

В. И. Келарев, В. Н. Кошелев, Н. В. Белов,  
О. В. Малова, Р. А. Караханов

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ *сим*-ТРИАЗИНА

### 16\*. СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ

#### 6-АЛКИЛ(АРИЛ)ТИО-2,4-БИС(ТРИХЛОРМЕТИЛ)-*сим*-ТРИАЗИНОВ АМИНО- И ДИАМИНОПРОИЗВОДНЫХ *сим*-ТРИАЗИНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА

Изучено взаимодействие 6-алкил(арил)тио-2,4-бис(трихлорметил)-*сим*-триазинов с аммиаком и первичными и вторичными аминами. Показано, что в зависимости от условий реакции происходит замещение либо одной, либо обеих трихлорметильных группировок. Синтезированы 6-алкил(арил)тио-2-амино-4-трихлорметил- и 6-алкил(арил)тио-2,4-диамино-*сим*-триазины, содержащие фрагменты пространственно-затрудненного фенола.

В продолжение исследований в области аминопроизводных *сим*-триазина, включающих фрагменты пространственно-затрудненного фенола [2—5], в настоящей работе мы сообщаем о получении соединений такого типа на основе 6-алкил(арил)тио-2,4-бис(трихлорметил)-*сим*-триазинов (Ia—г).

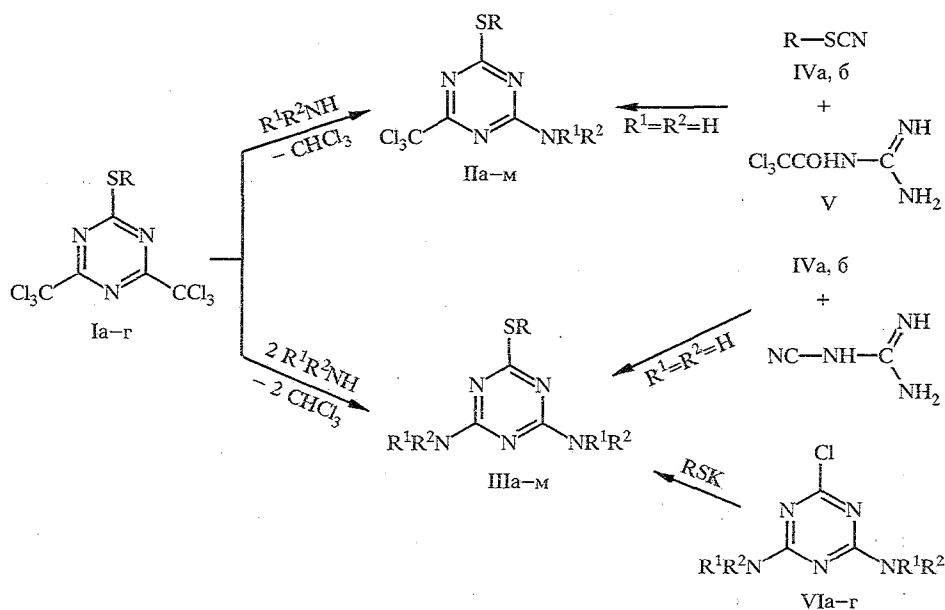
Известно [4, 6—10], что трихлорметильные группировки, связанные с кольцом *сим*-триазина, ведут себя как псевдогалогены и легко замещаются при действии нуклеофильных реагентов с отщеплением хлороформа. Однако до настоящего времени отсутствовали сведения об участии в подобных реакциях указанных выше бис(трихлорметил)замещенных Ia—г. Нами было изучено взаимодействие последних с аммиаком, диметиламином, морфолином, фурфуриламином и  $\gamma$ -(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропиламином. Установлено, что замещение трихлорметильных групп в *сим*-триазинах Ia—г может протекать ступенчато; в зависимости от условий реакции происходит замещение либо одной, либо обеих групп  $\text{CCl}_3$ .

В результате обработки *сим*-триазинов Iv,г водным раствором аммиака или диметиламина при 30...35 °С замещается только одна группа  $\text{CCl}_3$  и с хорошими выходами образуются 2-амино- (IIa,б) или 2-диметиламино-6-арилтио-4-трихлорметил-*сим*-триазины (IIв,г) (табл. 1). Замещение одной трихлорметильной группы в соединениях Ia—г на остатки других изученных аминов проводили в инертных растворителях (бензоле или диоксане) при той же температуре с использованием небольшого избытка (~10%) амина в присутствии эквимолярного количества триэтиламина, что привело к соответствующим N-замещенным 2-амино-4-трихлорметил-*сим*-триазинам (IIIд—м) с выходами 76...86%.

Заместить обе трихлорметильные группы в *сим*-триазинах Iv,г на амино- или диметиламиногруппы удастся лишь при проведении реакции в более жестких условиях в безводной среде. Так, 2,4-диамино- (IIIa,б) и 2,4-бис(диметиламино)-6-арилтио-*сим*-триазины (IIIв,г) были получены с хорошими выходами при пропускании газообразных аминов в растворы триазинов Iv,г в ДМФА при 150...155 °С. Продукты замещения обеих групп  $\text{CCl}_3$  в *сим*-триазинах Ia—г на остатки других аминов — соединения IIIд—м — были синтезированы с выходами 64...79% при нагревании (120...130 °С)

\* Сообщение 15 см. [1].

реагентов в присутствии триэтиламина (молярное соотношение I : амин : Et<sub>3</sub>N 1 : 2,1 : 2,1) в диоксане или толуоле под давлением.



Ia, IIa, IIIa R = Me; Ib, IIb, IIIb R = PhCH<sub>2</sub>; IIc, IIIc, IVc R = 4-HO-3,5-(*t*-Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; Id, IIId, IIIId R = 4-HO-3,5-(*t*-Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; IIa, b, IIIa, b R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; IIc, d, IIIc, d, IVc, d R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; IIe, IIIe, IVe R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N = морфолино; IIg, IIIg, IVg R<sup>1</sup> = фурфурил, R<sup>2</sup> = H; IIi-m, IIIi-m, VIi R<sup>1</sup> = 4-HO-3,5-(*t*-Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

Состав и строение синтезированных amino- (IIa-m) и диаминпроизводных (IIIa-m) хорошо согласуются с данными их элементного анализа, ПМР и ИК спектров. Строение некоторых продуктов было подтверждено также встречным синтезом. Например, 2-амино-4-трихлорметил-сим-триазины IIa, б образуются с высокими выходами при кипячении эквимольных количеств соответствующих тиоцианатов (IVa, б) и N-(трихлорацетил)гуанидина (V) в этаноле. 2,4-Диамино-сим-триазины IIIa, б синтезированы конденсацией тиоцианатов IVa, б с дигуанидином в присутствии каталитических количеств пиперидина. N-Замещенные 2,4-диамино-сим-триазины IIIв, д, ж, к, л получены взаимодействием N-замещенных 2,4-диамино-6-хлор-сим-триазинов (VIa-g) с K-производными бензилмеркаптана или 3,5-ди-*трет*-бутил-4-окситиофенола в этаноле. Все вещества, полученные встречным синтезом, полностью идентичны продуктам реакций нуклеофильного замещения трихлорметильных группировок в сим-триазинах Ib-g.

В ИК спектрах всех синтезированных соединений наблюдаются максимумы поглощения в области 1560...1525, 1420...1400, 1115...1095, 1015...985, 825...805 и 715...695 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным, «дышащим», внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям кольца сим-триазина [1-5, 9, 11, 12]. В спектрах сим-триазинов IIa-m, содержащих трихлорметильные группы, они незначительно смещены в низкочастотную область по сравнению с аналогичными полосами в спектрах соединений IIIa-m. Для всех рассматриваемых сим-триазинов наблюдается также поглощение, обусловленное остатком пространственно-затрудненного фенола: довольно узкая полоса при 3655...3635, характерная для экранированного фенольного гидроксила [13]; две полосы средней интенсивности в интервале 1265...1220, связанные с колебаниями связей Ar-OH в экранированных фенолах [14], и две группы полос в области

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$ , °C*	$R_f$ (система растворителей)	Выход, % <sup>2</sup>
Па	$C_{18}H_{23}Cl_3N_4OS$	184...185,5	0,64 (а)	85 (81)
Пб	$C_{19}H_{25}Cl_3N_4OS$	167...168	0,56 (б)	88 (84)
Пв	$C_{20}H_{27}Cl_3N_4OS$	132...133,5	0,46 (б)	89
Пг	$C_{21}H_{29}Cl_3N_4OS$	124...125	0,60 (б)	82
Пд	$C_{22}H_{29}Cl_3N_4O_2S$	158...160	0,52 (а)	86
Пе	$C_{23}H_{31}Cl_3N_4O_2S$	140...141,5	0,43 (б)	81
Пж	$C_{23}H_{27}Cl_3N_4O_2S$	88...90	0,72 (в)	78
Пз	$C_{24}H_{29}Cl_3N_4O_2S$	Масло	0,57 (б)	76
Пи	$C_{22}H_{31}Cl_3N_4OS$	108...109	0,63 (в)	83
Пк	$C_{28}H_{37}Cl_3N_4OS$	142...143	0,50 (в)	80
Пл	$C_{35}H_{49}Cl_3N_4O_2S$	140...141	0,74 (а)	84
Пм	$C_{36}H_{51}Cl_3N_4O_2S$	117...118	0,63 (б)	77
Ша	$C_{17}H_{25}N_5OS$	250...252	0,34 (а)	85 (63)
Шб	$C_{18}H_{27}N_5OS$	135...136,5	0,74 (б)	81 (58)
Шв	$C_{21}H_{33}N_5OS$	50...52	0,32 (в)	73 (78)
Шг	$C_{22}H_{35}N_5OS$	67...68	0,44 (в)	76
Шд	$C_{25}H_{37}N_5O_3S$	175...177	0,38 (б)	79 (72)
Ше	$C_{26}H_{39}N_5O_3S$	158...159	0,44 (б)	70
Шж	$C_{27}H_{33}N_5O_3S$	147...148	0,54 (в)	68 (75)
Шз	$C_{28}H_{35}N_5O_3S$	Масло	0,70 (в)	72
Ши	$C_{38}H_{59}N_5O_2S$	180...182 (разл.)	0,41 (а)	76
Шк	$C_{44}H_{63}N_5O_2S$	103...105	0,54 (а)	64 (70)
Шл	$C_{51}H_{77}N_5O_3S$	84...85	0,28 (б)	77 (65)
Шм	$C_{52}H_{79}N_5O_3S$	Масло	0,37 (б)	67

\* Соединения перекристаллизованы: Па,б,д,л, Шд,л — из водного этанола; Пв,г,ж, Ше,к — из смеси толуол—пропанол-2, 10 : 1; Пз,и,к,м — из водного диоксана; Ша,б,жи — из водного ДМФА; Шв,г — из смеси гексан—ацетон, 5 : 1.

<sup>2</sup> В скобках указан выход соединений, полученных встречным синтезом.

885...870 и 835...820  $см^{-1}$  (внеплоскостные деформационные колебания тетразамещенного бензольного кольца).

В спектрах 2-аминозамещенных Па,б в области валентных колебаний N—H присутствуют две широкие полосы поглощения. Одна из них смещена в длинноволновую сторону и проявляется в интервале 3190...3090 ( $\nu_s NH$ ), другая имеет меньшую длину волны и находится в области 3460...3280  $см^{-1}$  ( $\nu_{as} NH$ ). Эти данные свидетельствуют о наличии в указанных соединениях в кристаллическом состоянии прочной водородной связи [5, 9, 11]. В спектрах 2,4-диаминозамещенных Ша,б в области 3500...3100 наблюдаются четыре полосы поглощения: две узкие с большей частотой (3480...3465 и 3420...3410) и две широкие с меньшей частотой (3315...3280 и 3160...3130  $см^{-1}$ ), что свидетельствует о наличии в этих соединениях в кристаллическом состоянии двух типов водородных связей. По аналогии с данными работ [11, 15] о колебательных спектрах меламина и аммелина (4,6-диамино-2-окси-сим-триазина) можно сделать следующее отнесение указанных частот: две коротковолновые узкие полосы, по-видимому, относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей N—H в аминогруппах, включенных в слабую водородную связь, а две длинноволновые широкие полосы — к соответствующим колебаниям аминогрупп, образующих сильную водородную связь.

В спектрах соединений IIa,б и IIIa,б максимумы поглощения переменной интенсивности при 1675...1655 см<sup>-1</sup> относятся к плоскостным деформационным колебаниям связей N—H в первичных аминогруппах, что является характерным для amino-*сим*-триазинов [1, 5, 9, 15].

В области валентных колебаний N—H в спектрах *сим*-триазинов IIж—м и IIIж—м наблюдается слабая полоса поглощения в интервале 3365...3280 см<sup>-1</sup>.

В спектрах ПМР синтезированных соединений (табл. 2) сигналы гидроксильных протонов представлены в виде синглетов в интервале 4,86...5,15 м. д., характерных для экранированных фенолов [13, 16]. Сигналы протонов *трет*-бутильных групп наблюдаются в виде уширенных синглетов в области 1,52...1,73 м. д. Двум магнитно-эквивалентным протонам оксиарильных фрагментов отвечают синглетные сигналы при 7,03...7,35 м. д. [2—5, 16]. Сигналы протонов первичных аминогрупп в спектрах *сим*-триазинов IIa,б и IIIa,б имеют вид уширенных синглетов в интервале 5,80...6,32 м. д. [1, 5, 17]. Сигналы протонов вторичных аминогрупп в спектрах соединений IIж—м и IIIж—м находятся в области 5,52...5,72 м. д., что является типичным для аминопроизводных *сим*-триазина [2—5, 18].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Bruker IFS-48 в таблетках с KBr, суспензии в вазелиновом масле или в тонком слое. Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WP-100 SY (100 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений вели с помощью ТСХ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> III степени активности по Брокману в системах растворителей бензол—метанол, 15:1 (а); бензол—метанол, 20:1 (б) и хлороформ—ацетон, 20:1 (в); проявление парами йода.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, N и S соответствуют вычисленным.

Исходные 6-метилтио-2,4-бис(трихлорметил)- (Ia) [19], 6-бензилтио-2,4-бис(трихлорметил)- (Iб) [19], 6-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилтио)-2,4-бис(трихлорметил)- (Iв) [20] и 6-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилтио)-2,4-бис(трихлорметил)-*сим*-триазин (Iг) [20], 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтиоцианат (IVa) [21], 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтиоцианат (IVб) [22], N-(трихлорацетил)гуанидин (V) [23], а также 2,4-бис(диметиламино)-6-хлор- (VIa) [24], 2,4-диморфолино-6-хлор- (VIб) [24] и 2,4-дифурфуриламино-6-хлор-*сим*-триазин (VIв) [25] получены по методикам работ, ссылки на которые приведены выше.

2-Амино-6-арилтио-4-трихлорметил-*сим*-триазины (IIa,б). Суспензию 15 ммоль *сим*-триазина Iв,г в 30 мл 28% водного аммиака перемешивают 3 ч при 30...35 °С. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат и кристаллизуют из водного этанола.

6-Арилтио-2-диметиламино-4-трихлорметил-*сим*-триазины (IIв,г) получают аналогично соединениям IIa,б из 15 ммоль *сим*-триазина Iв,г в 30 мл 33% раствора диметиламина.

2-Амино-6-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилтио)-4-трихлорметил-*сим*-триазин (IIa). Смесь 2,63 г (10 ммоль) тиоцианата IVa и 2,04 г (10 ммоль) гуанидина V в 75 мл этанола кипятят при перемешивании 5 ч. Реакционную массу упаривают досуха при пониженном давлении, остаток промывают эфиром, кристаллизуют из водного этанола и получают 3,6 г *сим*-триазина IIa.

Аналогично из тиоцианата IVб синтезируют *сим*-триазин IIб.

N-Замещенные 6-алкил(арил)тио-2-амино-4-трихлорметил-*сим*-триазины (IIд—м). Смесь 15 ммоль *сим*-триазина Ia—г, 16,5 ммоль соответствующего амина и 1,66 г (16,5 ммоль) триэтиламина в 50 мл безводного диоксана или бензола перемешивают 4 ч при 30...35 °С. Реакционную массу упаривают досуха при пониженном давлении, остаток промывают эфиром (2×20 мл) и кристаллизуют из подходящего растворителя (в случае соединений IIд—ж,и—м; см. табл. 1), а при получении соединения IIз хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюируя смесью бензол—метанол, 15:1. После удаления растворителей *сим*-триазин IIз получают в виде вязкого темно-желтого некристаллизующегося масла.

Параметры спектров ПМР N-замещенных 2-амино-4-алкил(арил)тио- (II) и 2,4-диамино-6-алкил(арил)тио-сим-триазинов (III)

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц*				
	t-Bu (уш. с)	ОН (с)	H <sub>аром</sub> (с)	NH <sub>2</sub> , NH (ш. с)	Другие протоны
1	2	3	4	5	6
Па	1,58 (18H)	5,02 (1H)	7,24 (2H)	5,94 (2H)	—
Пб	1,52 (18H)	4,90 (1H)	7,15 (2H)	5,80 (2H)	3,92 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)
Пв	1,65 (18H)	4,88 (1H)	7,30 (2H)	—	3,12 (6H, ш. с, Me <sub>2</sub> N)
Пг	1,60 (18H)	4,86 (1H)	7,22 (2H)	—	3,28 (6H, ш. с, Me <sub>2</sub> N), 3,88 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)
Пд	1,55 (18H)	5,05 (1H)	7,18 (2H)	—	2,54...2,72 (4H, м, NCH <sub>2</sub> ), 3,58...3,73 (4H, м, OCH <sub>2</sub> )
Пе	1,68 (18H)	4,95 (1H)	7,34 (2H)	—	2,50...2,74 (4H, м, NCH <sub>2</sub> ), 3,42...3,60 (4H, м, OCH <sub>2</sub> ), 3,94 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)
Пж	1,54 (18H)	5,10 (1H)	7,25 (2H)	5,58 (1H)	3,35 (2H, д, CH <sub>2</sub> , $J = 1,5$ ), 6,26 (1H, д. д, 3-H <sub>фур</sub> , $J_{35} = 0,9$ ), 6,54 (1H, д. д, 4-H <sub>фур</sub> , $J_{34} = 3,5$ ), 7,52 (1H, д. д, 5-H <sub>фур</sub> , $J_{45} = 1,7$ )
Пз	1,50 (18H)	4,94 (1H)	7,26 (2H)	5,66 (1H)	3,28 (2H, д, CH <sub>2</sub> , $J = 1,2$ ), 3,90 (2H, с, CH <sub>2</sub> S), 6,18 (1H, д. д, 3-H <sub>фур</sub> , $J_{35} = 0,8$ ), 6,62 (1H, д. д, 4-H <sub>фур</sub> , $J_{34} = 3,3$ ), 7,45 (1H, д. д, 5-H <sub>фур</sub> , $J_{45} = 1,8$ )
Пи	1,53 (18H)	5,00 (1H)	7,16 (2H)	5,54 (1H)	1,72...1,88 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,38 (3H, с, MeS), 3,25...3,33 (2H, м, CH <sub>2</sub> NH)
Пк	1,58 (18H)	4,87 (1H)	7,22 (2H)	5,58 (1H)	1,70...2,10 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,43...3,62 (2H, м, CH <sub>2</sub> NH), 3,84 (2H, с, CH <sub>2</sub> S), 6,80...7,03 (5H, м, Ph)
Пл	1,52 (18H), 1,68 (18H)	4,93 (1H), 5,08 (1H)	7,17 (2H), 7,30 (2H)	5,68 (1H)	1,80...2,16 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,48...3,65 (2H, м, CH <sub>2</sub> NH)
Пм	1,58 (18H), 1,73 (18H)	4,86 (1H), 5,12 (1H)	7,08 (2H), 7,32 (2H)	5,57 (1H)	1,85...2,24 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,28...3,50 (2H, м, CH <sub>2</sub> NH), 3,92 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)
Пца	1,65 (18H)	4,94 (1H)	7,24 (2H)	6,32 (4H)	—

1	2	3	4	5	6
Шб	1,53 (18H)	5,15 (1H)	7,13 (2H)	6,14 (4H)	3,86 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)
Шв	1,70 (18H)	4,98 (1H)	7,35 (2H)	—	3,35 (12H, ш. с, Me <sub>2</sub> N)
Шг	1,58 (18H)	5,10 (1H)	7,21 (2H)	—	3,26 (12H, ш. с, Me <sub>2</sub> N), 3,95 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)
Шд	1,63 (18H)	4,95 (1H)	7,33 (2H)	—	2,43...2,65 (8H, м, NCH <sub>2</sub> ), 3,43...3,72 (8H, м, OCH <sub>2</sub> )
Ше	1,54 (18H)	5,05 (1H)	7,18 (2H)	—	2,56...2,73 (8H, м, NCH <sub>2</sub> ), 3,28...3,52 (8H, м, OCH <sub>2</sub> ), 3,84 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)
Шж	1,58 (18H)	4,90 (1H)	7,08 (2H)	5,60 (2H)	3,34 (4H, д, CH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 1,1), 6,34 (2H, д. д, 3-H <sub>фуp</sub> , <i>J</i> <sub>35</sub> = 0,8), 6,58 (2H, д. д, 4-H <sub>фуp</sub> , <i>J</i> <sub>34</sub> = 3,6), 7,37 (2H, д. д, 5-H <sub>фуp</sub> , <i>J</i> <sub>45</sub> = 1,8)
Ша	1,65 (18H)	5,11 (1H)	7,14 (2H)	5,55 (2H)	3,43 (4H, д, CH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 1,3), 3,96 (2H, с, CH <sub>2</sub> S), 6,24 (2H, д. д, 3-H <sub>фуp</sub> , <i>J</i> <sub>35</sub> = 0,9), 6,68 (2H, д. д, 4-H <sub>фуp</sub> , <i>J</i> <sub>34</sub> = 3,4), 7,41 (2H, д. д, 5-H <sub>фуp</sub> , <i>J</i> <sub>45</sub> = 1,9)
Ши	1,72 (36H)	5,04 (2H)	7,03 (4H)	5,67 (2H)	1,82...2,14 (8H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,45 (3H, с, MeS), 3,38...3,62 (4H, м, CH <sub>2</sub> NH)
Шк	1,57 (36H)	4,87 (2H)	7,25 (4H)	5,52 (2H)	1,88...2,24 (8H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,30...3,57 (4H, м, CH <sub>2</sub> NH), 3,77 (2H, с, CH <sub>2</sub> S), 6,90...7,08 (5H, м, Ph)
Шл	1,54...1,70 (54H)	4,89 (2H), 5,12 (1H)	7,10 (4H), 7,32 (2H)	5,60 (2H)	1,87...2,12 (8H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,40...3,55 (4H, м, CH <sub>2</sub> NH)
Шм	1,60...1,72 (54H)	4,93 (2H), 5,10 (1H)	7,15 (4H), 7,27 (2H)	5,72 (2H)	1,90...2,25 (8H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,35...3,62 (4H, м, CH <sub>2</sub> NH), 3,95 (2H, с, CH <sub>2</sub> S)

\* Спектры соединений Ша—г, з—к, Шв—е записаны в CD<sub>3</sub>OD; соединений Шд,е, Шл,м в ацетоне-D<sub>6</sub>; соединений Шж,л,м, Ша,б,ж—к — в DMCO-D<sub>6</sub>.

2,4-Диамино-6-арилтио-сим-триазины (Ша,б). В перемешиваемый раствор 10 ммоль сим-триазина IV,г в 30 мл безводного ДМФА при 150...155 °С в течение 2 ч пропускают сухой аммиак. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С и выливают в 150 мл воды; выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат и кристаллизуют.

6-Арилтио-2,4-бис(диметиламино)-сим-триазины ШВ,г получают аналогично соединениям Ша,б из 10 ммоль сим-триазина IV,г и газообразного диметиламина.

2,4-Диамино-6-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилтио)-сим-триазин (Ша). Смесь 2,63 г (10 ммоль) тиоцианата IVа, 0,84 г (10 ммоль) дидициандиамида и 0,3 мл пиперидина в 60 мл метанола кипятят при перемешивании 5 ч. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, выливают в 200 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат, кристаллизуют и получают 2,25 г сим-триазина Ша.

Аналогично из тиоцианата IVб синтезируют сим-триазин ШБ.

N-Замещенные 2,4-диамино-сим-триазины (Шд—м). Смесь 8 ммоль сим-триазина Ia—г, 16,8 ммоль соответствующего амина и 1,7 г (16,8 ммоль) триэтиламина в 35 мл безводного диоксана или толуола выдерживают в запаянной ампуле 5 ч при 120...130 °С. После охлаждения до 20 °С содержимое ампулы упаривают досуха при пониженном давлении, остаток промывают гексаном (2 × 20 мл) и хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90 × 5,0 см), элюируя смесью хлороформ—ацетон, 10 : 1. Растворители удаляют при пониженном давлении, полученные соединения очищают перекристаллизацией из подходящих растворителей (сим-триазины Шд,е,ж,и,к,л), а продукты Шз,м повторно хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сим-триазины Шз,м), элюируя смесью бензол—метанол, 10 : 1. После удаления растворителей соединения Шз,м получают в виде окрашенных вязких некристаллизующихся масел.

2,4-Бис[γ-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)пропиламино]-6-хлор-сим-триазин (VIг, C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>). К перемешиваемой суспензии 1,84 г (10 ммоль) цианурхлорида в 30 мл смеси ацетон—вода, 1 : 1, при 0...5 °С добавляют по каплям раствор 5,26 г (20 ммоль) γ-(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропиламина в 30 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивают 1 ч при 30...35 °С, нейтрализуют, добавляя по каплям 10% раствор NaOH до pH 7,5...8,0, и перемешивают 0,5 ч при 40 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и кристаллизуют из смеси толуол—гептан, 1 : 1. Получают 4,33 г (63%) сим-триазина VIг, T<sub>пл</sub> 204...205 °С, R<sub>f</sub> 0,64 (а). Спектр ПМР в ДМСО-*d*<sub>6</sub>: 1,52 (36 H, уш. с, *t*-Bu), 1,88...2,16 (8 H, м, CH<sub>2</sub>), 3,45...3,67 (4 H, м, CH<sub>2</sub>NH), 5,14 (2 H, с, OH), 5,68 (2 H, ш. с, NH), 7,13 м. д. (2 H, с, Наром).

2,4-Бис(диметиламино)-6-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилтио)-сим-триазин (ШВ). К перемешиваемому раствору 1,4 г (7 ммоль) хлор-сим-триазина VIа в 30 мл абсолютного этанола добавляют по каплям раствор К-меркаптида, полученный из 1,67 г (7 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-окситиофенола и 0,42 г (7,5 ммоль) КОН в 15 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 1,5 ч, охлаждают до 20 °С и выливают в 150 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, кристаллизуют и получают 2,2 г продукта ШВ.

Аналогично из хлор-сим-триазинов VIб—г и соответствующих К-меркаптидов получают сим-триазины Шд,ж,к,л.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Келарев В. И., Кошелев В. Н., Морозова Г. В., Караханов Р. А., Ремизов А. С. // ХГС. — 1995. — № 2. — С. 214.
2. Малова О. В., Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Келарев В. И., Лунин А. Ф. // ХГС. — 1984. — № 12. — С. 1678.
3. Келарев В. И., Лаауад Ф. Яхья, Караханов Р. А., Лунин А. Ф., Винокуров В. А. // ХГС. — 1987. — № 10. — С. 1392.
4. Келарев В. И., Лаауад Ф. Яхья, Караханов Р. А., Голубева И. А., Вишнякова Т. П., Малова О. В. // ХГС. — 1988. — № 5. — С. 681.
5. Келарев В. И., Ремизов А. С., Караханов Р. А., Поливин Ю. Н., Ойетайо Д. // ХГС. — 1992. — № 10. — С. 1395.
6. Kober E. // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25. — P. 1728.
7. Kreuzberger A. // Adv. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 34. — P. 208.
8. Wakabayashi K., Tsunoda M., Suzuki Y. // J. Synth. Org. Chem. Japan. — 1968. — Vol. 27. — P. 868.
9. Келарев В. И., Аммар Дибби, Лунин А. Ф. // ХГС. — 1985. — № 11. — С. 1557.
10. Алексеева Н. В., Турчин К. Ф., Анисимова О. С., Шейнкер Ю. Н., Яхонтов Л. Н. // ХГС. — 1990. — № 12. — С. 1655.

11. Финкельштейн А. И., Бойцов Е. Н. // Успехи химии. — 1962. — Т. 31. — С. 1496.
12. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А. Р. Катрицкого. — М.; Л.: Мир, 1966. — С. 594.
13. Еришов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. // Пространственно-затрудненные фенолы. — М.: Химия, 1972. — С. 38.
14. Плиев Т. Н. // ДАН. — 1967. — Т. 176. — С. 113.
15. Финкельштейн А. И. // Оптика и спектроскопия. — 1958. — Т. 5. — С. 264.
16. Плиев Т. Н. // Ж. природ. соед. — 1970. — Т. 13. — С. 124.
17. Шкурко О. П., Ройтман Л. Р., Мамаев В. П. // ЖОрХ. — 1973. — Т. 9. — С. 1012.
18. Нагие Р., Lilley S. // Appl. Spectroscopy. — 1972. — Vol. 26. — P. 309.
19. Wakabayashi K., Tsunoda M., Suzuki Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1969. — Vol. 42. — P. 2931.
20. Келарев В. И., Кошелев В. Н., Белов Н. В., Малова О. В., Караханов Р. А. // ХГС. — 1994. — № 2. — С. 240.
21. Muller E., Stegmann H. B., Sheffler K. // Ann. — 1961. — Bd 645. — S. 79.
22. Келарев В. И., Лагуад Ф. Яхья, Караханов Р. А., Лунин А. Ф., Малова О. В. // ХГС. — 1986. — № 1. — С. 107.
23. Traube W. // Ber. — 1910. — Bd 43. — S. 3590.
24. Pearlman W., Banks C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1948. — Vol. 70. — P. 3726.
25. Pat. 2012541 BDR / Soc. d'Etudes et de Recherches Techniques S. A. // C. A. — 1970. — Vol. 73. — 120680.

Государственная академия нефти и газа  
им. И. М. Губкина, Москва 117917

Поступило в редакцию 21.12.94