

В. И. Келарев, В. Н. Кошелев, Р. А. Караханов

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ СИМ-ТРИАЗИНА

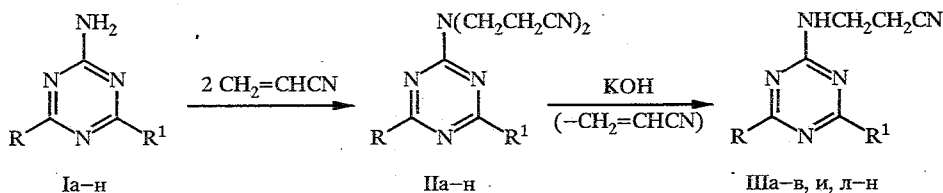
### 14\*. ЦИАНОЭТИЛИРОВАНИЕ 4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-СИМ-ТРИАЗИНОВ

Изучено цианэтилирование 4,6-дизамещенных 2-амино-сим-триазинов, содержащих алкильные, трихлорметильные и пиридилные группировки, и синтезированы соответствующие дицианэтильные производные. Показано, что выход последних и продолжительность реакции зависят от природы заместителей в кольце исходных амино-сим-триазинов. Предложены методы получения 2-(2-цианэтил)амино-сим-триазинов на основе реакций децианэтилирования и диспропорционирования дицианэтильных производных, а также реакции трансианэтилирования.

Производные сим-триазина, содержащие цианалкильные группировки, проявляют высокую фармакологическую активность [2, 3], а также обладают гербицидным [4, 5] и фунгицидным [6, 7] действием. С целью расширения исследований в этом направлении нами синтезированы 2-цианэтильные производные ряда полученных ранее амино-сим-триазинов. Соединения такого типа представляют интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ, а также как полупродукты для получения производных сим-триазина с функциональной группой в боковой цепи.

В литературе до настоящего времени имелись ограниченные сведения о цианэтилировании аминов триазинового ряда [3, 8—10]. В данной работе было изучено цианэтилирование 2-амино-4,6-дизамещенных (Ia—к) и 2-амино-4-диметиламино-6-замещенных сим-триазинов (Iл—н).

Цианэтилирование указанных аминотриазинов проводилось избытком акрилонитрила при температуре 55...60 °С в присутствии каталитических количеств 30% водного раствора KOH в обычно используемых при этой реакции растворителях [11] — диоксане, этиленгликоле, ацетонитриле, третбутиловом спирте, ДМФА (выбор растворителя определялся растворимостью в нем исходного амино-сим-триазина). При этом с хорошими выходами (табл. 1) получены соответствующие 4,6-дизамещенные 2-ди(2-цианэтил)амино-сим-триазины (IIa—н).



I—IIIa R=R<sup>1</sup>=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, б R=R<sup>1</sup>=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, в R=C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, R<sup>1</sup>=Ph, г R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=фурил-2, д R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=Cl<sub>3</sub>C, е R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>1</sup>=Cl<sub>3</sub>C, ж R=C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, R<sup>1</sup>=Cl<sub>3</sub>C, з R=пиридил-3, R<sup>1</sup>=Cl<sub>3</sub>C, и R=R<sup>1</sup>=пиридил-3, к R=пиридил-3, R<sup>1</sup>=фурил-2, л R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=Me<sub>2</sub>N, м R=C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, R<sup>1</sup>=Me<sub>2</sub>N, н R=пиридил-3, R<sup>1</sup>=Me<sub>2</sub>N

\*Сообщение 13 см. [1].

Было установлено, что продолжительность реакции и выход продуктов Па—н зависят от природы заместителей в исходных амино-сим-триазилах. Легче всего и с более высоким выходом реагируют их 2-амино-4-трихлорметил-6-замещенные Ид—з — соответствующие бисаддукты Ид—з образуются с выходами 85...90% после нагревания в ацетонитриле или диоксане в течение 5...6 ч. С несколько меньшей скоростью цианэтилируются амино-сим-триазины Ив,г,и,к. В случае соединений Ил—н наличие электронодонорной диметиламиногруппы приводит к резкому уменьшению скорости реакции: соответствующие продукты Ил—н были получены с выходом 62...67% только через 33...36 ч. Следует отметить, что при повышении температуры реакции до 75...80 °С наблюдалось осмоление реакционных смесей и значительное снижение выходов целевых дидицианэтильных производных.

На примере реакции 2-амино-4-пентил-4-трихлорметил-сим-триазина Ид с акрилонитрилом было изучено влияние на выход бисаддукта Ид различных катализаторов, добавок и растворителей, обычно используемых при цианэтировании ароматических и гетероароматических аминов [11—14]. Реакции проводились при молярном соотношении Ид : акрилонитрил, равном 1 : 4, в присутствии 3...5% моль катализатора (табл. 2).

Известно [13], что ароматические амины с хорошим выходом цианэтируются в присутствии воды. Однако ее добавление в реакционную смесь в случае амино-сим-триазина Ид снижало скорость реакции (табл. 2), а в случае соединений Ia и Ил наличие воды (10...15% об.) полностью тормозило процесс. Отметим также, что катионит КУ-2 не катализирует рассматриваемую реакцию, хотя в литературе имеются данные об использовании катионитов при цианэтировании ароматических аминов [12, 13].

При взаимодействии амино-сим-триазинов Ia—н с акрилонитрилом нам не удалось синтезировать моноцианэтильные производные — при нагревании

Т а б л и ц а 1

Условия получения и характеристики синтезированных  
2-ди(2-цианэтил)амино-сим-триазинов II

Соединение	Брутто-формула	T <sub>пл</sub> , °С*	R <sub>f</sub> <sup>2</sup>	Условия реакции		Выход, %
				растворитель	продолжительность, ч	
Па	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub>	66...67	0,54 (а)	ДМФА	16,0	71
Пб	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub> N <sub>6</sub>	137...138	0,64 (б)	ДМФА	22,0	74
Пв	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub>	94...95	0,68 (а)	Диоксан	10,0	84
Пг	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O	230...232 (разл.)	0,58 (в)	ДМФА	12,0	68
Пд	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	112...113	0,72 (а)	Диоксан	6,0	86
Пе	C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	128...129	0,85 (б)	MeCN	6,0	90
Пж	C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	150...151,5	0,80 (в)	Диоксан	6,0	88
Пз	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>7</sub>	154...155	0,54 (в)	MeCN	5,0	85
Пи	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub>	270...272	0,65 (в)	t-BuOH	12,0	78
Пк	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O	109...110,5	0,43 (а)	t-BuOH	12,0	75
Пл	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub>	118...120	0,74 (в)	ДМФА	36,0	63
Пм	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub>	142...143	0,56 (б)	Этиленгликоль	33,0	67
Пн	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub>	158...159,5	0,52 (а)	ДМФА	35,0	62

\* Растворитель для перекристаллизации: смесь этанол—CCl<sub>4</sub>, 5 : 1 (Па—к); водный ДМФА (Пб,м); водный этанол (Пв,з,л); ацетон (Пг); водный ацетон (Пе); этанол—гексан, 1 : 2 (Пж); этанол (Пн).  
<sup>2</sup> В скобках указана система растворителей (см. экспериментальную часть).

Влияние катализаторов и растворителей на цианэтилирование 2-амино-4-пентил-6-трихлорметил-сим-триазины (Iд)

Катализатор	Растворитель	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход триазины Iд, %
30% КОН	Диоксан	50...55	5,0	75,5
30% КОН	Диоксан	60	6,0	86
КОН	Диоксан	60...65	6,0	83
EtONa	Диоксан	50...55	6,0	70
KF · 2H <sub>2</sub> O	<i>t</i> -BuOH	60...65	8,0	68
Катализатор Родионова*	MeCN	55...60	6,0	72
30% КОН	DMFA	70...75	8,0	75
30% КОН	Диоксан : вода 5 : 1	60	8,0	64
30% КОН + 10% мол. NH <sub>4</sub> Cl	Диоксан	60	8,0	52,5
AcONa (10% мол.)	Диоксан	60	8,0	25
AB-17 (15% мас.)	Диоксан	55...60	8,0	63
AB-17 (15% мас.)	Диоксан	70...75	8,0	50,5
KY-2 (15% мас.)	MeCN	50...55	14,0	0

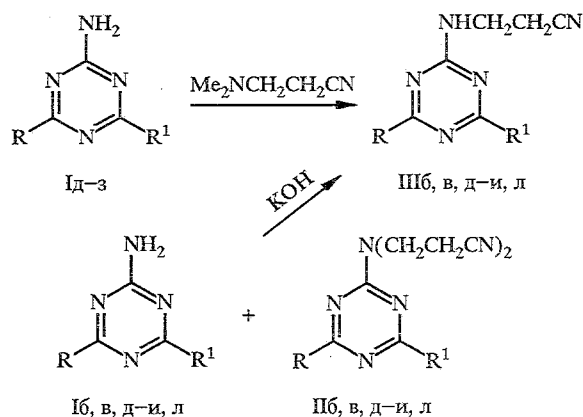
\* 35% раствор этокситриметилфениламмония в абсолютном этаноле.

с его эквимолекулярным количеством из реакционной смеси были выделены только исходные амины, а при избытке акрилонитрила единственными продуктами реакции являются бисаддукты IIа—н. В данной работе для получения 2-(2-цианэтил)амино-сим-триазинов мы использовали реакцию частичного децианэтилирования бисаддуктов [15].

Установлено, что соединения IIа—в, и, л—н при непродолжительном нагревании со спиртовым раствором КОН (молярное соотношение II : КОН 1 : 1,5) частично децианэтилируются, превращаясь с хорошим выходом (табл. 3) в 4,6-дизамещенные 2-(2-цианэтил)амино-сим-триазины (IIIа—в, и, л—н) (метод А). Однако в тех же условиях в случае бисаддуктов IIд—з, содержащих лабильные трихлорметильные группировки, наблюдалось сильное осмоление реакционной смеси, из которой при помощи препаративной ТСХ были выделены с выходами 21...30% 2-(2-цианэтил)амино-4-трихлорметил-6-замещенные сим-триазины (IIIд—з) наряду с продуктами полного децианэтилирования amino-сим-триазины Iд—з (выход 18...23%).

Для синтеза моноаддуктов IIIд—з мы использовали реакцию трансцианэтилирования [15]: указанные соединения были получены с выходами 56...60% при нагревании 6-замещенных 2-амино-4-трихлорметил-сим-триазинов Iд—з с β-диметиламинопропионитрилом (молярное соотношение 1 : 1,5) в DMFA (табл. 3, метод Б). Следует отметить, что соединения Ia—г, и—н в аналогичных условиях не дают соответствующих моноцианэтильных производных.

Известно, что моноцианэтилированные амиды и арилсульфамиды могут быть получены в результате диспропорционирования их дицианэтильных производных в присутствии оснований [16]. В данной работе мы распространили этот метод на получение моноцианэтильных производных в ряду amino-сим-триазинов. Так, при нагревании эквимолекулярных количеств 2-амино-сим-триазинов Ib, в, д—и, л и IIb, в, д—и, л в этаноле в присутствии 30% КОН в качестве катализатора с хорошими выходами (табл. 3) были синтезированы соответствующие продукты IIIb, в, д—и, л (метод В).



Строение синтезированных бисаддуктов IIа—и и моноаддуктов IIIа—в, д—и, л—н подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектров.

В ИК спектрах соединений IIа—н отсутствуют полосы поглощения в области 3400...3100 и 1670...1645  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей N—H в первичных аминогруппах. В спектрах соединений IIIа—в, д—и, л—н наблюдается одиночная полоса средней интенсивности при 3370...3300, характерная для валентных колебаний N—H в N-замещенных амино-сим-триазилах [17], а также полоса поглощения в области 1525...1510  $\text{см}^{-1}$ , связанная с деформационными колебаниями N—H вторичной аминогруппы [18]. Наличие группы C=N подтверждается присутствием в спектрах всех синтезированных соединений интенсивной полосы поглощения в интервале 2240...2225  $\text{см}^{-1}$ , характерной для спектров алифатических нитрилов [18].

В спектрах ПМР бисаддуктов IIа—н (табл. 4) протоны 2-цианэтильных группировок дают две группы сигналов в виде триплетов при 2,72...2,96 и 3,38...3,82 м. д. Сигналы в более слабом поле следует отнести к резонансу протонов метиленовых фрагментов, связанных с атомом азота [3]. В

Т а б л и ц а 3

Характеристики синтезированных 2-(2-цианэтил)амино-сим-триазинов III

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}^*$	$R_f^{*2}$	Выход, % (метод получения)
IIIа	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_5$	105...106	0,64 (в)	72 (А)
IIIб	$\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{N}_5$	130...131	0,41 (б)	60 (А), 58 (В)
IIIв	$\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{N}_5$	112...114	0,52 (б)	74 (А), 65 (В)
IIIд	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_5$	128...129	0,84 (в)	56 (Б), 64 (В)
IIIе	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_5$	154...155,5	0,67 (б)	62 (Б), 70 (В)
IIIж	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{N}_5$	142...144	0,60 (б)	65 (Б), 68 (В)
IIIз	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_6$	167...168 (разл.)	0,75 (а)	60 (Б), 67 (В)
IIIи	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_7$	195...197	0,58 (а)	73 (А), 70 (В)
IIIл	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_6$	138...139	0,50 (в)	63 (А), 72 (В)
IIIм	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_6$	161...162,5	0,33 (в)	74 (А)
IIIн	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_7$	179...181	0,45 (б)	66 (А)

\* Растворитель для перекристаллизации: водный этанол (IIIа—в,з,м); хлороформ—ацетон, 5 : 1 (IIIл); водный диоксан (IIIе,ж,л); метилцеллозоль (IIIи); пропанол-2 (IIIн).  
<sup>2</sup> В скобках указана система растворителей (см. экспериментальную часть).

## Данные спектров ПМР синтезированных соединений

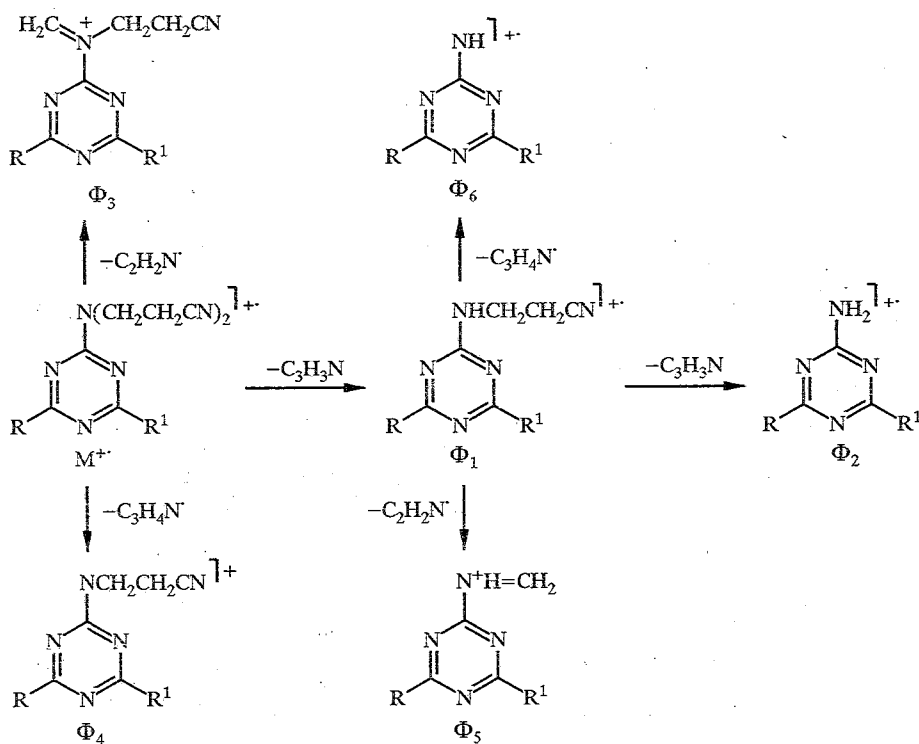
Соединение	Химические сдвиги протонов, $\delta$ , м. д. <sup>*</sup> , КССВ ( $J$ ), Гц			
	NC—CH <sub>2</sub> , т	N—CH <sub>2</sub>	NH (1H, уш. с)	R, R <sup>1</sup>
Па	2,78 (4H)	3,58 (4H, т)	—	1,12 (6H, т, Me), 1,25...1,38 (12H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,15 (4H, т, CH <sub>2</sub> )
Пб	2,72 (4H)	3,44 (4H, т)	—	1,16 (6H, т, Me), 1,26...1,84 (4 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 3,10 (4H, т, CH <sub>2</sub> )
Пв	2,80 (4H)	3,74 (4H, т)	—	1,08 (3H, т, Me), 1,22...1,68 (3 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 3,21 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 6,82...7,10 (5H, м, H <sub>Fu</sub> )
Пг	2,83 (4H)	3,38 (4H, т)	—	1,15 (3H, т, Me), 1,30...1,56 (6H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,05 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 6,12 (1H, д. д, 4-H <sub>Fur</sub> <sup>2</sup> , $J_{34} = 3,5$ ), 6,32 (1H, д. д, 3-H <sub>Fur</sub> , $J_{35} = 0,8$ ), 7,14 (1H, д. д, 5-H <sub>Fur</sub> , $J_{45} = 1,8$ )
Пд	2,88 (4H)	3,48 (4H, т)	—	1,18 (3H, т, Me), 1,32...1,65 (6H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,14 (2H, т, CH <sub>2</sub> )
Пе	2,90 (4H)	3,64 (4H, т)	—	1,10 (3H, т, Me), 1,28...1,74 (2 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 3,20 (2H, т, CH <sub>2</sub> )
Пж	2,78 (4H)	3,82 (4H, т)	—	1,14 (3H, т, Me), 1,30...1,92 (3 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 2,95 (2H, т, CH <sub>2</sub> )
Пз	2,96 (4H)	3,70 (4H, т)	—	7,38...7,65 (4H, м, H <sub>Fu</sub> )
Пи	2,82 (4H)	3,54 (4H, т)	—	7,42...7,83 (8H, м, H <sub>Fu</sub> )
Пк	2,90 (4H)	3,80 (4H, т)	—	6,34 (1H, д. д, 3-H <sub>Fur</sub> , $J_{35} = 0,9$ ), 6,68 (1H, д. д, 4-H <sub>Fur</sub> , $J_{34} = 3,5$ ), 7,08 (1H, д. д, 5-H <sub>Fur</sub> , $J_{35} = 1,8$ ), 7,32...7,75 (4H, м, H <sub>Fu</sub> )
Пл	2,85 (4H)	3,78 (4H, т)	—	1,08 (3H, т, Me), 1,28...1,60 (6H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,07 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 3,22 (6H, уш. с, N—Me)
Пм	2,92 (4H)	3,68 (4H, т)	—	1,15 (3H, т, Me), 1,33...1,74 (18H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,12 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 3,32 (6H, уш. с, N—Me)
Пн	2,75 (4H)	3,58 (4H, т)	—	3,18 (6H, уш. с, N—Me), 7,21...7,63 (4H, м, H <sub>Fu</sub> )
Ша	2,84 (2H)	3,22...3,43 (2H, м)	5,92	1,16 (6H, т, Me), 1,28...1,54 (12H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,58 (4H, т, CH <sub>2</sub> )
Шб	2,80 (2H)	3,25...3,47 (2H, м)	5,65	1,10 (6H, т, Me), 1,20...1,76 (4 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 2,93 (4H, т, CH <sub>2</sub> )
Шв	2,76 (2H)	3,28...3,50 (2H, м)	6,02	1,06 (3H, т, Me), 1,22...1,65 (3 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 3,14 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 6,74...7,15 (5H, м, H <sub>Fu</sub> )
Шд	2,72 (2H)	3,32...3,54 (2H, м)	5,83	1,14 (3H, т, Me), 1,32...1,63 (6H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,88 (2H, т, CH <sub>2</sub> )
Ше	2,92 (2H)	3,25...3,48 (2H, м)	5,78	1,18 (3H, т, Me), 1,35...1,78 (2 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 2,80 (2H, т, CH <sub>2</sub> )
Шж	2,85 (2H)	3,22...3,57 (2H, м)	5,97	1,12 (3H, т, Me), 1,24...1,83 (3 OH, м, CH <sub>2</sub> ), 3,15 (2H, т, CH <sub>2</sub> )
Шз	2,90 (2H)	3,30...3,65 (2H, м)	5,70	7,38...7,87 (4H, м, H <sub>Fu</sub> )
Ши	2,88 (2H)	3,38...3,66 (2H, м)	5,86	7,32...7,94 (8H, м, H <sub>Fu</sub> )
Шл	2,80 (2H)	3,42...3,64 (2H, м)	5,92	1,14 (3H, т, Me), 1,25...1,57 (6H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,62 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 3,12 (6H, уш. с, N—Me)
Шм	2,78 (2H)	3,22...3,36 (2H, м)	5,82	1,08 (3H, т, Me), 1,28...1,78 (18H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,04 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 3,12 (6H, уш. с, N—Me)
Шн	2,95 (2H)	3,42...3,64 (2H, м)	5,95	3,24 (6H, уш. с, N—Me), 7,24...7,68 (4H, м, H <sub>Fu</sub> )

\* Спектры соединений Па—в,и,к, Ша—в,и, л—н записаны в ДМСО-D<sub>6</sub>; соединений Пг—з, Пд—з — в ацетоне-D<sub>6</sub>; соединений Пл—н — в CD<sub>3</sub>OD.

\*2 H<sub>Fu</sub> — протон фурана.

спектрах моноаддуктов сигналы последних имеют вид несимметричных мультиплетов в интервале 3,22...3,66 м. д. Сигналы протонов вторичных аминогрупп наблюдаются в виде уширенных синглетов при 5,65...6,02 м. д. (см. также [17, 18]).

В масс-спектрах цианэтильных производных II, III (табл. 5) присутствуют пики молекулярных ионов  $M^{+\cdot}$ , интенсивность которых составляет 12...37% от максимальной. В указанных спектрах наблюдаются конкурирующие процессы, связанные с фрагментацией ди- и моноцианэтильных группировок. Одно из направлений расщепления этих группировок в масс-спектрах бисаддуктов IIa—н связано с последовательным элиминированием из иона  $M^{+\cdot}$  двух молекул акрилонитрила с образованием осколочных ионов  $[M-C_3H_3N]^{+\cdot}$  ( $\Phi_1$ ) и  $[M-2C_3H_3N]^{+\cdot}$  ( $\Phi_2$ ). Наряду с этими процессами происходит элиминирование из молекулярных ионов  $M^{+\cdot}$  радикалов  $C_2H_2N^{\cdot}$  и  $C_3H_4N^{\cdot}$ , приводящее к осколочным ионам  $\Phi_3$  и  $\Phi_4$ , причем, как правило, интенсивность пика  $\Phi_3$  является в спектрах соединений IIa—н максимальной. Аналогичные процессы происходят и в ионе  $\Phi_1$ , на что указывает присутствие в масс-спектрах всех рассмотренных соединений заметных пиков ионов  $\Phi_5$  и  $\Phi_6$ .



Отметим также, что в масс-спектрах бис- и моноаддуктов II и III параллельно с деструкцией цианэтильных группировок наблюдаются процессы, которые связаны с расщеплением заместителей или кольца *сим*-триазины и протекают по схемам, типичным для фрагментации молекулярных ионов в спектрах аминопроизводных *сим*-триазины, содержащих алкильные [20, 21], трихлорметильные [21, 2] или пиридилные группировки [23].

Данные масс-спектров синтезированных соединений

Соединение	$m/z$ (относительные интенсивности пиков ионов, % к максимальному)*
Па	342 ( $M^+$ , 12), 302 ( $\Phi_3$ , 78), 299 (26), 289 ( $\Phi_1$ , 39), 288 ( $\Phi_4$ , 23), 284 (100), 249 ( $\Phi_5$ , 12), 247 (5), 244 (5), 241 (8), 236 ( $\Phi_2$ , 7), 235 ( $\Phi_6$ , 19), 230 (20), 226 (8), 194 (5), 178 (6), 173 (9), 120 (42)
Пб	538 ( $M^+$ , 14), 498 ( $\Phi_3$ , 100), 485 ( $\Phi_1$ , 18), 484 ( $\Phi_4$ , 27), 445 ( $\Phi_5$ , 10), 432 ( $\Phi_2$ , 15), 431 ( $\Phi_6$ , 8), 414 (37), 384 (53), 374 (5), 361 (6), 360 (11), 344 (7), 331 (15), 330 (5), 291 (25), 278 (62), 243 (12), 230 (14), 137 (10), 124 (6), 97 (33), 96 (9)
Пв	516 ( $M^+$ , 27), 476 ( $\Phi_3$ , 100), 463 ( $\Phi_1$ , 21), 462 ( $\Phi_4$ , 14), 423 ( $\Phi_5$ , 8), 410 ( $\Phi_2$ , 26), 409 ( $\Phi_6$ , 5), 305 (72), 292 (43), 265 (53), 252 (10), 251 (17), 239 (7), 238 (13), 199 (5), 189 (16), 186 (32), 104 (22), 103 (8), 83 (25), 82 (5)
Пе* <sup>2</sup>	486 ( $M^+$ , 15,5), 451 (24), 446 ( $\Phi_3$ , 58), 433 ( $\Phi_1$ , 22), 432 ( $\Phi_4$ , 10), 416 ( $M-Cl_2$ , 100), 393 ( $\Phi_5$ , 6), 381 (20), 380 ( $\Phi_2$ , 11), 379 ( $\Phi_6$ , 7), 369 (5), 345 (35), 332 (52), 310 (6), 297 (18), 292 (7), 279 (17), 278 (8), 275 (5), 262 (33), 239 (44), 226 (5), 225 (7), 191 (25), 156 (11), 121 (7), 117 (15), 109 (10), 108 (13)
Пз* <sup>2</sup>	395 ( $M^+$ , 18), 360 (30), 355 ( $\Phi_3$ , 72), 342 ( $\Phi_1$ , 13), 341 ( $\Phi_4$ , 5), 325 ( $M-Cl_2$ , 100), 321 (6), 307 (38), 306 (11), 301 ( $\Phi_5$ , 22), 290 (7), 289 ( $\Phi_2$ , 14), 288 ( $\Phi_6$ , 11), 278 (43), 272 (10), 237 (24), 174 (7), 117 (8), 105 (27), 104 (6)
Пи	356 ( $M^+$ , 37), 316 ( $\Phi_3$ , 100), 303 ( $\Phi_1$ , 45), 302 ( $\Phi_4$ , 15), 263 ( $\Phi_5$ , 17), 250 ( $\Phi_2$ , 37), 249 ( $\Phi_6$ , 10), 198 (16), 197 (5), 145 (57), 116 (10), 105 (24), 104 (11), 78 (6), 40 (32)
Пк	345 ( $M^+$ , 18), 303 ( $\Phi_3$ , 100), 292 ( $\Phi_1$ , 27), 291 ( $\Phi_4$ , 8), 250 ( $\Phi_5$ , 36), 239 ( $\Phi_2$ , 21), 238 ( $\Phi_6$ , 5), 144 (12), 117 (12), 105 (54), 104 (6), 94 (21), 93 (7), 78 (18), 77 (6)
Пл	315 ( $M^+$ , 25), 273 ( $\Phi_3$ , 100), 272 (20), 262 ( $\Phi_1$ , 32), 261 ( $\Phi_4$ , 13), 257 (52), 230 (5), 220 ( $\Phi_5$ , 17), 219 (8), 218 (6), 209 ( $\Phi_2$ , 42), 208 ( $\Phi_6$ , 11), 204 (6), 203 (5), 166 (18), 157 (7), 151 (9), 117 (14), 78 (6), 64 (15)
Пм	399 ( $M^+$ , 21), 370 (6), 359 ( $\Phi_3$ , 100), 346 ( $\Phi_1$ , 17), 345 ( $\Phi_4$ , 8), 306 ( $\Phi_5$ , 24), 293 ( $\Phi_2$ , 14), 292 ( $\Phi_6$ , 10), 272 (26), 259 (57), 232 (5), 230 (15), 219 (43), 218 (5), 206 (22), 205 (8), 166 (17), 153 (7), 117 (9)
Пнд* <sup>2</sup>	335 ( $M^+$ , 13), 300 (6), 293 ( $\Phi_3$ , 86), 292 (23), 282 ( $\Phi_2$ , 5), 281 ( $\Phi_6$ , 12), 279 (34), 265 ( $M-Cl_2$ , 100), 244 (5), 239 (7), 238 (11), 237 (5), 230 (24), 226 (29), 225 (10), 223 (6), 222 (11), 212 (7), 209 (34), 187 (5), 177 (8), 174 (13), 117 (21)
Пжж* <sup>2</sup>	503 ( $M^+$ , 13,5), 468 (27), 463 ( $\Phi_3$ , 72), 450 ( $\Phi_2$ , 36), 449 ( $\Phi_6$ , 11), 433 ( $M-Cl_2$ , 100), 415 (6), 398 (17), 386 (7), 380 (15), 345 (8), 292 (16), 279 (43), 257 (5), 244 (13), 239 (10), 226 (33), 225 (7), 222 (15), 209 (8), 187 (27), 175 (12), 174 (37), 162 (16), 117 (5), 109 (16), 108 (5)
Пз* <sup>2</sup>	342 ( $M^+$ , 27), 307 (14), 302 ( $\Phi_5$ , 64), 289 ( $\Phi_2$ , 22), 288 ( $\Phi_6$ , 19), 272 ( $M-Cl_2$ , 100), 254 (17), 253 (6), 237 (11), 225 (14), 219 (5), 218 (31), 198 (13), 184 (26), 183 (6), 117 (7), 105 (24), 104 (5)
Пл	262 ( $M^+$ , 31), 261 (6), 222 ( $\Phi_3$ , 100), 219 (6), 209 ( $\Phi_2$ , 37), 208 ( $\Phi_6$ , 9), 206 (37), 177 (25), 166 (48), 165 (12), 164 (5), 153 (15), 152 (7), 71 (18)
Пм	346 ( $M^+$ , 23), 345 (5), 317 (9), 306 ( $\Phi_3$ , 100), 293 ( $\Phi_2$ , 16), 292 ( $\Phi_6$ , 13), 219 (33), 206 (77), 179 (43), 177 (13), 166 (8), 165 (26), 153 (31), 152 (11), 71 (12)

\* Приведены пики с интенсивностью  $\geq 5\%$  от максимального.\*<sup>2</sup> Значения  $m/z$  молекулярных ионов рассчитаны на изотоп  $^{35}Cl$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Bruker IFS-48 в таблетках с KBr. Спектры ПМР сняты на спектрометре Bruker WP-100 SY, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе LKB-2091 с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник (энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии 25 мкА, температура ионного источника 200 °С) при температуре испарения образцов 130...150 °С. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений вели с помощью ТСХ на  $Al_2O_3$  III степени активности по Брокману в системах растворителей хлороформ—ацетон, 15 : 1 (а); бензол—метанол, 15 : 1 (б) и бензол—метанол, 10 : 1 (в); проявление парами йода.

Данные элементных анализов синтезированных соединений на С, Н и N соответствуют вычисленным.

Исходные 2-амино-4,6-дипентил- (Ia) [21], 2-амино-4,6-дидодецил- (Iб) [21], 2-амино-4-гептадецил-6-фенил- (Iв) [24], 2-амино-4-пентил-6-(фурил-2)- (Iг) [21], 2-амино-4-пентил-6-трихлорметил- (Iд) [21], 2-амино-4-додецил-6-трихлорметил- (Iе) [25], 2-амино-4-гептадецил-6-трихлорметил- (Iж) [25], 2-амино-4-(пиридил-3)-6-трихлорметил- (Iз) [23], 2-амино-4,6-ди(пиридил-3)- (Iи) [23], 2-амино-4-(пиридил-3)-6-(фурил-2)- (Iк) [26], 2-амино-4-диметиламино-6-пентил- (Iл) [27], 2-амино-4-диметиламино-6-ундецил- (Iм) [20] и 2-амино-4-диметиламино-6-(пиридил-3)-сим-триазин (In) [23] получены по методикам работ, ссылки которых указаны выше.

4,6-Дизамещенные 2-ди(2-цианэтил)амино-сим-триазины (Iа—н). К перемешиваемому раствору 20 ммоль amino-сим-триазина Iа—н в 60...75 мл растворителя (см. табл. 1) добавляют 1,5 мл 30% , а затем по каплям 4,32 г (80 ммоль) свежеперегнанного акрилонитрила. Реакционную смесь перемешивают 5...36 ч при 55...60 °С, далее охлаждают до 20 °С, нейтрализуют 5% HCl и выливают в 250 мл холодной воды. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и кристаллизуют из подходящего растворителя (см. табл. 1).

2-(2-Цианэтил)амино-4,6-дипентил-сим-триазин (IIIa). А. К перемешиваемому раствору 1,0 г (18 ммоль) КОН в 70 мл абсолютного этанола порциями добавляют 4,10 г (12 ммоль) бисаддукта Iа. Реакционную смесь далее перемешивают 1,5 ч при 40...45 °С, охлаждают до 20 °С, нейтрализуют 5% HCl и выливают в 250 мл холодной воды. Выделившийся осадок продукта IIIa отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат и кристаллизуют из водного этанола.

Аналогично из бисаддуктов Iб,в,и, л—н синтезируют моноаддукты IIIб,в,и, л—н соответственно.

2-(2-Цианэтил)амино-4-пентил-6-трихлорметил-сим-триазин (IIIд). Б. Смесь 2,83 г (10 ммоль) amino-сим-триазина Iд и 1,47 г (15 ммоль) β-диметиламинопропионитрила в 30 мл безводного ДМФА перемешивают 8...10 ч при 130...135 °С. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С и выливают в 150 мл холодной воды. Выделившийся осадок продукта IIIд отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, кристаллизуют из смеси хлороформ—ацетон, 5: 1.

Аналогично из amino-сим-триазинов Iе—з синтезируют моноцианэтильные производные IIIе—з соответственно.

2-(2-Цианэтил)амино-4,6-ди(пиридил-3)-сим-триазин (IIIи). В смесь 2,5 г (10 ммоль) amino-сим-триазина Iи, 3,56 г (10 ммоль) бисаддукта Iи и 0,5 мл 30% водного КОН в 75 мл этанола перемешивают 5 ч при 50...55 °С. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, нейтрализуют 5% HCl и выливают в 250 мл холодной воды. Выделившийся осадок продукта IIIи отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат, кристаллизуют из метилцеллюлозольва.

Аналогично из соединений Iб,в, д—з, л синтезируют моноцианэтильные производные IIIб,в, д—з, л соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Келарев В. И., Кошелев В. Н., Белов Н. В., Малова О. В., Караханов Р. А. // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1125.
2. Hayashi S., Furukawa M., Yamamoto J., Nishizima Y. // Chem. Pharm. Bull. — 1968. — Vol. 16. — P. 474.
3. Kreuzberger A., Loch M. // J. Heterocycl. Chem. — 1987. — Vol. 24, N 6. — P. 1697.
4. Pat. 6707036 Souf. Afr. / Schwarze W. // С. А. — 1969. — Vol. 71. — 3409.
5. Pat. 7041592 Jpn / Matsui K., Wakabayashi K., Tsunoda M., Suzuki Y., Tsuda M. // С. А. — 1971. — Vol. 75. — 5964.
6. Wakabayashi K., Tsunoda M., Suzuki Y. // J. Synth. Org. Chem. Japan. — 1969. — Vol. 27. — P. 868.
7. Мецбурян Дж. А. Дис...канд. хим. наук. — Ереван: ЕГУ, 1977.
8. Pat. 2577477 USA / Niederhauser W. D. // С. А. — 1952. — Vol. 46. — 6163.
9. Кретов А. Е., Давыдов А. В. // ЖОХ. — 1965. — Т. 35. — С. 2155.
10. Кретов А. Е., Давыдов А. В. // ХГС. — 1967. — № 4. — С. 734.
11. Терентьев А. П., Кост А. Н. // Реакции и методы исследования органических соединений. — М.; Л.: Госхимиздат, 1952. — Т. 2. — С. 47.
12. Буцкус П. Ф. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 764.
13. Суминов С. Н., Кост А. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1963. — Т. 6. — С. 601.

14. Суминов С. Н., Кост А. Н. // Усп. химии. — 1969. — Т. 38. — С. 1933.
15. Буцкус П. Ф. // Усп. химии. — 1961. — Т. 30. — С. 1352.
16. Буцкус П. Ф., Станише Р. Ю. // ЖОХ. — 1963. — Т. 33. — С. 624.
17. Келарев В. И., Ремизов А. С., Караханов Р. А., Поливин Ю. Н., Ойетайо Д. // ХГС. — 1992. — № 10. — С. 1395.
18. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. // Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — С. 196, 201.
19. Надие Р., Lilley S. // Appl. Spectroscopy. — 1972. — Vol. 26. — P. 309.
20. Келарев В. И., Беллуль М., Завьялов В. И., Аммар Диби, Головин А. Н., Лисицын Е. А., Караханов Р. А. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 1100.
21. Келарев В. И., Караханов Р. А., Поливин Ю. Н., Куатбеков А. М., Ремизов А. С., Микая А. И. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1271.
22. Келарев В. И., Аммар Диби, Лунин А. Ф., Малова О. В. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 1306.
23. Келарев В. И., Караханов Р. А., Беллуль М., Ушакова Р. Л., Микая А. И. // ХГС. — 1988. — № 5. — С. 674.
24. Келарев В. И., Беллуль М., Караханов Р. А., Аммар Диби, Лунин А. Ф. // ХГС. — 1987. — № 3. — С. 356.
25. Келарев В. И., Аммар Диби, Лунин А. Ф. // ХГС. — 1985. — № 11. — С. 1557.
26. Келарев В. И., Караханов Р. А., Кокосова А. С., Ганкин Г. Д. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1250.
27. Pat. 2309679 USA / Thurston J. // С. А. — 1943. — Vol. 37. — 3769.

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

Поступило в редакцию 02.11.94