

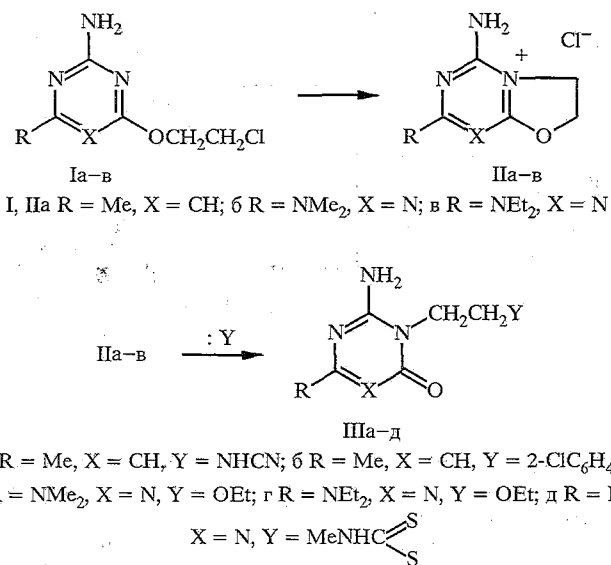
В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, Э. А. Казарян

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ

5*. РЕАКЦИИ АЗИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ И ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Показано, что хлориды оксазолопиримидиния и *сим*-триазииния с нуклеофилами дают N(3)-(2-Y-этил)замещенные азины. Аналогично реагирует и оксазоло-*сим*-триазин, который под действием хлористого водорода переходит в N(3)-(2-хлор-этил)производное.

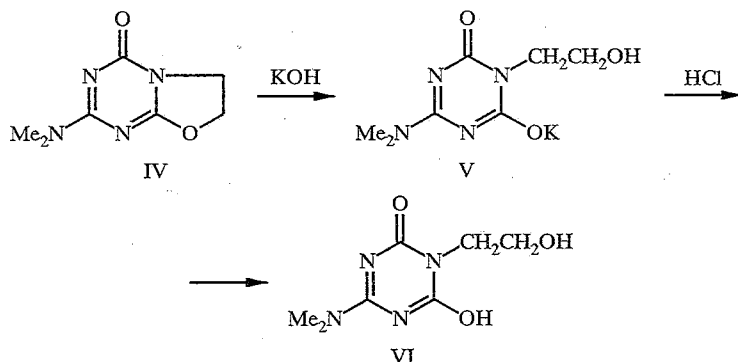
2-Амино-4-хлорэтокс-6-метилпиримидин (Ia) и 2-амино-4-диалкиламино-6-хлорэтокс-*сим*-триазины (Iб,в) при термоллизе подвергаются внутримолекулярной кватернизации с образованием, в отличие от других аналогов [2—4], вполне устойчивых ониевых солей IIa—в [1, 5]. Мы обнаружили, что при действии щелочи на соли IIa—в вместо обычной замены аниона хлора на гидроксильный анион происходит образование N(3)-(2-окси-этил)пиримидинона-4 и *сим*-триазинонов-4 IIIa—в [1, 5]. В настоящей статье показано, что с солями IIa—в аналогично реагируют и другие нуклеофилы.



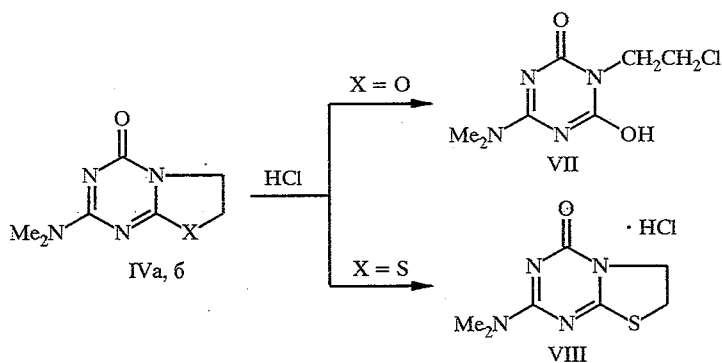
Образование N(3)-(2-Y-этил)функционально замещенных этилазинов IIIa—д легко протекает при молярном соотношении реагирующих веществ 1 : 1 в воде при комнатной температуре в течение 3 ч или при кратковременном нагревании их смесей в ацетоне или спирте.

* Сообщение 4 см. [1].

Легкость нуклеофильного разрыва $O-CH_2$ связи оксазолидинового кольца установлена также на примере взаимодействия ранее описанного оксазоло-*сим*-триазина IV [3] со щелочью. При этом получена *O*-калиевая соль 3-оксиэтил-4-окси-6-диметиламино-*сим*-триазинона-2 (V), которая под действием соляной кислоты переходит в соединение VI.

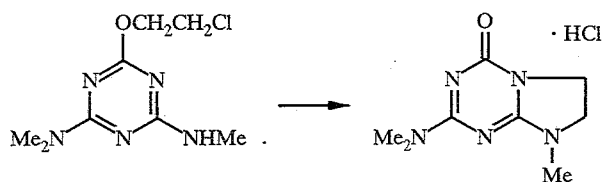


Под действием хлористого водорода соединение IV переходит не в гидрохлорид, а в продукт ацидолиза — *N*(3)-(2-хлорэтил)-4-окси-6-диметиламино-*сим*-триазинос-2 (VII). Более устойчивые имидазо- и триазоло-*сим*-триазины [6, 7] в указанных условиях с нуклеофилами не реагируют, а с хлористым водородом дают гидрохлориды VIII.



IVa X = O, 6 X = S

Более того, гидрохлориды имидазо-*сим*-триазинов настолько устойчивы, что являются конечными продуктами перегруппировки 2-хлорэтокс-4-алкиламино-6-диалкиламино-*сим*-триазинов [6].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Varian T-60 (внутренний стандарт ГМДС). ТСХ проведена на пластинках Silufol UV-254.

Данные элементного анализа полученных соединений на С, Н, Cl и N соответствуют расчетным.

2-Амино-N(3)-(2-цианамидоэтил)-6-метилпиримидин-4 (Ша). К раствору натриевой соли цианамиды, полученной из 0,5 г (0,012 моль) NH_2CN и 0,5 г (0,012 моль) NaOH в 3 мл воды, при 0 °С и перемешивании порциями добавляют 1,88 г (0,01 моль) соединения Па. Реакционную смесь выдерживают при 20 °С 3 ч и отфильтровывают выпавший осадок соединения Ша. Выход 1,35 г (70%), $T_{\text{пл}}$ 226...227 °С. R_f 0,44 (гексан—ацетон— H_2O , 10 : 10 : 3). ИК спектр: 1550, 1600 ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 2160 (CN), 3400 cm^{-1} (NH). Спектр ПМР (CDCl_3): 2,21 (3H, с, CH_3), 3,77 (2H, м, CH_2-N), 4,18 (2H, м, CH_2NH), 6,21 м. д. (1H, с, CH).

2-Амино-N(3)-[2-(*o*-хлорбензолсульфонамидо) этил]-6-метилпиримидин-4 (Шб). К суспензии 0,01 моль N-калий-*o*-хлорбензолсульфамида, полученного из 1,9 г (0,01 моль) *o*-хлорбензолсульфамида и 0,66 г (0,01 моль) КОН в 15 мл ацетона, добавляют 1,88 г (0,01 моль) соединения Па. Реакционную смесь нагревают 3 ч при 40...45 °С, отфильтровывают KCl, фильтрат упаривают, а остаток обрабатывают 10 мл воды. Отфильтровывают 2,0 г (60%) соединения Шб, $T_{\text{пл}}$ 176...178 °С. R_f 0,38 (ацетон—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1670, 1690 $\text{C}=\text{O}$), 1530, 1570, 1600 ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$), 3330 (NH), 1310...1335 cm^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$). Спектр ПМР (CDCl_3 + ДМСО): 2,03 (3H, с, CH_3), 3,69 (2H, м, CH_2-N), 4,00 (2H, м, CH_2-NH), 5,53 (1H, с, CH), 7,4...8,2 (4H, м, Ph), 9,2 м. д. (1H, уш. с, NHSO_2).

2-Амино-N(3)-(2-этоксизтил)-6-диалкиламино-сим-триазины-4 (Шв,г). К 0,01 моль этилата натрия, полученного из 0,23 г (0,01 моль) натрия в 5 мл абсолютного этанола, добавляют 0,01 моль соединения Шб, в. Смесь кипятят 3 ч, затем отгоняют этанол и остаток обрабатывают 5 мл воды. Отфильтровывают соединения Шв,г.

Соединение Шв [$\text{R}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$], выход 95%, $T_{\text{пл}}$ 210...211 °С. R_f 0,46 (ацетон—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 1100...1180 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1520, 1570, 1590 ($\text{C}=\text{N}$), 3345, 3370 cm^{-1} (NH_2). Спектр ПМР (ДМСО + ГМДС): 1,1 (3H, т, CH_2CH_3), 3,0 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,58 (4H, к, CH_2CH_3), 7,2 м. д. (2H, ш. с, NH_2).

Соединение Шг [$\text{R}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$], выход 93%, $T_{\text{пл}}$ 78...80 °С. R_f 0,54. Спектр ПМР: (ДМСО + ГМДС + CF_3COOH): 1,1 (9H, т, 3 CH_3), 3,4...4,0 м. д. [10H, м, (CH_2)₅].

2-Амино-N(3)-(2-диметилдитиокарбамоилэтил)-6-диметиламино-сим-триазины-4 (Шд). К раствору 2,2 г (0,01 моль) соединения Шб в 10 мл воды добавляют 1,55 г (0,012 моль) метилдитиокарбамата натрия в 5 мл воды. Реакционную смесь оставляют на 6 ч при 20 °С и отфильтровывают соединения Шд. Выход 1,76 г (61%), $T_{\text{пл}}$ 165...167 °С. R_f 0,41 (ацетон—гексан, 1 : 1). Спектр ПМР (ДМСО + ГМДС + CF_3COOH): 2,98 (3H, д, NHCH_3), 3,1 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,46 (2H, т, NCH_2), 4,1 (2H, т, SCH_2), 10,06 м. д. (1H, к, NH).

2-Оксо-N(3)-(2-оксизтил)-4-О-калий-6-диметиламино-сим-триазин (V). Раствор 1,82 г (0,01 моль) соединения IV и 0,66 г (0,01 моль) КОН в 4 мл воды кипятят 5,5 ч. Отгоняют воду в вакууме, к остатку добавляют 5 мл абсолютного этанола и отфильтровывают соединение V. Выход 2,0 г (84%), $T_{\text{пл}} > 280$ °С. Спектр ПМР (D_2O + CF_3COOH): 2,93 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,47 (2H, м, NCH_2), 3,62 м. д. (2H, м, OCH_2).

2-Оксо-N(3)-(2-оксизтил)-4-окси-6-диметиламино-сим-триазин (VI). Раствор 2,38 г (0,01 моль) соединения V в 10 мл воды подкисляют соляной кислотой, затем упаривают; соединение VI извлекают этанолом. После упаривания этанольного раствора получают 1,6 г (80%) вещества, $T_{\text{пл}}$ 190...191 °С. Спектр ПМР (CCl_4 + ГМДС + CDCl_3): 3,15 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,58 (2H, м, NCH_2), 3,85 м. д. (2H, м, OCH_2).

2-Оксо-N(3)-(2-хлорэтил)-4-окси-6-диметиламино-сим-триазин (VII). К раствору 3,64 г (0,02 моль) соединения IV в 6 мл воды добавляют 2,4 мл (0,022 моль) 33,4% соляной кислоты. Полученный раствор упаривают при комнатной температуре досуха и получают 4,1 г (94%) соединения VII, $T_{\text{пл}}$ 233...234 °С (из этанола, с разложением). ИК спектр: 1500, 1520, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 3300...3100 cm^{-1} (OH). Спектр ПМР (CDCl_3): 3,15 [6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,71 (2H, т, CH_2Cl), 4,18 (2H, т, NCH_2), 8,73 м. д. (1H, с, OH).

Гидрохлорид **2-диметиламино-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидротриазоло[1,2-*a*]-сим-триазина (VIII).** К раствору 1,98 г (0,01 моль) соединения IV в 6 мл воды добавляют 1 мл (0,01 моль) 33,4% соляной кислоты. Раствор упаривают при комнатной температуре досуха и получают 2,25 г (96%)

соединения VIII, $T_{пл}$ 224...225 °C ($CHCl_3$, с разложением). В отличие от соединения VII содержит ионный хлор. ИК спектр: 1605, 1640, 1660 ($C=N$), 1745 ($C=O$), 2400...2750 cm^{-1} (солевой эффект). Спектр ПМР (D_2O): 3,08 [6H, с, $N(CH_3)_2$], 3,67 (2H, т, SCH_2), 4,47 м. д. (2H, т, NCH_2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Казарян Э. А. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 237.
2. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Саакян С. М., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1981. — № 9. — С. 1275.
3. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Довлатян А. В. // ХГС. — 1977. — № 7. — С. 989.
4. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1985. — № 8. — С. 1125.
5. Элиазян К. А., Акопян А. М., Пивазян В. А., Акопян А. Г., Довлатян В. В. // ХГС. — 1992. — № 2. — С. 228.
6. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. // ХГС. — 1977. — № 2. — С. 262.
7. Довлатян В. В., Довлатян А. В., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1977. — № 10. — С. 1420.

Армянская сельскохозяйственная академия,
Ереван 375009

Поступило в редакцию 15.04.96