

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №3, 2012 Химический журнал Армении

УДК.547.491.8.07(0.88.8)

СИНТЕЗ 6-(2-ЗАМЕЩЕННЫХ АЦИЛГИДРАЗИНО)-1,3,5-ТРИАЗИНОВ

Т. А. ГОМКЦЯН, А. В. КАРАПЕТЯН, Л. Г. АБРААМЯН и А. П. ЕНГОЯН

Государственный аграрный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 74
Факс: (+37410) 567079 E-mail: ayengoyan@mail.ru

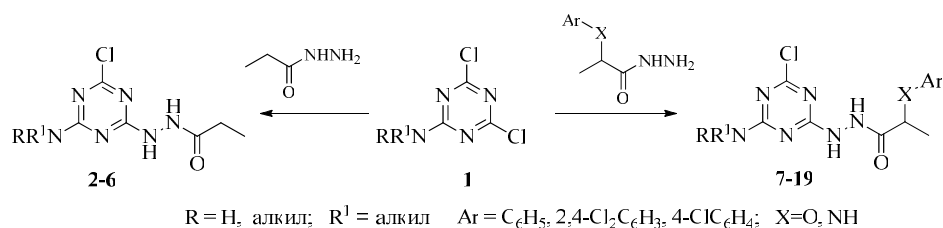
Поступило 26 I 2012

Взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазинов с пропионил (1-замещенный пропионил)гидразидом и гидразидом 6-(оксо-1-фенил-1,6-дигидропиридазин-3-ил-окси)уксусной кислоты получены соответствующие 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-ацилгидразино-1,3,5-триазины. Синтезированы также 2-алкил(диалкил)амино-4-ацилгидразино-1,3,5-триазинил-6-тиоалкилкарбоновые кислоты и их эфиры.

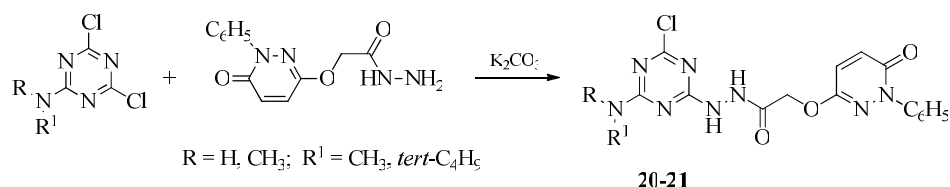
Библ. ссылок 9.

Благодаря многообразию полезных свойств производные гидразина нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Многие представители этого ряда соединений незаменимы в качестве реактивного топлива, медицинских препаратов и химических средств защиты растений [1-16].

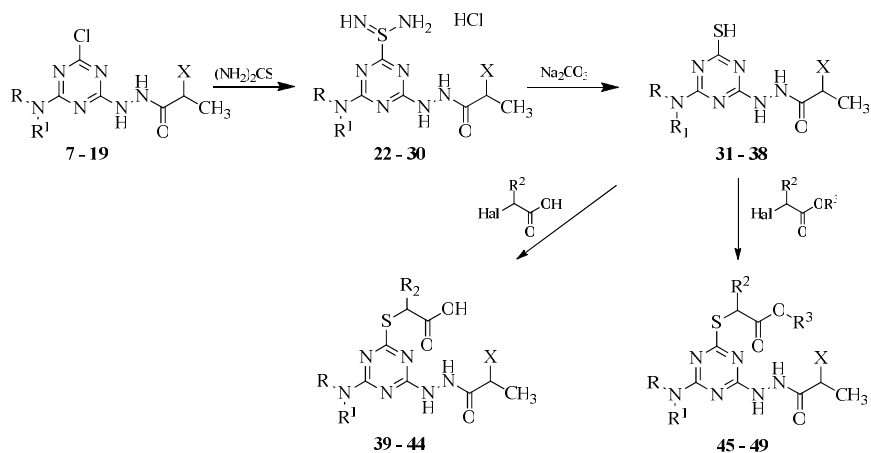
Заслуживает внимания найденный одним из нас в ряду производных ацилгидразино-1,3,5-триазинов препарат 2-хлор-4-втор-бутиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин, обладающий рострегулирующей активностью [17]. Учитывая высокую рострегулирующую активность данного препарата и высокую гербицидную активность арилалканкарбоновых кислот [18], нами был предпринят синтез гидразидов не только пропионовой, но и 2-замещенных пропионовых кислот, конденсированных с 1,3,5-триазиновым циклом. Так, взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазинов (1) [19] с пропионил- и 2-фенокси (2,4-дихлорфенокси, 4-хлорфениламино)пропионилгидразидами в присутствии углекислого калия в водно-диоксановой среде получены 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-ацилгидразино-1,3,5-триазины (2-19).



В поисках новых потенциально физиологически активных соединений нами был синтезирован также гидразид 2-(6-оксо-1-фенил-1,6-дигидропиридазин-3-илокси) уксусной кислоты, который при взаимодействии с 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазидами в водно-диоксановой среде в присутствии углекислого калия образует 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2-(1-фенил-6-оксо-1,6-дигидропиридазин-3-илоксиацетил)-гидразино]-1,3,5-триазины (**20,21**).



С целью получения высокоэффективных пестицидных препаратов, исходя из известных данных о высокой физиологической активности триазилиноалканкарбоновых кислот, нами были синтезированы водорастворимые тиурониевые соли 2-пропионил(1-замещенных пропионил)-гидразино-1,3,5-триазинов (**22-30**), переведенные под действием водного раствора карбоната натрия в соответствующие меркаптопроизводные – 2-меркапто-4-алкил-(диалкил)амино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазины (**31-38**).

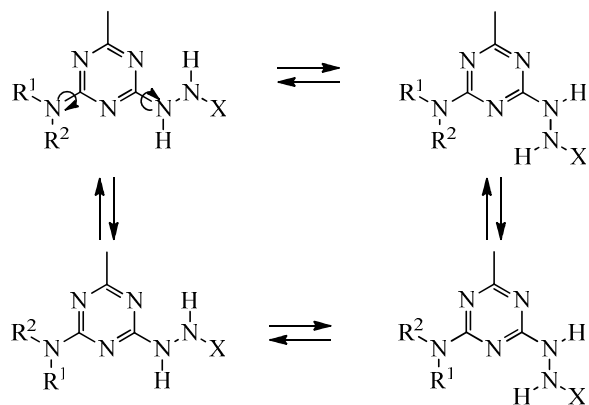


Нами изучено также взаимодействие меркаптопроизводных (**31-38**) с галогенкарбоновыми кислотами и эфирами галогенкарбоновых кислот в среде ацетона в присутствии йодистого натрия, приведшее к соответствующим 2-алкил(диалкил)амино-4-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазилил-6-тиоалкилкарбоновым кислотам (**39-44**) и сложным эфирам тиоалкилкарбоновых кислот (**45-49**).

В спектрах ЯМР ^1H полученных соединений наблюдаются по два набора сигналов от протонов NH гидразиновой группы и N-алкильных заместителей триазинового цикла, что указывает на протекание динамического обменного процесса в молекулах исследуемых соединений.

Изучение процесса конформационной изомерии проведено методом динамического ЯМР. Спектры ЯМР ^1H растворов образцов веществ сняты в интервале температур 30-85 $^{\circ}\text{C}$. При нагревании скорость обменных процессов увеличивается и в спектрах ЯМР наблюдаются уширение, сближение и слияние резонансных поглощений протонов отмеченных групп. При дальнейшем повышении температуры, когда частота (скорость) вращения становится значительно больше временной шкалы ЯМР, в спектрах наблюдаются лишь соответствующие усредненные сигналы изомеров.

Поскольку отмеченные изменения в спектрах проявляются одновременно для сигналов протонов гидразинового фрагмента и N-алкильных групп, наблюдаемые спектральные закономерности могут быть связаны с внутренним заторможенным вращением вокруг связей N-гетероцикл, протекающим с близкими величинами энергетических барьеров.



Что касается изомеризации вокруг амидной связи, то, поскольку протоны, непосредственно связанные с карбонильным атомом углерода амидной группы, в спектрах ЯМР ^1H проявляются в виде одного сигнала, по всей вероятности, преобладающим является лишь один конформер, который может стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий с молекулами полярного растворителя (ДМСО).

Синтезированные соединения были подвергнуты лабораторно-вегетационным испытаниям на предмет определения гербицидной, фунгицидной и рострегулирующей активности. Результаты скрининга показали, что полученные вещества не обладают заметными гербицидными или фунгицидными свойствами, однако проявляют ярко выраженную ростстимулирующую активность. Наиболее активные вещества этого ряда отобраны для полевых испытаний.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты при температуре 30 °С на спектрометре “Varian Mercury-300VX” в смеси растворителей ДМСО- d_6 и CCl_4 (1:3). В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан (ТМС). За ходом реакций и чистотой синтезированных соединений следили как спектральным методом, так и с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах “Silufol UV-254”. В качестве элюента использовалась смесь растворителей ацетон-гексан в соотношении 2:1.

Синтез соединений 1 был осуществлен согласно методике [19].

Синтез соединений 2-6. К смеси 0.01 *моля* 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазина и 5 *мл* диокасана при 0°С прикапывают в течение 30 *мин* 1.3 *г* (0.015 *моля*) пропионилгидразида, растворенного в 10 *мл* воды, затем по каплям добавляют раствор 0.7 *г* (0.005 *моля*) углекислого калия в 10 *мл* воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 *ч*, далее при 45-50°С 2 *ч*, затем приливают 15-20 *мл* воды, выпавший осадок отфильтровывают и после высушивания промывают эфиром.

2-Хлор-4-метиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин (2). Выход 90%, т.пл. 219-220°С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. *Гц*: 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.16 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.11 и 3.13 (3H, уш.д, NCH_3); 7.60 и 7.92 (1H, уш.к, NHCH_3); 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 [2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 15.62; N 36.0. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: Cl 15.37; N 36.44.

2-Хлор-4-диметиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин (3). Выход 75%, т.пл. 192-193°С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. *Гц*: 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.15 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.10 и 3.15 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 [2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 14.10; N 34.71. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: Cl 14.49; N 34.35.

2-Хлор-4-этиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин (4). Выход 70%, т.пл. 208-210°С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. *Гц*: 1.10-1.16 (3H, м, NCH_2CH_3); 1.12 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.17 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.12-3.33 (2H, м, NCH_2CH_3); 7.60 и 7.92 (1H, уш.т, NHCH_2) 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 14.51; N 34.01. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: Cl 14.49; N 34.35.

2-Хлор-4-изопропиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин (5).

Выход 65%, т.пл. 161-163°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. Гц: 1.05-1.15 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{-i-Pr}$]; 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.16 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.93 и 4.10 (1H, м, CH-i-Pr); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, $J=5.8$, NH-i-Pr); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 13.41; N 32.15. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: Cl 13.70; N 32.48.

2-Хлор-4-диэтиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин (6). Выход 80%, т.пл. 180-182°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. Гц: 1.10-1.16 (6H, м, NCH_2CH_3); 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.15 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.12-3.33 (4H, м, NCH_2CH_3); 9.18, 9.30, 9.80 и 9.98 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 13.21; N 31.00. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: Cl 13.00; N 30.81.

Синтез соединений 7-19. К смеси 0.01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазина и 5 мл диоксана при 0°C прибавляют 0.011 моля 2-фенокси(2,4-дихлорфенокси, 4-хлорфениламино)пропионилгидразида, затем по каплям добавляют раствор 0.7 г (0.005 моля) углекислого калия в 3 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч и 2-3 ч при 35-40°C. Приливают 15-20 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают и после высушивания промывают эфиром.

2-Хлор-4-диметиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (7). Выход 88%, т.пл. 206-208°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. Гц: 1.53 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.00 и 3.12 [6H, уш.с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 4.82 (1H, м, OCHCH_3); 6.9-7.35 (5H, м, C_6H_5); 8.43, 9.45, 9.80 и 10.03 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 10.10; N 24.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 10.53; N 24.95.

2-Хлор-4-этиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (8). Выход 99%, т.пл. 212-214°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.10-1.16 (3H, м, NCH_2CH_3); 1.55 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.12-3.33 (2H, м, NCH_2CH_3); 4.82 (1H, м, OCHCH_3); 6.9-7.37 (5H, м, C_6H_5); 7.60 и 7.92 (1H, уш.т, NHCH_2); 9.35, 9.45 и 10.10 (2H, уш. с, NHNH). Найдено, %: Cl 10.01; N 24.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 10.53; N 24.95.

2-Хлор-4-изопропиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (9). Выход 80%, т.пл. 154-156°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.05-1.15 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$]; 1.57 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.93 и 4.10 (1H, м, i-Pr-CH); 4.75 (1H, к, $J=6.9$, OCHCH_3); 6.83-7.32 (5H, м, C_6H_5); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, $J=5.8$, i-Pr-NH); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 9.95; N 23.55. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClN}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 10.11; N 23.96.

2-Хлор-4-диизопропиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (10). Выход 85%, т.пл. 115-116°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.20-1.37 [12H, м, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$]; 1.58 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 4.12 и 4.43 [2H, ш.с, $(\text{CH})_2\text{N}$]; 4.76 (1H, к, $J=6.9$, OCHCH_3); 6.89-7.30 (5H, м, C_6H_5); 9.18, 9.30, 9.80 и 9.98 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 8.99; N 20.95. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ClN}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 9.02; N 21.39.

2-Хлор-4-диизобутиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (11). Выход 90%, т.пл. 118-120 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.8-1.00 [12H, м, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$]; 1.58 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 2.10 [2H, м, 2CHCH_2]; 3.24-3.62 [4H, м, CH_2NCH_2]; 4.76 (1H, к, $J=6.9$, OCHCH_3); 6.85- 7.30 (5H, м, C_6H_5); 9.18, 9.40, 9.78 и 9.98 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 8.02; N 20.00. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ClN}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 8.42; N 19.97.

2-Хлор-4-втор-бутиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (12). Выход 85%, т.пл. 200-201 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.85-1.00 (3H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$); 1.13-1.25 (3H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$); 1.52 (2H, м, $\text{CH}_2\text{-Bu}$); 1.53 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.85 и 4.10 (1H, м, NCH); 4.82 (1H, м, OCHCH_3); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, $J=5.9$, NH-Bu); 6.85- 7.30 (5H, м, C_6H_5); 9.18, 9.40, 9.78 и 9.98 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 9.59; N 22.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 9.72; N 23.04.

2-Хлор-4-диметиламино-6-[2-(2,4-дихлорфенокси)пропионил]гидразино-1,3,5-триазин (13). Выход 90%, т.пл. 246 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.58 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.03 и 3.15 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 4.65-4.82 (1H, м, OCHCH_3); 7.00-7.42 (3H, м, C_6H_3); 9.30, 9.43, 9.90 и 10.10 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 26.12; N 20.53. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 26.22; N 20.72.

2-Хлор-4-этиламино-6-[2-(2,4-дихлорфенокси)пропионил]гидразино-1,3,5-триазин (14). Выход 98%, т.пл. 212-214 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.10-1.16 (3H, м, NCH_2CH_3); 1.58 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.12-3.33 (2H, м, NCH_2CH_3); 4.65-4.80 (1H, м, OCHCH_3); 7.00-7.42 (3H, м, C_6H_3); 7.60 и 7.92 (1H, уш.т, NHCH_2); 9.30, 9.43, 9.90 и 10.10 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 26.12; N 20.52. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 26.22; N 20.72.

2-Хлор-4-изопропиламино-6-[2-(2,4-дихлорфенокси)пропионил]-гидразино-1,3,5-триазин (15). Выход 80%, т.пл. 182-184 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.20-1.37 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{-i-Pr}$]; 1.58 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.03 и 3.15 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3.95 и 4.10 (1H, м, CH-i-Pr); 4.65-4.79 (1H, м, OCHCH_3); 7.00-7.42 (3H, м, C_6H_3); 9.30, 9.43, 9.90 и 10.10 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 25.12; N 19.95. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 25.34; N 20.02.

2-Хлор-4-втор-бутиламино-6-[2-(2,4-дихлорфенокси)пропионил]-гидразино-1,3,5-триазин (16). Выход 80%, т.пл. 134-135 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.85-1.00 (3H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$); 1.13-1.25 (3H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$); 1.52 (2H, м, $\text{CH}_2\text{-Bu}$); 1.58 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHO); 3.82 и 4.07 (1H, м, NCH); 4.65-4.82 (1H, м, OCHCH_3); 7.00-7.42 (3H, м, C_6H_3); 9.35, 9.60, 9.85 и 10.22 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 24.12; N 19.05. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 24.52; N 19.38.

2-Хлор-4-диметиламино-6-[2-(4-хлорфениламино)пропионил]гидразино-1,3,5-триазин (17). Выход 80%, т.пл. 243-244 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.45 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHN); 3.03 и 3.15 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3.95 (1H, к, $J=6.9$, NCHCH_3); 5.65 (1H, ш.с, NH); 6.57 - 7.08 (4H, м, C_6H_4); 9.10, 9.23,

9.87 и 9.92 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 19.12; N 26.05. $C_{14}H_{17}Cl_2N_7O$. Вычислено, %: Cl 19.15; N 26.48.

2-Хлор-4-диизопропиламино-6-[2-(4-хлорфениламино)пропионил]-гидразино-1,3,5-триазин (18). Выход 80%, т.пл. 252-254°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.20-1.40 [12H, м, $2(CH_3)_2CH$]; 1.46 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHN); 3.95 (1H, к, $J=6.9$, $NCHCH_3$); 4.20 и 4.45 [2H, ш.с, $(CH)_2$]; 5.65 (1H, ш.с, NH); 6.57-7.08 (4H, м, C_6H_4); 9.10, 9.23, 9.87 и 9.92 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 16.12; N 22.95. $C_{18}H_{25}Cl_2N_7O$. Вычислено, %: Cl 16.63; N 23.00.

2-Хлор-4-диизобутиламино-6-[2-(4-хлорфениламино)пропионил]-гидразино-1,3,5-триазин (19). Выход 87%, т.пл. 228-230°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 0.8-1.00 [12H, м, $2(CH_3)_2CH$]; 1.45 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CHN); 2.12 [2H, м, $2CHCH_2$]; 3.28-3.42 [4H, м, $2CH_2CH$]; 3.95 (1H, к, $J=6.9$, $NCHCH_3$); 5.60 (1H, о.ш.с, NH); 6.55-7.07 (4H, м, C_6H_4); 9.10, 9.32, 9.75 и 9.85 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 15.12; N 21.05. $C_{20}H_{29}Cl_2N_7O$. Вычислено, %: Cl 15.60; N 21.58.

Синтез соединений 20-21 К смеси 0.01 моля 2,4-дихлор-6-третбутиламино-1,3,5-триазина и 5 мл диоксана при 0°C прибавляют 0.011 моля 3-окси-(1-фенилпиридазин-6-ил)-оксацетилгидразида и по каплям добавляют раствор 0.7 г (0.005 моля) углекислого калия в 10 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч, при 45-50°C 2 ч и при 70-75°C 1 ч. После охлаждения приливают 20 мл холодной воды, отфильтровывают, промывают разбавленным раствором HCl, водой, затем эфиром и перекристаллизовывают из этанола.

2-Хлор-4-трет-бутиламино-6-[2-(1-фенил-6-оксо-1,6-дигидропиридазин-3-ил)оксацетилгидразино]-1,3,5-триазин (20). Выход 60%, т.пл. 248-250°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.32 и 1.40 [9H, с, $(CH_3)_3$]; 4.70 (2H, с, CH_2O); 6.93-7.72 (7H, м, C_6H_5 и $CH=CH$ -пиридазин); 9.30, 9.52, 9.95 и 10.03 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 8.12; N 25.85. $C_{19}H_{23}ClN_8O_2$. Вычислено, %: Cl 8.23; N 26.01.

2-Хлор-4-диметиламино-6-[2-(1-фенил-6-оксо-1,6-дигидропиридазин-3-ил)оксацетилгидразино]-1,3,5-триазин (21). Выход 50%, т.пл. 228-230°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.96 и 3.10 [6H, с, $N(CH_3)_2$]; 4.73 (2H, с, CH_2O); 6.95-7.70 (7H, м, C_6H_5 и $CH=CH$ -пиридазин); 9.35, 9.53, 9.94 и 10.08 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 8.51; N 27.55. $C_{17}H_{19}ClN_8O_2$. Вычислено, %: Cl 8.80; N 27.82.

Синтез соединений 22-30 К смеси 0.01 моля тиомочевины и 15 мл ацетона прикапывают 3 капли соляной кислоты и перемешивают при комнатной температуре до растворения тиомочевины. Затем добавляют 0.01 моля соединений 2-19 и при перемешивании нагревают на водяной бане 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают ацетоном.

4-Метиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуроний хлорид (22). Выход 90%, т.пл. 174-175°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.13 (3H, т, $J=7.5$, CH_3CH_2); 2.16 (2H, к, $J=7.5$, CH_2CH); 3.11 и 3.13 (3H,

уш.д, NCH₃); 7.60 и 7.92 (1H, уш.. к, NHCH₃); 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 11.19 ; N 36.03. C₈H₁₅ClN₈OS. Вычислено, %: Cl 11.58; N 36.54.

4-Диметиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуруниум хлорид (23). Выход 88%, т.пл. 190-192^oC. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.11 (3H, т, J=7.5, CH₃CH₂); 2.14 (2H, к, J=7.5, CH₃CH₂); 3.10 и 3.14 [6H, с, N(CH₃)₂]; 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 11.98; N 37.95. C₉H₁₇ClN₈OS. Вычислено, %: Cl 12.13 ; N 38.29.

4-Этиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуруниум хлорид (24). Выход 92%, т.пл. 198-200^oC. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.10-1.16 (3H, м, NCH₂CH₃); 1.11 (3H, т, J=7.5, CH₃CH₂); 2.15 (2H, к, J=7.5, CH₃CH₂); 3.12-3.33 (2H, м, NCH₂CH₃); 7.60 и 7.92 (1H, уш.т, NHCH₂) 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 11.96; N 38.02. C₉H₁₇ClN₈OS. Вычислено, %: Cl 12.13; N 38.29.

4-Диэтиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуруниум хлорид (25). Выход 95%, т.пл. 88-90^oC. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.10-1.16 (6H, м, NCH₂CH₃); 1.10 (3H, т, J=7.5, CH₃CH₂); 2.16 (2H, к, J=7.5, CH₃CH₂); 3.12-3.33 (4H, м, NCH₂CH₃); 9.18, 9.30, 9.80 и 9.98 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 9.85; N 31.97, C₁₁H₂₁ClN₈OS. Вычислено, %: Cl 10.18; N 32.13.

4-Изопропиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуруниум хлорид (26). Выход 85%, т.пл. 195-197^oC. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.05-1.15 [6H, м, (CH₃)₂-i-Pr]; 1.12 (3H, т, J=7.5, CH₃CH₂); 2.16 (2H, к, J=7.5, CH₃CH₂); 3.93 и 4.10 (1H, м, CHNH); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, J=5.8, NHCH); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 10.02; N 32.98. C₁₀H₁₉ClN₈OS. Вычислено, %: Cl 10.61; N 33.48.

4-Втор-бутиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуруниум хлорид (27). Выход 87%, т.пл. 175-176 ^oC. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0.85-1.00 (3H, м, CH₃-Bu); 1.13-1.25 (6H, м, CH₃-Bu и CH₃CH₂); 1.52 (2H, м, CH₂-Bu); 2.20 (2H, к, J=7.5, CH₃CH₂); 3.85 и 4.10 (1H, м, NCH); 6.70-7.50 (1H, ш.с, NH-Bu); 9.50 и 9.80 (2H, ш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 9.99; N 31.96. C₁₁H₂₁ClN₈OS. Вычислено, %: Cl 10.18; N 32.13.

4-Диметиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуруниум хлорид (28). Выход 83%, т.пл. 102-104^oC, Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.53 (3H, д, J=6.9, CH₃CH); 3.00 и 3.11 [6H, уш.с, N(CH₃)₂]; 4.82 (1H, м, OCH); 6.9-7.35 (5H, м, C₆H₅); 9.45 и 10.03 (2H, с, NHNH). Найдено, %: Cl 8.02; N 26.89. C₁₅H₂₂ClN₈O₂S. Вычислено, %: Cl 8.58; N 27.08.

4-Этиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин-2-ил-изотиуруниум хлорид (29). Выход 90%, т.пл. 180-182^oC. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.10-1.16 (3H, м, NCH₂CH₃); 1.55 (3H, д, J=6.9, CH₃CH); 3.12-3.33 (2H, м, NCH₂CH₃); 4.82 (1H, м, CHCH₃); 6.9-7.37 (5H, м, C₆H₅); 7.60 и 7.92 (1H, уш.т, NHCH₂) 9.35, 9.45 и 10.00 (2H, уш. с, NHNH). Найдено, %: Cl 8.03; N 27.01. C₁₅H₂₂ClN₈O₂S. Вычислено, %: Cl 8.58; N 27.08.

4-Изопропиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин-2-илизотиуруниум хлорид (30). Выход 95%, т.пл. 164-165°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.05-1.17 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{-i-Pr}$]; 1.57 (3H, д, $J=6.9$, CH_3CH); 3.93 и 4.10 (1H, м, CH-i-Pr); 4.75 (1H, м, CHCH_3); 6.70-7.35 (6H, м, C_6H_5 и NH-i-Pr); 9.85 и 10.35 (2H, ш.с, NHNH). Найдено, %: Cl 7.98; N 25.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ClN}_8\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: Cl 8.30; N 26.19.

Синтез соединений 31-38. К 0.05 моля тиуруниевой соли (**22-30**), растворенной в 20 мл воды, добавляют 0.03 моля Na_2CO_3 и при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане 5-10 мин. После охлаждения осторожно подкисляют соляной кислотой, осадок фильтруют, промывают водой.

2-Меркапто-4-диметиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин (31). Выход 80%, т.пл. 226-228°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.10 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.20 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.15 [6H, уш.с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 8.30, 9.70 (2H, ш.с, NHNH); 11.20 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 34.19; S 12.98. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{OS}$. Вычислено, %: N 34.68; S 13.23.

2-Меркапто-4-изопропиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин(32). Выход 80%, т.пл. 180-181°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.05-1.15 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{-i-Pr}$]; 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.14 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.93 и 4.10 (1H, м, CH-i-Pr); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, $J=5.8$, NH-i-Pr); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH); 10.70 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 32.48; S 12.08. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_6\text{OS}$. Вычислено, %: N 32.79; S 12.51.

2-Меркапто-4-втор-бутиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин(33). Выход 80%, т.пл. 234-235°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.85-1.00 (3H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$); 1.13-1.25 (6H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$ и COCH_2CH_3); 1.52 (2H, м, $\text{CH}_2\text{-Bu}$); 2.20 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.85 и 4.10 (1H, м, NCH); 6.70-7.50 (1H, ш.с, NH-Bu); 9.50 и 9.80 (2H, ш.с, NHNH); 10.80 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 31.00; S 11.68. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{OS}$. Вычислено, %: N 31.09; S 11.86.

2-Меркапто-4-этиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин(34). Выход 80%, т.пл. 200-202°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.10-1.16 (3H, м, NCH_2CH_3); 1.12 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 2.16 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.12-3.33 (2H, м, NCH_2CH_3); 7.60 и 7.92 (1H, уш.т, NHCH_2) 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH); 13.75 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 34.20; S 12.98. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{OS}$. Вычислено, %: N 34.68; S 13.23.

2-Меркапто-4-этиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин(35). Выход 84 %, т.пл. 188-190°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.10-1.30 (3H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$); 1.58 (3H, (3H, д, $J=6.9$, OCHCH_3); 3.15-3.45 (2H, м, NCH_2CH_3); 4.80 (1H, м, OCHCH_3); 6.85-7.35 (5H, м, C_6H_5); 7.73, 8.18 и 8.22 (1H, уш.т, NH); 9.42, 9.70, 10.05 и 10.20 (2H, с, NHNH); 12.75 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 24.80; S 8.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 25.13; S 9.59.

2-Меркапто-4-изопропиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (36). Выход 85 %, т.пл. 220-222°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц:

1.05-1.15 [6H, м, (CH₃)₂-i-Pr]; 1.57 (3H, д, J=6.9, CH₃CHO); 3.93 и 4.10 (1H, м, CH-i-Pr); 4.75 (1H, к, J=6.9, OCHCH₃); 6.83-7.32 (5H, м, C₆H₅); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, J=5.8, NH-i-Pr); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH); 13.25 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 23.90; S 8.78. C₁₅H₂₀N₆O₂S. Вычислено, %: N 24.12; S 9.20.

2-Меркапто-4-диизобутиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (37). Выход 96%, т.пл. 110-112°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0.8-1.00 [12H, м, (CH₃)₄-i-Bu]; 1.58 (3H, д, J=6.9, CH₃CHO); 2.10 [2H, м, (CH)₂-i-Bu]; 3.24-3.62 [4H, м, (CH₂)₂-i-Bu]; 4.76 (1H, к, J=6.9, OCHCH₃); 6.85- 7.30 (5H, м, C₆H₅); 9.18, 9.40, 9.78 и 9.98 (2H, с, NHNH); 11.90 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 19.90; S 7.18. C₂₀H₃₀N₆O₂S. Вычислено, %: N 20.08; S 7.66.

2-Меркапто-4-диметиламино-6-(2-феноксипропионил)гидразино-1,3,5-триазин (38). Выход 85%, т.пл. 148-150°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.53 (3H, д, J=6.9, CH₃CHO); 3.00 и 3.11 [6H, уш.с, N(CH₃)₂]; 4.82 (1H, м, OCHCH₃); 6.9-7.35 (5H, м, C₆H₅); 9.45 и 10.03 (2H, с, NHNH); 12.20 (1H, ш.с, SH). Найдено, %: N 24.93; S 9.14. C₁₄H₁₈N₆O₂S. Вычислено, %: N 25.13; S 9.59.

Синтез соединений 39-44. Растворяют 0.005 моля углекислого натрия в 10 мл воды, добавляют 0.01 моля соединений **22-30** и 0.01 моля галогенкарбоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагревают 3 ч при 75-80°C. После охлаждения нейтрализуют, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой.

4-Диметиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанилуксусная кислота (39). Выход 80%, т.пл. 188-190°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.11 (3H, т, J=7.5, COCH₂CH₃); 2.15 (2H, к, J=7.5, COCH₂CH₃); 3.11 и 3.16 [6H, с, N(CH₃)₂]; 3.74 (2H, с, SCH₂); 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH); 11.65 (1H, ш.с. COOH). Найдено, %: N 27.58; S 10.24. C₁₀H₁₆N₆O₃S. Вычислено, %: N 27.98; S 10.68.

4-Изопропиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанилуксусная кислота (40). Выход 68%, т.пл. 104-106°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.05-1.15 [6H, м, (CH₃)₂-i-Pr]; 1.11 (3H, т, J=7.5, COCH₂CH₃); 2.14 (2H, к, J=7.5, COCH₂CH₃); 3.74 (2H, с, SCH₂); 3.90 и 4.07 (1H, м, CH-i-Pr); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, J=5.8, NH-i-Pr); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH); 11.88 (1H, ш.с. COOH). Найдено, %: N 26.33; S 9.99. C₁₁H₁₈N₆O₃S. Вычислено, %: N 26.73; S 10.20.

4-Втор-бутиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанилуксусная кислота (41). Выход 62%, т.пл. 139-140°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0.85-1.00 (3H, м, CH₃-But); 1.13-1.25 (6H, м, CH₃-Bu и COCH₂CH₃); 1.55 (2H, м, CH₂-Bu); 2.20 (2H, к, J=7.5, COCH₂CH₃); 3.75 (2H, с, SCH₂); 3.85 и 4.12 (1H, м, NCH); 6.70-7.50 (1H, ш.с, NH-Bu); 11.83 (1H, ш.с. COOH). Найдено, %: N 25.01; S 9.44. C₁₂H₂₀N₆O₃S. Вычислено, %: N 25.59; S 9.76.

2-[4-Диметиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанил] пропионовая кислота (42). Выход 86%, т.пл. 178-180°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $G_{\text{ц}}$: 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 1.20 (3H, д, $J=7.0$, SCHCH_3); 2.16 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.11 и 3.15 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 4.80 (1H, м, SCH); 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH); 12.20 (1H, ш.с. COOH). Найдено, %: N 26.58; S 9.74. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 26.73; S 10.20.

2-[4-Изопропиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанил]пропионовая кислота (43). Выход 70%, т.пл. 92-94°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $G_{\text{ц}}$: 1.05-1.15 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{-i-Pr}$]; 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 1.20 (3H, д, $J=7.0$, SCHCH_3); 2.20 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.90 и 4.05 (1H, м, CH-i-Pr); 4.78 (1H, м, SCH); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, $J=5.8$, NH-i-Pr); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH); 11.92 (1H, ш.с. COOH). Найдено, %: N 25.02; S 9.14. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 25.59; S 9.76.

2-[4-Втор-бутиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанил]пропионовая кислота (44). Выход 85 %, т.пл. 90-92°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $G_{\text{ц}}$: 0.85-1.00 (3H, м, $\text{CH}_3\text{-But}$); 1.20 (3H, д, $J=7.0$, SCHCH_3); 1.13-1.25 (6H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$ и COCH_2CH_3); 1.52 (2H, м, $\text{CH}_2\text{-Bu}$); 2.20 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.85 и 4.14 (1H, м, NCH); 4.82 (1H, м, SCH); 6.70-7.50 (1H, ш.с, NH-Bu); 12.15 (1H, ш.с. COOH). Найдено, %: N 24.02; S 9.01. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 24.54; S 9.36.

Синтез соединений 45-49. К смеси 0.01 *моля* едкого кали, 1 *мл* воды, 10 *мл* ацетона и 0.01 *моля* соединений **31-34**, 0,01 *моля* NaI прикапывают 0.011 *моля* эфира галогенкарбоновой кислоты. Оставляют на ночь при комнатной температуре и на следующий день нагревают 3 ч при 45-50 °C.

Этиловый эфир 4-диметиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанилуксусной кислоты (45). Выход 93%, т.пл. 96-98°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $G_{\text{ц}}$: 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 1.25 (3H, т, $J=7.1$, OCH_2CH_3); 2.15 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.11 и 3.17 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3.76 (2H, с, SCH_2); 4.10 (2H, к, $J=7.1$, OCH_2CH_3); 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: N 25.02; S 9.33. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 25.59; S 9.76.

Этиловый эфир 4-изопропиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанилуксусной кислоты (46). Выход 92%, т.пл. 145-147°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $G_{\text{ц}}$: 1.05-1.15 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{-i-Pr}$]; 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 1.27 (3H, т, $J=7.1$, OCH_2CH_3); 2.16 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.69 (2H, с, SCH_2); 3.90 и 4.07 (1H, м, CH-i-Pr); 4.10 (2H, к, $J=7.1$, OCH_2CH_3); 7.15, 7.59 и 7.72 (1H, д, $J=5.8$, NH-i-Pr); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH). Найдено, %: N 23.92; S 9.01. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 24.54; S 9.36.

Метилловый эфир 2-[4-диметиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанил] пропионовой кислоты (47). Выход 90%, т.пл. 65-

67°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.10 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 1.20 (3H, д, $J=7.0$, SCHCH_3); 2.16 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.08 и 3.13 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3.62 (3H, с, OCH_3); 4.85 (1H, м, SCH); 9.00, 9.21, 9.45 и 9.60 (2H, уш.с, NHNH). Найдено, %: N 24.92; S 9.51. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 25.59; S 9.76.

Метилловый эфир 2-[4-изопропиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанил]пропионовой кислоты (48). Выход 87%, т.пл. 48-50°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.05-1.15 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{-i-Pr}$]; 1.11 (3H, т, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 1.22 (3H, д, $J=7.0$, SCHCH_3); 2.17 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.65 (3H, с, OCH_3); 3.90 и 4.05 (1H, м, CH-i-Pr); 4.88 (1H, м, SCH); 7.10, 7.60 и 7.86 (1H, д, $J=5.8$, NH-i-Pr); 9.2, 9.35, 9.80 и 9.97 (2H, с, NHNH). Найдено, %: N 23.92; S 9.09. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 24.54; S 9.36.

Метилловый эфир 2-[4-втор-бутиламино-6-(2-пропионилгидразино)-1,3,5-триазин-2-илсульфанил]пропионовой кислоты (49). Выход 90%, т.пл. 54-57°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.85-1.00 (3H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$); 1.20 (3H, д, $J=7.0$, SCHCH_3); 1.10-1.25 (6H, м, $\text{CH}_3\text{-Bu}$ и COCH_2CH_3); 1.55 (2H, м, $\text{CH}_2\text{-Bu}$); 2.22 (2H, к, $J=7.5$, COCH_2CH_3); 3.60 (3H, с, OCH_3); 3.80 и 4.02 (1H, м, NCH); 4.87 (1H, м, SCH); 6.70-7.50 (1H, ш.с, NH-Bu). Найдено, %: N 23.02; S 8.99. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 23.58; S 9.00.

6-(2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՑԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆԱ)-1,3,5-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Տ. Ա. ԳՈՄԿՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Լ. Գ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

2,4-Դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-1,3,5-տրիազինների և պրոպիոնիլ(1-տեղա-կալված պրոպիոնիլ)հիդրազինի, 6-(օքսո-1-ֆենիլ-1,6-դիհիդրոպիրիդազին-3-իլ-օքսի)-քաջախաթթվի հիդրազինի փոխադեցությամբ ստացվել են համապատասխան 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-ացիլհիդրազինա)-1,3,5-տրիազինները: Մինթեզվել է նաև 2-ալկիլ(դիալկիլ)ամինո-4-ացիլհիդրազինա-1,3,5-տրիազինիլ-6-թիոալկիլկարբոնական թթուները, նատրիումական աղերը և դրանց համապատասխան էթերները:

SYNTHESIS OF 6-(2-SUBSTITUTED ACYLHYDRAZINO)-1,3,5-TRIAZINES

T. A. GOMKTSYAN, A. V. KARAPETYAN,
L. G. ABRAHAMYAN and A. P. YENGOYAN

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

By interaction of 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)amino-[1,3,5]-triazines with propionyl hydrazine a series of 2-chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6-(2-propionylhydrazino)-[1,3,5]-triazines is synthesized. The interaction of the specified hydrazides with 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)- amino - [1,3,5]-triazines leads to the substituted 2-

chloro-4-alkyl(dialkyl)-amino-6-acylhydrazino-[1,3,5]-triazines. The reaction of 6-oxo-1-phenyl-1,6-dihydropyridazine-3-yloxy-acetylhydrazide with 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)amino-[1,3,5]-triazines affords 2-chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6-[2-(1-phenyl-6-oxo-1,6-dihydropyridazin-3-yloxy)acetyl]-hydrazino-[1,3,5]-triazines. For the purpose to obtain water-soluble salts, the 2-propionyl(1-substituted propionyl)-hydrazino-[1,3,5]-triazines were transformed into thiouronium salts, and then into 2-mercapto-4-alkyl(dialkyl)-amino-6-(2-propionyl)hydrazino-[1,3,5]-triazines. The latter with halogeno-acetic acid formed 2-alkyl(dialkyl)amino-4-(2-propionyl) hydrazino-[1,3,5]-triazinyl-6-thioalkyl acetic acids, which were transformed into sodium salts. The interaction of 2-mercapto-4-alkyl(dialkyl)-6-(2-propionyl)hydrazino-[1,3,5]-triazines with halogeno-acid ethers led to 2-alkyl(dialkyl)amino-4-(2-propionyl)hydrazino-[1,3,5]-triazinylthioalkane acetic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регулятора роста растений. М., Химия, 1962, с. 613.
- [2] D'Alenio G. F., Mallavarapu L. H. // Makromob. Chem., 1960, v. 37, p. 25.
- [3] Пат. Зап. Герм. 886147. Средства регулирования роста растений и способы их получения (Зьюкел Е., Гарис В.) // РЖХим., 1955, №3, 4170 II.
- [4] Пат. Франц. 1343927. 5-Nitrofurfural N`-triazinylhydrazones./Geigy I.R. // C.A., 1964, v. 60, p. 8047.
- [5] Пат. Англ. 1035771. New hydrazones of 5-nitro-2-furaldehyde/ Hook W.H., Holyle W. // C.A., 1964, v. 60, p. 8048.
- [6] Hirao I., Kato V. // Nippon Kagaku Zasshi., 1964, v.85, №3, p. 231. // C.A., 1964, v. 61, p. 13310.
- [7] Пат. Англ. 942961. Hydrazino triazines. / CJBA Ltd. // C.A., 1963, v.60, p.12031.
- [8] Barnard D.L., Hubbard V.D. // Antimicrob. Agents Chemother., 2004, v. 48, №5, p. 1766.
- [9] Rallas S., Gulerman N., Erdeniz H. // Farmaco, 2002, v. 57, p. 171.
- [10] Vicini P., Zani F., Cozzini P., Doytchinova I. // Eur. J. Med. Chem., 2002, v. 37, p. 553.
- [11] Xia Y.L., Chuan-Dong F., Zhao B.X., Zhao J., Shin D.S., Miaom J.Y. // Eur. J. Med. Chem., 2008, v. 43, p. 2347.
- [12] Ajani O.O., Obafemi C.A., Nwinyi O.C., Akinpelu D.A. // Bioorg. Med. Chem., 2010, v. 18, p. 214.
- [13] Zheng L.W., Wu L.L., Zhao B.X., Dong W.L., Miao Y.J. // Bioorg. Med. Chem., 2009, v. 17, p. 1957.
- [14] Fernando R.P., Maia P.I., Leite S.R., Deflon V.M., Batista A.A., Sato D.N., Franzblau S.G., Leite C.Q. // Eur. J. Med. Chem., 2010, v. 45, p. 1898.
- [15] Sherif A., Rostom F. // Bioorg. Med. Chem., 2010, v. 18, p. 2767.
- [16] Mohareb R.M., Mohamed A.A. // Molecules, 2010, v. 15, p. 3602.
- [17] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х., Гомкцян Т.А. А.с. 1383748, 1987 (СССР).
- [18] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 232.
- [19] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 665.