

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (0.88.8)

О-, N-ПРОИЗВОДНЫЕ АЗИНИЛОКСИПИРИДАЗИНОВ

**В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН, М. Г. ОГАНИСЯН,
А. П. ЕНГОЯН и Л. А. ХАЧАТРЯН**

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 3 XII 2001

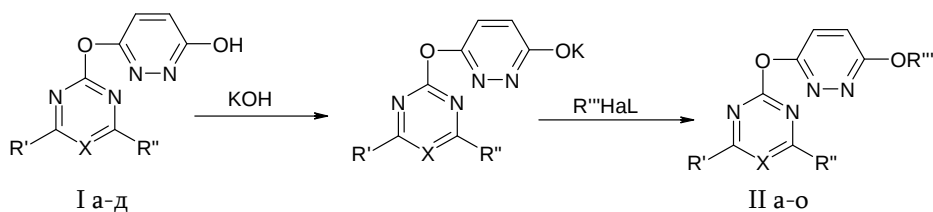
Показано, что в среде ацетона под действием едкого кали 6-/азинил(триазирил, пиримидинил)-2'/окси-3-оксипиридазины, реагируя в оксиформе, образуют соли, которые при взаимодействии с галогенидами в среде ДМФ образуют исключительно О-производные (II). Соответствующие N-замещенные производные соединений I синтезированы иным путем – реакцией хлоридов триметилазиниламмония (III) с 1--алкил(фенил)-3-оксипиридазоном-6 (IV), полученными гидразинолизом малеинангидрида посредством алкил(фенил)гидразинов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Замена атома водорода в окси-, меркапто- и аминогруппах азинов на алкильные радикалы обычно приводит к появлению или резкому увеличению биологической активности соединений по отношению к растениям. Например, 2-окси(меркапто)-4,6-бисалкиламино-*симм*-триазины совершенно лишены активности, а 2-метокси(метилтио)-4,6-бисалкиламино-*симм*-триазины проявляют высокую гербицидную активность [1]. Некоторые из этого ряда соединений представляют практический интерес. Препараты прометон и прометрин (2-метокси(метилтио)-4,6-бисизопропиламино-*симм*-триазин) нашли широкое применение в сельском хозяйстве для борьбы с сорняками в посевах ряда культур [2].

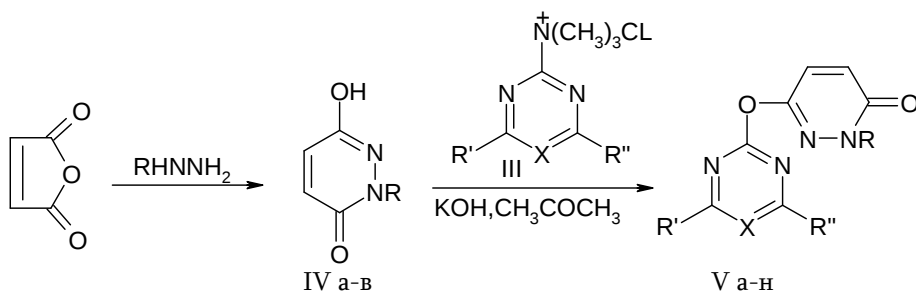
Исходя из этого с целью получения новых регуляторов роста растений было интересно синтезировать О,N-алкил(арил)производные ранее описанных азинилоксипиридазинов (I).

По данным литературы [3-5], незамещенный 3-оксипиридазон-6 в зависимости от условий алкилирования может образовать как N-, так и О-производные. Нами было показано, что в среде ацетона под действием едкого кали соединения I при взаимодействии с галогенидами в среде ДМФ образуют исключительно О-производные (II).



I а, II а-в X = CH; R' = CH₃; R'' = OCH₃; R''' = C₂H₅, CH₂CH=CH₂, CH₂C₆H₅. I б-д, II г-о X = N; R', R'' = алкиламино; R''' = C₂H₅, CH₂CH=CH₂, CH₂C₆H₅.

Между тем, N-замещенные производные соединений I во избежание образования смесей N-О-производных синтезированы не путем алкилирования соединений I, а действием хлоридов триметилазиниламмония (III) с 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазоами-6 (IV), заблаговременно полученных гидразинолизом малеинангидрида посредством алкил(фенил)гидразинов.



IV а-в R = CH₃, C₃H₇, C₆H₅; V а-в X = CH; R' = CH₃; R'' = OCH₃; R = CH₃, C₃H₇, C₆H₅; V г-н X = N; R', R'' = алкиламино; R = CH₃, C₃H₇, C₆H₅.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" (в вазелиновом масле), спектры ПМР – на приборе "Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц, ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", проявление 2% AgNO₃ + 2% БФС + 4% лимонной кислоты.

6-(Азинил(триазинил, пиридинил)-2')окси-3-алкоксипиридазины II а-о. К калиевой соли 0,01 моля азинилоксипиридазина I, полученной из 0,01 моля соответствующего азинилоксипиридазина и 0,7 г (0,01 моля) 84% порошкообразного едкого кали в 5 мл ацетона, добавляют 0,01 моля алкил(алкиларил)галогенида в 10 мл диметилформамида и продолжают перемешивание при 55-60°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола или смеси этанол:вода (2:1) (табл.1).

Таблица 1

6-(Азинил(триазинил,пиримидинил)-2')окси-3-алкоксипиридазины IIa-o

Со еди не ни е	X	R'	R''	R'''	Вых од, %	Т. пл., °C	Брутто- формула	ПМР спектр, ДМСО-d ₆ , δ, м.д.
IIa	C H	CH ₃	OC H ₃	C ₂ H ₅	76	92 – 94	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₃	1,15(3H,т,CH ₃);2,3(3H,с,CH ₃); 3,9(3H,с,ОСН ₃);4,33(2H,кв,CH ₂); 6,46(1H,с,CH); 6,96(1H,д,CH); 7,35(1H,д,CH).
IIб	C H	CH ₃	OC H ₃	CH ₂ C H=C H ₂	81	67 – 69	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₃	2,3(3H,с,CH ₃);3,9(3H,с,ОСН ₃); 4,58(2H, д,CH ₂);5,2(2H,д,CH ₂);5,58-6,0(1H,м, CH=CH ₂); 6,4(1H,с,CH); 6,95(1H,д,CH); 7,3(1H,д,CH).
IIв	C H	CH ₃	OC H ₃	CH ₂ C H ₆ H ₅	89	118 – 120	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₃	2,3(3H,с,CH ₃);3,85(3H,с,ОСН ₃); 5,15(2H, с,CH ₂); 6,4(1H,с,CH); 7,0(1H,д,CH); 7,2-7,4 (6H,м,CH и C ₆ H ₅).
IIг	N	N(C H ₃) ₂	N(C H ₃) ₂	C ₂ H ₅	78	148 – 150	C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₂	1,32(3H,т,CH ₃);3,02 и 3,1(по 6H,с, 2(NCH ₃) ₂); 4,02(2H,кв,ОСН ₂); 6,84 и 7,23 (по 1H,д,CH=CH).
IIд	N	N(C H ₃) ₂	N(C H ₃) ₂	CH ₂ C H=C H ₂	84	124 – 126	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₂	3,03 и 3,1(по 6H,с,2(NCH ₃) ₂); 4,57(2H,м, ОСН ₂); 5,2(2H,м,CH ₂ =);5,95(1H,м,CH=); 6,9 и 7,25(по 1H,д,CH=CH).
IIе	N	N(C H ₃) ₂	N(C H ₃) ₂	CH ₂ C H ₆ H ₅	91	128 – 130	C ₁₈ H ₂₁ N ₇ O ₂	3,02 и 3,1(по 6H,с,2(NCH ₃) ₂); 5,12(2H, с,ОСН ₂);6,64-7,43(7H,м,C ₆ H ₅ и CH=CH).
IIж	N	NHC H ₂ H ₅	NH C ₃ H 7-i	C ₂ H ₅	73	170 – 172	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₂	1,15(9H,м,(CH ₃) ₃);1,23(3H,т,CH ₃); 3,15- 3,4(2H,м, NCH ₂); 3,9-4,15(3H,м,NCH и ОСН ₂); 6,7-7,25 (4H,м,(NH) ₂ и CH=CH).

Таблица 1 (Продолжение)

Пз	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ – i	CH ₂ CH =CH ₂	82	162 – 164	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₂	1,12(9H,м,(CH ₃) ₃);3,15-3,35(2H,м, NCH ₂); 3,85-4,18(1H,м,NCH); 5,1(2H, уш.с,ОСН ₂);5,15-5,25(2H,м,CH ₂ =); 5,85 (1H,м,CH=); 6,65-7,42 (4H,м,(NH) ₂ и CH=CH).
Пи	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ – i	CH ₂ C ₆ H 5	87	159 – 160	C ₁₉ H ₂₃ N ₇ O ₂	1,12(9H,м,(CH ₃) ₃);3,15-3,35(2H,м,NCH ₂); 3,85-4,18 (1H,м,NCH); 5,1(2H,уш.с, ОСН ₂); 6,65-7,42 (9H,м,C ₆ H ₅ ,(NH) ₂ и CH=CH).
Пк	N	NHC ₃ H ₇ – i	NHC ₃ H ₇ – i	C ₂ H ₅	78		C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₂	1,12(12H,м,(CH ₃) ₄);1,25(3H,т,CH ₃); 3,85-4,17 (4H, м, (NCH) ₂ и ОСН ₂); 6,6-7,45 (4H,м,(NH) ₂ и CH=CH).
Пл	N	NHC ₃ H ₇ – i	NHC ₃ H ₇ – i	CH ₂ CH =CH ₂	82	162 – 164	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₂	1,15(12H,м,(CH ₃) ₄);3,85-4,2(2H,м, (NCH) ₂);3,9-4,6(2H,уш.м,ОСН ₂);5,15-5,3 (2H,м,CH ₂ =);5,9(1H, м,CH=); 6,82-7,3 (4H,м,(NH) ₂ и CH=CH).
Пм	N	NHC ₃ H ₇ – i	NHC ₃ H ₇ – i	CH ₂ C ₆ H 5	85	186 – 187	C ₂₀ H ₂₅ N ₇ O ₂	1,12(12H,м,(CH ₃) ₄);3,85-4,17(2H,м, (NCH) ₂); 5,12 (2H,уш.м,ОСН ₂);6,6-7,45 (9H,м,C ₆ H ₅ ,(NH) ₂ и CH=CH).
Пн	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72	170 – 172	C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₂	1,12(6H,м,2.NCH ₂ <u>CH</u> ₃); 1,33(3H,т,ОСН ₂ <u>CH</u> ₃);3,15-3,4 (4H,м,2.NCH ₂); 4,0(2H,уш.м,ОСН ₂); 6,8-7,27(4H,м,(NH) ₂ и CH=CH).
По	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	CH ₂ CH =CH ₂	84	150 – 151	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₂	1,12(6H,м,2.NCH ₂ <u>CH</u> ₃);3,12-3,4(4H,м, 2.NCH ₂);4,56(2H,уш.м,ОСН ₂);5,22(2H,м,=CH ₂);5,93(1H ,м,CH=);6,83-7,3(4H,м, (NH) ₂ и CH=CH).

Таблица 2

1-Алкил(арил)-3-/азинил(триазирил,пиримидинил)-2')оксипиридазин-6-оны

Va-н

Соединение	X	R'	R''	R	Выход, %	Т.пл., °C	Брутто-формула	ПМР спектр, ДМСО-d ₆ , δм.д.
Va	CH	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	65	106 – 108	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃	2,33(3H,с,CH ₃);3,2(3H,с,NCH ₃);3,9(3H,с, OCH ₃); 6,4(1H,с,CH); 6,95 и 7,2(по 1H,д, CH=CH).
Vб	CH	CH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	81	48 – 50	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₃	0,93(3H,т,CH ₃); 1,8(2H,гек,CH ₂); 2,36(3H,с, CH ₃); 3,9(3H,с,OCH ₃); 3,93(2H,т,CH ₂); 6,4 (1H,с,CH); 6,9(1H,д,CH); 7,23(1H,д,CH).
Vв	CH	CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	78	75 – 77	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₃	2,36(3H,с,CH ₃);3,93(3H,с,OCH ₃); 6,4(1H,с, CH); 7,08(1H,д,CH);7,2(1H,д,CH);7,3-7,7(5H, м, C ₆ H ₅).
Vг	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	CH ₃	74	162 – 164	C ₁₂ H ₁₇ N ₇ O ₂	3,03 и 3,1(по 6H,с,2.N(CH ₃) ₂); 3,62(3H, с,NCH ₃); 6,87 и 7,08(по 1H,д,CH=CH).
Vд	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇	85	138 – 140	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₂	0,95(3H,т,CH ₃); 1,77(2H,м,CH ₂); 3,02 и 3,1 (по 6H,с,2.N(CH ₃) ₂); 3,95(2H,т,NCH ₂); 6,85 и 7,08(по 1H,д,CH=CH).
Ve	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	79	188 – 189	C ₁₇ H ₁₉ N ₇ O ₂	3,05 и 3,12(по 6H,с,2.N(CH ₃) ₂); 6,96-7,7(7H, м,C ₆ H ₅ и CH=CH).
Vж	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ – i	CH ₃	79	236 – 238	C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₂	1,12 (9H,м,(CH ₃) ₃); 3,1-3,4 (2H,м,NCH ₂); 3,6 (3H,уш.с,NCH ₃);3,9-4,18(1H,м,NCH);6,65-7,28(4H, м,(NH) ₂ и CH=CH).
Vз	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ – i	C ₃ H ₇	84	148 – 150	C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₂	0,95(3H,т,CH ₃);1,15(9H,м,(CH ₃) ₃);1,8(2H,м, CH ₂); 3,1-3,35(2H,м, NCH ₂ CH ₃);3,93(2H,м, NCH ₂);3,9-4,18(1H,м,NCH);6,65-7,25(4H,м, (NH) ₂ и CH=CH).
Vи	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ – i	C ₆ H ₅	82	170 – 172	C ₁₈ H ₂₁ N ₇ O ₂	1,15(9H,м,(CH ₃) ₃); 3,2-3,42(2H,м,NCH ₂); 3,9-4,2 (1H,м,NCH); 6,8-7,7 (9H,м,C ₆ H ₅ ,(NH) ₂ и CH=CH).
Vк	N	NHC ₃ H ₇ – i	NHC ₃ H ₇ – i	CH ₃	76	249 – 250	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₂	1,15 (12H,м,(CH ₃) ₄); 3,6(3H,ш.с,NCH ₃); 3,9-4,15 (2H,м,2.NCH); 6,6-7,25(4H,м,(NH) ₂ и CH=CH)
Vл	N	NHC ₃ H ₇ – i	NHC ₃ H ₇ – i	C ₃ H ₇	81	128 – 130	C ₁₆ H ₂₅ N ₇ O ₂	0,95(3H,т,CH ₃);1,15(12H,м,(CH ₃) ₄); 1,77(2H, м, CH ₂); 3,9-4,15(4H,м,2.NCH и NCH ₂); 6,6-7,25 (4H,м,(NH) ₂ и CH=CH)
Vм	N	NHC ₃ H ₇ – i	NHC ₃ H ₇ – i	C ₆ H ₅	84	165 – 167	C ₁₉ H ₂₃ N ₇ O ₂	1,15(12H,м,(CH ₃) ₄);3,9-4,2(2H,м,2.NCH);6,6-7,65(9H,м,C ₆ H ₅ ,(NH) ₂ и CH=CH)
Vн	N	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	CH ₃	78	226 – 227	C ₁₂ H ₁₇ N ₇ O ₂	1,1(6H,м,2.CH ₂ CH ₃);3,15-3,35(4H,м, 2.CH ₂ CH ₃); 3,55(3H,с,NCH ₃);6,82-7,13(4H,м, (NH) ₂ и CH=CH).

1-Алкил(арил)-3-(Азинил(триазинил,пиримидинил)-2')окси-пиридазоны-6
Va-н. К смеси 0,01 моля калиевой соли 1-алкил(арил)-6-оксипиридазона-3 (IV) и 10 мл ацетона при 0-5°C порциями добавляют 0,01 моля хлорида триметилазиниламмония (III). Затем продолжают перемешивание при 50-55°C до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают, промывают водой (табл. 2).

ԱԶԻՆԻԼՕՔՍԻՊԻՐԻԴԱԶԻՆՆԵՐԻ Օ-, N-ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԸ

**Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՏՅԱՆ, Մ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
 Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ և Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ 6-/ազինիլ(տրիազինիլ,պիրիմիդինիլ)-2'/օքսի-3-հիդրօքսիպիրիդազինները ագետոնի միջավայրում փոխազդում են կալիումի հիդրօքսիդի հետ օքսի ձևում, առաջացնելով համապատասխան կալիումական աղերը: Վերջիններս դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում ալկիլվում են ալկիլհալոիդներով՝ առաջացնելով համապատասխան Օ-ալկիլ ածանցյալներ (II): Իսկ ազինիլ(տրիազինիլ,պիրիմիդինիլ)օքսի-պիրիդազինների N-ալկիլ ածանցյալները ստացվել են ոչ թե ալկիլման ճանապարհով, այլ 1-ալկիլ(ֆենիլ)-3-օքսիպիրիդազոններ-6-ի (IV) և տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդների (III) փոխազդեցությունից:

O-, N-DERIVATIVES OF AZINYLOXYPYRIDAZINES

**V. V. DOVLATYAN, T. A. GOMKTSYAN, M. H. HOVHANNISYAN,
 A. P. YENGOYAN and L. A. KHACHATRYAN**

It has been shown that 6-/azinyl(triazinyl,pyrimidinyl)-2'/oxy-3-hydroxypyridazines react with potassium hydroxide in the oxy-form. The lateres are alkylated with alkylhalides in the mediuem of dimethylformamide forming corresponding O-alkyl derivatives (II). N-Alkyl derivatives of azinyl(triazinyl,pyrimidinyl)oxypyridazines are obtained not the way alkylation, but by intereaction of 1-alkyl(phenyl)-3-oxypridazones-6 (IV) with chlorides of trimethylazinylammonia (III).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Пестициды.М., Химия, 1987, с. 640.
- [2] Мельников Н.Н. Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 89.
- [3] Andre Le Berre, Jean Godin, Robert Garreau // C. R. Acad. Sci., Paris, Ser.C, 1967, v. 10, №265, p. 570. // C.A., 1968, v. 68, №68948z.
- [4] John A.King, Freeman H. McMillan // J. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 3222.
- [5] Freeman H.Mcmillan, Kenneth A.Kun, Carol B. McMillan // J. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 407.