

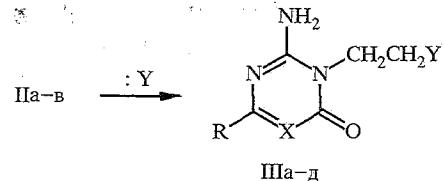
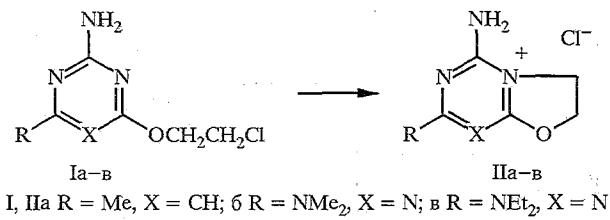
В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, Э. А. Казарян

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕШЕННЫХ АЗИНОВ

5*. РЕАКЦИИ АЗИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ и хлористым водородом

Показано, что хлориды оксазолопиrimидиния и *сим*-триазиния 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-хлорэтил)производное.

2-Амино-4-хлорэтокси-6-метилшириимидин (Ia) и 2-амино-4-диалкиламино-6-хлорэтокси-*сим*-триазины (Iб,в) при термолизе 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)пиридинона-4 и *сим*-триазинонов-4 IIIa—в [1, 5]. В настоящей статье показано, что с солями IIa—в аналогично реагируют и другие нуклеофилы.



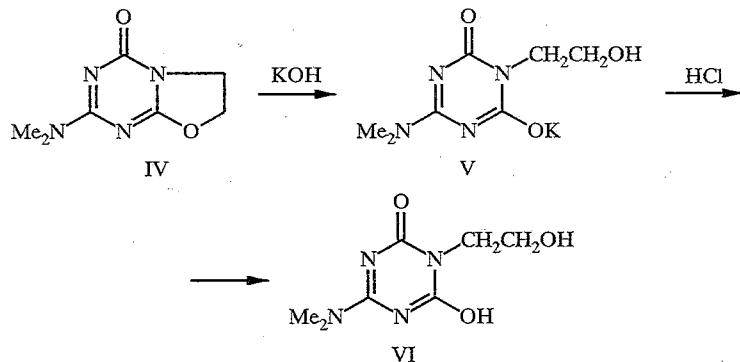
IIIa R = Me, X = CH, Y = NHNCN; 6 R = Me, X = CH, Y = 2-ClC₆H₄SO₂NH;
 b R = NMe₂, X = N, Y = OEt; g R = NET₂, X = N, Y = OEt; d R = NMe₂,

$$X = N, Y = MeNHC=S$$

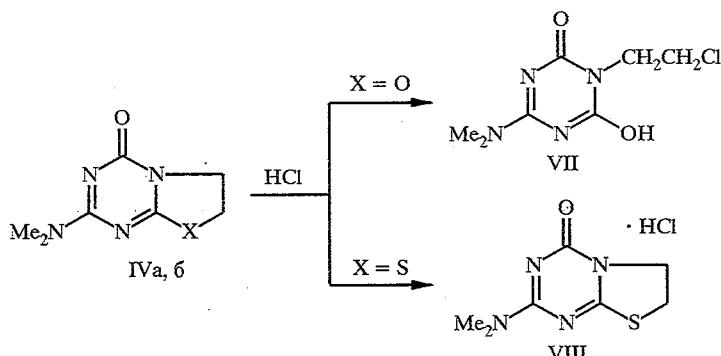
Образование $N_{(3)}\text{-}(2\text{-Y-этил)функционально замещенных этилазинов}$ IIIa—д легко протекает при молярном соотношении реагирующих веществ 1 : 1 в воде при комнатной температуре в течение 3 ч или при кратковременном нагревании их смесей в ацетоне или спирте.

* Сообщение 4 см. [1].

Легкость нуклеофильного разрыва $O\text{---CH}_2$ связи оксазолидинового кольца установлена также на примере взаимодействия ранее описанного оксазоло-*сим*-триазина IV [3] со щелочью. При этом получена О-калиевая соль 3-оксиэтил-4-окси-6-диметиламино-*сим*-триазинона-2 (V), которая под действием соляной кислоты переходит в соединение VI.

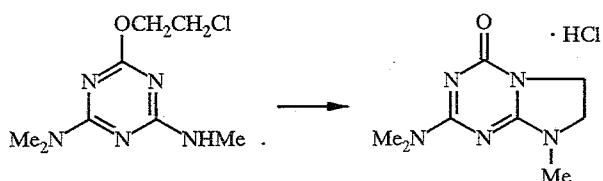


Под действием хлористого водорода соединение IV переходит не в гидрохлорид, а в продукт ацидолиза — $N(3)\text{-}(2\text{-хлорэтил})\text{-}4\text{-окси-6-диметиламино-}sim\text{-триазинон-2}$ (VII). Более устойчивые имидазо- и триазоло-*сим*-триазины [6, 7] в указанных условиях с нуклеофилами не реагируют,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



IVa $X = O$, IVb $X = S$

Более того, гидрохлориды имидазо-*сим*-триазинов настолько устойчивы, что являются конечными продуктами перегруппировки 2-хлорэтокси-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-метилпиримидинон-4 (Ша). К раствору натриевой соли цианамида, полученной из 0,5 г (0,012 моль) NH₂CN и 0,5 г (0,012 моль) NaOH в 3 мл воды, при 0 °C и перемешивании порциями добавляют 1,88 г (0,01 моль) соединения Ша. Реакционную смесь выдерживают при 20 °C 3 ч и отфильтровывают выпавший осадок соединения Ша. Выход 1,35 г (70%), $T_{пл}$ 226...227 °C. R_f 0,44 (гексан—acetон—H₂O, 10 : 10 : 3). ИК спектр: 1550, 1600 (C=N, C=C), 1690 (C=O), 2160 (CN), 3400 cm^{-1} (NH). Спектр ПМР (CDCl_3): 2,21 (3H, с, CH₃), 3,77 (2H, м, CH₂—N), 4,18 (2H, м, CH₂NH), 6,21 м. д. (1H, с, CH).

2-Амино-N₍₃₎-[2-(o-хлорбензолсульфонамидо) этил]-6-метилпиримидинон-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) KOH в 15 мл ацетона, добавляют 1,88 г (0,01 моль) соединения Ша. Реакционную смесь нагревают 3 ч при 40...45 °C, отфильтровывают KCl, фильтрат упаривают, а остаток обрабатывают 10 мл воды. Отфильтровывают 2,0 г (60%) соединения Шб, $T_{пл}$ 176...178 °C. R_f 0,38 (acetон—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1670, 1690 C=O, 1530, 1570, 1600 (C=N, C=C), 3330 (NH), 1310...1335 cm^{-1} (O=S=O). Спектр ПМР ($\text{CDCl}_3 + \text{ДМСО}$): 2,03 (3H, с, CH₃), 3,69 (2H, м, CH₂—N), 4,00 (2H, м, CH₂—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-триазиноны-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 [R = N(CH₃)₂], выход 95%, $T_{пл}$ 210...211 °C. R_f 0,46 (acetон—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1695 (C=O), 1100...1180 (C—O—C), 1520, 1570, 1590 (C=N), 3345, 3370 cm^{-1} (NH₂). Спектр ПМР (ДМСО + ГМДС): 1,1 (3H, т, CH_2CH_3), 3,0 [6H, с, N(CH₃)₂], 3,58 (4H, к, CH_2CH_3), 7,2 м. д. (2H, ш. с, NH₂).

Соединение Швг [R = N(C₂H₅)₂], выход 93%, $T_{пл}$ 78...80 °C. R_f 0,54. Спектр ПМР: (ДМСО + ГМДС + CF₃COOH): 1,1 (9H, т, 3CH₃), 3,4...4,0 м. д. [10H, м, (CH₂)₅].

2-Амино-N₍₃₎-[2-(диметилдигидрокарбамоилэтил)-6-диметиламино- сим-триазинон-4 (Шд). К раствору 2,2 г (0,01 моль) соединения Шб в 10 мл воды добавляют 1,55 г (0,012 моль) метилдигидрокарбамата натрия в 5 мл воды. Реакционную смесь оставляют на 6 ч при 20 °C и отфильтровывают соединение Шд. Выход 1,76 г (61%), $T_{пл}$ 165...167 °C. R_f 0,41 (acetон—гексан, 1 : 1). Спектр ПМР (ДМСО + ГМДС + CF₃COOH): 2,98 (3H, д, NHCH₃), 3,1 [6H, с, N(CH₃)₂], 3,46 (2H, т, NCH₂), 4,1 (2H, т, SCH₂), 10,06 м. д. (1H, к, NH).

2-Оксо-N₍₃₎-[2-оксиэтил]-4-O-калий-6-диметиламино-сим-триазин (V). Раствор 1,82 г (0,01 моль) соединения IV и 0,66 г (0,01 моль) KOH 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%), $T_{пл}$ > 280 °C. Спектр ПМР ($\text{D}_2\text{O} + \text{CF}_3\text{COOH}$): 2,93 [6H, с, N(CH₃)₂], 3,47 (2H, м, NCH₂), 3,62 м. д. (2H, м, OCH₂).

2-Оксо-N₍₃₎-[2-оксиэтил]-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, $T_{пл}$ 190...191 °C. Спектр ПМР ($\text{CCl}_4 + \text{ГМДС} + \text{CDCl}_3$): 3,15 [6H, с, N(CH₃)₂], 3,58 (2H, м, NCH₂), 3,85 м. д. (2H, м, OCH₂).

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, $T_{пл}$ 233...234 °C (из этанола, с разложением). ИК спектр: 1500, 1520, 1600 (C=N), 1740 (C=O), 3300...3100 cm^{-1} (OH). Спектр ПМР (CDCl_3): 3,15 [6H, с, N(CH₃)₂], 3,71 (2H, т, CH₂Cl), 4,18 (2H, т, NCH₂), 8,73 м. д. (1H, с, OH).

Гидрохлорид 2-диметиламино-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидротиазоло[1,2-a]-сим-триазина (VIII). К раствору 1,98 г (0,01 моль) соединения IVb 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, $T_{\text{пл}}$ 224...225 °C (CHCl₃, с разложением). В отличие от соединения VII содержит ионный хлор. ИК спектр: 1605, 1640, 1660 (C=N), 1745 (C=O), 2400...2750 см⁻¹ (солевой эффект). Спектр ПМР (D_2O): 3,08 [6H, с, N(CH₃)₂], 3,67 (2H, т, SCH₂), 4,47 м. д. (2H, т, NCH₂).

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