

В. И. Келарев, М. А. Силин, О. А. Борисова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ *сим*-ТРИАЗИНА

18\*. СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 2,4-ДИАМИНО-6-(БЕНЗОТИАЗОЛИЛ-2-ТИОМЕТИЛ)-*сим*-ТРИАЗИНОВ

Конденсацией метилового эфира бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты с N-замещенными бигуанидами в присутствии метилата натрия получены 2-амино-4-(RR'-амино)-6-(бензотиазолил-2-тиометил)-*сим*-триазины. В ряде случаев выделены также 1,1-дизамещенные 5-(бензотиазолил-2-тиоацетил)-бигуаниды, циклизующиеся при кипячении в ДМФА в соответствующие указанные замещенные *сим*-триазины. Соединения последнего типа синтезированы также взаимодействием 2-амино-4-трихлорметил-6-(бензотиазолил-2-тиометил)-*сим*-триазина с первичными и вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами или реакцией N-замещенных 2,4-диамино-6-хлорметил-*сим*-триазинов с 2-меркаптобензотиазолом.

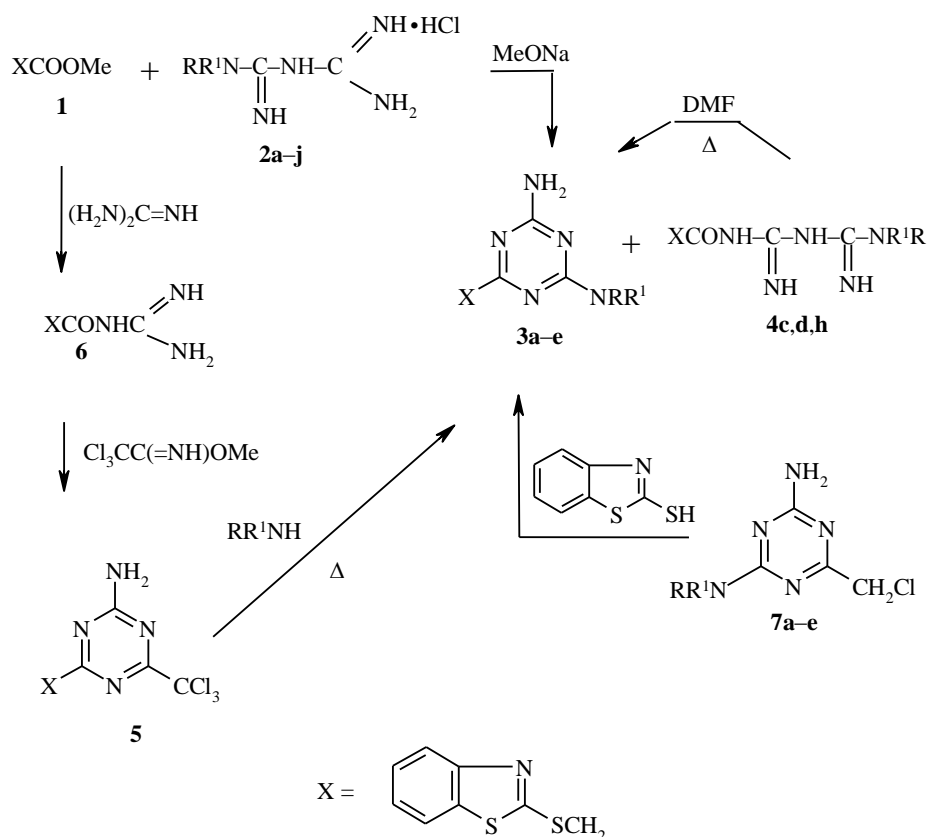
**Ключевые слова:** бензотиазол, бигуаниды, 2,4-диамино-*сим*-триазины, конденсация.

В литературе имеются данные, что бензотиазолилзамещенные *сим*-триазины проявляют высокую антимикробную и фунгицидную активность [2–4], а также используются в качестве эффективных антиоксидантов и стабилизаторов для углеводородных топлив, смазочных масел и полимерных материалов [5–8]. Известные методы получения таких бисгетероциклических соединений основаны на взаимодействии хлорзамещенных *сим*-триазинов с аминами и меркаптанами ряда бензотиазола [2–4, 9–11].

В продолжение наших исследований по синтезу гетерилзамещенных *сим*-триазинов [11–14] в настоящей работе сообщается о получении N-замещенных 2,4-диамино-*сим*-триазинов, содержащих бензотиазолил-2-тиометильный фрагмент.

Известно [12, 13, 15], что N-замещенные 2,4-диамино-6-алкил(арил, гетерил)-*сим*-триазины образуются в результате конденсации бигуанидов с производными кислот – хлорангидридами, сложными эфирами, ангидридами, иминоэфирами. В данной работе для синтеза гетероциклов указанного выше типа была использована конденсация метилового эфира бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты (**1**) с гидрохлоридами N-замещенных бигуанидов **2a–j** в присутствии оснований (метод А).

\* Сообщение 17 см. [1].



**2–4 a** R = Me, R<sup>1</sup> = H; **b** R = R<sup>1</sup> = Me; **c** R = Me, R<sup>1</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>; **d** R = R<sup>1</sup> = Bu;  
**e** R = *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup> = H; **f** R = Ph, R<sup>1</sup> = H; **g** R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = H; **h** R = R<sup>1</sup> = PhCH<sub>2</sub>;  
**i** RR<sup>1</sup>N = морфолино; **j** RR<sup>1</sup>N = пиперидино; **k** R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sup>1</sup> = H; **l** R = фурфурил, R<sup>1</sup> = H;  
**7 a** R = R<sup>1</sup> = Me; **b** R = Ph, R<sup>1</sup> = H; **c** R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = H; **d** RR<sup>1</sup>N = морфолино;  
**e** RR<sup>1</sup> = пиперидино

Установлено, что лучшие выходы (см. таблицу) N-замещенных 2,4-диамино-6-(бензотиазолил-2-тиометил)-*сим*-триазинов **3a–j** достигаются при кипячении реагентов в метаноле в присутствии метилата натрия при молярном соотношении эфир **1** : гидрохлорид бигуанида **2a–j** : MeONa, равном 1:1:1.25. Следует отметить, что продолжительность реакции и выходы целевых *сим*-триазинов зависят от природы заместителей в исходных бигуанидах. Например, при использовании гидрохлоридов бигуанидов **2a,b,e,i,j** соответствующие 2,4-диамино-*сим*-триазины образуются с хорошими выходами (78–86%) после кипячения реакционной смеси в метаноле в течение 8–10 ч. *сим*-Триазины **3f,g** были получены с выходами 64–68% после нагревания эфира **1** с N-фенил- (**2f**) и N-(*n*-толил)бигуанидом (**2g**) в течение 15–16 ч. При получении *сим*-триазинов **3c,d,h** из гидрохлоридов N-метил-N-октадецил- (**2c**), N,N-дибутил- (**2d**) и N,N-дибензилбигуанида (**2h**) было необходимо более продолжительное

нагревание (22–24 ч); при этом выходы указанных соединений не превышали 45–52%, а из реакционных смесей в значительных количествах (28–34%) были выделены 1,1-дизамещенные 5-(бензотиазолил-2-тиоацетил)бигуаниды **4c,d,h**. По-видимому, это связано со значительными пространственными затруднениями, вызываемыми объемными заместителями в указанных бигуанидах.

5-Ацилбигуаниды **4c,d,h** при непродолжительном кипячении в ДМФА циклизуются в соответствующие 2,4-диамино-*сим*-триазины **3c,d,h**. В литературе ранее сообщалось [16] об образовании аналогичного 5-ацилбигуанида при взаимодействии эфира 5-нитрофуран-2-карбоновой кислоты с N-(4-нитрофенил)бигуанидом и о его превращении с невысоким выходом в 2-амино-4-(4-нитроанилино)-6-(5-нитрофурил-2)-*сим*-триазин.

При проведении реакции эфира **1** с гидрохлоридами бигуанидов **2b,i** в присутствии эквимолекулярного количества MeONa в кипящем метаноле в течение 8 ч соответствующие *сим*-триазины **3b,i** образовались с невысокими выходами (44–47%), а из реакционных смесей были также выделены значительные количества исходного эфира **1**.

Отметим, что замена метанола на более высококипящие растворители (этанол, диоксан, бутанол-1, метилцеллозольв) не привела к заметному повышению выходов 2,4-диамино-*сим*-триазинов **3a–j**. В то же время использование в конденсациях эфира **1** с гидрохлоридами бигуанидов **2a,b,f,i** двух эквивалентов метилата натрия приводит к снижению выходов соответствующих *сим*-триазинов **3a,b,f,i** до 50–54% и образованию неидентифицированных высокоплавких ( $T_{пл} > 300$  °C) побочных продуктов, плохо растворимых в большинстве органических растворителей.

Ранее [14, 17, 18] было показано, что взаимодействие 2-амино-4-трихлорметил-*сим*-триазинов с первичными и вторичными алифатическими аминами приводит к N-замещенным 2,4-диамино-*сим*-триазином в результате нуклеофильного замещения группы  $Cl_3C$ . В данной работе мы использовали этот метод для получения *сим*-триазинов **3b,d,e,i,l**. С этой целью было изучено взаимодействие 2-амино-6-(бензотиазолил-2-тиометил)-4-трихлорметил-*сим*-триазина (**5**) с алифатическими и гетероциклическими аминами (метод Б).

Исходный трихлорметил-*сим*-триазин **5** синтезирован с выходом 78% конденсацией эквимолекулярных количеств N-(бензотиазолил-2-тиоацетил)гуанидина (**6**) и метилового иминоэфира трихлоруксусной кислоты в абсолютном этаноле. 2-Амино-4-диметиламино-*сим*-триазин **3b** получен с выходом 75% при пропускании газообразного диметиламина в раствор *сим*-триазина **5** в ДМФА при 150–155 °C. Лучший выход (68–80%) N-замещенных 2,4-диамино-*сим*-триазинов **3d,e,i–l** достигается при нагревании (140–155 °C) *сим*-триазина **5** с избытком соответствующих аминов в диоксане или ДМФА под давлением.

Для получения N-замещенных 2,4-диамино-*сим*-триазинов **3b,f,g,i,j** мы использовали также взаимодействие N-замещенных 2,4-диамино-6-хлорметил-*сим*-триазинов (**7a–e**) с 2-меркаптобензотиазолом (метод В). Реакции проводились при кипячении (4–5 ч) реагентов в водном этаноле в присутствии небольшого избытка щелочи; в этих условиях указанные выше *сим*-триазины образуются с выходами 78–92%.

Таблица 1

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С*	R <sub>f</sub> (система растворителей)	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д. (J, Гц)				Выход, % (метод получения)	
		C	H	N	S			CH <sub>2</sub> S (2H, с)	NH <sub>2</sub> (2H, ш. с)	NH (1H, ш. с)	Протоны бензиазольного цикла (4H, м)		Другие протоны
<b>3a</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	47.66 47.84	4.02 3.94	27.81 27.63	20.66 21.05	154.0–155.5	0.32 (а)	3.95	6.38	5.64	7.54–7.62	3.36 (3H, уш. с, CH <sub>3</sub> N)	73 (А)
<b>3b</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	87.88 49.05	4.48 4.40	26.60 26.41	20.02 20.12	141–143	0.52 (а)	3.90	6.92	–	7.65–7.92	3.25 (6H, д, J = 2.5, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N)	86 (А), 75 (Б), 84 (В)
<b>3c</b>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	64.62 64.74	8.57 8.63	15.29 15.11	11.72 11.51	148–149	0.20 (а)	4.25	6.78	–	7.90–8.02	1.12 (3H, т, CH <sub>3</sub> ); 1.32–1.80 (32H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.50 (3H, с, CH <sub>3</sub> N); 3.90 (2H, т, CH <sub>2</sub> N)	45 (А)
<b>3d</b>	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	56.60 56.72	6.41 6.46	21.10 20.89	15.95 15.92	56.0–57.5	0.37 (а)	4.18	6.54	–	7.64–7.75	1.15 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> ); 1.35–1.88 (8H, м, 4CH <sub>2</sub> ); 3.74 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> N)	44 (А), 76 (Б)
<b>3e</b>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	54.92 4.84	5.50 5.37	22.33 22.58	17.32 17.20	229–230	0.22 (б)	4.04	7.02	6.05	7.84–8.06	1.84–2.38 (11H, м, CH <sub>2</sub> , CH)	74 (А), 70 (Б)

<b>3f</b>	$C_{17}H_{14}N_6S_2$	<u>55.62</u> 55.73	<u>3.77</u> 3.82	<u>22.80</u> 22.95	<u>17.60</u> 17.48	223–224	0.32 (б)	3.88	6.68	5.58	7.74–7.90	6.92–7.04 (5H, м, H <sub>Ph</sub> )	87 (A) 78 (B)
<b>3g</b>	$C_{18}H_{16}N_6S_2$	<u>56.95</u> 56.84	<u>4.12</u> 4.21	<u>21.91</u> 22.10	<u>17.05</u> 16.84	119–120	0.40 (б)	4.10	6.45	5.71	7.94–8.10	2.04 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.88–7.04 (4H, м, H <sub>Ar</sub> )	62 (A), 80 (B)
<b>3h</b>	$C_{25}H_{22}N_6S_2$	<u>63.95</u> 63.83	<u>4.52</u> 4.68	<u>18.01</u> 17.87	<u>13.54</u> 13.62	254–255	0.50 (б)	3.93	6.80	–	7.67–7.80	3.25 (4H, с, 2 NCH <sub>2</sub> H <sub>Ph</sub> ); 6.96–7.14 (10H, м, H <sub>Ph</sub> )	48 (A)
<b>3i</b>	$C_{15}H_{16}N_6OS_2$	<u>49.91</u> 50.00	<u>4.52</u> 4.44	<u>23.51</u> 23.33	<u>17.62</u> 17.78	158–159	0.51 (а)	4.33	6.88	–	7.88–8.02	3.34–3.72 (8H, м, 4CH <sub>2</sub> )	82 (A), 80 (B), 92 (B)
<b>3j</b>	$C_{16}H_{18}N_6S_2$	<u>53.44</u> 53.63	<u>5.11</u> 5.03	<u>23.35</u> 23.46	<u>18.08</u> 17.88	154–156	0.57 (а)	4.44	6.94	–	7.64–7.98	3.48–3.68 (10H, м, 5CH <sub>2</sub> )	76 (A), 70 (B), 88 (B)
<b>3k</b>	$C_{19}H_{20}N_6S_2$	<u>56.83</u> 56.72	<u>6.38</u> 6.46	<u>20.77</u> 20.89	<u>16.04</u> 15.82	162–163	0.44 (б)	3.94	6.60	5.63	7.52–7.67	1.05 (3H, т, CH <sub>3</sub> ); 1.30–1.52 (12H, м, 6CH <sub>2</sub> ), 3.84 (2H, м, CH <sub>2</sub> N)	64 (B)
<b>3l</b>	$C_{16}H_{14}N_6OS_2$	<u>52.02</u> 51.89	<u>3.69</u> 3.78	<u>22.88</u> 22.70	<u>17.16</u> 17.30	105.0–106.5	0.67 (б)	4.20	6.50	5.55	7.58–7.72	3.52 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 6.58 (1H, д, д-д) 3-H <sub>Fur</sub> , J <sub>35</sub> = 0.7); 6.84 (1H, д, д-д) H <sub>Fur</sub> , J <sub>34</sub> = 3.3); 7.72 (1H, д, д-д) H <sub>Fur</sub> , J <sub>45</sub> = 1.8)	76 (B)
<b>5</b>	$C_{12}H_8Cl_3N_6S_2$	<u>36.80</u> 36.69	<u>1.95</u> 2.04	<u>18.02</u> 17.83	<u>16.18</u> 16.30	172.0–173.5	0.34 (а)	3.94	6.68	–	7.67–7.84	–	78

\* Соединения перекристаллизованы: **3a** – из этанола; **3b, e, k, l** – из смеси пропанол-2–вода, 1:1.5; **3c** – из смеси ацетон–гексан, 3:1; **3d** – из бутанола-1; **3f** – из смеси ДМФА–вода, 1:2; **3g** – из смеси метилцеллюлозь–вода, 1.5:1; **3h** – из смеси этанол–вода, 4:1; **3i** – из смеси диоксан–вода, 2:1; **3j** – из смеси бензол–гексан, 3:1; **5** – из смеси пропанол-2–вода, 2:1.

Характеристики синтезированных производных *сим*-триазина **3a–l** и **5** приведены в таблице. Состав и структура этих соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Так, в ИК спектрах наблюдаются максимумы поглощения переменной интенсивности, характерные для валентных ( $1565\text{--}1550$ ,  $1530\text{--}1520$ ,  $1440\text{--}1425\text{ см}^{-1}$ ), дышащих ( $1115\text{--}1110$ ,  $1015\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ), внеплоскостных ( $815\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ) и плоскостных ( $730\text{--}695\text{ см}^{-1}$ ) деформационных колебаний кольца *сим*-триазина [12–14, 18–21]. В спектре трихлорметил-*сим*-триазина **5** эти полосы смещены в низкочастотную область по сравнению со спектрами 2,4-диамино-*сим*-триазинов **3a–l**. Наряду с указанными колебаниями имеются также полосы поглощения, характерные для бензотиазольных фрагментов [20]:  $1605\text{--}1595$ ,  $1530\text{--}1515$ ,  $1465\text{--}1455$ ,  $1395\text{--}1380$  ( $\nu$  конденсированного тиазольного кольца),  $1160\text{--}1100$  ( $\beta$  CH),  $1080\text{--}1065$  (дышащие колебания тиазольного кольца),  $950\text{--}930$  ( $\gamma$  CH) и  $800\text{--}785\text{ см}^{-1}$  ( $\beta$  кольца).

В области валентных колебаний NH в спектрах соединений **3a–l** и **5** имеются две широкие полосы поглощения в интервале  $3460\text{--}3340\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{NH}$ ) и  $3190\text{--}3120\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{NH}$ ). Такое положение и форма дублета валентных колебаний NH свидетельствуют о наличии в этих соединениях прочной водородной связи [14, 17, 19]. Интенсивные максимумы поглощения в области  $1620\text{--}1665\text{ см}^{-1}$  относятся к ножничным колебаниям связи N–H в первичных аминогруппах, что характерно для ассоциированных аминокислотных производных *сим*-триазина [12, 14, 22].

В спектрах N-замещенных 2,4-диамино-*сим*-триазинов **3a,e–g,k,l** наблюдаются также слабые полосы поглощения в области  $3370\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{NH}$ ) и полосы поглощения переменной интенсивности в интервале  $1525\text{--}1510\text{ см}^{-1}$  (ножничные колебания NH), относящиеся к колебаниям вторичных гетероароматических аминогрупп [11, 13, 14, 18, 23].

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных *сим*-триазинов (см. таблицу) сигналы протонов первичных аминогрупп представлены в виде уширенных синглетов интенсивностью в две протонные единицы в интервале 6.15–7.02 м. д. [12–14]. Сигналам протонов вторичных групп NH в спектрах соединений **3a,e–g,k,l** отвечают уширенные синглеты в области 5.50–6.05 м. д., что характерно для аминокислотных производных *сим*-триазина такого типа [11, 14]. Протонам бензотиазольных фрагментов отвечают мультиплетные сигналы при 7.40–8.14 м. д. Сигналы протонов тиометиленовых групп в спектрах всех соединений наблюдаются в виде синглетов при 3.88–4.25 м. д.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Bruker IFS-48 в таблетках KBr или в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker WP-250 (250 МГц) в растворе  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  III ст. акт. по Брокману в системах растворителей бензол–метанол, 20:1 (а) и бензол–пропанол-2, 10:1 (б), проявление парами иода.

Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

Исходные метиловый эфир бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты (**1**) [24, 25], гидрохлориды N-замещенных бигуанидов **2a–j** [26–28] и N-замещенные 2,4-диамино-6-хлорметил-*сим*-триазины **7a–e** [27, 29] получены по методикам указанных работ.

**N-Замещенные 2,4-диамино-6-(бензотиазол-2-тиометил)-сим-триазины (3a,b,e-g,i-j).** А. К перемешиваемому раствору метилата натрия, приготовленному из 0.57 г (25 ммоль) натрия в 75 мл абсолютного метанола, прибавляют порциями 20 ммоль гидрохлорида бигуанида **2a,b,e-g,i-j**. Реакционную смесь перемешивают 0.5 ч при 20 °С, затем прибавляют порциями 4.78 г (20 ммоль) эфира **1** и кипятят при перемешивании до исчезновения исходного эфира **1** (8–10 ч при получении *сим*-триазинов **3a,b,e,i,j**; 15–16 ч при получении *сим*-триазинов **3f,g** по данным ТСХ) и упаривании досуха при пониженном давлении. Остаток промывают водой, сушат и кристаллизуют из подходящего растворителя (см. таблицу).

**2-Амино-6-(бензотиазол-2-тиометил)-4-(N-метилоктадециламино)-6-сим-триазин (3с) и 5-(бензотиазол-2-тиоацетил)-1-метил-1-октадецилбигуанид (4с).** А. К перемешиваемому раствору метилата натрия, приготовленному из 0.57 г (25 ммоль) натрия в 100 мл абсолютного метанола, прибавляют порциями 8.07 г (20 ммоль) гидрохлорида бигуанида **2с**. Реакционную смесь перемешивают 0.5 ч при 20 °С, охлаждают до 0 °С, осадок NaCl отфильтровывают и промывают на фильтре 20 мл абсолютного метанола. К фильтрату прибавляют 4.78 г (20 ммоль) эфира **1** и кипятят при перемешивании 22–24 ч (контроль при помощи ТСХ до исчезновения в реакционной смеси исходного эфира **1**), затем охлаждают до –5 °С и выдерживают при этой температуре 0.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 20 мл холодного метанола, сушат и кристаллизуют из смеси ацетон–гексан, 3:1. Получают 5.0 г (45%) продукта **3с**.

Фильтрат упаривают досуха при пониженном давлении, остаток кристаллизуют из смеси пропанол-2–вода, 2:1. Получают 3.9 г (34%) продукта **4с**, т. пл. 64–66 °С;  $R_f$  0.44 (b). ИК спектр (в KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1625, 1645 (C=N); 1690 (C=O); 3325–3350 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.84 (1H, ш. с, CONH); 7.80–7.72 (4H, м, H аром.); 6.38 (2H, ш. с, NH); 6.04 (1H, ш. с, NH); 4.08 (2H, с, CH<sub>2</sub>S); 3.84 (2H, т, CH<sub>2</sub>N); 3.45 (3H, с, MeN); 1.87–1.30 (32H, м, 16CH<sub>2</sub>); 1.12 (3H, т, CH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 62.58; H 8.80; N 14.82; S 11.04. C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 62.71; H 8.71; N 14.63; S 11.15.

Раствор 1.65 г (2.9 ммоль) 5-ацилбигуанида **4с** в 15 мл ДМФА кипятят 3 ч, охлаждают до 20 °С и выливают в 70 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, кристаллизуют из смеси ацетон–гексан, 3:1 и получают 1.2 г (75%) *сим*-триазина **3с**.

**2-Амино-6-(бензотиазол-2-тиометил)-4-дибутиламино-сим-триазин (3d) и 5-(бензотиазол-2-тиоацетил)-1,1-дибутилбигуанид (4d)** получают аналогично из гидрохлорида бигуанида **2d**. Из фильтрата выделяют 5-ацилбигуанид **4d**, выход 28%, т. пл. 108–109 °С (гептан–пропанол-2, 4:1);  $R_f$  0.18 (a). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 9.04 (1H, уш. с, CONH); 7.70–7.61 (4H, м, H аром.); 6.54 (2H, ш. с, NH); 6.04 (1H, ш. с, NH); 3.90 (2H, с, CH<sub>2</sub>S); 3.72 (2H, т, CH<sub>2</sub>N); 1.54–1.33 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 1.16 (6H, т, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 54.14; H 6.80; N 19.85; S 15.37. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 54.28; H 6.66; N 20.00; S 15.23.

При кипячении (2 ч) 5-ацилбигуанида **4h** в ДМФА получают *сим*-триазин **3d**, выход 80%.

**2-Амино-6-(бензотиазол-2-тиометил)-4-дипензиламино-сим-триазин (3h) и 5-(бензотиазол-2-тиоацетил)-1,1-дипензилбигуанид (4h)** получают аналогично из гидрохлорида бигуанида **2h**. Из фильтрата выделяют 5-ацилбигуанид **4h**, выход 30%, т. пл. 154–156 °С (пропанол-2–вода, 1:1);  $R_f$  0.21 (b). ИК спектр (в KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1630, 1645 (C=N); 1685 (C=O); 3345–3360 (NH). Найдено, %: C 61.58; H 5.03; N 17.05; S 13.25. C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 61.47; H 4.92; N 17.21; S 13.11.

При кипячении (4.5 ч) 5-ацилбигуанида **4h** в ДМФА получают *сим*-триазин **3h**, выход 76%.

**N-(Бензотиазол-2-тиоацетил)гуанидин (6).** К перемешиваемому раствору метилата натрия, приготовленному из 0.57 г (25 ммоль) натрия в 80 мл абсолютного метанола, прибавляют 2.38 г (25 ммоль) гидрохлорида гуанидина. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 0.5 ч, охлаждают до 20 °С, прибавляют по каплям раствор 5.97 г (25 ммоль) эфира **1** в 50 мл абсолютного метанола, кипятят при перемешивании 6 ч и упаривают досуха при пониженном давлении. Остаток промывают бензолом (3 × 10 мл) и кристаллизуют из водного этанола. Получают 5.50 г (87%) гуанидина **6**, т. пл. 97–98.5 °С (с разл.);  $R_f$  0.42 (a). Найдено, %: C 45.19; H 3.94; N 20.87; S 24.34. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 45.10; H 3.78; N 21.04; S 24.07.

**2-Амино-6-(бензотиазол-2-тиометил)-4-трихлорметил-сим-триазин (5).** Смесь 3.81 г (15 ммоль) гуанидина **6** и 2.64 г (15 ммоль) метилового иминоэфира трихлоруксусной кислоты в 45 мл абсолютного метанола кипятят при перемешивании 3 ч, охлаждают

до 20 °С и выливают в 150 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, кристаллизуют из смеси пропанол-2–вода, 2:1, и получают 4.59 г *сим*-триазина **5**.

**2-Амино-6-(бензотиазоллил-2-тиометил)-4-диметиламино-сим-триазин (3b).** Б. В перемешиваемый раствор 1.96 г (5 ммоль) *сим*-триазина **5** в 40 мл безводного ДМФА при 150–155 °С в течение 1 ч пропускают ток сухого диметиламина. Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток промывают эфиром (2 × 15 мл), кристаллизуют из смеси пропанол-2–вода, 1:1.25, и получают 1.19 г *сим*-триазина **3b**.

**2-Амино-6-(бензотиазоллил-2-тиометил)-4-циклогексиламино-сим-триазин (3e).** Б. Смесь 3.14 г (8 ммоль) *сим*-триазина **5** и 5.54 г (56 ммоль) циклогексиламина в 45 мл безводного диоксана выдерживают в запаянной ампуле 6 ч при 140–145 °С. После охлаждения до 20 °С содержимое ампулы выливают в 150 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат, кристаллизуют из смеси пропанол-2–вода, 1:1.5, и получают 2.08 г *сим*-триазина **3e**.

Аналогично из *сим*-триазина **5** и дибутиламина, морфолина, пиперидина, октиламина или фурфуриламина синтезируют соответствующие *сим*-триазины **3d,i–e**.

**N-Замещенные 2,4-диамино-6-(бензотиазоллил-2-тиометил)-сим-триазины (3b,f,g,i,j).** В. К перемешиваемому раствору 0.88 г (22 ммоль) NaOH в 60 мл 50% этанола прибавляют порциями 3.34 г (20 ммоль) 2-меркаптобензотиазола. Реакционную смесь перемешивают 20 мин при 20 °С, прибавляют порциями 25 ммоль хлорметил-*сим*-триазина **7a–e**, кипятят при перемешивании 4 ч и упаривают досуха при пониженном давлении. Остаток кристаллизуют из подходящего растворителя (см. таблицу) и получают *сим*-триазины **3b,f,g,i,j**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Келарев, В. Н. Кошелев, Н. В. Белов, Р. А. Караханов, О. В. Малова, *ХГС*, 667 (1995).
2. C. F. Vaz, S. K. Bhumgara, V. Nadkarny, *Indian J. Chem.*, **14B**, 709 (1976).
3. T. Dabhi, V. H. Shah, A. R. Parkh, *Indian J. Pharm. Sci.*, **54**, No. 3, 109 (1992).
4. P. S. Desai, K. R. Desai, *J. Indian Chem. Soc.*, **71**, No. 3, 155 (1994).
5. В. И. Келарев, В. Н. Кошелев, И. А. Голубева, О. В. Малова, *Стабилизаторы и модификаторы органических материалов на основе производных сим-триазина*, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1996.
6. M. Camenzind, Eur. Pat. 5959771; *Chem. Abstr.*, **112**, 120434 (1994).
7. В. И. Келарев, О. Г. Грачева, М. А. Силин, В. Н. Кошелев, И. А. Голубева, *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 12, 29 (1997).
8. В. И. Келарев, И. А. Голубева, О. Г. Грачева, М. А. Силин, *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 8, 22 (1998).
9. V. Nakamura, M. Saito, K. Mori, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **53**, 244 (1980).
10. W. F. Beech, *J. Chem. Soc. (C)*, 466 (1967).
11. В. И. Келарев, Г. В. Морозова, В. Н. Кошелев, Н. В. Белов, А. М. Куатбеков, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **40**, № 3, 83 (1997).
12. В. И. Келарев, Р. А. Караханов, А. С. Кокосова, Г. Д. Ганкин, *ХГС*, 1250 (1992).
13. В. Н. Кошелев, В. И. Келарев, Р. А. Караханов, С. Н. Шалкаров, *ЖОрХ*, **31**, 291 (1995).
14. В. И. Келарев, В. Н. Кошелев, Г. В. Морозова, Р. А. Караханов, А. С. Ремизов, *ХГС*, 214 (1995).
15. E. M. Smolin, L. Rappoport, *s-Triazine and Derivatives*, Intersci., New York, London, 1959.
16. W. R. Sherman, *J. Org. Chem.*, **26**, 88 (1961).
17. В. И. Келарев, А. Дибби, А. Ф. Лунин, *ХГС*, 1557 (1985).
18. В. И. Келарев, Ф. Лаауад Яхья, Р. А. Караханов, И. А. Голубева, Т. П. Вишнякова, О. В. Малова, *ХГС*, 681 (1988).
19. А. И. Финкельштейн, Е. Н. Бойцов, *Успехи химии*, **31**, 1496 (1962).
20. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. А. Р. Катрицкого, Мир, Москва, Ленинград, 1966.
21. V. E. Allenstein, W. Rodzum, H. Weidheim, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **408**, No. 1, 53 (1974).
22. А. И. Финкельштейн, *Оптика и спектроскопия*, **5**, 264 (1959).
23. В. И. Келарев, Р. А. Караханов, Ю. Н. Поливин, А. М. Куатбеков, А. С. Ремизов,



- А. И. Микая, *XГС*, 1271 (1993).
24. А. Й. Ругавичюс, С. П. Йокубайтите, *XГС*, 40 (1984).
25. M. I. Husain, V. Kumar, *Indian J. Chem.*, **31B**, 673 (1992).
26. S. L. Shapiro, V. A. Parrino, L. Freedmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3728 (1959).
27. P. C. Das, B. B. Patra, A. N. Bose, U. P. Basu, *Indian J. Chem.*, **6**, 691 (1968).
28. М. А. Силин, В. И. Келарев, О. Г. Грачева, И. А. Голубева, Н. А. Григорьева, *Башк. хим. журн.*, **5**, № 2, 14 (1998).
29. S. L. Shapiro, E. Isaacs, V. A. Parrino, L. Freedmann, *J. Org. Chem.*, **25**, 384 (1960).

*Российский государственный университет  
нефти и газа им. И. М. Губкина,  
Москва 117917  
e-mail: himeko@dol.ru*

*Поступило в редакцию 02.08.2000*