

В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян

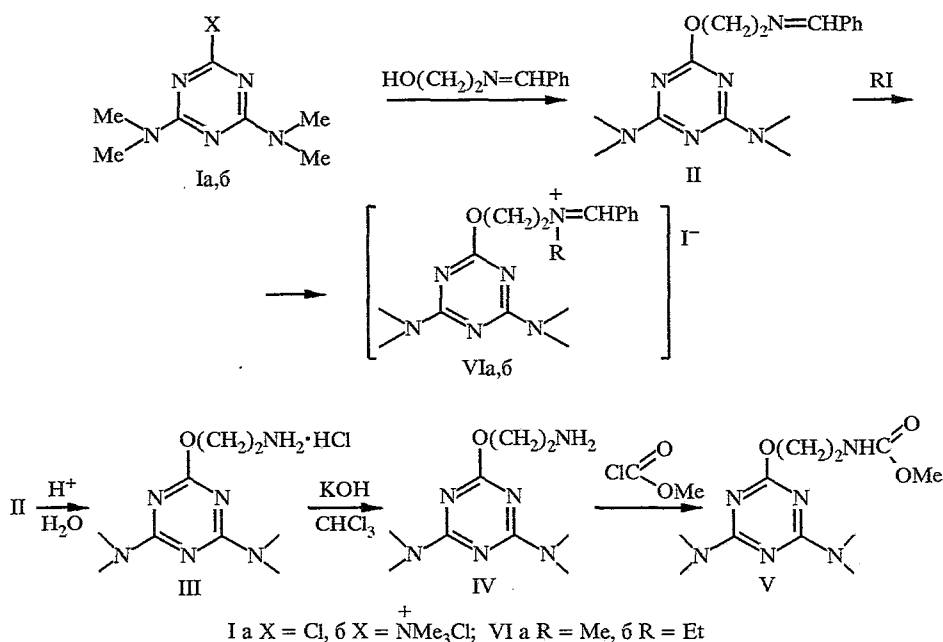
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ

7*. НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 2-(2-АМИНОЭТОКСИ)-СИМ-ТРИАЗИНА

Разработан новый подход к синтезу 2-(2-аминоэтоксиг)-сим-триазиана, основанный на получении и гидролизе бензилиденаминоэтоксиг-сим-триазиана.

Ранее были описаны способы получения и некоторые превращения 2-(2-аминоэтоксиг)-сим-триазинов [2, 3]. В настоящей статье приведен новый эффективный и удобный метод синтеза соединений этого ряда. Метод заключается в том, что производное этаноламина вводят во взаимодействие с хлор-сим-триазином Ia или хлоридом триметил-сим-триазииниламмония Ib в виде N-бензальпроизводного, а не аминоэтилата натрия. Защита аминогруппы этаноламина бензальдегидом подавляет побочные реакции и обеспечивает высокие выходы промежуточного бензальпроизводного II, идентифицированного в виде четвертичных иммониевых солей — йодалкилатов VIa,б.

Соединение II в кислой среде легко и с хорошим выходом превращено в гидрохлорид 2-(2-аминоэтоксиг)-сим-триазиана (III), который под действием сухого едкого кали в хлороформе переходит в свободное основание IV. Соединения III и IV идентичны образцам соединений, полученных ранее [2]. Соединение IV идентифицировано также в виде 2-(2-метоксикарбонил-аминоэтоксиг)производного V.



* Сообщение 6 см. [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на приборе Varian T-60 (60 МГц) в CDCl_3 или ацетоне- D_6 , внутренний стандарт ГМДС или ТМС. Масс-спектры получены на спектрометре МХ-1303 методом прямого ввода образца в источник; энергия ионизирующих электронов 50 эВ. ТСХ выполнена на пластинках Silufol UV-254.

2-(2-Бензилиденаминоэтилокси)-4,6-бисдиметиламино-сим-триазин (II). А. К 0,01 моль натриевой соли бензилиденэтанолamina, полученной из 1,5 г (0,01 моль) бензилиденэтанолamina [5] и 0,42 г (0,01 моль) NaOH (порошок) в 10 мл CHCl_3 , при 0 °С порциями добавляют 2,6 г (0,01 моль) хлористого 4,6-бисдиметиламино-сим-триазинил-2-триметиламмония (Iб) [4]. Смесь перемешивают 1,5 ч при 20 °С и 1 ч при 40 °С. Фильтруют выделившийся NaCl, фильтрат упаривают, остаток обрабатывают 5 мл воды, выпавший осадок соединения II отфильтровывают под вакуумом. Выход 3 г (95%), $T_{\text{пл}}$ 92...93 °С. Спектр ПМР: 3,05 (12H, с, $(\text{NMe}_2)_2$); 3,6 (2H, т, NCH_2); 4,4 (2H, т, OCH_2); 8,4 (1H, с, $\text{N}=\text{CH}$); 7,2...7,85 м. д. (5H, м, Ph). Найдено, %: C 60,7; H 7,1; N 26,8. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: C 61,0; H 7,3; N 26,7.

Б. Смесь 2,0 г (0,01 моль) 2-хлор-4,6-бисдиметиламино-сим-триазина (Iа), 1,5 г (0,01 моль) бензилиденэтанолamina, 0,84 г (0,012 моль) 84% KOH и 0,12 г ТЭБАХ в 10 мл диоксана нагревают 12 ч при 100...110 °С. Отгоняют диоксан, остаток обрабатывают 10 мл воды и фильтруют соединение II. Выход 2,6 г (82%), $T_{\text{пл}}$ 93...94 °С.

Йодметилат VIа, $T_{\text{пл}}$ 178...180 °С (разл.); йодэтилат VIб, $T_{\text{пл}}$ 72...74 °С (разл.).

Хлоргидрат 2-(2-аминоэтоксид)-4,6-бисдиметиламино-сим-триазина (III). Смесь 2,6 г (0,083 моль) соединения I, 1 мл 36% HCl в 2 мл воды выдерживают 48 ч при 20 °С. Экстрагируют эфиром бензальдегид, водный слой упаривают, остаток затирают с эфиром и фильтруют полученное соединение III. Выход 1,9 г (88%). $T_{\text{пл}}$ 148...150 °С (разл.). Найдено, %: Cl 13,3; N 31,7. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: Cl 13,5; N 32,0.

2-(2-Аминоэтоксид)-4,6-бисдиметиламино-сим-триазин (IV). Смесь 2,6 г (0,01 моль) соединения III и 0,7 г (0,01 моль) 84% KOH (порошок) в 10 мл CHCl_3 перемешивают 2 ч при 15...20 °С. Фильтруют от KCl, фильтрат упаривают, остаток затирают с петролевым эфиром и фильтруют полученное соединение VI. Выход 1,5 г (66%). $T_{\text{пл}}$ 98...100 °С. Спектр ПМР: 2,0 (2H, с, NH_2); 3,05 (2H, м, CH_2NH_2); 3,1 (12H, с, $(\text{NMe}_2)_2$); 4,32 м. д. (2H, т, OCH_2). Найдено, %: C 46,8; H 7,2; N 29,4. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: C 46,5; H 7,0; N 29,6.

2-(2-Метоксикарбониламиноэтоксид)-4,6-бисдиметиламино-сим-триазин (V). К 2,3 г (0,01 моль) соединения IV в 10 мл CHCl_3 при -5...0 °С порциями добавляют 0,95 г (0,01 моль) метилового эфира хлоругольной кислоты, а затем 0,7 г (0,01 моль) 84% KOH (порошок). Реакционную смесь выдерживают 24 ч при 15...20 °С, упаривают CHCl_3 , остаток обрабатывают водой и фильтруют соединение V. Выход 2,0 г (70%). $T_{\text{пл}}$ 96...98 °С, R_f 0,47 (ацетон—гексан, 1 : 2). ИК спектр: 1500; 1590 ($\text{C}=\text{N}$); 1720 ($\text{C}=\text{O}$); 3290 cm^{-1} (NH). M^+ 284. Найдено, %: C 46,8; H 7,3; N 29,8. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 46,5; H 7,1; N 29,6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н. // ХГС. — 1997. — № 12. — С. 1664.
2. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. Г. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 657.
3. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. Г. // Арм. хим. журн. — 1989. — № 1. — С. 36.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. // ХГС. — 1977. — № 2. — С. 262.
5. Dorme R., Hampe P., Hernet Y., Viel C. // C. A. — 1968. — Vol. 68. — 58639k; C. R. Acad. Sci. Paris. Ser. D. — 1997. — Vol. 265. — P. 1952.