

АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ АЗИНИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН,
А. С. ВОРСКАНЯН, Г. С. АМАЗАСПЯН и А. П. ЕНГОЯН

Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 20 V 2005

Взаимодействием хлоридов триметилазиниламмония с эфирами оксибензойных кислот синтезированы соответствующие эфиры азинилоксибензойных кислот. Взаимодействием эфиров оксибензойных кислот с 2,4-дихлор-6-метилпиримидином синтезированы соответствующие эфиры пиримидинилоксибензойных кислот. Изучены гидролиз и гидразинолиз полученных эфиров азинилоксибензойных кислот.

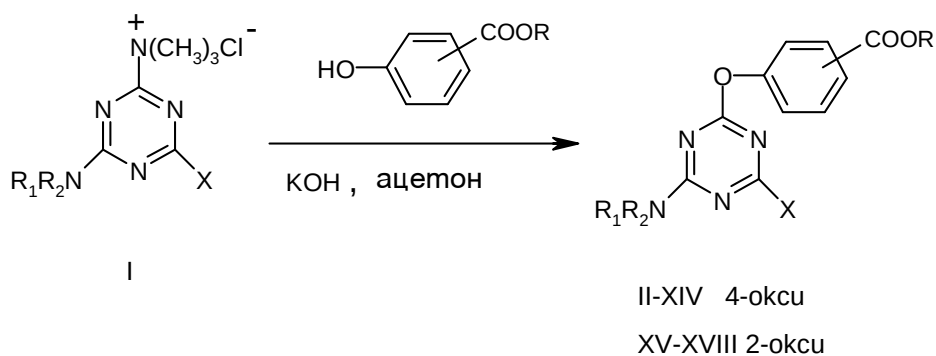
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В качестве гетероциклических аналогов арилоксиалканкарбоновых кислот, обладающих высокой физиологической активностью по отношению к растениям, нами были синтезированы пиримидинил(*симм*-триазинил)оксиуксусные и пропионовые кислоты и их производные [1-3].

В ряду бензойных кислот, в частности, их галоген- и оксипроизводных, найдены ценные избирательные гербициды, некоторые из них, например, препараты иоксинил (3,5-дийод-4-оксибензонитрил) и дикамба (диметиламмониевая соль 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты) нашли широкое применение в сельском хозяйстве [4-5].

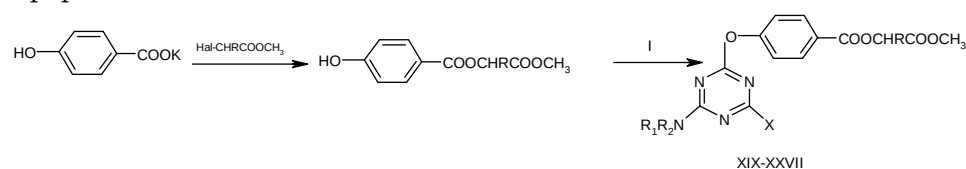
Исходя из этих данных определенный интерес могли представлять и *симм*-триазинилоксибензойные кислоты, синтез которых описывается в настоящей статье.

Установлено, что хлориды 2-хлор-4,6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинилтриметиламмоний легко взаимодействуют с эфирами оксибензойных кислот в среде ацетона с образованием эфиров триазинилоксибензойных кислот II-XVIII.



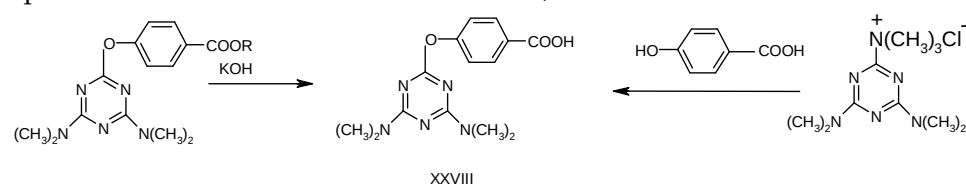
II-VIII R=CH₃; II R₁=H, R₂=изо- C₃H₇, X=NHC₃H₇-изо; III R₁=H, R₂=изо-C₃H₇, X=NHC₂H₅; IV R₁=H, R₂=C₂H₅, X=NHC₂H₅; V R₁=R₂=CH₃, X=N(CH₃)₂; VI R₁=R₂=CH₃, X=SCH₃; VII R₁=R₂=CH₃, X=OCH₃; VIII R₁=H, R₂= изо-C₃H₇, X=NHC₄H₉ -вт; IX-XIV R=C₂H₅; IX R₁=H, R₂= изо- C₃H₇, X=NHC₃H₇ - изо; X R₁=H, R₂= изо- C₃H₇, X=NHC₂H₅; XI R₁=H, R₂= C₂H₅, X=NHC₂H₅; XII R₁=R₂=CH₃, X= N(CH₃)₂; XIII R₁=H, R₂=C₂H₅, X=SCH₃; XIV R₁=R₂=CH₃, X=OCH₃. XV-XVIII R=CH₃; XV R₁=H R₂= изо-C₃H₇; X=NHC₃H₇ - изо, XVI; R₁=H, R₂= изо -C₃H₇ X=NHC₂H₅, XVII R₁=H, R₂= C₂H₅, X=NHC₂H₅, XVIII R₁=R₂=CH₃, X=N(CH₃)₂.

Соединения I аналогично реагируют и с гликолевыми и пропионовыми эфирами оксибензойной кислоты по схеме:



XIX-XXIII, R=H, XIX R₁=H, R₂= изо -C₃H₇, X=NHC₃H₇ изо; XX R₁=H, R₂= изо -C₃H₇, X=NHC₂H₅, XXI R₁=H, R₂=C₂H₅, X=NHC₂H₅; XXII R₁=R₂=CH₃, X=N(CH₃)₂; XXIII R₁=R₂=CH₃, X=OCH₃; XXIV-XXVII, R=CH₃; XXIV R₁=H, R₂= изо- C₃H₇, X=NHC₃H₇ -изо; XXV R₁=H, R₂= изо-C₃H₇, X=NHC₂H₅; XXVI R₁=H, R₂= C₂H₅, X=NHC₂H₅; XXVII R₁=R₂=CH₃, X=N(CH₃)₂

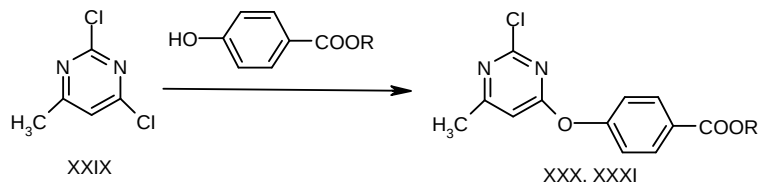
Изучен гидролиз полученных эфиров триазилиноксибензойных кислот II-XIV. Показано, что гидролиз протекает при действии водных растворов едких щелочей при комнатной температуре с образованием, хотя и с низкими выходами, триазилиноксибензойных кислот XXVIII,



Указанное соединение XXVIII получено также взаимодействием хлористого 2-хлор-4,6-бис-диметиламино-симм-триазилилтриметиламмония с 4-оксибензойной кислотой. Изучены аминолиз и гидразиолиз эфиров II-XIV. Показано, что вместо

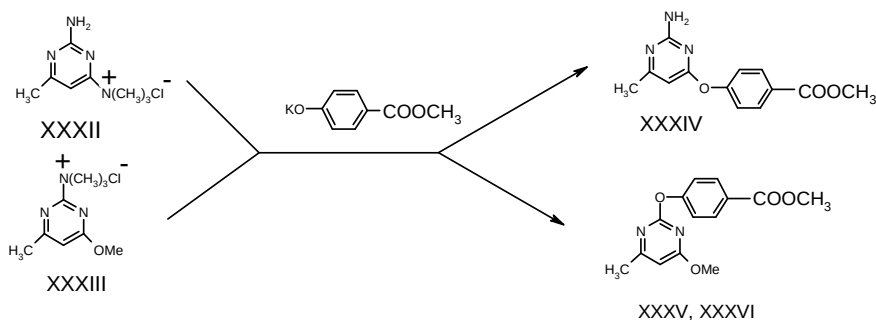
ожидаемых амидов и гидразидов образуются продукты гидролитического расщепления.

Было показано, что эфиры 4-оксибензойной кислоты легко взаимодействуют с 2,4-дихлор-6-метилпиримидином XXIX, образуя соответствующие эфиры пиримидинилоксибензойных кислот XXX, XXXI.



R=CH₃, C₂H₅

Изучено также взаимодействие хлоридов пиримидинилтриметиламмония XXXII, XXXIII с алкиловыми эфирами 4-оксибензойной кислоты с образованием эфиров соответствующих пиримидинилоксибензойных кислот XXXIV, XXXV, XXXVI.



XXXV, R= CH₃

XXXVI, R= C₂H₅

Экспериментальная часть

ТСХ проводилось на пластинках "Silufol UV-254". Элюент – ацетон : гексан (1:4). Проявление – смесью 2% AgNO₃ + 0,4% бромфенолового синего +4% лимонной кислоты. ЯМР ¹H спектры сняты на приборе "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО(d₆)/CCl₄ 1:3.

Алкиловые эфиры 4,6-дизамещенных-симм-триазирил-2-4'(или 2'-) оксибензойных кислот II-XIV, XV-XVIII. К 0,7 г (0,01 моля) 84% измельченного едкого кали в 10 мл сухого ацетона прибавляют 1,6 г (0,01 моля) метилового эфира 4-(или 2-)оксибензойной кислоты. Перемешивают в течение 1 ч (до солеобразования) и при охлаждении льдом прибавляют 0,01 моля хлористого триметил-2-хлор-4,6-

дизамещенного-*симм*-триазиниламмония. Смесь перемешивают 4-5 ч, оставляют на ночь, удаляют ацетон, остаток протирают водой и отфильтровывают. Полученный продукт растворяют в бензоле, отфильтровывают и осаждают гексаном (табл. 1). Спектр ЯМР¹H соединения III, (, м.д.: 1,08-1,18 м (9H, CH₃); 3,18-3,37 м (2H, NCH₂); 3,88 с (3H, OCH₃); 3,87-4,18 м (1H, NCH); 6,50-7,05 ш (2H, NH); 7,19 д (1H, J 8,5) и 7,21 д (1H, J 8,5, C₆H₄); 7,98 д (2H, J 8,5, C₆H₄). Спектр ЯМР¹H соединения IX, (,м.д.: 0,97-1,12 м (12H, CH₃); 1,32 т (3H, J 7,0, OCH₂CH₃); 3,87 м и 4,03 м (2H, NCH); 4,30 к (2H, J 7,0, OCH₂); 6,95-7,20 ш (2H, NH); 7,18-7,30 м (2H, C₆H₄); 7,97 д (2H, J 8,5 C₆H₄). Спектр ЯМР¹H соединения XV, δ, м.д.: 1,0-1,3 м (12H, CH₃); 3,68 с (3H, OCH₃); 3,81 ш и 4,03 ш (2H, NCH); 6,80 ш и 6,93 ш (2H, NH); 7,21 д (1H, J 8,2, 6-H_{Ar}); 7,32 т (1H, J 7,8, 4-H_{Ar}); 7,61 т (1H J 7,8, 5-H_{Ar}); 7,84 д (1H, J 7,7, 3-H_{Ar}).

Метилловые эфиры 4,6-дизамещенных-*симм*-триазирил-2-4'-оксibenзоилгликолевых(пропионовых) кислот XIX-XXVII. К 0,7 г (0,01 моля) 84% измельченного едкого кали в 10 мл сухого ацетона прибавляют 0,01 моля метилового эфира 4-оксибензоилгликолевой(пропионовой) кислоты. Смесь перемешивают 0,5-1 ч (до солеобразования) и при охлаждении льдом прибавляют 0,01 моля хлористого триметил -2-хлор-4,6-дизамещенного-*симм*-триазиниламмония. Смесь перемешивают до конца дня, оставляют на ночь. Нагревают 2-3 ч при 45-50°С, удаляют ацетон, остаток протирают водой и отфильтровывают. Очищают бензолом (табл. 2). Спектр ЯМР¹H соединения XXII, δ, м.д.: 3,0 1уш.с (6H, NCH₃); 3,12 уш.с (6H, NCH₃); 3,77 с (3H, OCH₃); 4,82 с (2H, OCH₂); 7,27 м (2H, J 8,7, 2,6-H_{Ar}); 8,05 м (2H, J 8,7, 3,5-H_{Ar}).

Спектр ЯМР¹H соединения XXVII, δ, м.д.: 1,60 д (3H, J 7,0, OCH-CH₃); 3,01 уш.с. (6H, NCH₃); 3,12 уш.с. (6H, NCH₃); 3,75 с (3H, OCH₃); 5,23 к (1H, J 7,0, OCH); 7,26 м (2H, J 8,7, 2,6-H_{Ar}); 8,03 м (2H, J 8,7, 3,5-H_{Ar}).

4,6-бис-Диметиламино-симм-триазирил-2-оксибензойная кислота XXVIII. а) К 0,45 г (0,0025 моля) калиевой соли 4-оксибензойной кислоты в 4 мл диоксана прибавляют 0,17 г (0,0025 моля) 84% едкого кали и смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре. При охлаждении льдом прибавляют 0,65 г (0,0025 моля) хлористого триметил-4,6-бис-диметиламино-*симм*-триазирил-2-аммония. Перемешивают 2 ч при комнатной температуре, затем нагревают при 45-50°С 10-11 ч. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают и фильтрат подкисляют уксусной кислотой. Полученные кристаллы фильтруют, промывают водой. Выход соединения XXVIII 0,35 г (58%), т.пл. 190-192°С.

б) Растворяют 0,1 г (0,0015 моля) 84% едкого кали в 4 мл метанола, прибавляют 0,48 г (0,0015 моля) метилового эфира 4,6-бис-диметиламино-*симм*-триазирил-2-4'-оксибензойной кислоты(V). Перемешивают

Таблица 1

Алкиловые эфиры 4,6-замещенных-*симм*-триазирил-2-4^l- или-2'-оксибензойных кислот (II - XIV)

Соединение	R ₁	R ₂	X	R	Т. пл., °С	Выход, %	Брутто-формула	R _f
II	H	<i>н</i> зо-С ₃ H ₇	NHC ₃ H ₇ -	CH ₃	158-160	95	C ₁₇ H ₂₃ N ₅ O ₃	0,40
III	H	<i>н</i> зо-С ₃ H ₇	<i>н</i> зо	CH ₃	132-133	96	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₃	0,37
IV	H	C ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	CH ₃	152-154	98	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₃	0,45
V	CH ₃	CH ₃	NHC ₂ H ₅	CH ₃	130-131	95	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₃	0,41
VI	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃)	CH ₃	110-112	79	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	0,46
VII	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	CH ₃	108-110	82	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₄	0,42
VIII	H	<i>н</i> зо-С ₃ H ₇	OCH ₃	CH ₃	140-141	88	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₃	0,43
IX	H	<i>н</i> зо-С ₃ H ₇	NHC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	138-140	80	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₃	
X	H	<i>н</i> зо-С ₃ H ₇	NHC ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅	118-120	81	C ₁₇ H ₂₃ N ₅ O ₃	0,51
XI	H	C ₂ H ₅	<i>н</i> зо	C ₂ H ₅	140-142	82	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₃	0,52
XII	CH ₃	CH ₃	NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	112-114	84	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₃	0,55
XIII	H	C ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	98-100	72	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₃ S	0,56
XIV	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃)	C ₂ H ₅	106-108	90	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄	0,49
XV	H	<i>н</i> зо-С ₃ H ₇	SCH ₃	CH ₃	172-174	80	C ₁₇ H ₂₃ N ₅ O ₃	0,47
XVI	H	<i>н</i> зо-С ₃ H ₇	OCH ₃	CH ₃	155-157	85	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₃	0,55
XVII	H	C ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇ -	CH ₃	118-120	82	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₃	0,51
XVIII	CH ₃	CH ₃	<i>н</i> зо NHC ₂ H ₅ NHC ₂ H ₅ N(CH ₃) ₂	CH ₃	140-142	86	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₃	0,59 0,57

Таблица 2

**Метилловые эфиры 4,6-замещенных-симм-триазилил-2-4'-
оксибензоилгликолевых(пропионовых)кислот (XIX–XXVII)**

Соединение	R ₁	R ₁	X	R	Т.пл., °С	Выход, %	Брутто- формула	R _f
XIX	H	<i>изо</i> -	NHC ₃ H ₇ -	H	142-144	75	C ₁₉ H ₂₅ N ₅ O ₅	0,43
XX	H	C ₃ H ₇	<i>изо</i>	H	160-162	76	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₅	0,41
XXI	H	<i>изо</i> -	NHC ₂ H ₅	H	170-172	65	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₅	0,50
XXII	CH ₃	C ₃ H ₇	NHC ₂ H ₅	H	128-130	68	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₅	0,54
XXIII	CH ₃	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	H	74-76	80	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₆	0,49
XXIV	H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	120-122	79	C ₂₀ H ₂₇ N ₅ O ₅	0,47
XXV	H	CH ₃	NHC ₃ H ₇ -	CH ₃	126-128	82	C ₁₉ H ₂₅ N ₅ O ₅	0,51
XXVI	H	<i>изо</i> -	<i>изо</i>	CH ₃	128-130	60	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₅	0,55
XXVII	CH ₃	C ₃ H ₇	NHC ₂ H ₅	CH ₃	112-114	73	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₅	0,53
		<i>изо</i> -	NHC ₂ H ₅					
		C ₃ H ₇	N(CH ₃) ₂					
		C ₂ H ₅						
		CH ₃						

1 ч при комнатной температуре, затем нагревают при 55-60°C 6-7 ч. Удаляют часть метанола, к остатку прибавляют 8-10 мл воды, отфильтровывают и фильтрат подкисляют уксусной кислотой. Выход соединения XXVIII 0,3 г (66%), т. пл. 190-92°C. Найдено, %: N 22,91. C₁₄H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: N 23,1. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 3,00 уш.с (6H, NCH₃); 3,11 уш.с (6H, NCH₃); 7,18 м (2H, 2,6-H_{Ar}); 7,97 м (2H, 3,5-H_{Ar}); 12,01 ш (1H, COOH).

Аклиловые эфиры 2-хлор-6-метилпиримидинил-4-оксибензойной кислот XXX-XXXI. К смеси 0,95 г (0,005 моля) калиевой соли метилового эфира 4-оксибензойной кислоты в 5 мл диметилформамида прибавляют 0,095 г ТЭБАХ и при охлаждении льдом по порциям прибавляют 0,8 г (0,005 моля) 2,4-дихлор-6-метилпиримидина (XXIX). Перемешивают 2-3 ч при комнатной температуре, затем нагревают при 65-70°C 6-7 ч. Удаляют растворитель, остаток осаждают водой и отфильтровывают. Выход соединения XXX 1,25 г (90%), т.пл. 105-106°C (из гексана). Найдено, %: N 9,8; Cl 13,1. C₁₃H₁₁ClN₂O₃. Вычислено, %: N 10,05; Cl 12,74. Спектр ЯМР¹H соединения XXX, (, м.д.: 2,50 с (3H, CH₃); 3,90 с (3H, OCH₃); 6,89 с (1H, CH); 7,26 м (2H, 2,6-H_{Ar}); 8,08 м (2H, 3,5-H_{Ar}).

Аналогичным образом из 1,05 г (0,005 моля) калиевой соли этилового эфира 4-оксибензойной кислоты и 0,8 г (0,005 моля) 2,4-дихлор-6-метилпиримидина получен XXXI, выход 70%, т.пл. 128-130°C. Найдено, %: N 9,87; Cl 12,61 C₁₄H₁₃ClN₂O₃. Вычислено %: N 9,57; Cl 12,13.

Метилловый эфир 2-амино-6-метилпиримидинил-4-оксибензойной кислоты XXXIV. К 0,7 г (0,01 моля) измельченного едкого кали в 10 мл диоксана прибавляют 1,52 г (0,01 моля) метилового эфира 4-оксибензойной кислоты. Перемешивают 1-2 ч (до солеобразования) и при охлаждении льдом прибавляют 2 г (0,01 моля) хлористого триметил- 2-амино-6-метилпиримидинил-4-аммония (XXXII). Смесь перемешивают 2-3 ч и оставляют на ночь. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой и фильтруют. Выход XXXIV 2,1 г (80%), т.пл. 238-40°C (из ацетон-воды 2:1). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2,50 с (3H, CH₃); 3,88 с (3H, OCH₃); 6,30 с (1H, CH); 6,63 с (2H, NH₂); 7,23-8,10 м (4H, C₆H₄).

Алкиловые эфиры 4-метил-6-метоксипиримидинил-2-оксибензойной кислоты XXXV-XXXVI. К 0,35 г (0,005 моля) 84% едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 0,76 г (0,005 моля) метилового эфира 4-оксибензойной кислоты, перемешивают 1-2 ч (до солеобразования) и при охлаждении льдом прибавляют 1,1 г (0,005 моля) хлористого триметил 4-метил-6-метоксипиримидинил-2-аммония (XXXIII). Перемешивают 1-2 ч и оставляют на ночь. Нагревают 2-3 ч при 45-50°C, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и фильтруют. Выход соединения XXXV 1 г (74%), т.пл. 86-88°C (из бензола). Найдено, %: N 10,35. C₁₄H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: N 10,12. Спектр ЯМР¹H соединения XXXV, δ, м.д.: 2,31 с (3H, CH₃); 3,86 с (3H, OCH₃); 3,89 с (3H, OCH₃); 6,36 с (1H, CH); 7,23 м (2H, 2,6-H_{Ar}); 8,03 м (2H, 3,5-H_{Ar}).

Аналогично из 0,85 г (0,005 моля) этилового эфира 4-оксибензойной кислоты и 1,1 г (0,005 моля) XXXIII получают соединение XXXVI с 80% выходом, т.пл. 98-100°С (из бензола). Спектр ЯМР¹H, (, м.д.: 1,37 т (3H, J 7,0, OCH₂CH₃); 2,28 с (3H, CH₃); 3,83 с (3H, OCH₃); 4,33 к (2H, J 7,0, OCH₂); 6,52 с (1H, CH); 7,30 м (2H, 2,6-H_{Ar}); 8,03 м (2H, 3,5-H_{Ar}).

ԱԶԻՆԻԼՕՔՍԻԲԵՆԶՈՒԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ,

Ա. Ս. ՈՐՄԿԱՆՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդների և 4-(2-)-օքսիբենզոական թթուների ալկիլային էսթերների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են ազինիլօքսիբենզոական թթուների ալկիլային էսթերներ: Ցույց է տրվել, որ տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդները հեշտությամբ փոխազդում են 4-օքսիբենզոիլգլիկոլաթթվի (պրոպիոնաթթվի) մեթիլային էսթերների հետ, առաջացնելով համապատասխան էսթերներ: Օքսիբենզոական թթուների էսթերների և 2,4-դիքլոր-6-մեթիլպիրիմիդինի փոխազդեցությամբ սինթեզվել են պիրիմիդինիլօքսիբենզոական թթուների էսթերներ: Ուսումնասիրվել են ստացված էսթերների հիդրոլիզը և հիդրազոլիզը:

THE ALKYL ESTERS OF AZINYLOXYBENZOIC ACIDS

V. V. DOVLATYAN, E. N. HAMBARDZUMYAN,

A. S. VORSKANYAN, G. S. HAMAZAPYAN and A. P. ENGOYAN

By the interaction of trimethylazinyllummonium chlorides with alkyl esters of 4-(or 2-) oxybenzoic acids corresponding esters of azinyloxybenzoic acids are obtained. It has been shown that interaction of trimethylazinyllummonium chlorides with methyl esters of 4-oxybenzoylglycolic(propionic) acids leads to the corresponding esters. By the interaction of esters of oxybenzoic acids with 2,4-dichloropyrimidine alkyl esters of pyrimidinyloxybenzoic acids are synthesized. Hydrolysis and hydrazinolysis of synthesized alkylesters of azinyloxybenzoic acids are investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Элиазян К.А. // Арм. хим. ж., 1970, т.23, №4, с. 365.
- [2] Довлатян В.В., Элиазян К.А. // Арм. хим. ж., 1971, т.24, №2, с. 187.
- [3] Довлатян В.В., Элиазян К.А., Казарян Э.А., Пивазян В.А. // ДНАН Армении, 2004, т. 104, №2, с. 119.
- [4] Мельников Н.Н. Химия пестицидов. М., Химия, 1968, с. 164, 166.
- [5] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 249.