>2</sub>); 9,0 ш. с. (2H, NHNH).

Аналогично из 1,4 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-гидразинопиримидина, 5 мл этилацетата и 1 мл уксусного ангидрида получают 1,6 г (90 %) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразинопиримидина (IIб), т.пл. 265-266 °С, R<sub>f</sub> 0,47. Найдено, %: N 38,1. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: N 37,9. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3310, 3280 (NH<sub>2</sub>); 3210 (NH); 1715(C=O); 1600,1580 (C=C, C=N). ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,82с и 1,9с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,1с (3H,CH<sub>3</sub>); 5,65с и 5,90с (1H,CH); 5,8 уш. с. (2H, NH<sub>2</sub>); 8,2 ш.с и 8,6 ш.с (1H,NH); 8,85 уш.с и 9,5 уш.с (1H,NH).

**2-Метиламино(амино)-4-метил-6-(α,β-диметил-β-ацетилгидразино-симм-триазин) (пиримидин)(IIIa,б).** 1,4 г (0,022 моля) едкого кали растворяют в 0,5 мл воды, охлаждают, приливают 10 мл ацетона и 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-(α,β-ацетилгидразинопиримидина (IIб). Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 3-4 ч, добавляют 1,7 г (0,021 моля) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и нагревают на водяной бане 4 ч. Отгоняют растворитель, приливают 10 мл этанола и фильтруют. После удаления этанола продукт перекристаллизовывают из октана. Получают 1,2 г (60%) 2-амино-4-метил-6-(α,β-диметил-β-ацетилгидразино)пиримидина (IIIб), т.пл. 146-147 °С, R<sub>f</sub> 0,37. Найдено, %: N 33,8. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: N 33,5. ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,95с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,22с (3H,CH<sub>3</sub>); 3,3с (6H,2NCH<sub>3</sub>); 5,8с (1H,CH); 6,30с. (2H, NH<sub>2</sub>).

Аналогично из 1,4 г (0,022 моля) едкого кали, 2,0 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазина(IIa) и 1,7 г (0,021 моля) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получают 1,2 г (60%) 2-метиламино-4-метил-6-(α,β-диметил-(α,β-ацетилгидразино-симм-триазина)(IIIa), т.пл. 128-130(С, R<sub>f</sub> 0,44. Найдено, %: N 37,7. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: N 37,5. ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,80с и 1,87с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,4 уш.с (3H,CH<sub>3</sub>); 2,80 уш.с (3H, NCH<sub>3</sub>); 3,2-3,3 уш.с (6H,2NCH<sub>3</sub>); 7,30ш.с (1H,NH).

**2-Амино-4-метил-5-хлор-6-азидопиримидин(V).** Смесь 1,5 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-азидопиримидина (IVб), 10 мл CHCl<sub>3</sub> и 1,8 г (0,01 моля) N-хлорсукцинимиды при перемешивании кипятят на водяной бане 6-7 ч. Растворитель отгоняют, остаток обрабатывают теплой водой и фильтруют. Получают 1,6 г (90%) 2-амино-4-азидо-5-хлор-6-метилпиримидина, т.пл. 174-175(С. Найдено, %: N 46,0; Cl 18,4. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>4</sub>. Вычислено, %: N 45,4; Cl 19,1. ИК спектр,ν, см<sup>-1</sup>: 3290, 3250 (NH<sub>2</sub>); 2100 (N=N=N); 1600,1580 (C=C, C=N).

**N-(4-Метил-6-(ацетилгидразинотриазинил(пиримидинил)-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIa,б).** Смесь 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазина (IIa), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата при комнатной температуре оставляют на 10 ч, затем при 75-80 °С нагревают 4 ч и при 90-100 °С 1 ч, фильтруют, промывают этанолом. Получают 3 г (75%) N-(4-метил-6-β-ацетилгидразинотриазинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIa), т.пл. 183-185 °С, R<sub>f</sub> 0,56. Найдено, %: N 24,5; Cl 9,1; S 8,4. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>7</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: N 24,5; Cl 8,8; S 8,0.

Аналогично из 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-пиримидина (IIб), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата получают 3,2 г (80%) N-(4-метил-6-β-ацетилгидразинопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIб), т.пл. 168-170°С, R<sub>f</sub> 0,62. Найдено, %: N 21,2; Cl 9,0; S 8,3. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: N 21,0; Cl 8,9; S 8,0.

**N-(4-Метил-5-хлор-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевина (VIв).** Смесь 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-5-хлор-6-азидопиримидина (V), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата при комнатной температуре оставляют на 24 ч, затем при 90-100 °С нагревают 4 ч, фильтруют, промывают этанолом. Получают 3,4 г (95%) N-(4-метил-5-хлор-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины, т.пл. 197-200 °С (с разл.), R<sub>f</sub> 0,45. Найдено, %: N 26,4; Cl 20,2; S 9,5. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 27,0; Cl 19,7; S 8,88.

**N-(4-Метил-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевина (VIг).** Аналогично из 1,5 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-азидопиримидина (IVб), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата получают 3 г (80%) N-(4-метил-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIг), т.пл. 180-181 (С, R<sub>f</sub> 0,47. Найдено, %: N 26,6; Cl 10,0; S 8,8. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 26,4; Cl 9,8; S 8,6. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3140 (NH); 2100 (N=N=N); 1690(C=O); 1585 (C=N).

**2-ԱՄԻՆԱ-4-ՄԵԹԻԼ-6-ՀԻԴՐԱԶԻՆԱԱԶԻՆՆԵՐԻ  
(ՊԻՐԻՄԻԴԻՆ, ՄԻՍ-ՏՐԻԱԶԻՆ) ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

**S. Ա. ԳՈՄԿՑՑԱՆ, Ա. Փ. ԵՆԳՈՑԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ**

2-Ամինա-4-մեթիլ-6-հիդրազինաազինների (պիրիմիդին, սիմ-տրիազին) և քաջախաթթվի անհիդրիդի փոխազդմամբ սինթեզվել է ացետիլհիդրազինաազիններ, որոնց մեթիլումով ստացվել են համապատասխան N.N'-մեթիլ-N'-ացետիլհիդրազինաազիններ:

Հիդրազինաազինների դիազոտացումով ստացվել են ազիդաազիններ: Ազիդապիրիմիդինը քլորսուկցինիմիդով քլորացնելիս ստացվում է 5-քլորտեղակաված ածանցյալը: 2-Քլորֆենիլսուլֆոնիլիզոցիանատի և ամինաազինների փոխազդմամբ

սինթեզվել են N-ազինիլ-N'-(2'- քլորֆենիլսուլֆոնիլմիզանյութի) ածանցյալները:

## TRANSFORMATIONS OF 2-AMINO-4-METHYL-6-HYDRAZINOAZINES (PYRIMIDINE, S-TRIAZINE)

T. A. GOMKTSYAN, A. P. YENGOYAN and V. V. DOVLATYAN

By interaction of 2-amino-4-methyl-6- hydrazinoazines with acetic anhydride the acetylhydrazinoazines are synthesized. These azines are methylated to the corresponding N,N'-dimethyl-N'-acetylhydrazinoderivatives.

By diazotization of hydrazinoazines the azidoderivatives are obtained. Azidopyrimidine is chlorinated with chlorosukcinimide at the 5<sup>th</sup> position of pyrimidine ring.

By interaction of aminoazines with 2-chlorophenylsulfonylzocianate the derivatives of N-azinyл-N'-(2'-chlorophenylsulfonylurea) are synthesized.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Гомкцян Т.А., Ворсканян А.С., Хачатрян Н.Х., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №3-4, с. 87.
- [2] Проманенко В.К., Сорокина В.И., Нестерова Л.М., Федорова О.Ф., Гранина Ф.Е. // Обзор инф. сер. хим. средств защиты растений, М., НИИТЭХим., 1989, с. 1-37.
- [3] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1988, т. 33, №6, с. 631.