

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (088.8)

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРПИРАЗОЛИЛАЗИНОВ

Յ. Ն. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ, Ա. Տ. ՎՐՏԿԱՆՅԱՆ և Ա. Ս. ԵՆԳՅԱՆ

Государственный аграрный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 74
E-mail: ayengoyan@mail.ru

Поступило 24 VI 2011

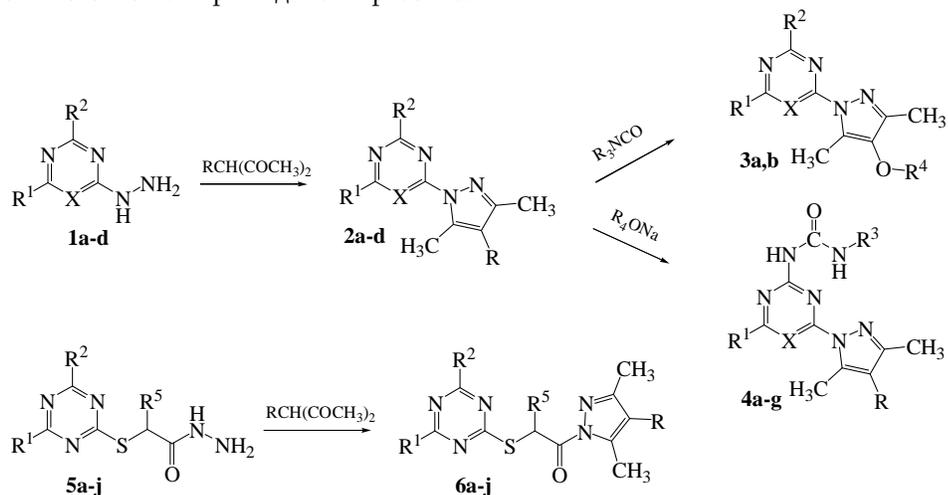
Взаимодействием 2-гидразино-4-амино[алкил(диалкил)амино]-6-метил[алкил(диалкил)-амино]-[1,3,5]-триазинов с 3-хлорпентан-2,4-дионом синтезированы соответствующие 4,6-замещенные 2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]-триазины, которые с алкоголятами образуют соответствующие продукты нуклеофильного замещения. Реакцией 4-амино-2-[3,5-диметилпиразол(4-хлорпиразол)-1-ил]-6-метил-[1,3,5]-триазинов с арил(арилсульфо)изоцианатами получены соответствующие производные арилмочевин и арилсульфомочевин. Взаимодействием пентан-2,4-дионо или 3-хлорпентан-2,4-дионо с гидразидами 1,3,5-триазинилтиоалканкарбоновых кислот синтезированы 1-[3,5-диметилпиразол(4-хлорпиразол)-1-ил]-2-(4,6-замещенные-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этаноны(пропаноны).

Библ. ссылок 12.

Среди производных 1,3,5-триазина и пиримидина известно большое число широко применяемых в сельском хозяйстве препаратов, проявляющих фунгицидную, гербицидную, инсектицидную и ростстимулирующую активности [1-3]. В большинстве случаев при поиске новых пестицидов варьируется набор функциональных групп, присоединенных к указанным гетероциклам, в ряде случаев последние конденсируются с другими гетероциклами или присоединяются к ним через гетероатом. Вместе с тем мало изучены системы, где триазиновое или пиримидиновое кольца непосредственно связаны с каким-либо гетероциклом, в частности пиразолом, отдельные производные которого также проявляют пестицидную активность [4-9]. В связи с этим целью настоящего исследования явился синтез нового ряда производных, в молекулах которых пиразольный цикл непосредственно связан с 1,3,5-триазином или пиримидином.

В поисках новых физиологически активных соединений ранее нами был осуществлен синтез пиразолилазинов [10]. В продолжение этих исследований взаимодействием 2-гидразино-4-амино[алкил(диалкил)амино]-6-метил[алкил(диалкил)амино]-[1,3,5]-триазинов (**1**) с 3-хлорпентан-2,4-дионом синтезированы соответствующие 3,5-диметил-4-хлорпиразолилпроизводные **2a-d**. Взаимодействием полученного 4,6-бис-диметиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]-триазина (**2a**) с метилатом натрия и метиловым эфиром 4-оксибензойной кислоты получены соответствующие продукты нуклеофильного замещения (**3a,b**).

В последние десятилетия производные арил(гетерил)уроны или соответствующие сульфуроны пиримидинов (триазинов) нашли широкое применение в качестве мощных и практически безвредных гербицидов [1-3], а также противодиабетических средств [11]. По этой причине взаимодействием 2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-4-амино-6-метил-[1,3,5]-триазина с арил- и арилсульфоцианатами получены соответствующие производные арилмочевин и арилсульфомочевин (**4a-c**). Продукты аналогичного строения (**4d-g**) образуются также из полученных нами ранее [10] производных 2-(3,4-диметилпиразол-1-ил)-4-амино-6-метилпиримидина и триазина.



С учетом высокой физиологической активности производных триазинилтиокарбонных кислот нами было изучено также взаимодействие пентан-2,4-диола и 3-хлорпентан-2,4-диола с гидразидами синтезированных ранее 1,3,5-триазинилтиоалканкарбонных кислот **5** [12] в диоксане нагреванием при 100-110°C, приведшее к образованию соответствующих продуктов циклизации (**6a-j**).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе “Mercury-300” в растворе $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$ (1:3). ТСХ проведено на пластинках “Silufol UV-254”, элюент (ацетон-гексан (1:4), проявитель (смесь 2% $\text{AgNO}_3 + 0.4\%$ бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты).

Синтез соединений 2a-d. Смесь 0.005 моля 4,6-дизамещенного 2-гидразино-1,3,5-триазина (1) и 0.8 г (0.006 моля) 3-хлорпентан-2,4-диона нагревают в диоксане при 100-110°C 6-7 ч. Удаляют диоксан, остаток обрабатывают водой, фильтруют и промывают разбавленной уксусной кислотой. Продукты реакции (2) перекристаллизовывают из смеси ацетон-гексан (1:1).

4,6-Бис-диметиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]триазин (2a). ($X=N$, $R=Cl$, $R^1=R^2=N(\text{CH}_3)_2$) т.пл. 118-120°C, выход 78%. R_f 0.58. Спектр ЯМР ^1H , (, м.д.: 2.24 (с, 3H, 5- CH_3); 2.37 (с, 3H, 3- CH_3); 3.00 и 3.15 [с,с, по 6H, $N(\text{CH}_3)_4$]. Найдено, %: N 32.85; Cl 12.24. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_7$. Вычислено, %: N 33.15; Cl 12.00.

4,6-Бис-моноизопропиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)[1,3,5]триазин (2b). ($X=N$, $R=Cl$, $R^1=R^2=\text{NHC}_3\text{H}_7$) т.пл. 138-140°C, выход 60%. R_f 0.56. Спектр ЯМР ^1H , (, м.д.: 1.12-1.20 [м, 12H, $(\text{CH}_3)_4$]; 2.21 (с, 3H, 5- CH_3); 2.40 (с, 3H, 3- CH_3); 4.02-4.18 (м, 1H, CH); 6.70-7.05 [д, 2H, $(\text{NH})_2$]. Найдено, %: N 30.63; Cl 10.42. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClN}_7$. Вычислено, %: N 30.28; Cl 10.75.

4,6-Бис-моноэтиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)[1,3,5]триазин (2c). ($X=N$, $R=Cl$, $R^1=R^2=\text{NHC}_2\text{H}_5$) т.пл. 152-154°C, выход 55%. R_f 0.58. Спектр ЯМР ^1H , (, м.д.: 1.10-1.20 [м, 6H, $(\text{CH}_3)_2$]; 2.25 (с, 3H, 5- CH_3); 2.38 (с, 3H, 3- CH_3); 3.20-3.40 (м, 2H, NCH_2). Найдено, %: N 33.51; Cl 11.79. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_7$. Вычислено, %: N 33.15; Cl 12.00.

2-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-4-амино-6-метил-[1,3,5]триазин (2d). ($X=N$, $R=Cl$, $R_1=\text{CH}_3$, $R_2=\text{NH}_2$) т.пл. 207-208°C, выход 85%. R_f 0.52. Спектр ЯМР ^1H , (, м.д.: 2.22 (с, 3H, 5- CH_3); 2.38 (с, 3H, 3- CH_3); 2.65 (с, 3H, CH_3 -триазин); 7.20 и 7.40 (уш.с, 2H, NH_2). Найдено, %: N 34.95; Cl 15.18. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_6$. Вычислено, %: N 35.21; Cl 14.85.

4,6-Бис-диметиламино-2-(4-метокси-3,5-диметилпиразол-1-ил)-[1,3,5]-триазин (3a). К раствору 0.069 г натрия (0.003 моля) в 10 мл метанола прибавляют 0.9 г (0.003 моля) соединения 2a и смесь нагревают при 60-65°C 5-6 ч. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход 52%, т.пл. 82-84°C, R_f 0.52. Спектр ЯМР ^1H , (, м.д.: 2.21 (с, 3H, 5- CH_3); 2.45 (с, 3H, 3- CH_3); 3.05 и 3.12 [с,с, по 6H, $N(\text{CH}_3)_4$]; 3.78 (с, 3H, OCH_3). Найдено, %: N 33.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: N 33.65.

4,6-Бис-диметиламино-2-[3,5-диметил-4-(4-карбметокси-фенилокси)-пиразол-1-ил] - [1,3,5]- триазин (3b) Смесь 0.6 г (0.002 моля) соединения 2a и

0.38 г (0.002 моля) калиевой соли *p*-оксибензойной кислоты в 5 мл диоксана нагревают при 80-85°C 10-12 ч. Удаляют растворитель, остаток протирают водой и отфильтровывают. Выход 0.6 г (73%), т.пл. 140-141°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.25 (с. ЗН, 5-СН₃); 2.62 (с. ЗН, 3-СН₃); 3.18 и 3.20 [с,с, по 6Н, N(CH₃)₄]; 3.80 (с, ЗН, ОСН₃); 6.77 и 7.77 (м,м, по 2Н, С₆Н₄). Найдено, %: N 23.60. С₂₀Н₂₅N₇O₃. Вычислено, %: N 23.83.

Синтез соединений 4а-с. Смесь 0.005 моля 2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-4-амино-6-метил-[1,3,5]-триазина (**2d**), 0.0055 моля арилизоцианата, 0.0005 моля пиридина в 5 мл абс. бензола нагревают при 70-75°C 11-12 ч. К смеси прибавляют 10-15 мл гексана, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон : гексан (1:1).

4-[3-(4-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4а). (X=N, R=Cl, R¹=CH₃, R³=C₆H₄-Cl-*p*) т.пл.183-185°C, выход 85%, R_f 0.62. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.23 (с, ЗН, 5-СН₃); 2.37 (с, ЗН, 3-СН₃); 2.64 (с. ЗН, СН₃-триазин); 7.18 и 7.44 (м,м, по 2Н, С₆Н₄); 7.60 (уш.с, 1Н, NH); 8.57 (с, 1Н, NH). Найдено, %: N 25.27; Cl 17.81. С₁₆Н₁₅Cl₂N₇O. Вычислено, %: N 25.00; Cl 18.08.

4-[3-(3-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4б). (X=N, R=Cl, R¹=CH₃, R³= 3-Cl-C₆H₄) выход 80%, т.пл.179-180°C, R_f 0.56. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.22 (с, ЗН, 5-СН₃); 2.40 (с, ЗН, 3-СН₃); 2.65 (с. ЗН, СН₃-триазин); 7.05-7.80 (м, 4Н, С₆Н₄); 10.21 (с, 1Н, NH); 11.76 (с, 1Н, NH). Найдено, %: N 25.35; Cl 17.78. С₁₆Н₁₅Cl₂N₇O. Вычислено, %: N 25.00; Cl 18.08.

4-[3-(4-Метилфенилсульфонил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4с). (X=N, R=Cl, R¹=CH₃, R³=4-CH₃-C₆H₄-SO₂) выход 84%, т.пл. 189-190°C, R_f 0.6. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.22 (с, ЗН, 5-СН₃); 2.38 (с, ЗН, 3-СН₃); 2.52 (с. ЗН, СН₃-толил); 2.66 (с. ЗН, СН₃-триазин); 7.35 и 7.88 (м,м, по 2Н, С₆Н₄); 10.90 (с, 1Н, CONH); 12.45 (уш.с, 1Н, SO₂NH). Найдено, %: N 22.71; Cl 8.41. С₁₇Н₁₈ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 22.49; Cl 8.13.

Синтез соединений 4d-g. Смесь 0.0015 моля 2-амино-4-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]-триазина [10] (или пиримидина), 0.00165 моля арилизоцианата и 0.00015 моля пиридина в 5 мл абс. бензола оставляют при комнатной температуре на 20 ч. Осадок отфильтровывают, промывают петролевым эфиром.

4-[3-(3-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4d). (X=N, R=H, R³=3-Cl-C₆H₄) выход 75%, т.пл. 186-188°C, R_f 0.49. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.24 (с. ЗН, 5-СН₃); 2.40 (с. ЗН, 3-СН₃); 2.66 (с. ЗН, СН₃-триазин); 6.05 (с, 1Н, СН-пираз.); 7.00-7.75 (м, 4Н, С₆Н₄); 10.05 (с, 1Н, NH); 11.90 (с, 1Н, NH). Найдено, %: N 27.75; Cl 10.24. С₁₆Н₁₆ClN₇O. Вычислено, %: N 27.40; Cl 9.91.

4-[3-(4-Метилфенилсульфонил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]- триазин (4е). (X=N, R=H, R³= 4-CH₃-C₆H₄-SO₂) выход 60%,

т.пл. 218-220°C, R_f 0.53. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.26 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 2.58 (с. 3H, CH₃-толил); 2.68 (с. 3H, CH₃-триазин); 6.18 (с. 1H, CH-пираз.); 7.36 и 7.91 (по 2H, м,м, C₆H₄); 10.97 (с. 1H, CONH); 12.44 (уш.с, 1H, SO₂NH). Найдено, %: N 24.68; S 8.36. C₁₇H₁₉N₇O₃S. Вычислено, %: N 24.42; S 7.99.

4-[3-(3-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метилпиримидин (4f). (X=CH, R=H, R³=3-Cl-C₆H₄) выход 65%, т.пл. 234-236°C, R_f 0.55. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.23 (с. 3H, 5-CH₃); 2.58 (с. 3H, 3-CH₃); 2.71 (с. 3H, CH₃-пирим.); 6.04 (с. 1H, CH-пираз.); 7.00-7.80 (м, 4H, C₆H₄); 7.37 (с. 1H, CH-пирим.); 10.02 (с. 1H, NH); 11.84 (с. 1H, NH). Найдено, %: N 23.21; Cl 9.61. C₁₇H₁₇ClN₆O. Вычислено, %: N 23.55; Cl 9.94.

4-[3-(4-Метилфенилсульфонил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метилпиримидин (4g). (X=CH, R=H, R³= 4-CH₃-C₆H₄-SO₂) выход 66%, т.пл. 220-222°C, R_f 0.52. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 2.55 (с. 3H, CH₃-толил); 2.66 (с. 3H, CH₃-пирим.); 5.98 (с. 1H, CH-пираз.); 7.40 (с. 1H, CH-пирим.); 7.39 и 7.90 (по 2H, м,м, C₆H₄); 10.40 (с. 1H, CONH); 12.67 (уш.с, 1H, SO₂NH). Найдено, %: N 21.27; S 7.68. C₁₇H₁₉N₇OS. Вычислено, %: N 20.99; S 8.00.

Синтез соединений ба-ж. Смесь 0.005 моля гидразида 4,6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазирил-2-тиоалканкарбоновых кислот **5** [12], 2 г (0,02 моля) пентан-2,4-диона или 0.8 г (0.006 моля) 3-хлорпентандиона-2,4 в 5-7 мл сухого диоксана нагревают при 90-100°C 8-10 ч. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой, затем разбавленным раствором уксусной кислоты, отфильтровывают и промывают водой.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (ба). (R=R⁵=H, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 75%, т.пл. 118-120°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.22 (с. 3H, 5-CH₃); 2.50 (с. 3H, 3-CH₃); 2.95 и 3.07 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.55 (с. 2H, SCH₂); 6.00 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 29.60; S 8.95. C₁₄H₂₁N₇ OS. Вычислено, %: N 29.23; S 9.56.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (бб). (R=H, R⁵=CH₃, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 67%, т.пл. 105-106°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 1.16 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.22 (с. 3H, 5-CH₃); 2.42 (с. 3H, 3-CH₃); 2.98 и 3.05 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.77 (м, 1H, CH); 6.00 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 27.72; S 8.86. C₁₅H₂₃N₇ OS. Вычислено, %: N 28.06; S 9.18.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-моноизопропиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (бс). (R=R⁵=H, R¹=R²=NHC₃H₇-i), выход 60%, т.пл. 178-180°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 1.10-1.20 [м, 12H, (CH₃)₄]; 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 4.00-4.20 (м, 1H, CH); 4.52 (с. 2H, SCH₂); 5.97 (с. 1H, CH-пираз.); 6.55-7.10 [м, 2H, (NH)₂]. Найдено, %: N 27.22; S 9.06. C₁₆H₂₅N₇ OS. Вычислено, %: N 26.97; S 8.82.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4-этиламино-6-изопропиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (бд). (R=R⁵=H, R¹=NHC₂H₅, R₂=NHC₃H₇-i), выход 55%, т.пл. 142-144°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.08-1.20 [м, 9H, (CH₃)₃]; 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 3.20-3.40 (м,

2H, NCH₂); 4.52 (с, 2H, SCH₂); 4.00-4.18 (м, 1H, CH); 5.98 (с. 1H, CH-пираз.); 6.40-7.00 [м, 2H, (NH)₂]. Найдено, %: N 28.35; S 9.41. C₁₅H₂₃N₇O₃S. Вычислено, %: N 28.06; S 9.18.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6e). (R=R⁵=H, R¹=R²=морфолил) выход 90%, т.пл.157-159°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.52 (с, 2H, SCH₂); 6.04 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 23.68; S 7.28. C₁₈H₂₅N₇O₃S. Вычислено, %: N 23.37; S 7.64

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (6f). (R=H, R⁵=CH₃, R¹=R²=морфолил) выход 73%, т.пл. 172-174°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 1.18 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.24 (с. 3H, 5-CH₃); 2.44 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.80 (м, 1H, CH); 6.02 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 22.32; S 7.08. C₁₉H₂₇N₇O₃S. Вычислено, %: N 22.62; S 7.40.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6g). (R=Cl, R⁵=H, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 75%, т.пл. 124-126°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 2.22 (с, 3H, 5-CH₃); 2.40 (с, 3H, 3-CH₃); 3.00 и 3.11 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.50 (с, 2H, SCH₂). Найдено, %: N 26.26; S 8.28. C₁₄H₂₀ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 26.51; S 8.67.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (6h). (R=Cl, R⁵=CH₃, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 65%, т.пл. 91-93°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 1.20 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.22 (с, 3H, 5-CH₃); 2.38 (с, 3H, 3-CH₃); 2.98 и 3.07 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.80 (м, 1H, CH). Найдено, %: N 25.18; S 7.98. C₁₅H₂₂ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 25.54; S 8.35.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6i). (R=Cl, R⁵=H, R¹=R²= морфолин-4-ил) выход 70%, т.пл. 148-150°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.23 (с. 3H, 5-CH₃); 2.43 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.52 (с, 2H, SCH₂). Найдено, %: N 21.91; Cl 8.39; S 6.75. C₁₈H₂₄ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 21.60; Cl 7.82; S 7.06.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (6j). (R=Cl, R⁵=CH₃, R¹=R²=морфолин-4-ил) выход 70%, т.пл. 138-140°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 1.20 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.24 (с. 3H, 5-CH₃); 2.44 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.82 (м, 1H, CH). Найдено, %: N 20.68; Cl 8.03; S 6.44. C₁₉H₂₆ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 20.95; Cl 7.58; S 6.85.

ՔԼՈՐՊԻՐԱԶՈԼԻԼԱՋԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ե. ՀԱՄԱՐԸՆՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՎՈՐՄԿԱՆՑԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

2-Հիդրազինա-4-ամինա[ալկիլ(դիալկիլ)ամինա]-6-մեթիլ[ալկիլ(դիալկիլ)ամինա]-[1,3,5]- տրիազինների և 3-քլորպենտան-2,4-դիոնի փոխազդմամբ սինթեզվել են համապատասխան 4,6-տեղակալված 2-(3,5-դիմեթիլ-4-քլորպիրազոլ-1-իլ)-[1,3,5]-տրիազինները, որոնք ալկոհոլատների հետ առաջացնում են նուկլեոֆիլ տեղակալման համապատասխան վերջանյութեր: 4-Ամինա-2-[3,5-դիմեթիլպիրազոլ (4-քլորպիրազոլ)-1-իլ]- 6 - մե-

թիլ-[1,3,5]-տրիազինների և արիլ(արիլսուլֆո)-իզոցիանատների միջև ընթացած ռեակցիայի արդյունքում ստացվել են արիլմիզանյութի և արիլսուլֆոմիզանյութի ածանցյալները: Պենտան(3-քլորպենտան)-2,4-դիոնի և 1,3,5-տրիազինիլթիոալկանկարբոնաթթուների հիդրազիդների փոխազդմամբ սինթեզվել են 1-[3,5-դիմեթիլպիրազոլ(4-քլորպիրազոլ)-1-իլ]-2-(4,6-տեղակալված-[1,3,5]-տրիազին-2-իլ-սուլֆանիլ)-էթանոններ(պրոպանոններ):

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF CHLOROPYRAZOLYLAZINES

E. N. HAMBARDZUMYAN, A. S. VORSKANYAN and A. P. YENGOYAN

Armenia State Agrarian University
74, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: ayengoyan@mail.ru

By interaction of 2-hydrazino-4-amino[alkyl(dialkyl)-amino]-6-methyl[alkyl(dialkyl)-amino]-[1,3,5]-triazines with 3-chloropentane-2,4-dione the corresponding 4,6-substituted 2-(3,5-dimethyl-4-chloropyrazol-1-yl)-[1,3,5]-triazines are synthesized, which with alcoholates form products of nucleophilic substitution. By reaction of 4-amino-2-[3,5-dimethyl-4-pyrazole(4-chloropyrazole)-1-yl]-6-methyl-[1,3,5]triazines with aryl(arylsulfo)-isocyanates the corresponding arylurea and arylsulfonurea derivatives are synthesized. By interaction of pentane-2,4-dione or 3-chloropentane-2,4-dione with hydrazides of 1,3,5-triazinylthioalkancarboxylic acids the 1-[3,5-dimethylpyrazole(4-chloropyrazol)-1-yl]-2-(4,6-substituted-[1,3,5]-triazin-2-yl-sulfanyl)-ethanones(propanones) are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Химия, 1962, с. 626.
- [2] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 645, 665.
- [3] Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 272.
- [4] Vicentini Ch.B., Guccione S., Giurato L., Ciaccio R., Mares D., Forlani G. // J. Agric. Food Chem., 2005, v. 53, №10, p. 3848.
- [5] Cramp S.M., Smith Ph.H. // Patent Russia, 1998, 2114842.
- [6] Vicentini C., Romagnoli C., Andreotti E., Mares D. // J. Agric. Food Chem., 2007, v. 55, №25, p. 10331.
- [7] Li Y., Zhang H.-Q., Liu J., Yang X.-P., Liu Zh.-J. // J. Agric. Food Chem., 2006, v. 54, №10, p.3636.
- [8] Chen H., Li Zh., Han Y. // J. Agric. Food Chem., 2000, v. 48, №11, p. 5312.
- [9] Da, H., Li Y.-Q., Du D., Qin X., Zhang X., Yu H.-B., Fang J.-X. // J. Agric. Food Chem., 2008, v. 56, №22, p. 10805.
- [10] Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Гомкцян Т.А., Енгоян А.П., Довлатян В.В. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №12, с. 92.
- [11] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2002, т. 2, 452 с.
- [12] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Амазаспян Г.С., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 144.