

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

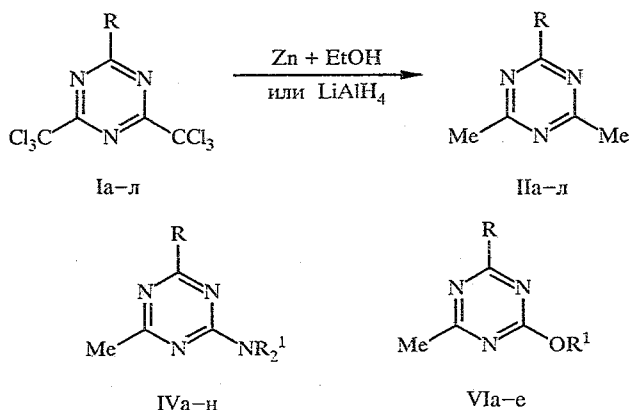
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ *сим*-ТРИАЗИНА

17*. СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ
 И 2,4-ДИМЕТИЛ-6-ЗАМЕЩЕННЫХ *сим*-ТРИАЗИНОВ
 ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ

Изучены реакции восстановления трихлорметильных группировок в производных *сим*-триазины до метильных групп. Показано, что 2-*R*-4,6-бис(трихлорметил)-*сим*-триазины могут быть восстановлены до 2-*R*-4,6-диметил-*сим*-триазинов действием цинковой пыли в этаноле или алюмогидрида лития в ТГФ. 2-Амино-, *N*-замещенные 2-амино- и 2-алкокси-4-трихлорметил-6-*R*-*сим*-триазины восстанавливаются до соответствующих метильных производных при кипячении с алюмогидридом лития в дибутиловом эфире.

Продолжая исследования по изучению химических превращений трихлорметильных производных *сим*-триазины [1—6], в настоящей работе мы сообщаем о получении 6-замещенных 2,4-диметил- и 4,6-дизамещенных 2-метил-*сим*-триазинов восстановлением соответствующих 2,4-бис(трихлорметил)- и 2-(трихлорметил)-*сим*-триазинов. Производные *сим*-триазины такого типа могут представить определенный интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ, а также как стабилизаторы для полимерных материалов, углеводородных топлив и смазочных масел.

В литературе до настоящего времени имелись ограниченные сведения о восстановлении групп Cl_3C в производных *сим*-триазины. Известно [7, 8],



Ia, IIa, IVa, VI a, г, д R = C₅H₁₁; Ib, IIb R = C₁₀H₂₁; Iv, IIv, IVb, з, VIb R = C₁₂H₂₅;
 Iг, IIг, IVв, и, VIв R = C₁₇H₃₅; Id, IIд R = 4-НО-3,5-(*t*-Bu)₂C₆H₂CH₂; Ie, IIe
 R = 4-НО-3,5-(*t*-Bu)₂C₆H₂CH₂CH₂; Iж, IIж R = 4-НО-3,5-(*t*-Bu)₂C₆H₂SCH₂; Iз, IIз R = 4-НО-
 3,5-(*t*-Bu)₂C₆H₂SCH₂CH₂; Iи, IIи R = PhCH₂S; Ik, IIк, IVж, к, м R = 4-НО-3,5-(*t*-Bu)₂C₆H₂S;
 Il, IIл, IVл, н R = 4-НО-3,5-(*t*-Bu)₂C₆H₂CH₂S; IVг R = фурил-2; IVд R = индолил-3;
 IVе R = 1-метилиндолил-3; VIе R = Ph; IVа-ж R¹ = H; IVз-л R¹ = Me; IVм, н R² N = морфоли-
 но; VIа-в R¹ = Me; VIг R¹ = Et; VIд, е R¹ = 4-НО-3,5-(*t*-Bu)₂C₆H₂(CH₂)₃

* Сообщение 16 см. [1].

что эти заместители могут быть восстановлены до метильных групп при действии цинковой пыли в спирте или в формамиде. В данной работе мы показали, что этот метод может быть применен для восстановления 6-алкил-2,4-бис(трихлорметил)- (Ia—з) и 6-бензил(арил)тио-2,4-бис(трихлорметил)-*сим*-триазинов (Iи—л). Установлено, что соответствующие 6-замещенные 2,4-диметил-*сим*-триазины (IIa—л) образуются с выходом 65...76% (табл.) при кипячении (25...30 ч) соединений Ia—л с 5...6-кратным избытком активированной цинковой пыли в абсолютном этаноле (метод А).

Известно [9, 10], что алифатические галогенпроизводные могут быть восстановлены при действии избытка алюмогидрида лития. Нами было показано, что группировки Cl_3C в *сим*-триазилах Ia—л могут быть также восстановлены алюмогидридом лития до метильных групп. При кипячении (3...4 ч) соединений Ia—л с $LiAlH_4$ (молярное соотношение 1 : 6...1 : 7) в ТГФ целевые 2,4-диметил-*сим*-триазины IIa—л образуются с выходами 83...94% (метод Б).

6-Замещенные 2-амино- (IIIa—ж), 2-диметиламино- (IIIз—л) и 2-морфолино-4-трихлорметил-*сим*-триазины (IIIм,н) оказались инертными к восстановлению цинковой пылью в кипящем этаноле или формамиде: даже после продолжительного кипячения (20...25 ч) реагентов в формамиде из реакционной смеси были выделены только исходные соединения. Установлено, что группы Cl_3C в *сим*-триазилах указанного типа легко восстанавливаются при действии алюмогидрида лития (молярное соотношение 1 : 3) в дибутиловом эфире (кипячение, 3...4 ч), и целевые 6-замещенные 2-амино-4-метил-*сим*-триазины (IVa—н) образуются с выходами 68...81% (метод В).

При нагревании 6-алкил(фенил)-2-алкокси-4-трихлорметил-*сим*-триазинов (Va—е) с цинковой пылью в формамиде наблюдалось сильное осмоление реакционной массы, из которой при помощи препаративной ТСХ удалось выделить соответствующие 4-метилпроизводные (VIa—е), однако их выход не превышал 34...40% (метод Г). В то же время при восстановлении соединений Va—е по методу В алюмогидридом лития в дибутиловом эфире продукты VIa—е образуются с выходами 75...84%.

Состав и строение синтезированных 6-замещенных 2,4-диметил- (IIa—л), 2-амино-4-метил- (IVa—н) и 2-алкокси-4-метил-*сим*-триазинов (VIa—е) хорошо согласуются с данными элементного анализа, ПМР и ИК спектров.

В ИК спектрах этих соединений наблюдаются максимумы поглощения переменной интенсивности, характерные для валентных (1570...1550, 1540...1530 и 1430...1415), дышащих (1125...1105 и 1015...1000), внеплоскостных (825...805) и плоскостных ($720...695\text{ см}^{-1}$) деформационных колебаний кольца *сим*-триазина [1—6, 11, 12]. Указанные полосы поглощения смещены в высокочастотную область по сравнению со спектрами исходных триазинов Ia—л, IIIa—н и Va—е. Отметим, что в спектрах метилзамещенных IIa—л, IVa—н и VIa—е отсутствуют интенсивные полосы поглощения в области $785...770\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний связей C—Cl в трихлорметил-*сим*-триазилах [4, 13].

В спектрах соединений IIд—з, IVж,к—н и VIд,е имеются также полосы поглощения, обусловленные фрагментом пространственно-затрудненного фенола: узкая полоса при 3655...3640, характерная для экранированного гидроксила [14]; две полосы средней интенсивности в интервале 1265...1210, относящиеся к колебаниям связей Ar—OH в экранированных фенолах [15], и две группы полос в области 885...870 и 830...820 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания тетразамещенного бензольного кольца).

В спектрах ПМР синтезированных *сим*-триазинов (табл.) сигналы протонов метильных групп представлены в виде синглетов интенсивностью в шесть (соединения IIa—л) или три протонных единицы (соединения IVa—н

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{кип}}$, °C (мм рт. ст.) или $T_{\text{пл.}}$, °C*	n_D^{20}	R_f (система растворителей)	Спектр ПМР, δ , м. д. ² КССВ, J, Гц	Выход. % (метод получения)
1	2	6	7	8	9	10
Па	$C_{10}H_{17}N_3$	76...77 (5)	1,4681	0,77 (а)	1,14 (3H, т, Me), 1,26...1,42 (6H, м, 3CH ₂), 2,44 (6H, с, 2Me), 3,12 (2H, т, CH ₂)	74 (А), 85(Б)
Пб	$C_{15}H_{27}N_3$	152...155 (5)	1,4695	0,70 (а)	1,08 (3H, т, Me), 1,32...1,57 (16H, м, 8CH ₂), 2,35 (6H, с, 2Me), 3,18 (2H, т, CH ₂)	75 (А), 82(Б)
Пв	$C_{17}H_{31}N_3$	133...135 (2)	1,4712	0,64 (а)	1,17 (3H, т, Me), 1,30...1,68 (20H, м, 10CH ₂), 2,41 (6H, с, 2Me), 3,34 (2H, т, CH ₂)	71 (А), 92(Б)
Пг	$C_{22}H_{41}N_3$	177...179(1); 42...43,5	—	0,58 (а)	1,22 (3H, т, Me), 1,44...1,73 (30H, м, 15CH ₂), 2,58 (6H, с, 2Me), 3,05 (2H, т, CH ₂)	76(А)
Пд	$C_{20}H_{29}N_3O$	108...109	—	0,35 (б)	1,58 (18H, уш. с, <i>t</i> -Bu), 2,30 (6H, с, 2Me), 3,62 (2H, с, CH ₂), 5,08 (1H, с, OH), 7,24 (2H, с, H _{Ar})	67 (А), 83(Б)
Пе	$C_{21}H_{31}N_3O$	Масло	1,4832	0,40 (б)	1,50 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,52 (6H, с, 2Me), 3,96...4,14 (4H, м, 2CH ₂), 5,18 (1H, с, OH), 7,35 (2H, с, H _{Ar})	65(А), 83(Б)
Пж	$C_{20}H_{29}N_3OS$	127...129	—	0,52 (а)	1,72 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,36 (6H, с, 2Me), 3,85 (2H, с, CH ₂), 4,86 (1H, с, OH), 7,32 (2H, с, H _{Ar})	70 (А), 88(Б)
Пз	$C_{21}H_{31}N_3OS$	58...59,5	—	0,44 (а)	1,63 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,48 (6H, с, 2Me), 4,02...4,16 (4H, м, 2CH ₂), 5,04 (1H, с, OH), 7,18 (2H, с, H _{Ar})	68 (А), 84(Б)
Пи	$C_{12}H_{13}N_3S$	154...156 (2)	1,4757	0,62 (б)	2,52 (6H, с, 2Me), 3,93 (2H, с, CH ₂), 6,88...7,04 (5H, м, H _{Pr})	72 (А), 94(Б)
Пк	$C_{19}H_{27}N_3OS$	130...131	—	0,60 (а)	1,68 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,55 (6H, с, 2Me), 5,10 (1H, с, OH), 7,20 (2H, с, H _{Ar})	70 (А), 85(Б)
Пл	$C_{20}H_{29}N_3OS$	89...91	—	0,30 (б)	1,52 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,32 (6H, с, 2Me), 3,94 (2H, с, CH ₂), 4,90 (1H, с, OH), 7,32 (2H, с, H _{Ar})	75 (А), 89(Б)

Продолжение таблицы

1	2	6	7	8	9	10
IVa	$C_{40}H_{16}N_4$	137...138	—	0,74 (в)	1,15 (3H, т, Me), 1,54...1,87 (6H, м, 3CH ₂), 2,56 (3H, с, Me), 3,34 (2H, т, CH ₂), 5,88 (2H, уш. с, NH ₂)	72(B)
IVб	$C_{16}H_{30}N_4$	119...120	—	0,60 (а)	1,27 (3H, т, Me), 1,84...2,12 (20H, м, 10CH ₂), 2,45 (3H, с, Me), 3,05 (2H, т, CH ₂), 6,10 (2H, уш. с, NH ₂)	77(B)
IVв	$C_{21}H_{40}N_4$	131...132 (129...130 [19])	—	0,52 (а)	1,13 (3H, т, Me), 1,37...1,55 (30H, м, 15CH ₂), 2,40 (3H, с, Me), 2,80 (2H, т, CH ₂), 6,22 (2H, ш. с, NH ₂)	69(B)
IVг	$C_8H_8N_4O$	229...230 (230...231 [20])	—	0,70 (в)	2,47 (3H, с, Me), 5,78 (2H, ш. с, NH ₂), 6,18 (1H, д. д, 3-H _{Het} , $J_{35} = 0,8$), 6,63 (1H, д. д, 4-H _{Het} , $J_{34} = 3,4$), 7,37 (1H, д. д, 5-H _{Het} , $J_{45} = 1,8$)	81 (B)
IVд	$C_{12}H_{11}N_5$	144...145 (разл.)	—	0,58 (в)	2,32 (3H, с, Me), 5,94 (2H, ш. с, NH ₂), 7,10...7,25 (2H, м, 5- и 6-H _{Het}), 7,35 (1H, д, 7-H _{Het} , $J_{67} = 7,3$), 7,60 (1H, д, 4-H _{Het} , $J_{45} = 7,3$), 7,72 (1H, д, 2-H _{Het} , $J_{12} = 2,7$), 8,14 (1H, ш. с, NH)	70 (B)
IVе	$C_{13}H_{13}N_5$	100...102	—	0,64 (а)	2,54 (3H, с, Me), 3,38 (3H, с, N-Me), 6,05 (2H, ш. с, NH ₂), 7,15...7,29 (2H, м, 5- и 6-H _{Het}), 7,45 (1H, д, 7-H _{Het} , $J_{67} = 7,1$), 7,60 (1H, д, 4-H _{Het} , $J_{45} = 7,1$), 7,76 (1H, с, 2-H _{Het})	66(B)
IVж	$C_{18}H_{26}N_4OS$	138...140	—	0,48 (в)	1,68 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,38 (3H, с, Me), 4,97 (1H, с, OH), 6,20 (2H, ш. с, NH ₂), 7,12 (2H, с, H _{Ar})	75(B)
IVз	$C_{18}H_{34}N_4$	57...58	—	0,60 (а)	1,17 (3H, т, Me), 1,45...1,74 (20H, м, 10CH ₂), 2,30 (3H, с, Me), 2,95 (2H, т, CH ₂), 3,28 (6H, уш. с, NMe ₂)	73(B)
Иви	$C_{23}H_{44}N_4$	Масло	1,4774	0,44 (а)	1,10 (3H, т, Me), 1,32...1,50 (30H, м, 15CH ₂), 2,47 (3H, с, Me), 3,04 (2H, т, CH ₂), 3,37 (6H, уш. с, NMe ₂)	70(B)
IVк	$C_{20}H_{30}N_4OS$	67...69	—	0,60 (б)	1,63 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,53 (3H, с, Me), 3,12 (6H, с, NMe ₂), 5,08 (1H, с, OH), 7,34 (2H, с, H _{Ar})	79(B)
IVл	$C_{21}H_{32}N_4OS$	Масло	1,4729	0,52 (б)	1,55 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,46 (3H, с, Me), 3,28 (6H, с, NMe ₂), 3,92 (2H, с, CH ₂ S), 5,05 (1H, с, OH), 7,22 (2H, с, H _{Ar})	72(B)
IVм	$C_{22}H_{34}N_4O_2S$	94...95	—	0,57 (а)	1,61 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,33 (3H, с, Me), 2,54...2,72 (4H, м, 2NCH ₂), 3,42...3,60 (4H, м, 2OCH ₂), 4,95 (1H, с, OH), 7,16 (2H, с, H _{Ar})	68(B)

Окончание таблицы

1	2	6	7	8	9	10
IVн	$C_{23}H_{36}N_4O_2S$	50...52	—	0,42 (а)	1,67 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,37 (3H, с, Me), 2,50...2,74 (4H, м, 2NCH ₂), 3,37...3,55 (4H, м, 2OCH ₂), 3,88 (2H, с, CH ₂ S), 5,16 (1H, с, OH), 7,30 (2H, с, H _{Ar})	77(B)
VIa	$C_{10}H_{17}N_3O$	107...109 (2)	1,4818	0,81 (а)	1,16 (3H, т, Me), 1,28...1,67 (6H, м, 3CH ₂), 2,40 (3H, с, Me), 2,89 (2H, м, CH ₂), 3,68 (3H, с, OMe)	38 (Г), 75(B)
VIб	$C_{17}H_{31}N_3O$	144...145 (1)	1,4841	0,70 (а)	1,10 (3H, т, Me), 1,22...1,76 (20H, м, 10CH ₂), 2,52 (3H, с, Me), 3,04 (2H, т, CH ₂), 3,74 (3H, с, OMe)	34(Г), 78(B)
VIв	$C_{22}H_{41}N_3O$	59...61	—	0,54 (а)	1,17 (3H, т, Me), 1,30...1,88 (30H, м, 15CH ₂), 2,43 (3H, с, Me), 3,21 (2H, с, CH ₂), 3,80 (3H, с, OMe)	35 (Г), 84(B)
VIг	$C_{11}H_{19}N_3O$	128...130 (2)	1,4830	0,76 (а)	1,12 (3H, т, Me), 1,20 (3H, т, Me), 1,34...1,70 (6H, м, 3CH ₂), 2,37 (3H, с, Me), 2,94 (2H, т, CH ₂), 4,12 (2H, к, CH ₂ O)	37 (Г), 80(B)
VIд	$C_{26}H_{38}N_3O_2$	Масло	1,4837	0,72 (в)	1,15 (3H, с, Me), 1,26...1,51 (6H, м, 3CH ₂), 1,67 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,15...2,32 (4H, м, 2CH ₂), 2,58 (3H, с, Me), 3,24 (2H, т, CH ₂), 4,40 (2H, т, CH ₂ O), 4,92 (1H, с, OH), 7,24 (2H, с, H _{Ar})	82(B)
VIе	$C_{27}H_{35}N_3O_2$	112...114	—	0,57 (а)	1,54 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu), 2,10...2,35 (4H, м, 2CH ₂), 2,54 (3H, с, Me), 4,18 (2H, т, CH ₂ O), 5,15 (1H, с, OH), 6,89...7,11 (5H, м, H _p h), 7,33 (2H, с, H _{Ar})	74(B)

*2 Соединения перекристаллизованы: IVд,ж,л, IVа—в,е,з,к,м,н, VIв — из водного этанола; II к, IVд, VIе — из смеси диоксан—циклогексан; IVг,ж — из водного ДМФА. Спектры соединений IIа—е,к,л, IVа—ж и VIа—г записаны в ДМСО-*d*₆; соединений IIж—и, IVз—л и VIд,е — в ацетоне-*d*₆; соединений IVм,н — в CD₃OD.

и VIa—e) в интервале 2,30...2,58 м. д. В спектрах алкилзамещенных продуктов IIa—г, IVa—в,з,и и VIa—д в области 1,08...3,34 м. д. наблюдаются три группы сигналов, относящихся к протонам алкильных радикалов и отличающихся интенсивностью и значением химического сдвига. Сигналы протонов метильных групп дают симметричные триплеты при 1,08...1,27 м. д. Сложные мультиплеты в интервале 1,26...2,12 м. д. следует приписать протонам метиленовых звеньев, а несимметричные триплеты, смещенные в слабое поле (2,80...3,34 м. д.) — группам CH_2 , связанным с триазиновым кольцом [2, 3].

В спектрах соединений IIд—з, IVж,к—и и VIд,е сигналы гидроксильных протонов представлены в виде синглетов в интервале 4,86...5,18 м. д., что характерно для экранированных фенолов [14, 16]. Сигналы протонов *трет*-бутильных групп наблюдаются в виде синглетов в области 1,50...1,72 м. д. Двум магнитно-эквивалентным протонам оксиарильных фрагментов отвечают синглетные сигналы при 7,12...7,35 м. д. [1, 5, 16].

В спектрах 2-амино-4-метил-*сим*-триазинов IVa—ж сигналы протонов аминогрупп представлены в виде уширенных синглетов интенсивностью в две протонных единицы в интервале 5,78...6,22 м. д. [1—3, 5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Bruker IFS-48 в таблетках KBr или в суспензии вазелинового масла. Спектры ПМР записаны на приборах Bruker WP-100 SY (100 МГц) и Bruker WM-250 (250 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений вели с помощью ТСХ на Al_2O_3 III степени активности по Брокману в системах растворителей бензол—метанол, 20 : 1 (а); бензол—метанол, 30 : 1 (б) и CCl_4 —метанол, 15 : 1 (в); проявление парами йода.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н и N соответствуют вычисленным (см. таблицу).

Исходные 6-алкил- (Ia—г) [17], 6-[(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)метил]- (Id) [13], 6-[2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)этил]- (Ie) [13], 6-[(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилтио)метил]- (Iж) [13], 6-[2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилтио)-этил]- (Iз) [13], 6-бензилтио- (Iи) [18], 6-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилтио)- (Ik) [13] и 6-[(4-гидрокси-3, 5-ди-*трет*-бутилфенил)метилтио]-2,4-бис(трихлорметил)-*сим*-триазин (Il) [13], а также 2-амино-4-алкил- (IIIa—в) [19], 2-амино-4-(фурил-2)- (IIIг) [20], 2-амино-4-(индолил-3)- (IIIд) [6], 2-амино-4-(1-метилиндолил-3)- (IIIе) [6], 2-амино-4-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилтио)- (IIIж) [1], 2-алкил-4-диметиламино- (IIIз,и) [3], 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилтио)-4-диметиламино- (IIIк) [1], 2-[(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)метилтио]-4-диметиламино- (IIIл) [1], 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилтио)-4-морфолино- (IIIм) [1], 2-[(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)метилтио]-4-морфолино- (IIIн) [1], 2-алкокси-4-алкил- (Va—г) [2], 2-[3-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропоксид]-4-пентил (Vд) [5] и 2-[3-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропоксид]-4-фенил-6-трихлорметил-*сим*-триазин (Ve) [5] получены по известным методикам, ссылки на которые приведены выше.

2,4-Диметил-6-*R*-*сим*-триазины (IIa—л). А. Смесь 15 ммоль 6-*R*-2,4-бис(трихлорметил)-*сим*-триазина (Ia—л) и 5,9 г (90 ммоль) цинковой пыли (предварительно активированной действием разбавленной HNO_3) в 100 мл абсолютного этанола кипятят при перемешивании в течение 25...30 ч до исчезновения в реакционной смеси исходного *сим*-триазина I (по данным ТСХ). Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, фильтруют, фильтрат упаривают при пониженном давлении, оставшееся масло промывают 5% HCl (2 × 20 мл) и экстрагируют эфиром или метилендихлоридом. Экстракт сушат над Na_2SO_4 , растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток либо перегоняют в вакууме в токе инертного газа (при получении продуктов IIa—г,и), либо кристаллизуют из подходящего растворителя (см. табл.) (при получении продуктов IIд,ж,з,к,л), а в случае триазина IIе хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (90 × 4,5 см), элюируют смесью хлороформ—ацетон, 10 : 1.

Б. К кипящей суспензии 3,2 г (84 ммоль) аломогидрида лития в 120 мл безводного ТГФ при перемешивании в течение 0,5 ч по каплям прибавляют раствор 12 ммоль триазина Ia—в,д—л в 20 мл безводного ТГФ. Реакционную смесь кипятят, перемешивая, 4 ч, охлаждают до 0 °С, прибавляют 150 мл эфира и затем при перемешивании добавляют по каплям 10% H₂SO₄ до полного растворения осадка (~50...55 мл). Органический слой отделяют, промывают водой и сушат над Na₂SO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток обрабатывают как указано выше и получают продукты IIa—в,д—л.

2-Амино- (IVa—ж), 2-диметиламино- (IVз—л), 2-морфолино- (IVм,н) и 2-алкокси-4-метил-6-R-сим-триазины (VIa—е) (общая методика).

В. К перемешиваемой суспензии 1,1 г (30 ммоль) аломогидрида лития в 100 мл безводного дибутилового эфира при 50...55 °С добавляют по каплям раствор 10 ммоль 4-трихлорметилзамещенного сим-триазина IIIa—л, Va—е в 20 мл безводного дибутилового эфира или диоксана. Реакционную смесь кипятят, перемешивая, 3 ч, охлаждают до 0 °С и добавляют по каплям при перемешивании 10% H₂SO₄ до полного растворения осадка (~30...35 мл). Органический слой отделяют, промывают водой, сушат над Na₂SO₄, растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукты IVa—з,л,м,н и VIв,е выделяют из остатка кристаллизацией из подходящего растворителя с активированным углем (см. табл.), а продукты IVи,л и VIд — хроматографией на колонке с Al₂O₃ (85 × 4,5 см), элюируя смесью бензол—метанол, 10 : 1, или хлороформ—ацетон, 15 : 1. Продукты VIа,б,г получают перегонкой остатка в вакууме в токе инертного газа.

2-Метокси-4-метил-6-додецил-сим-триазин (VIб). Г. Смесь 1,59 г (6 ммоль) триазина Vб и 2,36 г (36 ммоль) цинковой пыли в 50 мл формамида кипятят при перемешивании 25 ч. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, фильтруют, фильтрат упаривают при пониженном давлении. Остаток хроматографируют на пластинке с Al₂O₃ (55 × 105 см) в системе а и из зоны с R_f 0,64...0,76 ацетоном экстрагируют 0,61 г продукта VIб.

Аналогично получают продукты VIа,в,г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Келарев В. И., Кошелев В. Н., Белов Н. В., Малова О. В., Караханов Р. А. // ХГС. — 1995. — № 2. — С. 224.
2. Келарев В. И., Аммар Дибби, Лунин А. Ф. // ХГС. — 1984. — № 12. — С. 1674.
3. Келарев В. И., Аммар Дибби, Лунин А. Ф. // ХГС. — 1985. — № 11. — С. 1557.
4. Алиев Г. Р., Келарев В. И., Винокуров В. А., Караханов Р. А., Мовсумзаде Э. М. // Азерб. хим. журн. — 1986. — № 4. — С. 68.
5. Келарев В. И., Лагуад Ф. Яхья, Караханов Р. А., Голубева И. А., Вишнякова Т. П., Малова О. В. // ХГС. — 1988. — № 5. — С. 681.
6. Келарев В. И., Кошелев В. Н., Морозова Г. В., Караханов Р. А., Ремизов А. С. // ХГС. — 1995. — № 2 — С. 214.
7. Grundmann C., Weisse G. // Chem. Ber. — 1951. — Bd 84. — S. 684.
8. Nyquist H. L., Wolfe B. // J. Org. Chem. — 1974. — Vol. 39. — P. 2591.
9. Хайот А. Комплексные гидриды в органической химии. — Л.: Химия, 1971. — 624 с.
10. Современные методы органического синтеза / Под ред. Б. В. Иоффе. — Л.: ЛГУ, 1980. — 232 с.
11. Финкельштейн А. И., Бойцов Е. Н. // Усп. 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. Келарев В. И., Кошелев В. Н., Белов Н. В., Малова О. В., Караханов Р. А. // ХГС. — 1994. — № 2. — С. 240.
14. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. — М.: Химия, 1972. — С. 38.
15. Плиев Т. Н. // ДАН. — 1967. — Т. 176. — С. 113.
16. Плиев Т. Н. // ЖПС. — 1970. — Т. 13. — С. 124.
17. Келарев В. И., Аммар Дибби, Малова О. В., Лунин А. Ф. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 1306.
18. Wakabayashi K., Tsunoda M., Suzuki Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1969. — Vol. 42. — P. 2931.
19. Келарев В. И., Караханов Р. А., Поливин Ю. Н., Куатбеков А. М., Ремизов А. С., Микая А. И. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1271.
20. Келарев В. И., Караханов Р. А., Кокосова А. С., Ганкин Г. Д. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1250.