

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №2, 2008 Химический журнал Армении

УДК.547.491.8.07(0.88.8)

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ
АЗИНИЛОКСИПИРИДАЗОНОВ

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

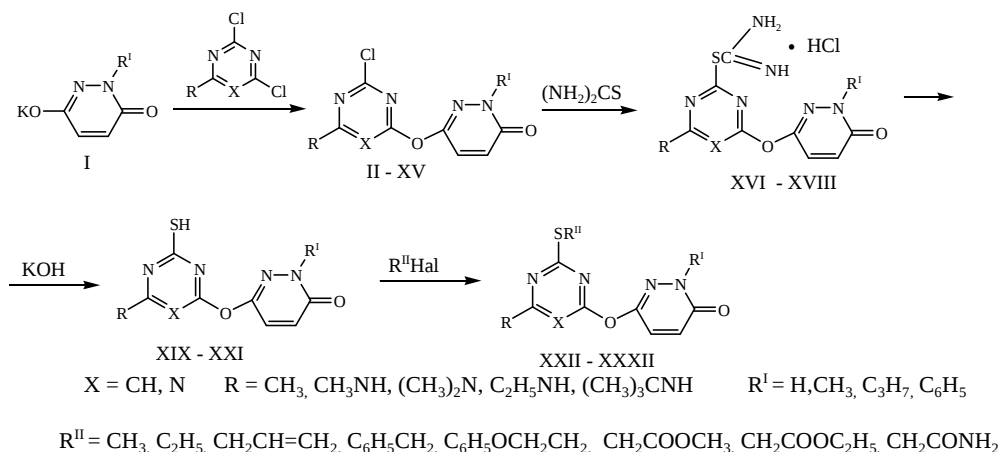
Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 28 II 2007

Взаимодействием калиевых солей оксипиридазона или N-алкил(фенил)оксипиридазона с 4,6-дихлоразинами синтезированы 4-хлоразинилоксипиридазоны, которые через соли тиурония были переведены в соответствующие 4-тиоазинил, 4-алкилтиоазинилоксипиридазоны, а взаимодействием соответствующих хлоридов триметилазиниламмония и калиевых солей оксипиридазона получен большой ряд 2-метокси(метилтио)-азинилоксипиридазонов и их N-алкилпроизводных.

Табл. 5, библиограф. ссылок 11.

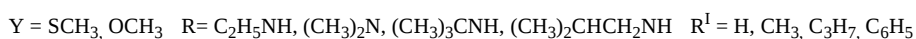
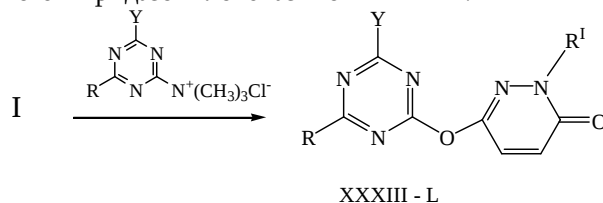
С целью получения новых биологически активных веществ в ряду азинилоксипиридазонов нами синтезированы хлорзамещенные азинилоксипиридазоны. Они использованы для получения солей тиурония и соответствующих меркаптопроизводных [1-4]. Взаимодействием калиевой соли 3,6-оксипиридазона или N-алкил(фенил)-оксипиридазона (I) с 4,6-дихлоразинами(пиримидин, *симм*-триазин) получены 4-хлоразинилоксипиридазоны. Известно, что малеингидразид по отношению к щелочам проявляет себя как одноосновная кислота. Нами установлено, что при его взаимодействии с 4,6-дихлоразинами в мольном соотношении 1:1 образуются 2-алкил- или 2-алкил(диалкил)амино-4-хлор-6-пиридазонилоксиязины II-XV, которые через соли тиурония XVI-XVIII были переведены в соответствующие меркаптоазины XIX-XXI. Алкилированием последних алкилгалогенидами, бензилхлоридом, феноксиэтилбромидом и производными галогенкарбоновых кислот были получены 2-S-алкил(бензил, феноксиэтил)азинилоксипиридазоны и соответствующие производные тиаолканкарбоновых кислот азинилоксипиридазонов XXII-XXXII.



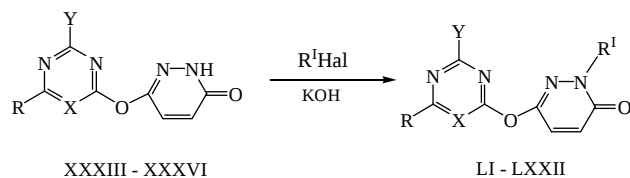
Строение полученных соединений было доказано встречным синтезом на примере соединения XXX. Взаимодействием хлорида 2-хлор-4-метилтио-6-диметиламино-симм-триазирил-2-триметиламмония с калиевой солью N-метилоксипиридазона получено соединение XLVII, которое оказалось идентичным соединению XXX. В дальнейшем спектральные параметры этого соединения были использованы при отнесении сигналов в спектрах ЯМР ¹H других соединений и определении положения замещения в молекулах.

Известно, что замена атома хлора в производных симм-триазина на алкокси- или алкилтиогруппу приводит к изменению избирательности действия препарата с сохранением гербицидных свойств [5-9]. Этот факт навел на мысль синтезировать новый ряд соединений, в молекулах которых алкокси(алкилтио)группы сочетались бы с оксипиридазоновой группой.

С этой целью взаимодействием соответствующих хлоридов триметилазиниламмония и калиевых солей оксипиридазона получен большой ряд 2-метокси(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-пиридазонилоксиязинов XXXIII-L.



Помимо самостоятельного интереса, полученные вышеперечисленные соединения могут быть успешно применены в качестве исходных продуктов для синтеза новых рядов биологически активных веществ. Исходя из этих соображений нами осуществлена широкая функционализация указанных азинилоксипиридазонов. Показано, что соединения XXXIII-XXXVI в среде ДМФА в присутствии едкого кали при взаимодействии с алкилгалогенидами, производными галогенкарбоновых кислот и бензил(п-хлорбензил)хлоридом образуют соответствующие N-замещенные пиридазинилоксиязины LI-LXXII, строение которых доказано встречным синтезом [10] и методом спектроскопии ЯМР ¹H.



X = CH, N R = CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂N, (CH₃)₃CNH, (CH₃)₂CHCH₂NH Y = Cl, SCH₃, OCH₃

R^I = C₂H₅, C₃H₇, i-C₃H₇, CH₂CH₂CH(CH₃)₂, CH₂CH=CH₂, CH₂COOCH₃, CH₂COOC₂H₅, CH₂CONH₂, C₆H₅CH₂, n-ClC₆H₅CH₂

Экспериментальная часть

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

4-Хлоразинилоксипиридазоны II – XV. Смесь 0,01 моля калиевой соли 3,6-оксипиридазона или 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазона-6 (I) и 0,01 моля 4,6-дихлоразина (пиридазин, *симм*-триазин) и 10 мл ДМФА перемешивают при 50-55°C 5-6 ч. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают (табл. 1).

Хлористый-S-(азинилоксипиридазонил) тиуроний XVI-XVIII. К 0,89 г (0,01 моля) тиомочевины в 15 мл безводного ацетона прибавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты, затем добавляют 0,01 моля 4-хлоразинилоксипиридазона. Смесь при перемешивании кипятят 5 ч, остаток отфильтровывают, промывают ацетоном (табл. 2).

4-Меркаптоазинилоксипиридазоны XIX-XXI. Смесь 0,01 моля соединения XVI-XVIII и 0,02 моля едкого кали, растворенного в 20 мл воды, перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч, затем осторожно подкисляют, промывают водой (табл. 2).

4-Алкилтиоазинилоксипиридазоны XXII-XXXII. Смесь 0,01 моля калиевой соли XIX-XXI в 10 мл ДМФ и 0,01 моля алкил(арил)галогенида или производных галогенкарбоновых кислот в 10 мл ДМФА при 50-60°C перемешивают 8 ч. Растворитель частично удаляют, остаток обрабатывают водой, фильтруют. (табл. 3).

2-Метокси(метилтио)-азинилоксипиридазоны XXXIII-L. К смеси 0,01 моля калиевой соли 3,6-оксипиридазона или 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазона-6 в 10 мл ацетона при 0°C порциями добавляют 0,01 моля хлорида триметилазиниламмония, затем продолжают перемешивание при комнатной температуре 5-6 ч. После удаления растворителя остаток обрабатывают водой, отфильтровывают (табл. 4).

N-алкилоксипиридазинилоксиазины LI-LXXII. К калиевой соли 0,001 моля азинилоксипиридазона в 5 мл диметилформаида добавляют 0,001 моля алкил(арил)галогенида и перемешивают при 50-60°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола (табл. 5). Часть этих соединений получена также встречным синтезом [10].

Таблица 1

Выходы и т. пл. соединений II – XV

Соединение	X	R	R ¹	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто- формула
II	N	CH ₃ NH	H	75	184-85	C ₈ H ₇ N ₆ O ₂ Cl
III	N	C ₂ H ₅ NH	H	56	180-82	C ₉ H ₉ N ₆ O ₂ Cl
IV	N	(CH ₃) ₂ N	H	70	216-18	C ₉ H ₉ N ₆ O ₂ Cl
V	N	(CH ₃) ₃ CNH	H	62	204-06	C ₁₁ H ₁₃ N ₆ O ₂ Cl
VI	N	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	71	138-40	C ₁₀ H ₁₁ N ₆ O ₂ Cl
VII	N	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	71	168-70	C ₁₀ H ₁₁ N ₆ O ₂ Cl
VIII	N	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	88	142-43	C ₁₂ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl
IX	N	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	55	150-52	C ₁₅ H ₁₃ N ₆ O ₂ Cl
X	N	C ₂ H ₅ NH	C ₆ H ₅	70	152-54	C ₁₅ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl
XI	N	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	72	136-38	C ₁₇ H ₁₉ N ₆ O ₂ Cl
XII	N	(CH ₃) ₂ N	C ₃ H ₇	55	104-06	C ₁₂ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl
XIII	CH	CH ₃	CH ₃	70	152-53	C ₁₀ H ₉ N ₄ O ₂ Cl
XIV	CH	CH ₃	C ₃ H ₇	60	85-87	C ₁₂ H ₁₃ N ₄ O ₂ Cl
XV	CH	CH ₃	C ₆ H ₅	50	190-91	C ₁₅ H ₁₁ N ₄ O ₂ Cl

Таблица 2

Выходы и т. пл. соединений XVI – XXXII

Соединение	X	R	R ¹	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто- формула
XVI	N	(CH ₃) ₂ N	SC(NH)NH ₂ ×HCl	71	200-02	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₅ SCl
XVII	N	(CH ₃) ₃ CNH	SC(NH)NH ₂ ×HCl	98	170-72	C ₁₃ H ₂₉ O ₂ N ₅ SCl
XVIII	CH	CH ₃	SC(NH)NH ₂ ×HCl	85	172-73	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ N ₃ SCl
XIX	N	(CH ₃) ₂ N	SC(NH)NH ₂ ×HCl	78	130-32	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ N ₃ S
XX	N	(CH ₃) ₃ CNH	SC(NH)NH ₂ ×HCl	90	180-85	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ N ₃ S
XXI	CH	CH ₃	SC(NH)NH ₂ ×HCl	85	225-27	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ NS
XXII	CH	CH ₃	C ₂ H ₅	53	100-02	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
XXIII	CH	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	60	75-77	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
XXIV	CH	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	52	100-02	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ S
XXV	CH	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	45	64-66	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₄ S
XXVI	CH	CH ₃	CH ₂ COOCH ₃	42	215-17	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄ S
XXVII	CH	CH ₃	CH ₂ CONH ₂	50	181-84	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₃ S
XXVIII	CH	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	70	90-92	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₃ S
XXIX	CH	CH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	57	100-05	C ₁₂ H ₁₃ N ₄ O ₂ SCl
XXX	N	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	68	140-43	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₂ S
XXXI	N	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	50	142-43	C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₂ S
XXXII	N	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ COOCH ₃	60	134-35	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₄ S

Таблица 3

Выходы и т. пл. соединений XXXIII – L

Соединение	X	R	R ^I	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула
XXXIII	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	H	80	230-32	C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O ₃
XXXIV	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	H	75	204-06	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₃
XXXV	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	H	75	214-15	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₃
XXXVI	SCH ₃	C ₂ H ₅ NH	H	50	225-27	C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O ₂ S
XXXVII	SCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	H	50	208-10	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₂ S
XXXVIII	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	78	152-53	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₃
XXXIX	OCH ₃	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	70	128-30	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₃
XL	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	83	159-60	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLI	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	CH ₃	80	139-40	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLII	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	C ₆ H ₅	85	159-60	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLIII	OCH ₃	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	70	147-48	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLIV	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	59	128-30	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₃
XLV	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	C ₆ H ₅	60	208-10	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₃
XLVI	SCH ₃	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	50	154-56	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₂ S
XLVII	SCH ₃	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	70	142-43	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₂ S
XLVIII	SCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	60	159-60	C ₁₃ H ₁₈ N ₆ O ₂ S
XLIX	SCH ₃	C ₂ H ₅ NH	C ₆ H ₅	80	134-36	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₂ S
L	SCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	72	122-25	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₂ S

Таблица 4

Выходы и т. пл. соединений LI – LXXII

Соединение	X	Y	R	R ^I	Выход, %	Т. пл., °C
LI	N	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	C ₃ H ₇	75	119-20
LII	N	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	i- C ₃ H ₇	55	148-50
LIII	N	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	40	110-12
LIV	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	57	125-26
LV	N	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₂ H ₅	60	122-24
LVI	N	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₃ H ₇	55	132-34
LVII	N	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	C ₂ H ₅	60	149-50
LVIII	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	65	102-04
LIX	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇	80	87-88
LX	N	OCH ₃	NHC ₂ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	70	180-81
LXI	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₂ COOCH ₃	62	150-52
LXII	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₂ COOC ₂ H ₅	50	120-22
LXIII	N	Cl	N(CH ₃) ₂	CH ₂ COOCH ₃	60	108-10
LXIV	N	Cl	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ COOCH ₃	60	125-27
LXV	N	Cl	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ CONH ₂	75	218-20
LXVI	CH	Cl	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	42	90-92
LXVII	CH	Cl	CH ₃	CH ₂ CONH ₂	58	210-12
LXVIII	CH	Cl	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	58	125-28
LXIX	N	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	CH ₂ C ₆ H ₅	50	144-45
LXX	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	50	110-12
LXXI	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	п – п лп ₆ H ₄ п H ₂	40	164-05
LXXII	N	OCH ₃	NHC ₂ H ₅	п – п лп ₆ H ₄ п H ₂	45	90-92

Таблица 5

Спектры ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (J, Гц) некоторых триазилилоксипиридазонов и их N-замещенных производных

III *	1,15м (3H, CH ₃); 3,24 и 3,35м (2H, CH ₂); 6,83-7,33м (2H, CH=CH); 8,55 и 8,70 уш.т.(1H, J=5,6 Гц, NH); 12,60 ш.с. (1H, OH или NH)
V *	1,28 и 1,39 с [9H, (CH ₃) ₃]; 6,65-7,30 м (2H, CH=CH); 8,2 и 8,42 с. (1H, NH); 12,60 ш.с. (1H, OH или NH)
VI *	3,10 и 3,22 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,95 и 7,35 д (2H, J=8,5 Гц, CH=CH)
VII *	1,25 м (3H, CH ₃); 3,25 и 3,35 м (2H, NCH ₂); 3,62 и 3,65 с (3H, NCH ₃); 6,90 – 7,85 м (2H, CH=CH); 8,55 и 8,70 уш. т.(1H, J=5,9 Гц , NH)
VIII *	1,27 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,94–7,87 м (2H, CH=CH); 8,15 и 8,93 уш.с.(1H,NH)
X *	1,10 – 1,20 м (3H, CH ₃); 3,30 и 3,40 м (2H, NCH ₂); 7,05 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH); 8,60 и 8,75 уш. т (1H, NH)
XI *	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 7,1 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH); 8,22 и 8,45 уш.с. (1H, NH)
XIII	2,51 с (3H, CH ₃); 3,62 с (3H, N-CH ₃); 7,0 и 7,32 д (2H, CH=CH, J=8,5 Гц)
XIV	0,95 т (3H, J=6,9 Гц , CH ₃ -пропил); 1,75 м (2H, C-CH ₂ -C); 2,51 с (3H, CH ₃ -пиримидин); 3,94 т (2H, J=6,8 Гц , N-CH ₂); 6,97 и 7,30 д (2H, J=8,7 Гц , CH=CH)
XV	2,52 с (3H, CH ₃); 7,06 с (1H, H-пиримидин); 7,1 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)
XXI	2,33 с (3H, C-CH ₃); 3,62 с (3H, N-CH ₃); 6,31 с (1H, CH); 6,97 и 7,32 д (2H, J=8,4 Гц, CH=CH); 13,40 ш.с. (1H, SH)
XXV	1,25 т (3H, J=6,7 Гц, <u>CH</u> ₃ CH ₂); 2,45 с (3H, CH ₃ – цикл.); 3,63 с (3H, N-CH ₃); 3,74 с (2H, SCH ₂); 6,65 с (1H, CH); 6,95 и 7,28 д (2H, J=8,7 Гц , CH=CH)
XXIX	2,45 с (3H, C-CH ₃); 3,22 т (2H, J=6,7 Гц, SCH ₂); 3,55-3,65 м (5H, NCH ₃ и ClCH ₂); 6,68 с (1H, CH); 6,97 и 7,31 д (2H, J=8,7 Гц , CH=CH)
XXXIII*	1,03 – 1,22 м (3H, C-CH ₃); 3,28 и 3,37 м (2H, NCH ₂); 3,82 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,82-7,30 м (2H, CH=CH); 7,80 – 8,00 ш. с. (1H, NH); 12,55 уш.с.(1H, OH или NH)
XXXIV*	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,85 – 7,30 м (2H, CH=CH); 7,40 и 7,57 с (1H, NH); 12,60 ш.с.(1H, OH или NH)
XXXV	1,85-1,95 м [6H, (CH ₃) ₂]; 1,75 – 1,92 м (1H, CH); 3,03 и 3,12 м (2H, NCH ₂); 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,80-7,25 м (2H, CH=CH); 7,96 и 8,02 м (1H, NH); 12,57 уш.с. (1H, OH или NH)

XXXVII	1,23 и 1,37с [9H, (CH ₃) ₃]; 2,42 и 2,45 с (3H, SCH ₃); 6,90-7,55 м (2H, CH=CH); 7,77 и 7,86 уш.с. (1H, NH); 12,65 ш.с. (1H, OH или NH)
XXXVIII	1,10 – 1,20 м (3H, CH ₃); 3,27 и 3,36 м (2H, NCH ₂); 3,63 с (3H, NCH ₃); 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,90 – 7,35 м (2H, CH=CH); 7,88-7,98 уш.м. (1H, NH)
XXXIX	3,08 и 3,18 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 3,88 с (3H, OCH ₃); 6,92 и 7,31 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)
XLI	0,85-0,95 м [6H, (CH ₃) ₂]; 1,73-1,92 м (1H, CH); 3,0 и 3,13 м (2H, NCH ₂); 3,62 с (3H, NCH ₃); 3,87 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,88 – 7,30 м (2H, CH=CH); 8,00 уш.т. (1H, NH)
XLII	1,00-1,20 м (3H, C-CH ₃); 3,22-3,47 м (2H, NCH ₂); 3,90-3,95 с (3H, OCH ₃); 7,00-7,70 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH); 7,90-8,15 ш.с. (1H, NH)
XLIII	3,12 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,90 с (3H, OCH ₃); 7,02-7,68 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)
XLIV *	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 7,03 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)
XLVI *	1,02-1,13 м (3H, CH ₃ - этил); 2,37 и 2,42 с (3H, SCH ₃); 3,15 и 3,30 м (2H, NCH ₂); 3,57 и 3,59 с (3H, NCH ₃); 7,03-7,57 м (2H, CH=CH); 8,17 и 8,27 уш.т. (1H, NH)
XLVII	2,40 с (3H, SCH ₃); 3,07 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,93 и 7,33 д (2H, J=8,7 Гц, CH=CH)
LI	0,95 т (3H, J=6,8 Гц, CH ₃ - пропил); 1,10 и 1,15 т (3H, J=6,9 Гц, CH ₂ - этил); 1,75 м (2H, CH ₂ -C - пропил); 3,25-3,37 м (2H, NCH ₂ - этил); 3,82 и 3,87 с (3H, OCH ₃); 3,9-4,0 м (2H, NCH ₂ - пропил); 6,85-7,2 м (2H, CH=CH); 7,93 уш.с. (1H, NH)
LII	1,08-1,20 м (3H, CH ₃); 1,30 д [6H, J=6,9 Гц, (CH ₃) ₂]; 3,24 и 3,37 м (2H, NCH ₂); 3,84 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 5,05-5,17 м (1H, NCH); 6,85-7,26 м (2H, CH=CH); 7,90 и 7,93 уш.т. (1H, NH)
LIII	0,97 д [6H, J=6,9 Гц, (CH ₃) ₂]; 1,62 м (2H, CCH ₂ C); 3,24 и 3,35 (2H, NCH ₂); 3,82 и 3,88 (3H, OCH ₃); 3,98 м (2H, NCH ₂); 6,84-7,30 м (2H, CH=CH); 7,88 – 7,97 уш. (1H, NH)
LV	1,20-1,42 м [12H, (CH ₃) ₃ и CH ₃ CH ₂]; 3,84 и 3,87 с (3H, OCH ₃); 6,8-7,45 м (2H, CH=CH); 7,44 и 7,77 уш. с. (1H, NH)
LVI	0,83-0,90 м (3H, CH ₃); 1,20 и 1,22 с [3H, CH ₃] ₃]; 1,68 м (2H, C-CH ₂ -C); 3,85 и 3,87 с (3H, OCH ₃); 3,92 м (2H, NCH ₂); 7,00-7,55 (2H, HC=CH); 7,80 уш. с.(1H, NH)
LVIII	1,35 т (3H, J=7,0 Гц, CCH ₃); 2,43 с (3H, SCH ₃); 3,08 и 3,70 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 4,05 к (2H, J=7,0 Гц NCH ₂); 6,92 и 7,31 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)

LIX	0,95 т (3H, J=6,9 Гц, CCH ₃); 1,77 м (2H, C-CH ₂ -C); 2,43 с (3H, SCH ₃); 3,08 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,95 т (2H, J=6,7 Гц, NCH ₂); 6,80 и 7,20 д (2H, J=8,7 Гц, CH=CH)
LX	1,07-1,20 (3H, м, CH ₃ -Et); 3,2-3,4 (2H, м, NH ₂); 3,77 (3H, с, OCH ₃); 3,85 и 3,92 (3H, с, с, OCH ₃ -цикл); 4,75(2H, с, OCH ₂); 6,9-7,45 (2H, CH=CH); 7,9-8,1 (1H, т, NH)
LXI	2,43 с (3H, SCH ₃); 3,08 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,75 с (3H, OCH ₃); 4,73 (2H, NCH ₂); 7,00 и 4,41 д (2H, J=8,7 Гц, CH=CH)
LXIII	3,10 и 3,22 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,75 с (3H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 7,03 и 7,43 д (2H, J=8,8 Гц, CH=CH)
LXIV	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,72 и 3,78 с (3H, OCH ₃); 4,70 и 4,72 с (2H, NCH ₂); 7,02-7,48 м (2H, CH=CH); 8,53 и 8,50 уш.с. (1H, NH)
LXVI	2,51 с (3H, CH ₃); 4,55 с (2H, NCH ₂); 5,23-5,35 м (2H, =CH ₂); 5,90 м (1H, =CH); 6,79 с (1H, CH); 7,00 и 7,35 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)
LXVII	2,50 с (3H, CH ₃); 4,55 с (2H, NCH ₂); 6,93 уш.с.(2H, NH ₂); 7,10-7,40 д (2H, J=8,8 Гц, CH=CH); 7,13 с (1H, CH)
LXVIII	1,30 т (3H, J=6,9 Гц, CH ₃ – этил); 2,50 с (3H, CH ₃ – цикл); 4,25 к (2H, OCH ₂ CO); 4,65 с (2H, NCH ₂ CO); 7,03 с (1H, CH); 7,08 и 7,25 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)
LXX	2,41 с (3H, SCH ₃); 3,05 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 5,15 (2H, NCH ₂); 6,90-7,38 (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)

^{*)} В спектрах ЯМР ¹H этих соединений вследствие заторможенного вращения вокруг экзоциклической связи C-N наблюдаются два набора сигналов от двух конформеров [11]. По этой причине для протонов группы CH=CH приведена общая область поглощений.

ՔԼՈՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱԶԻԼՈՔՍԻՊԻՐԻՆԴԱԶՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՇԱՐՔ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

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

4,6-Դիքլորազինների և 3,6-օքսիպիրիդազոնի կամ N-ալկիլ(ֆենիլ)-3-օքսիպիրիդազոն-6-ի կալիումական աղերի փոխազդեցությամբ սինթեզվել են համապատասխան 4-քլորազինիլօքսիպիրիդազոններ, որոնք թուրոնիումային աղերի միջոցով վեր են ածվել համապատասխան 4-թիոազինիլ- և ալկիլթիոազինիլօքսիպիրիդազոնների: Սինթեզվել է նաև 2-մեթօքսի-(մեթիլթիո)ազինիլօքսիպիրիդազոնների մեծ շարք համապատասխան տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդների և օքսիպիրիդազոնի կալիումական աղերի փոխազդեցությամբ: Ստացվել են վերջիններիս N-ալկիլածանցյալները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF CHLOROSUBSTITUTED AZINYLOXYPYRIDAZONES

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

By interaction of potassium salts of oxypyridazone or N-alkyl(phenyl)oxypyridazone with 4,6-dichloroazines the 4-chloroazinyloxy pyridazones were synthesized, which through thiuronium salts were transformed to corresponding 4-thioazinyloxy- and alkylthioazinyloxy pyridazones. By interaction of trimethylazinylammonium chlorides with potassium salts of oxypyridazones a large number of 2-methoxy(methylthio)azinyloxy pyridazones and their N-alkyl derivatives were obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Мецбурян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 924.
- [2] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. А.с. СССР 244338, 1968 г. // Б.И. 1976, №1.
- [3] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №3, с. 264.
- [4] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. А.с. СССР 245792. // Б. И. 1969, №20.
- [5] Гизин Г., Кньюли Е. Химия и гербицидные свойства производных тразина. Успехи в области изучения пестицидов, М., ИЛ, 1962, с.168.
- [6] Баскаков Ю.А., Мельников И.А., // Химия в сельском хозяйстве, 1968, №1, с. 46.
- [7] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х., Гомкцян Т. А., Березовский М. Я., Салматина Н.И., Усачева Н.М. А.с. СССР 904294, 1981 г. // Б. И. 1982, № 5.
- [8] Довлатян В.В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т.А., Шаповалов А.А., Жирмунская Н. М., Овсянникова Т. В., Харитоновна Н.А., Миркина Л. А.с. СССР 1383748, 1987 г. // Б. И. №11, 1988.
- [9] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х., Гомкцян Т.А., Березовский М.Я., Минаев Л.И., Балеста П.С., Даревко В.М., Кальцова С.С., Михеев В.М. // А.с. СССР 12933982, 1986 г. // Б. И. №8, 1987.
- [10] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Карапетян А.В., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 95.
- [11] Енгоян А. П., Мамян С.С., Гомкцян Т.А., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Элиазян К.А., Пивазян В.А., Довлатян В.В. // ХГС, 2005, №8, с. 1236.