

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ОКСИПИРИДАЗОНА

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

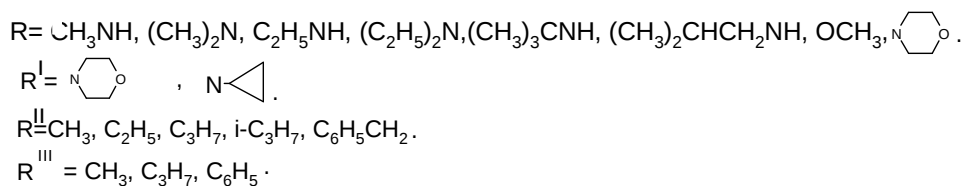
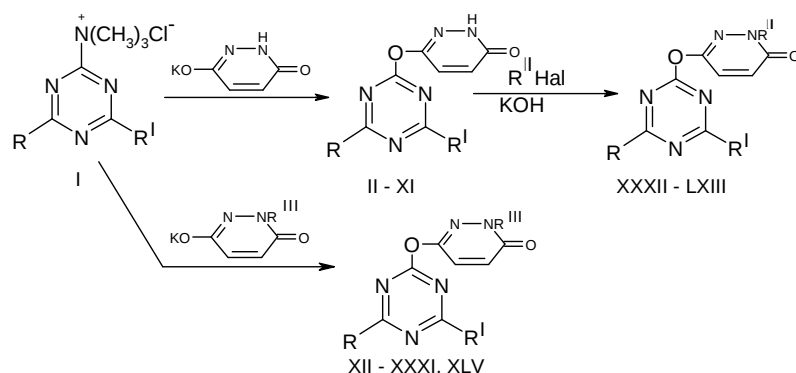
Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 12 VII 2005

Хлориды 4,6-бис-замещенных-*симм*-триазинилтриметиламмония с калиевыми солями 3-оксипиридазонов образуют триазинилоксипиридазоны-6, алкилированием которых получены их N-замещенные производные. При действии указанных хлоридов на триазинил-оксипиридазон-6 образуются 3,6-бис-триазинилоксипиридазины. Триазинилоксипиридазоны с производными галогенкарбоновой кислоты образуют N-замещенные производные.

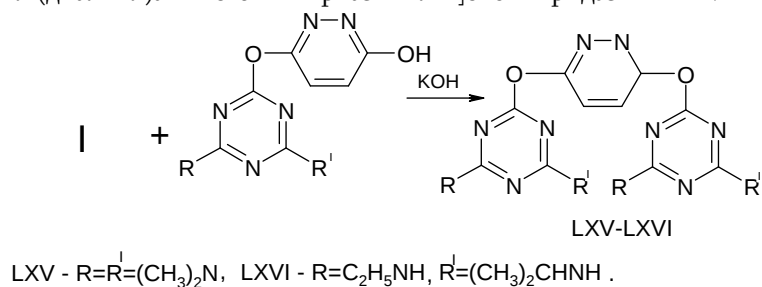
Табл. 2, библи. ссылок 5.

В продолжение исследований в области азинилоксипиридазонов[1- 4] нами синтезированы новые производные *симм*-триазины, в молекулах которых морфолино(циклопропиламино) группа сочетается с оксипиридазоновым кольцом. Учитывая то, что оксипиридазон реагирует в форме 3-оксипиридазона-6 [5], нами осуществлено взаимодействие калиевой соли 3-оксипиридазона-6 с хлоридами 4,6-алкил-(диалкил)амино-*симм*-триазинил-2-триметиламмония (I), приводящее к образованию O-замещенных производных пиридазонов II-XI. Показано, что соединения II-XI с алкил(арил)галогенидами образуют не O-, а N-замещенные производные XII-LXIII.

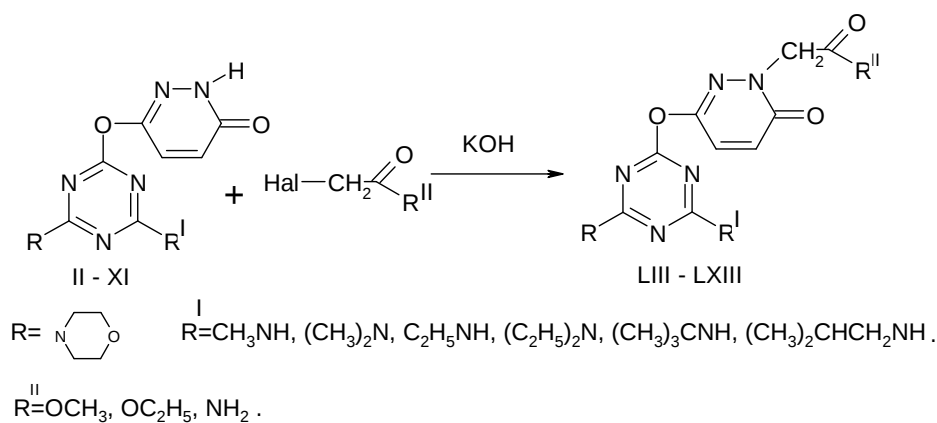


Строение полученных соединений установлено встречным синтезом на примере соединений XII-XXXI, XLV. Взаимодействием малеинангидрида с алкилгидразином с последующей реакцией с хлоридом 2-хлор-4,6-бис-морфолино-симм-триазирил-2-триметиламмония получены соединения, оказавшиеся идентичными с соединениями XVIII и XLV.

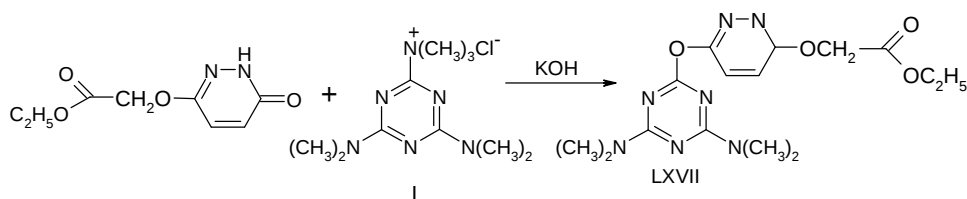
Изучено взаимодействие соединений II-XI с I. Установлено, что при этом образуются О-замещенные производные триазилилоксипиридазонов – 3,6-бис[алкил (диалкил)амино-симм-триазирил-2]оксипиридазины LXV-LXVI.



С целью усиления фито- и рострегулирующей активности соединений II-XI возникла необходимость превращения исходных триазилилоксипиридазонов в производные уксусной кислоты. Взаимодействием соединений II-XI с производными галогенуксусной кислоты были получены N-замещенные производные LIII-LXIII.



Взаимодействием хлорида *симм*-триазинилтриметиламмония I с 3-оксикарбэтоксиметилоксипиридазоном-6 в присутствии едкого кали был получен продукт О-замещения LXVIII с выходом 25%.



Помимо самостоятельного интереса, полученные соединения могут быть успешно применены в качестве исходных веществ для синтеза новых рядов биоактиваторов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ¹H – на приборе "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО -d₆ + CCl₄ 1:3. ТСХ проведено на пластинках "Silufol UV-254", проявление 2% AgNO₃ + 2% БФС + 4% лимонной кислоты.

Триазиноксипиридазоны II-XXXI. К смеси 0,001 моля калиевой соли 3,6-оксипиридазона или 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазона-6 в 10 мл ацетона при 0-4°С порциями добавляют 0,001 моля хлорида триметилтриазиниламмония, затем продолжают перемешивание при комнатной температуре до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой, отфильтровывают, промывают водой (табл. 1).

Таблица 1

Триазинилоксипиридазоны и их N-замещенные производные II - LXIII

Соединение	R	R ^I	R ^{II}	Выход, %	Т.пл., °C	Брутто-формула
II		CH ₃ NH	H	80	250-251	C ₁₂ H ₁₅ N ₇ O ₃
III	--- // ---	(CH ₃) ₂ N	H	60	248-250	C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₃
IV	--- // ---	C ₂ H ₅ NH	H	75	238-240	C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₃
V	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	H	74	214-215	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃
VI	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	H	70	254-255	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃
VII	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	H	87	254-255	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃
VIII	--- // ---	OCH ₃	H	65	220-222	C ₁₂ H ₁₄ N ₆ O ₄
IX	--- // ---		H	87	262-264	C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₄
X		(CH ₃) ₂ N	H	75	220-221	C ₁₂ H ₁₅ N ₇ O ₂
XI		(CH ₃) ₃ CNH	H	75	175-176	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₂
XII		CH ₃ NH	CH ₃	87	230-232	C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₃
XIII	--- // ---	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	50	181-185	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₃
XIV	--- // ---	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	83	214-215	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₃
XV	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	83	124-125	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃
XVI	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	80	230-232	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃
XVII	--- // ---	i-BuNH	CH ₃	70	230-232	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃
XVIII	--- // ---		CH ₃	70	182-184	C ₁₆ H ₂₁ N ₇ O ₄
XIX	--- // ---	OCH ₃	CH ₃	45	158-160	C ₁₃ H ₁₆ N ₆ O ₃
XX		(CH ₃) ₂ N	CH ₃	80	200-202	C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₂
XXI		(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	90	208-210	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₂
XXII		CH ₃ NH	C ₆ H ₅	80	212-214	C ₁₈ H ₁₉ N ₇ O ₃
XXIII	--- // ---	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	45	124-125	C ₁₉ H ₂₂ N ₇ O ₃
XXIV	--- // ---	C ₂ H ₅ NH	C ₆ H ₅	90	184-185	C ₁₉ H ₂₁ N ₇ O ₃
XXV	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	C ₆ H ₅	90	129-130	C ₂₁ H ₂₅ N ₇ O ₃
XXVI	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	86	210-212	C ₂₁ H ₂₅ N ₇ O ₃
XXVII	--- // ---	i-BuNH	C ₆ H ₅	95	210-212	C ₂₁ H ₂₅ N ₇ O ₃

Продолжение таблицы 1

XXVIII	--- // ---		C ₆ H ₅	80	168-170	C ₂₁ H ₂₃ N ₇ O ₄
XXIX	--- // ---	OCH ₃	C ₆ H ₅	66	124-125	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₄
XXX	 -NH	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	93	149-150	C ₁₈ H ₁₉ N ₇ O ₂
XXXI	 -NH	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	93	190-191	C ₂₀ H ₂₃ N ₇ O ₂
XXXII			C ₂ H ₅	50	220-222	C ₁₇ H ₂₃ N ₇ O ₄
XXXIII	--- // ---	CH ₃ NH	C ₂ H ₅	65	194-196	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₃
XXXIV	--- // ---	(CH ₃) ₂ N	C ₂ H ₅	58	118-120	C ₁₅ H ₂₇ N ₇ O ₃
XXXV	--- // ---	C ₂ H ₅ NH	C ₂ H ₅	65	134-135	C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₃
XXXVI	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	C ₂ H ₅	96	134-135	C ₁₇ H ₂₅ N ₇ O ₃
XXXVII	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	C ₂ H ₅	66	219-220	C ₁₇ H ₂₅ N ₇ O ₅
XXXVIII	--- // ---	i-BuNH	C ₂ H ₅	63	128-129	C ₁₇ H ₂₅ N ₇ O ₃
XXXIX	--- // ---	CH ₃ NH	C ₃ H ₇	40	158-160	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃
XL	--- // ---	(CH ₃) ₂ N	C ₃ H ₇	60	140-142	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃
XLI	--- // ---	C ₂ H ₅ NH	C ₃ H ₇	50	234-235	C ₁₆ H ₂₅ N ₇ O ₃
XLII	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	C ₃ H ₇	94	119-120	C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃
XLIII	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	C ₃ H ₇	64	159-160	C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃
XLIV	--- // ---	i-BuNH	C ₃ H ₇	81	169-170	C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃
XLV	--- // ---		C ₃ H ₇	75	176-177	C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₄
XLVI	--- // ---	(CH ₃) ₂ N	i -C ₃ H ₇	76	138-140	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃
XLVII	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	i -C ₃ H ₇	68	117-118	C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃
XLVIII	--- // ---	i-BuNH	i -C ₃ H ₇	68	149-150	C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃
XLIX	--- // ---		i -C ₃ H ₇	58	188-190	C ₁₇ H ₂₂ N ₈ O ₅
L	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	C ₆ H ₅ CH ₂	20	100-102	C ₂₂ H ₂₇ N ₇ O ₃
L	--- // ---	i-BuNH	C ₆ H ₅ CH ₂	46	164-165	C ₂₂ H ₂₇ N ₇ O ₃
LII	--- // ---		C ₆ H ₅ CH ₂	50	218-220	C ₂₂ H ₂₅ N ₇ O ₄
LIII	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₂ CONH ₂	66	218-220	C ₁₇ H ₂₄ N ₈ O ₄
LIV	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ CONH ₂	80	220-222	C ₁₇ H ₂₄ N ₈ O ₄
LV	--- // ---	i-BuNH	CH ₂ CONH ₂	81	249-250	C ₁₇ H ₂₄ N ₈ O ₄
LVI	--- // ---		CH ₂ CONH ₂	58	279-280	C ₁₇ H ₂₂ N ₈ O ₅

LVII	--- // ---	CH ₃ NH	CH ₂ COOCH ₃	50	148-150	C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₅
LVIII	--- // ---	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ COOCH ₃	43	148-150	C ₁₆ H ₂₁ N ₇ O ₅
LIX	--- // ---	C ₂ H ₅ NH	CH ₂ COOCH ₃	93	184-185	C ₁₆ H ₂₁ N ₇ O ₅
LX	--- // ---	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₂ COOCH ₃	75	124-125	C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₅
LXI	--- // ---	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ COOCH ₃	76	219-220	C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₅
LXII	--- // ---	i-BuNH	CH ₂ COOCH ₃	95	189-190	C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₅
LXIII	--- // ---		CH ₂ COOCH ₃	40	234-235	C ₁₈ H ₂₃ N ₇ O ₆

4,6-Бис-морфолино-симм-триазирил-2-N-метил(пропил)-оксипиридазоны-6 XVIII, XLV. а) Аналогично из 0,16 г (0,001 моля) калиевой соли N-метилоксипиридазона и 0,3 г (0,001 моля) хлорида 2-хлор-4,6-бис-морфолино-симм-триазирилтриметиламмония получают 0,3 г (80%) соединения XVIII, т.пл. 182-84°C, а из 0,001 моля калиевой соли N-пропилоксипиридазона и 0,3 г (0,001 моля) хлорида 2-хлор-4,6-бис-морфолино-симм-триазирилтриметиламмония – 0,32 г (80%) соединения XLV, т.пл. 176-77°C. Спектры ЯМР ¹H приведены в табл. 2.

б) К 0,7 г (0,001 моля) 84% едкого кали в 10 мл диметилформамида прибавляют 0,001 моля триазирилоксипиридазона. Перемешивают 2-3 ч (до солеобразования) при комнатной температуре и добавляют 0,0011 моля метилйодида, продолжают перемешивание при 45-50°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают. Получают 0,3 г (80%) соединения XVIII, т.пл. 182-84°C. Аналогично из 0,001 моля калиевой соли 4,6-бис-морфолино-симм-триазирил-2-оксипиридазона и 0,14 г (0,0011 моля) пропилобромида получают 0,25 г (70%) соединения XLV, т. пл. 176-78°C. Спектры ЯМР ¹H приведены в табл. 2.

N-Алкилоксипиридазонилокситриазины XXXII-LII. К калиевой соли 0,001 моля триазирилоксипиридазона в 5 мл диметилформамида добавляют 0,001 моля алкилгалогенида и перемешивают при 50-60°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

3,6-Бис-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2)оксипиридазон (LXV). К 2,8 г (0,001 моля) калиевой соли 4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2-оксипиридазона-6 в 10 мл ацетона при 0°C по порциям добавляют 2,6 г (0,001 моля) хлорида 4,6-бис-диметиламино-симм-триазирилтриметиламмония. Перемешивают при комнатной температуре 3 ч и при 50-55°C до окончания выделения амина, охлаждают, прибавляют 30 мл воды, остаток отфильтровывают, промывают водой, 5% раствором KOH, а затем водой.

Таблица 2

**Спектры ЯМР ^1H , d, м. д. (J, Гц) некоторых триазилилоксипиридазонов и их N-замещенных производных
(спектры сняты в ДМСО- d_6)**

II	2,77 д (0,75H, J 4,8) и 2,80 д (2,25H, J 4,8, NCH ₃); 3,56-3,84 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,80 д (0,25H, J 9,9) и 6,83 д (0,75H, J 9,9, H _{Ar}); 7,18 д (0,75H, J 9,9) и 7,22 д (0,25H, J 9,9, H _{Ar}); 7,03 к (0,25H, J 4,8) и 7,32 к (0,75H, J 4,8, NH); 12,49 уш (1H, NH)
III	3,04 с (3H, NCH ₃); 3,11 с (3H, NCH ₃); 3,59-3,77 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,81 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,19 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 12,50 уш (1H, NH)
IV	1,11 т (0,75H, J 7,2) и 1,13 т (2,25H, J 7,2, CH ₃); 3,23 кд (0,5H, J 7,2, 5,6) и 3,29 кд (1,5H, J 7,2, 5,6, CH ₂); 3,57-3,79 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,80 д (0,25H, J 9,8) и 6,83 д (0,75H, J 9,8, H _{Ar}); 7,18 д (0,75H, J 9,8) и 7,21 д (0,25H, J 9,8, H _{Ar}); 7,07 т (0,25H, J 5,6) и 7,37 т (0,75H, J 5,6, NH); 12,49 уш (1H, NH)
VI	1,22 с и 1,35 с (9H, CH ₃); 3,56-3,70 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,88 д (1H, J 8,2, H _{Ar}); 7,45 д (1H, J 8,2, H _{Ar}); 6,90 уш. с и 7,10 уш. с (1H, NH); 12,53 ш (1H, NH)
VII	0,90 м (6H, CH ₃); 1,85 м (1H, CH); 2,70 м и 3,14 м (2H, NCH ₂); 3,50-3,80 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,70 д (1H, J 8,3, H _{Ar}); 7,20 д (1H, J 8,3, H _{Ar}); 6,88 с и 7,37 с (1H, NH); 12,48 ш (1H, NH)
IX	3,59-3,76 ш (16H, NC ₄ H ₈ O); 6,81 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,19 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 12,51 уш (1H, NH)
X	0,48-0,54 м (2H) и 0,56-0,65 м (2H, C ₃ H ₅); 2,77 м (1H, NCH); 3,06 уш (3H, NCH ₃); 3,17 уш (3H, NCH ₃); 6,81 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,18 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,37 д (1H, J 4,0, NH); 12,47 с (1H, NH)
XI	0,49-0,55 м (2H) и 0,58-0,68 м (2H, C ₃ H ₅); 1,32 с и 1,42 с (9H, CH ₃); 2,71 м (1H, NCH); 6,28 уш. с и 6,69 уш. с (1H, NH); 6,82 д (1H, J 9,9 H _{Ar}); 7,18 д (1H, J 9,9 H _{Ar}); 7,24 д и 7,41 д (1H, J 3,5, <u>NHC</u> ₃ H ₇); 12,47 ш (1H, NH)
XVIII	3,59-3,76 ш (16H, NC ₄ H ₈ O); 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,89 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,25 д (1H, J 9,8, H _{Ar})
XXIII	3,07 с (3H, NCH ₃); 3,12 с (3H, NCH ₃); 3,63 м (4H, O(CH ₂) ₂); 3,71 ш (4H, N(CH ₂) ₂); 7,02 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,05 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,33 м (1H, пара- C ₆ H ₅); 7,44 м (2H, мета- C ₆ H ₅); 7,65 м (2H, орто- C ₆ H ₅)

Продолжение таблицы 2

XXXII	1,33 т (3H, J 7,1, CH ₃); 3,62 м (8H, O(CH ₂) ₂); 3,71 ш (8H, N(CH ₂) ₂); 4,04 к (2H, J 7,1, NCH ₂ CH ₃); 6,87 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,22 д (1H, J 9,8, H _{Ar})
XXXVII	1,33 т (3H, J 7,2, CH ₃); 1,26 с (2,7H) и 1,38 с (6,3H, CH ₃); 3,58-3,77 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 4,03 к (2H, J 7,2, NCH ₂); 6,30 ш (0,3H) и 6,74 ш (0,7H, NH); 6,87 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,20 д (1H, J 9,7, H _{Ar})
XXXVIII	0,58 д и 0,85 д (6H, J 6,6, CH ₃); 1,23 т (3H, J 6,6, CH ₃); 1,72 м и 1,83 м (1H, CH); 2,90 м и 3,05 м (2H, NCH ₂); 3,50-3,75 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,93 к (2H, J 6,6, NCH ₂ CH ₃); 6,95 д (1H, J 8,7, H _{Ar}); 7,45 д (1H, J 8,7, H _{Ar}); 7,50 с и 7,60 с (1H, NH)
LII	3,54-3,76 м (16H, NC ₄ H ₈ O); 5,15 с (2H, CH ₂); 6,93 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,24 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,24-7,36 м (5H, C ₆ H ₅)
LV	0,90 м (6H, CH ₃); 1,85 м (1H, CH); 2,70 м и 3,14 м (2H, NCH ₂); 6,80 с и 7,37 с (1H, NH); 6,80 д (1H, J 8,8, H _{Ar}); 7,30 д (1H, J 8,8, H _{Ar}); 4,50 с (2H, NCH ₂); 7,25-7,40 шс (2H, NH ₂)
LVII	2,78 д (0,9 H) и 2,81 д (2,1 H, J 4,7, NCH ₃); 3,57-3,83 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,76 с (3H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 6,95 д (0,25 H) и 6,97 д (0,75 H, J 9,8, H _{Ar}); 7,33 д (0,75 H) и 7,35 д (0,25 H, J 9,8, H _{Ar}); 7,08 к (0,25 H) и 7,40 к (0,75 H, J 4,7, NH)
LVIII	1,11 т (0,75 H) и 1,14 т (2,25 H, J 7,2, CH ₃); 3,24 кд (0,5 H) и 3,30 кд (1,5 H, J 7,2, 5,6, NCH ₂); 3,56-3,82 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,75 с (0,75 H) и 3,76 с (2,25 H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 6,94 д (0,25 H) и 6,97 д (0,75 H, J 9,8, H _{Ar}); 7,04 т (0,25 H) и 7,45 т (0,75 H, J 5,6, NH); 7,32 д (0,75 H) и 7,33 д (0,25 H, J 9,8, H _{Ar})
XLII	0,95 т (3H, J 7,4, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1,08 т (3H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 1,16 т (3H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 1,78 скс (2H, J 7,3, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 3,42 к (2H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 3,53 к (2H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 3,59-3,74 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,95 т (2H, J 7,2, NCH ₂); 6,86 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,19 д (1H, J 9,7, H _{Ar})
LXIII	3,59-3,74 ш (16H, NC ₄ H ₈ O); 3,75 с (3H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 6,97 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,30 д (1H, J 9,9, H _{Ar})
XLV	0,87 д (1,2 H) и 0,90 д (4,8 H, J 6,7, CH ₃); 1,77 м (0,2 H) и 1,86 м (0,8 H, CH); 3,02 т (0,4 H) и 3,07 т (16H, J 6,4, NCH ₂); 3,57-3,78 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 4,53 с (2H, OCH ₂); 6,90 д (0,2 H) и 6,92 д (0,8 H, J 9,7, H _{Ar}); 6,92 ш (1H) и 7,36 ш (1H, NH ₂); 7,26 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,13 т (0,2 H) и 7,54 т (0,8 H, J 6,4, NH)

Получают 2 г (68%) соединения LXV, т.пл. 224-26°C. Найдено, %: N 38,4. $C_{18}H_{26}N_{12}O_2$. Вычислено, %: N 38,0. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., ДМСО- d_6 : 2,98 уш. с (6H, NCH_3); 3,07 уш. с (6H, NCH_3); 3,10 уш. с (6H, NCH_3); 3,13 уш. с (6H, NCH_3); 7,48 д (1H, J 9,8, H_{Ar}); 7,51 д (1H, J 9,8, H_{Ar}).

3-(4,6-Бис-диметиламино-симм-триазинил-2'-илокси)-6-(4'-этиламино-6'-изопропиламино-симм-триазинил-2')-оксипиридазон (LXVI). Аналогично из 3,3 г (0,001 моля) калиевой соли 4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-оксипиридазона-6 и 2,9 г (0,001 моля) хлорида 2,4-бис-диметиламино-симм-триазинилтриметиламмония получают 3 г (66%) соединения LXVI, т. пл. 150-52°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. ДМСО- d_6 : 1,08-1,18 м (9H, CH_3); 3,17-3,36 м (2H, NCH_2); 3,86-4,17 м (1H, NCH); 6,48-7,03 ш (2H, NH); 3,05 уш. с (6H, NCH_3); 3,10 уш. с (6H, NCH_3); 6,90 д (1H, J 9,9, H_{Ar}); 7,10 д (1H, J 9,9, H_{Ar}).

Этиловый эфир бис-диметиламино-симм-триазинилоксипиридазонил-оксиуксусной кислоты LXVII. К калиевой соли 0,25 г (0,001 моля) 3-оксикарбэтоксиметилоксипиридазона в 10 мл ацетона при 0-4°C по порциям добавляют 0,26 г (0,001 моля) хлорида 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинилтриметиламмония, затем перемешивают при комнатной температуре до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой и получают 0,1 г (25%) соединения XLVII, т.пл. 108-110°C.

N-Замещенные производные триазинилоксипиридазонилуксусной кислоты LIII-LXIII. К калиевой соли 0,001 моля триазинилоксипиридазона в 5 мл диметилформамида при перемешивании добавляют 0,001 моля соответствующего производного галогенкарбоновой кислоты и продолжают перемешивание при 45-50°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают, промывают водой (табл. 1).

ՕՔՍԻՊԻՐԻԴԱԶՈՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ.Վ.ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ.Ա.ԳՈՄԿՅԱՆ, Ա.Վ.ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա.Փ.ԵՆԳՈՅԱՆ

4,6-Տեղակալված սիմ-տրիագինների չորրորդային ամոնիումային աղերի և N-ալ-կիլ(ֆենիլ)-3-օքսիպիրիդազոն-6-ի կալիումական աղերի փոխազդմամբ սինթեզվել են համապատասխան տրիագինիլօքսիպիրիդազոններ: Ստացված տրիագինիլօքսիպիրիդ-դազոնների կալիումական աղերը ենթարկվել են ալկիլման ալկիլ(արիլ)հալոգենիդներով և հալոգենքացախաթթվի ածանցյալներով: Արդյունքում ստացվել են տրիագինիլօքսիպիրիդազոնների համապատասխան N-տեղակալված ածանցյալներ: Հաստատվել է, որ տրիագինիլօքսիպիրիդազոնների և տրիագինիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդների փոխազդեցությունից ստացվում են տրիագինիլօքսիպիրիդազոնների Օ-տեղակալված ածանցյալներ՝ բիս-տրիագինիլօքսիպիրիդազոններ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF OXYPYRIDAZONES DERIVATIVES

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

The interaction of trimethyl-4,6-substituted-simm-triazinylammonium chlorides with potassium salt of 3-oxypyridazone-6 and N-alkyl(aryl)-3-oxypyridazone-6 leads to corresponding triazinyl-oxypyridazones. By alkylation of synthesized triazinyl-oxypyridazones with help of alkyl(aryl) halides in the presence of potassium hydroxide corresponding N-substituted derivatives of triazinyl-oxypyridazones were obtained. It has been shown that by interaction of triazinyl-oxypyridazones with trimethyltriazinylammonium chlorides O-substituted derivatives of triazinyl-oxypyridazones are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // Арм. хим. ж, 1971, т. 24, с. 51.
- [2] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г., Енгоян А.П., Хачатрян Л.А. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 96.
- [3] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 68.
- [4] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г., Хачатрян Л.А., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 75.
- [5] Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, с.109.