

УДК 547.87+547.853

**О НЕОБЫЧНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ
2-АМИНО-1,3,5-ТРИАЗИНОВ И ПИРИМИДИНОВ
С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА**

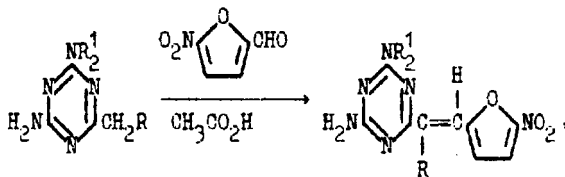
А.Н. КОРНИЛОВ, Е.Л. ВЕТРОВА, А.А. КЛИМОВ, В.И. СОРОКИН

(Кафедра органической химии)

Найдено, что взаимодействие замещенных 2-амино-1,3,5-триазинов и пириимидинов с альдегидами и кетонами ароматического ряда в зависимости от вида заместителей в 4-м и 6-м положениях гетероцикла протекает неоднозначно и без образования азометинов.

Как известно, ароматические амины, взаимодействуя с ароматическими альдегидами и кетонами, легко образуют основания Шиффа [3]. В то же время в литературе имеются сведения о необычном протекании подобной реакции с некоторыми гетероциклическими аминами [5].

Так, при взаимодействии замещенных 2,4-диамино-6-метил-1,3,5-триазинов и 5-нитро-2-фуральдегида вместо ожидаемых азометинов были получены лишь продукты конденсации — замещенные 2,4-диамино-6-(5-нитрофурил-2-винилен)-1,3,5-триазины:

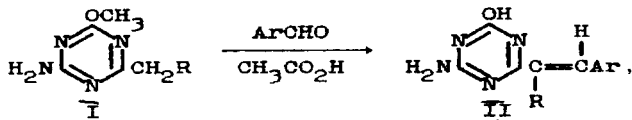


где R = H, CH₃, C₆H₅, Cl, CN, C₆H₅,
фурил-2; R¹ = H, CH₃.

Нами были продолжены исследования подобной реакции на приме-

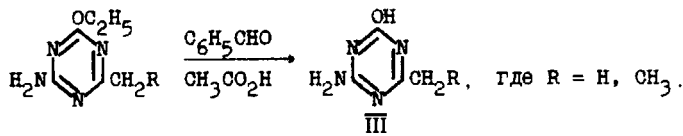
ре некоторых 2-алкил-4-алкокси-6-амино-1,3,5-триазинов [1], а также 2-амино-4-метил-6-метокси-пиримидина [6].

После непродолжительного кипячения в уксусной кислоте 2-алкил-4-амино-6-метокси-1,3,5-триазинов (I) с ароматическими альдегидами (бензальдегидом или фурфуролом)

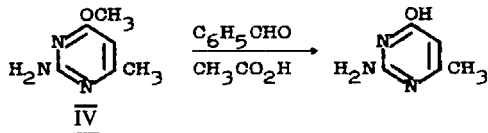


где а) R = H, Ar = C₆H₅; б) R = H, Ar = фурил-2; в) R = CH₃, Ar = C₆H₅.

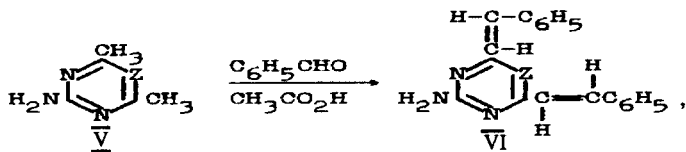
Замена метокси-группы в триазинов (I) на этокси-группу приводила



Аналогично происходило взаимодействие 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазина (1а) с ацетофеноном.



Применение в реакции с бензальдегидом 2-амино-4,6-диметил-1,3,5-триазина (Va) [4] или аналогичного ему 2-амино-4,6-диметил-пиримидина (Vб) [2] независимо от соотно-



где а) Z = N; б) Z = CH.

были получены продукты, в ПМР-спектрах которых исчезали сигналы протонов алкильной и метокси-групп и появлялись сигналы, характерные для протонов транс-арилвириленовых группировок. На основе этого полученным соединениям нами были приписаны структуры (II):

к изменению протекания реакции, в которой уже не происходила конденсация упомянутых компонентов, а образовывались лишь продукты гидролиза этокси-групп (III):

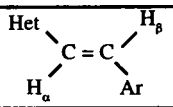
Подобным же образом реагировал с бензальдегидом 2-амино-4-метил-6-метокси-пиримидин (IV):

шения альдегид — амин (1:1 или 2:1) привело к образованию соответствующих бис-транс-стирил-производных 1,3,5-триазина и пиримидина (VIa,б):

Следует отметить, что в спектре ПМР бис-стирил-1,3,5-триазины (VIa) в отличие от спектра ПМР бис-стирил-пиримидина (VIб) наблюдается дополнительное усложнение резонанса протонов виниловых групп (таблица). Это, по нашему мнению, может быть объяснено существованием для (VIa) двух относительно устойчивых стереоизомеров, что обусловлено, по

всей видимости, пространственным влиянием неподеленной электронной пары N³-атома триазинового цикла на взаимное расположение двух транс-стирильных фрагментов друг относительно друга. При этом один из конформеров, в соответствии с нашими данными, является более устойчивым и накапливается со временем в смеси стереоизомеров.

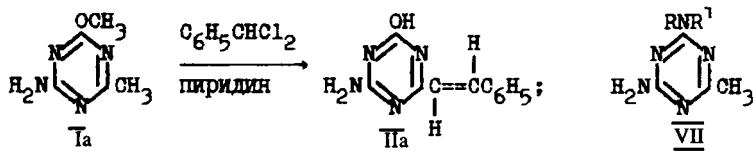
Данные ПМР-спектров производных (II) и (VI)

Соединение	Хим. сдвиг, м.д.			КССВ, гц
	H _{аром}			
		H _a	H _b	
IIa	7,84—7,30m	7,93d	6,76d	15,87
IIб	7,88—6,96m	7,71d	6,51d	15,87
IIв	7,49—7,36m	—	7,49—7,36	—
VIa	7,77—7,43m	7,94d	6,92d	15,87
		8,05d	6,97d	15,87*
VIб	7,66—7,27m	7,76d	7,00d	15,87

* Отнесение соответствующих сигналов произведено с помощью данных эксперимента по двойному резонансу.

Следует отметить, что совместное кипячение в течение 4 ч 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триази-

на (Ia) с бензальхлоридом в пиридине также привело к образованию продукта конденсации (IIa):



В то же время замещенные 2,4-диамино-6-метил-1,3,5-триазины (VIIa, R = H, R¹ = CH₃; VIIб, R = R¹ = CH₃) не реагировали с бензальдегидом в условиях изучаемой

реакции, что не согласуется с данными упомянутой выше работы [5].

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений проверялась методом

ТСХ на силуфоле UV-254 в системе ацетон — гексан 4:1 и элементным анализом.

Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WM-250. Растворитель — d_6 -ДМСО.

Смесь 1,38 г (9,85 ммоль) 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазина (Ia), 1 мл (9,89 ммоль) бензальдегида и 4 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 1 ч, охлаждают и добавляют 30 мл сухого эфира. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают 20 мл сухого эфира. Остаток сушат на воздухе. Получают 1,93 г (91,5%) 2-амино-4-окси-6-транс-стирил-1,3,5-триазина (IIa). Т.пл. 196—198°С. Найдено, %: С 61,82, 61,96; Н 4,79, 4,85; N 26,01, 25,93; $C_{11}H_{10}N_4O$; Вычислено, %: С 61,7; Н 4,7; N 26,2.

Аналогично получены соединения (IIб,в) и (VIa,б). Даны (соединение, т.пл.; выход, %; найдено, %; формула; вычислено, %):

IIб, 300°С (разл.); 85,8; С 53,01, 52,83; Н 4,04, 3,39; N 27,38, 27,51; $C_9H_8N_4O_2$; С 52,9; Н 4,0; N 27,4;

IIв, 289—291°С; 93,7; С 63,29, 63,07; Н 5,38, 5,26; N 24,45, 24,62; $C_{12}H_{12}N_4O$; С 63,1; Н 5,3; N 24,5;

VIa, 145—147°С; 83,8; С 76,06, 75,88; Н 5,42, 5,29; N 18,57, 18,72; $C_{19}H_{16}N_4$; С 76,0; Н 5,4; N 18,6;

VIб, 200—202°С; 81,1; С 79,89, 79,96; Н 5,96, 6,02; N 14,11, 14,30; $C_{20}H_{17}N_3$; С 80,2; Н 5,7; N 14,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнилов А.Н., Сорокин В.И., Ветрова Е.Л. и др. Способ получения производных 2-амино-1,3,5-триазина. — Авт. свид. СССР 1293981 (1986). — 2. Михалев В.А., Червякова А.А., Савицкая Н.В. 2-амино-4,6-диметилпиримидин. — Авт. свид. 69945 (1947). — 3. Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, XI/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1958, S. 77—83; 4. Kabbe H.J., Eiter K., Moeller F. Verfahren zur Herstellung von 4,6-disubstituieren 2-amino-1,3,5-triazinen. Патент ФРГ 1212547 (1966). — 5. Nishigaki S., Yoneda F., Matsumoto H., Morinaga K. — J. Med. Chem., 1969, 12 (1) 39 [РЖХим, 1969, 18Ж305]; — 6. Takagi K., Yeda T. — Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 1963, 11 (11) 1382 [РЖХим, 1965, 3Ж261].

Статья поступила 15 декабря 1994 г.

SUMMARY

It has been found that reaction of substituted 2-amino-1,3,5-triazines and pyrimidines with aromatic aldehydes and ketones proceed on few ways with no azomethines formation.