

УДК 547.87

ЦИАНУРХЛОРИД И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

B. I. Mур

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	182
II. Реакционная способность цианурхлорида и триазина	183
III. Реакции цианурхлорида	187

1. ВВЕДЕНИЕ

Химии цианурхлорида (2,4,6-трихлор-1,3,5 или симм. триазина)^{1-5*}, посвящен один из разделов обширной монографии «S-Триазин и его производные»⁶, в которой рассмотрены работы, опубликованные до 1954 г., касающиеся методов получения, превращения и применения цианурхлорида. Вопрос о реакционной способности цианурхлорида и других галоидопроизводных триазина в монографии не затронут.

Хотя в последующие годы химия цианурхлорида интенсивно развивалась, этому вопросу посвящена лишь одна статья обзорного характера на японском языке⁷. В ней автор знакомит читателей с синтезом производных триазина, получаемых из цианурхлорида, и рассматривает некоторые зависимости между природой реагентов и их реакционной способностью. При этом им использована литература лишь до 1956 г. Не затронут вопрос о практическом применении цианурхлорида и продуктов его превращений.

В отечественной литературе обзорные статьи по химии цианурхлорида отсутствуют, поэтому своевременно и целесообразно изложение успехов, достигнутых в этой области.

Крупным достижением является создание на основе цианурхлорида красителей нового типа — реакционноспособных⁸⁻²⁸. Молекулы этих красителей содержат активные атомы хлора, связанные с триазиновым циклом и в процессе крашения реагируют с гидроксильными или амино-группами волокна. В результате этого образуется химическое соединение волокна и красителя эфирного характера в случае взаимодействия хлортриазинового красителя с целлюлозой и амидного — с шерстью и другими волокнами, содержащими амино- или имино-группы. Окраски, полученные таким образом, отличаются яркостью и чистотой оттенков, исключительно высокой прочностью при мокрых обработках, а сами красители — простотой применения и относительной дешевизной, благодаря чему обладают преимуществом перед другими группами красителей.

Большое значение приобретает цианурхлорид для нужд сельского хозяйства. Особенно за последние годы синтезированы многочисленные производные цианурхлорида, действующие как инсектициды, фунгици-

* Поскольку данный обзор касается только производных симм. триазина авторы везде вместо симм. триазин будут писать триазин.

ды и гербициды²⁹⁻³⁷. Некоторые из них уже применяются в сельском хозяйстве. При этом наиболее эффективны соединения, содержащие активные атомы хлора, связанные с триазином, в частности 2,4-бис-(диметиламино)-6-хлортриазин, а также дихлорпроизводные триазина.

За последнее время на основе цианурхлорида создаются препараты, подавляющие рост опухолей, что может оказать бесценную помощь при терапии рака³⁸⁻⁴¹. На той же основе синтезируют и другие лекарственные вещества, необходимые в медицине, например противотуберкулезные^{42, 43} и трипаноцидные⁴⁴⁻⁴⁹ препараты.

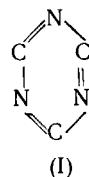
Не меньшее значение приобретает цианурхлорид и для синтеза многих других веществ, необходимых в различных отраслях народного хозяйства. Так, некоторые серусодержащие производные триазина, получаемые из цианурхлорида, проявляют свойства антиоксидантов⁵⁰, пластификаторов⁵¹ и ускорителей вулканизации⁵³, необходимых резиновой промышленности. Другие препараты, получаемые из цианурхлорида, имеют большое значение для текстильной промышленности как вспомогательные вещества, в частности отделочные⁵⁴ и отбеливающие^{55, 56}. В анилинокрасочной промышленности цианурхлорид применяется для синтеза не только реакционноспособных красителей, на которые взято, главным образом фирмами Ай-Си-Ай и Циба, свыше ста патентов (1957—1961 гг.)⁵⁷, но также и для получения прямых, особенно зеленых^{53, 59}, кубовых (59, стр 1021) и некоторых других красителей^{52, 60-62}.

Разнообразие областей применения цианурхлорида обусловливается отличительной особенностью этого соединения — присутствием в его молекуле трех активных атомов хлора, способных к ступенчатому замещению. Последовательное замещение атомов хлора, происходящее при взаимодействии цианурхлорида с различными соединениями, позволяет получить множество самых разнообразных веществ.

II. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИАНУРХЛОРИДА И ТРИАЗИНА

Легкость замещения атомов хлора в цианурхлориде и продуктах его неполного превращения, т. е. ди- и монохлорпроизводных триазина, определяется как природой нуклеофильного реагента, вступающего с ним во взаимодействие, так и характером и числом заместителей, связанных с ядром триазина. Так, реакционная способность самого цианурхлорида и многих его однозамещенных производных примерно равна таковой хлорокисей⁶³ или хлорангидридов некоторых карбоновых кислот⁶⁴; у двузамещенных она хотя и зависит от природы заместителей, но в общем приближается к реакционной способности галоидных алкилов.

Реакционная способность цианурхлорида и других хлорзамещенных триазина определяется также специфичностью строения цикла, который обычно представляют в виде шестичленной циклической системы (I), состоящей из чередующихся N- и C-атомов, соединенных попеременно простыми и двойными связями, и формально напоминающей циклическую систему бензола:



Представляя собой шестичленный цикл с замкнутой системой π-электронов, триазин характеризуется и отличается от системы бензола наличием шести неспаренных электронов у атомов азота, входящих в общую систему. Именно это обстоятельство, по-видимому, и обусловливает особенности системы триазина и отличает ее от обычной ароматической системы бензола. Благодаря повышенной электронной плотности у атомов азота относительно атомов углерода* в цикле триазина нарушена электронная симметрия, следствием чего является его пониженная устойчивость в сравнении с бензолом и способность к реакциям присоединения, а С-галоидозамещенных триазина, в частности цианурхлорида,— к реакциям замещения.

Малая устойчивость цикла незамещенного симм.триазина проявляется, например, в реакции гидролиза, особенно в присутствии минеральных кислот, когда реакция протекает почти мгновенно, сопровождаясь образованием муравьиной кислоты и аммиака^{66, 67}. Раскрытие цикла происходит также при действии на триазин амида натрия, первичных или вторичных аминов. При этом в первом случае образуется цианистый натрий и аммиак, во втором—замещенный формамидин⁶. Ослабление и разрыв С—N-связи в триазине наблюдается также при действии на него хлористого алюминия⁶.

Благодаря малой устойчивости триазина, его не удалось получить удалением заместителей из триазинового цикла обычными способами⁶. Этим триазин также существенно отличается от бензола и других ароматических углеводородов, которые, как известно⁶⁸, можно получить этим путем.

В отличие от бензола триазин способен к реакциям присоединения. Например, с хлористым водородом триазин образует продукт присоединения состава $2(C_3H_3N_3) \cdot 3HCl$ ⁶⁷, с солями серебра⁶⁷ и ртути⁶⁹— соединения $AgNO_3 \cdot 2(C_3H_3N_3)$, $AgNO_2 \cdot (C_3H_3N_3)$ и $HgCl_2 \cdot (C_3H_3N_3)$. На холода, при 0° в четыреххлористом углероде присоединяется и галоид⁷⁰.

Триазин катализитически не гидрируется⁷⁰. Он является ядом для катализатора и даже следы его отправляют катализатор при гидрировании циклогексена.

Благодаря пониженной электронной плотности у атомов углерода триазина он не способен к реакциям электрофильного замещения, свойственным бензолу: нитрованию и сульфированию. По этой же причине не удалось синтез С-нитропроизводных замещением атома хлора в цианурхлориде на нитро-группу или окислением аминопроизводных триазина⁷.

Пониженной электронной плотностью у атомов углерода триазина объясняется большая подвижность атомов галоида у его галоидных производных, в частности хлора, у цианурхлорида, чем последний существенно отличается от хлорпроизводных бензола. Замещение одного или двух атомов хлора в цианурхлориде на электронодонорные группы должно приводить к повышению электронной плотности у атомов углерода триазина и тем самым понижать активность оставшихся атомов хлора, что и происходит в действительности.

Так, при замещении атомов хлора в цианурхлориде на амино- или окси-группы реакция протекает ступенчато^{64, 71, 72}, а это и является следствием выравнивания электронной плотности в триазине, т. е. по-

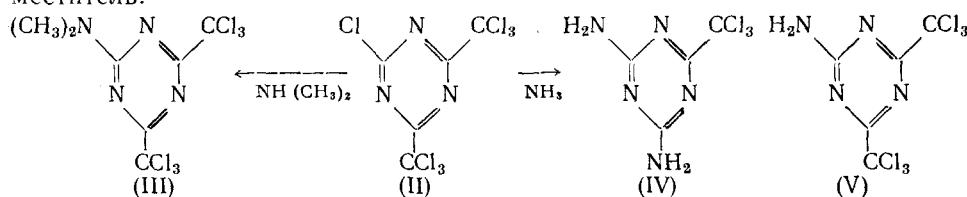
* Неравномерное распределение электронной плотности подтверждается результатами расчета, согласно которым у азота она соответствует значению 1,179, у углерода — 0,821⁶⁵.

вышения ее у атомов углерода за счет вступления электронодонорного заместителя. Аналогичное явление наблюдается и при замещении одного или двух атомов хлора на алcoxи-группу⁷³, в результате чего связь C—Cl становится прочнее, и активность атомов хлора понижается. Подобным образом влияет и CHN₂-группа, хотя действие ее менее ярко выражено⁷⁴.

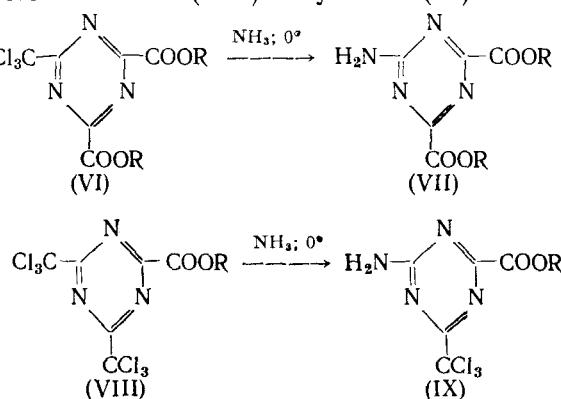
При изучении гидролиза 2-алкиламино-, 2-алcoxи- и 2-алкилтио-производных 4,6-дихлортриазина установлено, что более устойчивы алкиламинопроизводные; у алcoxи- и алкилтиопроизводных атомы хлора более подвижны⁷⁵. Константы скорости гидролиза указанных производных показывают, что соединение тем более устойчиво (хлор менее подвижен), чем легче группа —XAlk отдает электроны.

С другой стороны, если допустить, что один или два атома хлора в цианурхлориде замещены на группы, обладающие не менее сильной, чем у хлора, способностью притягивать электроны, т. е. на группы, способствующие понижению электронной плотности у атомов углерода триазина и тем самым стимулирующие нуклеофильное замещение, то в этом случае замещение не оказалось бы дезактивирующим влияния на реакционную способность оставшихся одного или двух атомов хлора.

Действительно, если заместить в цианурхлориде два атома хлора на группу —CCl₃, которая легко обменивается на нуклеофильный заместитель^{76, 77}, то дезактивации оставшегося хлора не наблюдается. Так, при взаимодействии соединения (II) с диметиламином хлор замещается уже при 0° и образуется соединение (III)⁷⁸. При реакции соединения (II) с аммиаком получается соединение (IV), а (V) не образуется, что указывает на способность группы к легкому замещению, если она сама не оказывает дезактивирующего влияния на другой заместитель:



Сложноэфирная группа также, по-видимому, не дезактивирует замещение в триазиновом цикле⁷. При действии аммиака на (VI) уже при 0° образуется (VII), также как из (VIII) получается (IX).



Замещение атома хлора в цианурхлориде циано-группой, по-видимому, не уменьшает активности оставшихся атомов хлора, так, будучи

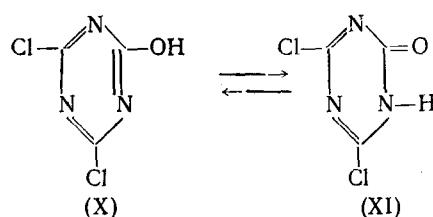
связанной с триазином, циано-группа сама проявляет достаточную подвижность. Известно⁷⁹, что 2,4,6-трицианотриазин легко гидролизуется и уже на холода быстро разлагается водой на цианистый водород и циануровую кислоту.

Из сказанного следует, что характер и степень влияния заместителей в триазиновом цикле на активность хлора зависит от их электротригательности. Однако по этому вопросу пока имеется мало данных и судить о влиянии заместителей в триазиновом цикле можно лишь качественно, по аналогии с другими, более изученными системами, например замещенным бромбензолом. Известно, что при взаимодействии между пиперидином и 2-нитробромбензолом, замещенным в положении 4, по степени уменьшения дезактивирующего влияния на замещение брома, замещающие группы располагаются в следующем порядке: $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{OC}_2\text{H}_3 > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 >$ трет. $\text{C}_4\text{H}_9 > \text{H} > \text{H} > \text{COOH} > \text{Cl}, \text{Br}^{80}$.

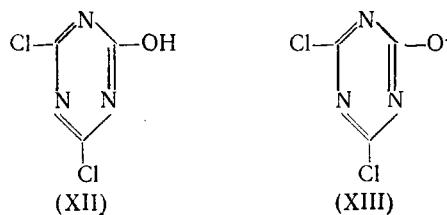
Следует также иметь в виду, что на активность хлора, связанного с углеродом триазина, влияет не только степень электронной насыщенности заместителя, но и отсутствие или наличие в нем подвижного атома водорода.

Турстон с сотрудниками⁷² отметили, что атомы хлора в 2-моноалкиламино-4,6-дихлортриазинах активнее атомов хлора в 2-диалкиламино-4,6-дихлортриазинах. Это явление они объясняют следующим образом. В том случае, если заместитель содержит водород, он может функционировать в триазине или тautомерном ему дигидротриазине как донор водорода. Атакующая молекула, например вода (при гидролизе), образует с последним водородную связь, облегчая тем самым атаку близлежащей C—Cl связи. В молекулах 2-диалкиламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазинов образование водородной связи невозможно.

Для оксипроизводных четкие данные отсутствуют. Так, Вегман⁸¹ сообщил о получении 2,4-дихлор-6-окситриазина (X), который проявляет весьма низкую активность, вступая в реакцию только при высокой температуре, причем реагирует лишь один атом хлора. Предположено, что низкая реакционная способность этого соединения обусловливается способностью переходить в тautомерную форму (XI) с утратой «ароматических» свойств. Благодаря этому имеющиеся в нем атомы хлора обладают различной активностью.



Мацуи и Сакамото⁶³, в результате тщательного изучения гидролиза цианурхлорида в щелочной среде, пришли к заключению, что 2,4-дихлор-6-окситриазин довольно реакционноспособен; один атом хлора в его молекуле весьма легко гидролизуется, и оба атома хлора способны в мягких условиях замещаться на анилин. Натриевая соль того же соединения устойчива и не гидролизуется при 0—5° в присутствии даже сильной щелочи; атомы хлора в ней не способны замещаться на анилин в щелочной среде. Пониженную реакционную способность натриевой соли оксихлортриазина объясняют различием электронной плотности ядра триазина у соединений (XII) и (XIII), т. е. разным влиянием на активность хлора заместителей OH и O^- :



Несоответствие наблюдений, сделанных различными исследователями, позволяет считать вопрос о реакционной способности 2,4-дихлор-6-окситриазина открытым, особенно если учесть, что японским исследователям не удалось выделить ни **XII**, ни 2,4-диокси-6-хлортриазин. При попытке получить эти соединения подкислением растворов их натриевых солей, образовывалась только циануровая кислота. Соединение, полученное Вегманом, не охарактеризовано, и не описан метод его синтеза.

Влияние различных заместителей на активности атомов хлора у производных триазина наблюдается и в тех случаях, если заместитель не непосредственно связан с триазином, а находится в ароматическом ядре, связанном с триазином^{75, 82}. Купман⁷⁵ определил зависимость скорости гидролиза различных *p*-замещенных 2-фенил-4,6-дихлортриазина от природы заместителя и нашел, что последние, по силе ускоряющего действия на гидролиз, можно расположить в порядке: $\text{OCH}_3 < < \text{SCH}_3 < \text{H} < \text{SO}_2\text{CH}_3 < \text{NO}_2$. Полученные данные не противоречат правилу Гамметта, если принять для указанных выше заместителей те значения σ , о которых сообщает Яффе⁸³.

Влияние заместителей, в зависимости от их полярности, на реакционную способность ариламинохлорпроизводных триазина наблюдали и другие исследователи^{84, 85}.

III. РЕАКЦИИ ЦИАНУРХЛОРИДА

Цианурхлориду свойственны главным образом реакции замещения нуклеофильными реагентами. В отличие от самого триазина, превращения, протекающие с разрушением цикла, не характерны для цианурхлорида, реакции присоединения вовсе не известны.

Хотя описано множество реакций замещения с участием цианурхлорида и других хлорпроизводных триазина, однако механизм их мало изучен. Лишь для некоторых случаев показано, что основная реакция цианурхлорида с нуклеофильными реагентами протекает по $S_{N}2$.⁸⁵ механизму.

1. Гидролиз

Гидролиз цианурхлорида и продуктов его неполного превращения представляет интерес главным образом потому, что эта реакция является побочной при получении ряда практически ценных продуктов. Иногда гидролиз указанных производных используют и для получения нужных производных триазина, содержащих гидроксильные группы. Например, гидролизом 2-амино-4,6-дихлортриазина, легко синтезируемого из цианурхлорида и аммиака^{72, 86}, количественно получается аммелид (2-амино-4,6-диокситриазин)⁸⁷. Аналогичным путем получают аммелин (2-окси-4,6-диаминотриазин)⁸⁸ из 2,4-диамино-6-хлортриазина⁷². Полным гидролизом самого цианурхлорида получают циануровую кислоту (2,4,6-триокситриазин \rightleftharpoons 2,4,6-триоксотригидротриазин). Наиболее удобным препаративным методом ее получения является ки-

пчение цианурхлорида с ледяной уксусной кислотой⁶ в течение часа; выход 95%.

Гидролиз цианурхлорида и других хлорзамещенных производных триазина, обычно протекающий в водной среде или в смеси воды с органическим растворителем, значительно ускоряется при повышении температуры и в присутствии щелочи. О влиянии кислот имеются различные мнения.

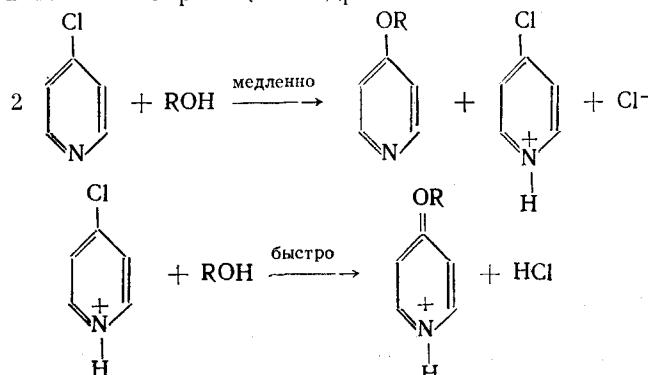
В продуктах кислого гидролиза цианурхлорида выделена только циануровая кислота^{63, 89, 90}.

Фирц-Давид и Матте⁶⁴ нашли, что цианурхлорид устойчив к воде при 0° в течение 12 часов, но быстро гидролизуется уже при комнатной температуре. Опыты проводили в присутствии углекислого кальция в приборе, позволявшем следить за ходом гидролиза по количеству выделяющейся углекислоты. Данные о полном гидролизе цианурхлорида и промежуточных продуктов в работе не приведены.

По сообщению Мацуи и Сакамото⁶³, изучавших гидролиз цианурхлорида в водно-ацетоновой среде при 15° в присутствии и без добавления кислоты, им не удалось проследить ступенчатость процесса вследствие быстрого распада промежуточных соединений до циануровой кислоты. Отмечено, что предварительное добавление соляной кислоты замедляет начальную ступень гидролиза, но увеличивает скорость гидролиза промежуточных соединений, которые по этой причине не удалось выделить. Присутствие их было констатировано лишь по ходу кривой гидролиза.

При изучении гидролиза дихлортриазиновых производных в водно-ацетоновой среде Купман⁷⁵ установил, что для 2-бутокси-, 2-бутилтио- и 2-фенил-4,6-дихлортриазинов константа скорости гидролиза первого атома хлора имеет одно и то же значение как без предварительного подкисления, так и при подкислении первоначальной смеси азотной или серной кислотой до pH 1. На этом основании они пришли к заключению, что ионы водорода не оказывают влияния на скорость гидролиза хлорпроизводных триазина.

Однако взгляды Купмана противоречат представлению о кислотном катализе реакций нуклеофильного замещения у азотсодержащих гетероциклических соединений (содержащих галоид, связанный с углеродом, сопряженным с азотом цикла)^{47, 48, 91}, частным случаем которого является автокатализ реакций гидролиза и алкоголиза^{92, 93}:

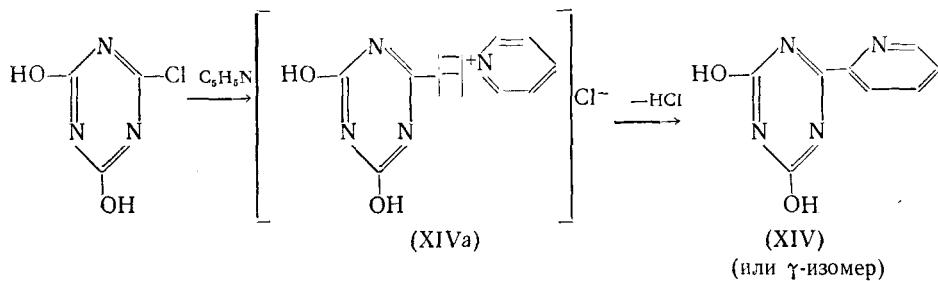


Благодаря этому галоидированные «ароматические» гетероциклы весьма чувствительны к действию влаги, при гидролизе образуется галоидоводородная кислота, которая ускоряет дальнейший распад. Аналогичное явление наблюдается и с галоидопроизводными триазина.

В отличие от кислого гидролиза, для которого не установлено ступенчатое течение реакции, при щелочном гидролизе удалось показать существование промежуточных соединений и выделить их. Фирц-Да-вид⁶⁴ первым сообщил об образовании 2-хлор-4,6-диокситриазина — продукта неполного гидролиза цианурхлорида 10%-ным раствором едкого натра при 100°. Третий атом хлора замещается лишь при повышении температуры до 125°. Впоследствии эти сведения неоднократно повторялись в литературе^{6, 7, 63}.

Как уже упоминалось выше, об образовании 2-окси-4,6-дихлортриазина — продукта неполного гидролиза цианурхлорида — сообщил Вегман⁸¹. Он указал, что строение полученного вещества доказано аналитически, что вещество весьма не стойко и в сухом состоянии способно разлагаться со взрывом, однако данные о способе получения этого вещества, как и его характеристика, до сих пор не опубликованы.

Присутствие 2,4-диокси-6-хлортриазина в продуктах неполного щелочного гидролиза цианурхлорида обнаружил Зауре⁷¹, который доказал это путем превращения указанного соединения в 2,4-диокси-6- α -или γ -пиридинил-триазин (XIV). Предполагают, что реакция протекает следующим образом:



Наиболее детально изучали щелочный гидролиз японские исследователи⁶³. Они впервые выделили и проанализировали натриевые соли 2-окси-4,6-дихлортриазина и 2,4-диокси-6-хлортриазина и показали, что соли эти, в отличие от самих оксисоединений, отличаются устойчивостью к щелочам. При действии кислот соли сначала превращаются в оксисоединения, которые быстро гидролизуются до циануровой кислоты.

Натриевая соль 2-окси-4,6-дихлортриазина получена гидролизом цианурхлорида при комнатной температуре растворами бикарбоната или соды, взятыми в количестве не менее, чем 2 моля на 1 моль цианурхлорида, а также в присутствии небольшого избытка едкого натра при 0—5°. Эта соль устойчива, в сухом состоянии сохраняется длительное время; в водном растворе, при комнатной температуре изменения кислотности не наблюдается в течение нескольких дней.

Мононатриевая соль 2,4-диокси-6-хлортриазина получена гидролизом цианурхлорида или монооксипроизводного при 15—40° в присутствии избытка едкого натра. Эта соль еще более устойчива к длительному воздействию щелочи. Гидролиз ее в присутствии едкого натра начинается при 80—90°. При гидролизе с недостаточным количеством нейтрализующего реагента раствор постепенно становится кислым и образуется циануровая кислота.

Самых оксипроизводных выделить не удалось. Существование их было доказано образованием 2-окси-4,6-дианилиновтриазина (XV) и 2,4-диокси-6-анилиновтриазина (XVI) в результате действия анилина на натриевые соли оксипроизводных в слабо кислой среде. Благодаря

способности **XVI** растворяться в водном растворе щелочи, в отличие от **XV**, удалось определить количества исходных окиссоединений в смеси веществ, образующихся при гидролизе в различных условиях.

2. Реакции с аминами

Ступенчатость процесса взаимодействия цианурхлорида с аминами выражена еще более четко, чем при его гидролизе. Однако общепринятое эмпирическое правило, согласно которому первый атом хлора в цианурхлориде замещается при 0°, второй — при 30—50° и третий — при 90—100°, нельзя считать общим, хотя для многих реакций, протекающих в водной среде, оно приемлемо^{42, 44—46, 64, 94, 95}.

В ряде случаев замещение второго атома хлора может происходить уже при 0°⁶⁴. Например, так протекает взаимодействие цианурхлорида с сульфаниловой кислотой и некоторыми другими сульфокислотами аминов бензольного и нафталинового рядов. Некоторые амины способны реагировать при 0° со всеми тремя атомами хлора⁹⁶. Мало активные амины, например амины ряда антрахинона, не содержащие сульфо-групп, реагируют в неводных растворителях (обычно нитробензоле) при температуре выше 100°, причем не наблюдается ступенчатого течения реакции и иногда удается заместить только два атома хлора⁶⁴. В таких случаях для замещения третьего атома хлора реакцию проводят в кипящем феноле (59, стр. 1021). Некоторые амины совсем не реагируют с цианурхлоридом при 100°⁶.

В результате полного взаимодействия цианурхлорида с первичными и вторичными алифатическими и ароматическими аминами образуются замещенные меламины; сам меламин (2,4,6-триаминотриазин) получается действием аммиака на цианурхлорид. В зависимости от условий, реакция может протекать ступенчато: в эфирном растворе на холода образуется 2-амино-4,6-дихлортриазин^{72, 87}, в водном растворе при комнатной температуре — 2,4-диамино-6-хлортриазин⁷², при 100° под давлением образуется меламин^{97, 98}.

Возможность ступенчатого взаимодействия цианурхлорида с аминами была показана еще Дильсом⁸⁷ при синтезе трехзамещенного триазина различными методами. Три различных амина — NH₃, NH₂CH₃ и NH₂C₂H₅ — последовательно приводили во взаимодействие с цианурхлоридом при 0°, затем при 20—60° и далее при 100°. В результате изменения последовательности взаимодействия реагентов во всех случаях было получено одно и то же вещество, чем и доказана ступенчатость процесса.

Ступенчатость взаимодействия цианурхлорида с аминами, как и при гидролизе, определяется влиянием заместителя в триазине на активность присутствующих атомов хлора. Заместители с большей способностью отдавать электроны повышают электронную плотность ядра триазина, связь C—Cl становится более прочной, вследствие чего подвижность хлора уменьшается.

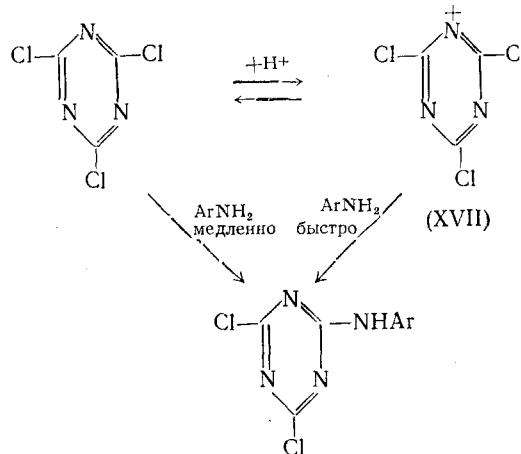
Помимо заместителей на реакцию хлорпроизводных триазина с аминами влияет также природа последних, которая определяется как их основностью, так и стерическим фактором. Естественно, что амины с пониженной основностью, например ароматические амины с отрицательными заместителями (2,4-динитроанилин), реагируют с хлорпроизводными триазина менее активно, чем более основные. Легкость реакции с такими аминами, как этиленимин⁹⁶, морфолин^{38, 39, 99} или пиперидин⁷¹, объясняется отсутствием пространственных затруднений⁶. Эти амины способны замещать в хлортриазинах все атомы хлора уже при 0—25° в течение непродолжительного времени. В то же время ами-

ны, даже незначительно пространственно затрудненные, такие как диэтиламин и иминодипропионитрил при 25° образуют только моно- и диаминозамещенные.

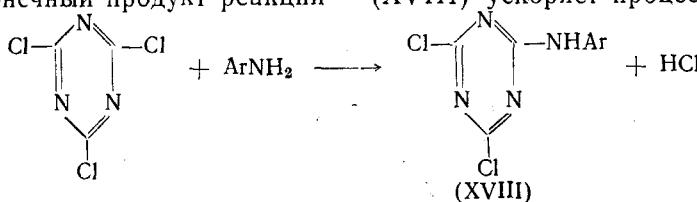
Большое влияние на реакцию замещения хлорпроизводных триазина и аминов оказывает природа растворителя. Замечено, что реакция ускоряется в полярных растворителях, в частности в воде, если растворимость аминов допускает их использование. В ацетонитриле реакция проходит быстрее, чем в бензole⁹⁶, а третий хлор в триазине иногда может быть замещен только в феноле (⁵⁹, стр. 1021), о чем уже упоминалось.

Обычно реакцию хлорпроизводных триазина с аминами проводят в присутствии связывающего кислоту реагента, например едкого натра, соды, бикарбоната или третичного амина, а иногда того же амина, который был взят для реакции.

Иногда реакция катализируется кислотами так же, как и в случае других азотсодержащих гетероциклических систем^{47,48,91,100}. Например, реакция 2-хлор-4,6-диаминотриазина с анилином в присутствии соляной кислоты ускоряется, а при добавлении едкого натра замедляется⁹¹. Однако при большом избытке кислоты одновременно протекает гидролиз. Аналогичное явление наблюдается и с другими ароматическими аминами и хлорпроизводными триазина⁴⁷, причем катализирующее действие оказывают также серная и винная кислоты⁹¹. Это явление объясняется понижением электронной плотности у атома углерода триазина вследствие образования иона «аммония»⁹¹ или триазиния²² (XVII), что облегчает атаку углерода нуклеофильными реагентами.



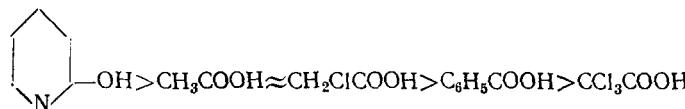
Биттер и Цоллингер^{101, 102}, изучая кинетику реакции цианурхлорида с нуклеофильными реагентами (ароматическими аминами) в неполярной среде (бензоле), нашли, что с первичными аминами взаимодействие протекает не в соответствии с простой реакцией второго порядка. Вследствие автокатализа проявляется индукционный период реакции; конечный продукт реакции — (XVIII) ускоряет процесс:



Каталитическое действие **XVIII** основано на присутствии атома водорода в группе NHA_r , благодаря чему **XVIII** функционирует как кислота. Если в замещающей группе водород отсутствует, как например в случае *N*-диалкилзамещенных, то ускорения реакции не наблюдается. Этим объясняется отсутствие автокатализа при замещении вторичными аминами.

Автокаталитическое течение реакции наблюдалось при взаимодействии различных 2-амино-4,6-дихлортиазинов с первичными ароматическими аминами и другими исследователями¹⁰³.

Каталитическое действие на реакцию хлортриазинов и аминов в неполярных растворителях оказывают и некоторые органические кислоты¹⁰². При этом действие кислот не находится в прямой зависимости от их константы диссоциации. По силе действия на скорость реакции кислоты можно расположить в следующий ряд:

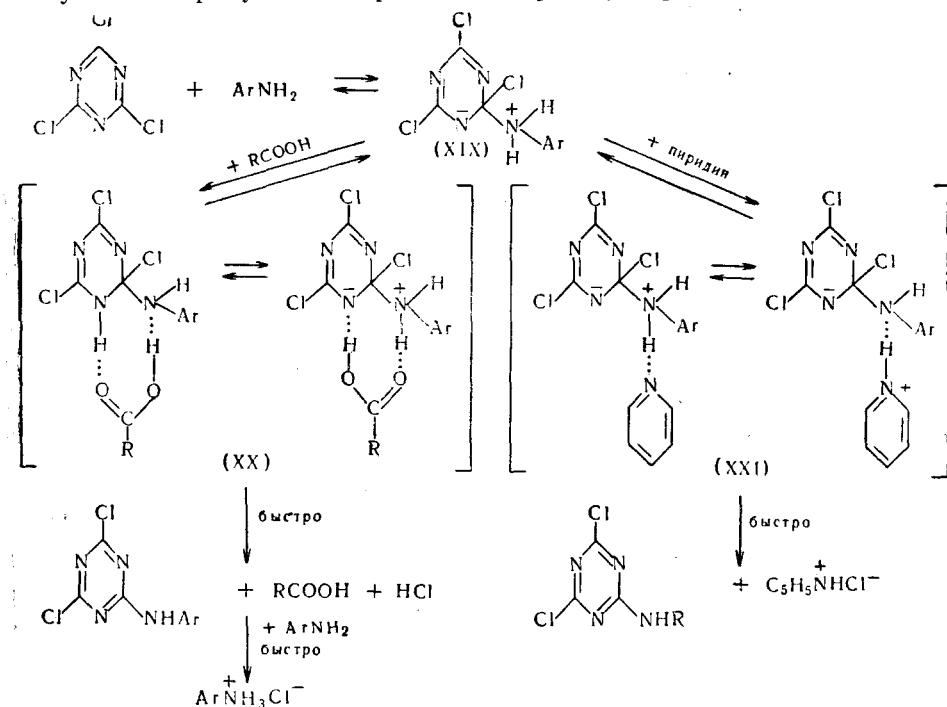


Фенол, *o*- или *p*-нитрофенол и пикриновая кислота практически не проявляют каталитического действия.

Реакция цианурхлорида с ариламинами ускоряется также и основаниями, такими как пиридин и триэтиламин²².

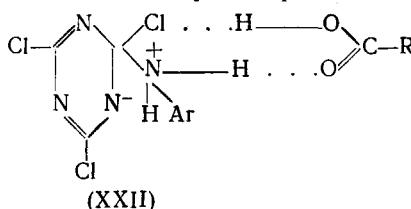
Биттер и Цоллингер показали, что реакция замещения с *N,N*-дидетероанилином протекает в присутствии уксусной кислоты несколько быстрее [$K_\text{H}/K_\text{D} = 0,95$], а в присутствии пиридинина медленнее [$K_\text{H}/K_\text{D} = 1,04$], чем с анилином²².

Все эти данные позволяют считать, что в реакции образуется промежуточный продукт **XIX**, распад которого ускоряется как пиридином



или амином (акцепторы протонов), так и бифункциональными катализаторами типа карбоновых кислот или α -пиридона¹⁰⁴. Реакция протекает через комплексы (XX) и (XXI). При этом бифункциональные соединения действуют, с одной стороны, как кислоты Бренстеда (донары протона), активируя азот в α -положении гетероцикла, а с другой,— как акцепторы протонов (карбонильный кислород или азот в α -пиридине), оттягивая водород от амина²².

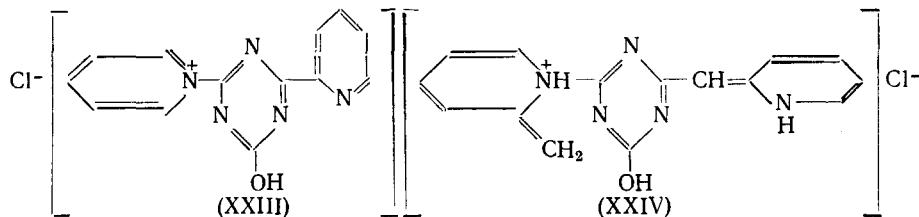
Предположение о промежуточном образовании комплексного иона (XXII) мало вероятно. В этом случае протон гидроксила кислоты



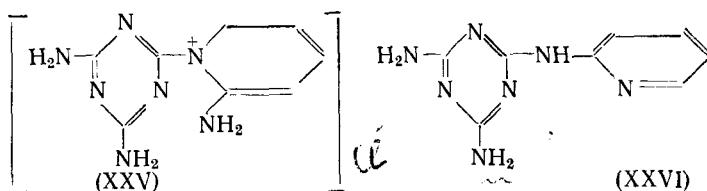
облегчал бы отщепление хлора. Однако такое объяснение противоречит данным о том, что замещение атома хлора у 2,4,6-тринитрохлорбензола, аналогичного по своей реакционной способности цианурхлориду, не катализируется карбоновыми кислотами.

В реакции с цианурхлоридом или другими хлорпроизводными триазина вступают не только первичные и вторичные амины алифатического и ароматического рядов, содержащие одну функциональную группу^{35, 38, 39, 72, 99, 105}, но также и аминофенолы¹⁰⁶, аминодиарилсульфоны⁴³, аминоарилсульфонамиды¹⁰⁷. Аналогично реагируют и соединения, в которых амино-группа не связана с углеродом, такие как арилсульфонилгидразиды¹⁰⁸, сульфамиды¹⁰⁹, гидразины¹¹⁰, соли мочевины⁵¹ и замещенные мочевины, а также тиомочевина и ее замещенные⁵¹. Описано применение в этой реакции и аминов гетероциклических соединений: 8-амино-6-метоксихинолина⁴², 4,6-диамино-2-метилхинолина¹¹¹, N(γ-аминопропил)-пиперидина¹¹², α-аминопиридана¹¹³, 4-аминохинальдинил-6-амина⁴⁹, а также пиперазина, пиперидина и морфолина^{38, 39, 99, 113}.

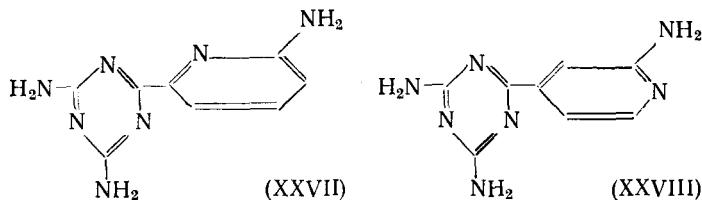
Третичные амины, хотя обычно и используются в качестве нейтрализующих агентов в реакциях хлорпроизводных триазина с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, однако в ряде случаев они вступают во взаимодействие с хлортриазинами, образуя четвертичные соли аммония¹¹⁴. Аналогичные соединения образуются и с пиридином (см. XIVa)⁷¹; в иных условиях образуется и соединение (XXIII)⁷¹. При использовании вместо пиридина α -пиколина получают соединение (XXIV)¹¹⁵.



Через промежуточное образование четвертичной аммониевой соли (XXV) протекает взаимодействие 2-аминопиридина с 2-хлор-4,6-диаминотриазином; конечным продуктом реакции является 2-(2'-пиридинамино)-4,6-дихлортриазин (XXVI)¹¹³.



В качестве побочных продуктов образуются изомерные (XXVII) и (XXVIII)



Известны многочисленные реакции цианурхлорида и других хлорпроизводных триазина и с более сложными аминосоединениями. К таким соединениям относятся аминоазосоединения, аминоантрахиноны и другие циклические соединения, имеющие практическое значение^{52, 57}.

3. Реакции со спиртами и фенолами

Реакция, цианурхлорида со спиртами⁷³ может протекать ступенчато. Однако из-за меньшего дезактивирующего влияния группы OAlk, по сравнению с NHAlk, NHAr, или NAlkAr ступенчатый характер процесса выражен менее ярко, чем при реакции с аминами. По этой же причине ступенчатость реакции с фенолами¹¹⁶ проявляется еще менее.

Замещение хлора на OAlk легко осуществляется взаимодействием цианурхлорида с алкоголятами¹¹⁷⁻¹¹⁹ или со спиртами в присутствии оснований¹¹⁷. В зависимости от количества и природы щелочного реагента процесс может протекать ступенчато⁷³; при этом предпочтительно применять бикарбонат, соду или едкий натр. Однако в присутствии едкого натра, даже при охлаждении, реакция может сопровождаться замещением всех атомов хлора. Так, например, постепенным добавлением концентрированного раствора едкого натра к охлаждаемой суспензии цианурхлорида и аллилового спирта¹²⁰ можно получить триаллиловый эфир циануровой кислоты.

Ступенчатость взаимодействия цианурхлорида с различными спиртами изучали¹²¹ в присутствии CaCO₃ при температурах от 0 до 35°; установлено последовательное образованиеmono-, ди- и триаллоксипроизводных триазина. Измерением количества выделяющейся углекислоты определялась скорость процесса и было найдено, что реакция протекает быстрее с низшими спиртами. По способности замещать атом хлора в хлортриазине спирты можно расположить в следующий ряд (возрастающий слева направо): изопропиловый, *n*-пропиловый, *n*-бутиловый, этиловый и метиловый.

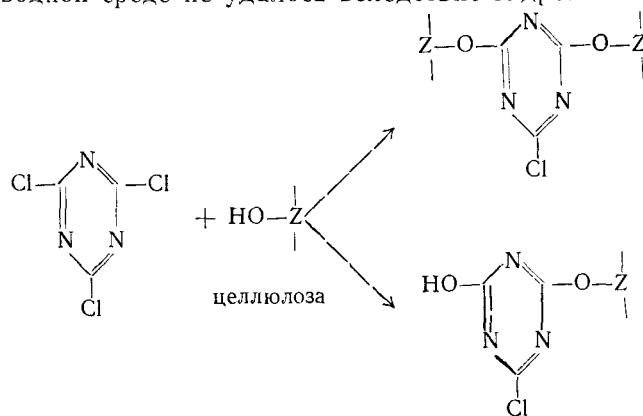
Первичные спирты с отрицательными заместителями, такие, как трифтор-, трибром- или тринитрооксиметилэтанол и 2-метил-2-нитропропанол также способны в присутствии щелочного реагента замещать атомы хлора в цианурхлориде и образовывать соответствующие эфиры. В случае нитроэтанола и 2-нитробутанола-1 замещение не проходит. Причина, по-видимому, заключается в том, что первичные и вторичные нитросоединения в щелочной среде существуют в виде аци-форм, кото-

рые реагируют с цианурхлоридом по аци-водороду с образованием неустойчивого эфира, который выделить не удается¹²².

В ряде случаев присутствие щелочного агента бывает не достаточным для благоприятного течения реакции и значительно лучшие результаты получаются при применении для связывания кислот 2,6-диалкилпиридинов¹²³. Особенно хорошие результаты дает 2,4,6-коллидин³⁶.

При действии на цианурхлорид алкоголятов щелочных металлов, даже в эквивалентных количествах, обычно образуются только полные эфиры^{117, 124-126}. Известны случаи, когда замещение трех атомов хлора в цианурхлориде осуществляется в присутствии щелочного металла. Так протекает взаимодействие цианурхлорида с эпиалканолом¹²⁷ при соотношении реагентов 1:3 (в присутствии натрия) в безводной среде (например в бензole) при 0—15°. Выход 2,4,6-триглицидилтриазина 95%. Аналогично проходит реакция с эпихлоргидрином; о механизме реакции не сообщается.

В присутствии щелочей цианурхлорид и другие хлортриазины способны реагировать с целлюлозой. Реакция аналогична бензоилированию или ацетилированию и проходит как в органических растворителях^{128, 129}, так и в воде⁸¹. В последнем случае наряду с основной реакцией протекает и побочная — гидролиз. Заменить только один атом хлора и получить эфир целлюлозы и дихлорангидрида циануровой кислоты в водной среде не удалось вследствие гидролиза.



Без связывающих кислоту реагентов взаимодействие цианурхлорида со спиртами при нагревании приводит к циануровой кислоте и хлористому водороду; степень этерификации незначительна. Однако при низкой температуре цианурхлорид реагирует с метанолом с образованием триэфира, причем реакция проходит быстрее, чем в присутствии таких реагентов, как NaHCO_3 или CaCO_3 . Различие в скорости реакции объясняется катализитическим действием выделяющегося хлористого водорода¹³⁰.

В отличие от спиртов фенолы труднее вступают в реакцию с цианурхлоридом и другими хлорзамещенными триазинами. Для осуществления реакции требуется довольно высокая температура или применение фенолятов щелочных металлов. Так, при реакции цианурхлорида (1 моль) с фенолятом натрия (3 моля) в водном ацетоне при 25° замещаются все три атома хлора и образуется триэфир с выходом 95%¹¹⁶. Для получения того же соединения из фенола необходимо повышение температуры до 170—200°^{116, 131}.

Хотя ступенчатость реакции цианурхлорида с фенолами сглажена благодаря меньшему дезактивирующему влиянию на оставшиеся атомы хлора группы OAr , сравнительно с OAlk , и меньшей реакционной способности фенолов, однако подбором условий реакции удается последовательно заместить атомы хлора в цианурхлориде на феноксигруппу^{116, 117, 132}. Последовательно замещены атомы Cl на OAr и в 2-амино-4,6-дихлортриазине¹¹⁶. При проведении реакции сначала с фенолом и карбонатом натрия при 65° получен 2-амино-4-хлор-6-фенокситриазин при действии на полученное соединение фенолята натрия при 100° образуется 2-амино-4,6-дифенокситриазин. Последний получается также и при взаимодействии фенолята натрия при 100° с 2-амино-4,6-дихлортриазином. Аналогично получают 2,4-диамино-6-фенокситриазин из соответствующего монохлорпроизводного; при действии самого фенола на аминопроизводное хлортриазина замещение происходит только при 200° . При этом амино-группа частично замещается феноксигруппой¹¹⁶.

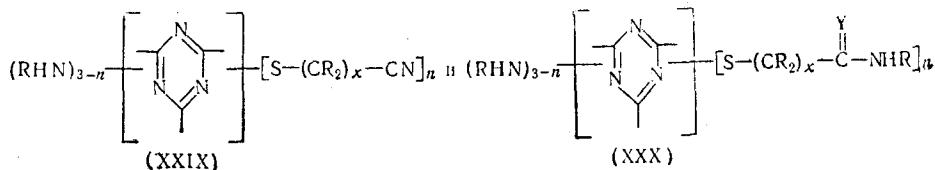
Наилучшие результаты при ступенчатом замещении атомов хлора достигаются в присутствии пиридина, 2,6-лутидина, 2-метилхинолина и 2,4,6-коллидина⁷⁵.

Гладко протекает взаимодействие фенолов, содержащих альдегидную группу. Так, при постепенном прибавлении спиртового раствора *o*-, *m*- или *p*-оксибензальдегида к цианурхлориду в ацетоне, получают 2,4,6-три-*s*-(формилфенокси)триазин. Последний в результате взаимодействия с роданином, 3-этил- или 3-фенилроданином в кислой среде образует соответствующие 2,4,6-три-*s*-роданинилиден-(5')-метилфенокситриазины, обладающие сильными фунгицидными свойствами³⁷.

4. Реакции с серусодержащими соединениями

Цианурхлорид и другие хлорпроизводные триазина реагируют с меркаптанами или их щелочными солями с образованием тиоэфиров. Атомы хлора при этом обмениваются на алкилио- или арилио-группы еще легче⁷⁵, чем на алкокси- или арилокси-группы. Например, при действии на цианурхлорид метилмеркаптана один атом хлора замещается при температуре от -25° до -30° , при действии этилмеркаптана — при 0° . Благодаря большой активности меркаптанов легче проходит реакция и с замещенными хлортриазинами⁷⁵.

В реакциях с цианурхлоридом применялись различные производные меркаптанов: цианмеркаптаны¹³³, меркаптоамиды¹³⁴ и их соли. При взаимодействии этих реагентов с цианурхлоридом в зависимости от условий реакции образуются соединения типов **XXIX** и **XXX**.



С цианурхлоридом и другими хлортриазинами реагируют также следующие соединения: тиоциановая кислота и ее соли¹³⁵, тиомочевина¹³⁶, 5-замещенные 2-меркапто-4-метилтиазола¹³⁷, этиловый эфир 2-меркапто-4-тиазолацетата¹³⁸, диалкилдитиокарбаматы^{34, 139}, натриевая соль 2-меркаптобензтиазола¹⁴⁰, тиогликолевая кислота¹⁴¹ и сульфоалкилмеркаптаны¹⁴². Продукты взаимодействия цианурхлорида со многими из вышеуказанных соединений проявляют свойства инсектицидов,

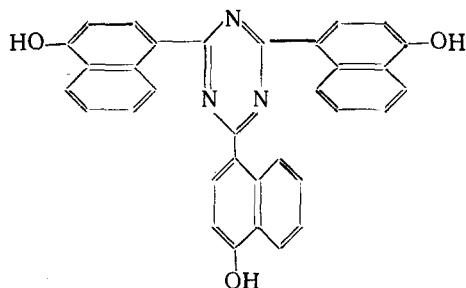
фунгицидов и гербицидов. Особенno активен как фунгицид 2,4-бис[*S*-(диметилтиокарбамил)-меркапто]-6-хлортриазин, получаемый из цианурхлорида и диметилдитиокарбамата натрия³⁴.

Аналогично меркаптанам и их солям реагирует с цианурхлоридом гидросульфид натрия¹⁴³. При этом образуется мононатриевая соль три-тиоциануровой кислоты.

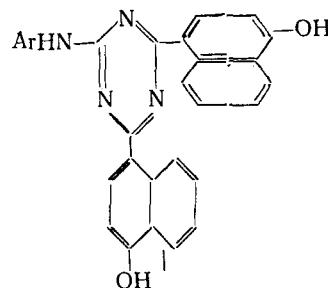
5. Реакции с образованием С — С-связи

Цианурхлорид способен вступать в реакции Фриделя — Крафтса, Вюрца и Гриньара, в результате которых образуются арил- или алкил-производные триазина.

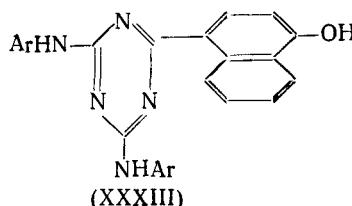
Например, цианурхлорид и другие хлортриазины могут конденсироваться с фенолами^{7, 64}. В частности с α -нафтолом получены соединения (XXXI), (XXXII) и (XXXIII)



(XXXI)

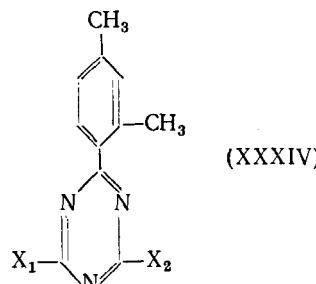


(XXXII)



(XXXIII)

Имеются указания о возможности взаимодействия цианурхлорида, бензола и хлористого алюминия¹⁴⁴. Однако получить фенил- или трифенилтриазиновое производное таким путем не всем удавалось⁶⁴. Позднее реакция цианурхлорида с бензолом или его гомологами в присутствии хлористого алюминия и небольшого количества воды (при температуре кипения) была запатентована в ФРГ¹⁴⁵; этим способом получены 2,4,6-трифенил- и 2,4,6-три(*p*- или *o*-)-толилтриазины. В отсутствие воды и без повышения температуры удалось получить соединение общей формулы (XXXIV)



где X_1 = хлор, X_2 = хлор или 2,4-диметилфенил.

Реакцию проводят в присутствии хлористого алюминия, в инертном растворителе и в зависимости от количества ксиола получают 2-(2',4'-диметилфенил)-4,6-дихлортиазин и 2,4-бис(2',4'-диметилфенил)-6-хлортиазин, которые являются промежуточными продуктами для кубовых красителей¹⁴⁶.

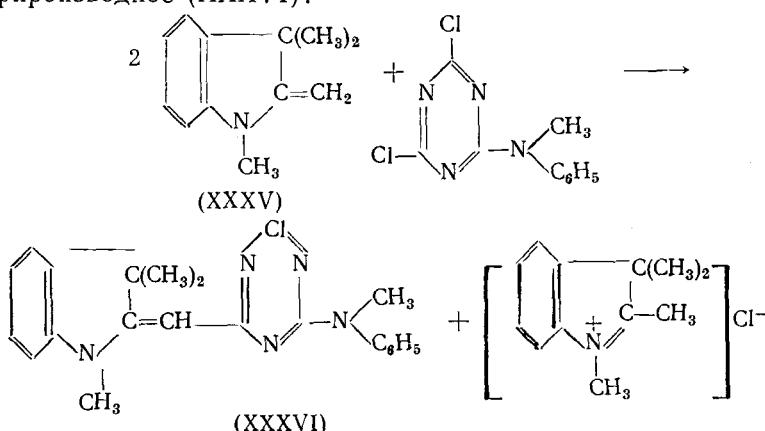
По реакции Вюрца — Фиттига реагирует цианурхлорид с иодбензолом и бромфенетолом, образуя соответствующие триарилтриазины^{147—149}.

При взаимодействии цианурхлорида с реагентом Гриньяра в зависимости от условий реакции могут быть получены моно-, ди- или три-алкил(арил)-замещенные как с одинаковыми, так и различными радикалами¹⁵⁰⁻¹⁵³.

Реакция цианурхлорида с диэфиром малоновой кислоты приводит к образованию С—С-связей. При этом замещается только один атом хлора, если в реакцию, катализируемую основаниями, введен эфир кислоты. Взаимодействием с натрмалоновым эфиром можно заместить все три атома хлора⁶.

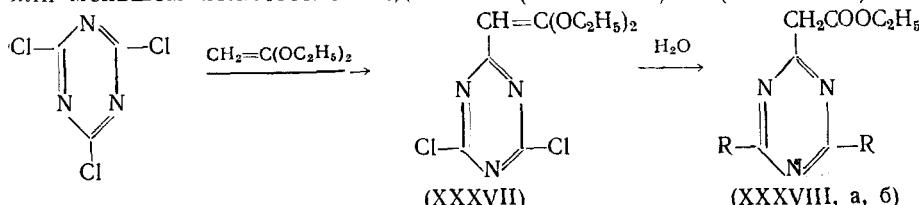
Аналогично реагирует цианурхлорид и с другими соединениями с активной метиленовой группой. Так, 1,3,3-триметил-2-метилениндолин (XXXV) в зависимости от условий реакции может последовательно замещать атомы хлора и образовывать соответствующие производные, например 2,4-дихлор-6-(1,3,3-триметил-2-метилениндолинил- ω)-триазин^{154, 155}.

Если в цианурхлориде сначала заместить один атом хлора на N-метиланилин, а затем второй — на соединение (XXXV), то образуется монохлорпроизводное (XXXVI):



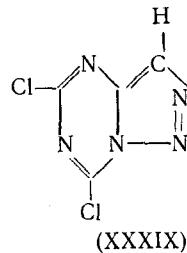
Подобно **XXXV** реагируют и другие гетероциклические основания, содержащие метиленовые группы; например 1-метил-2-метилен-1,2-дигидрохинолин, 3-метил-2-метиленбензтиазолин, а также 1,1-бис-(*p*-диметиламинофенил)-этилен¹⁵⁶.

По метиленовой группе реагирует с цианурхлоридом и диэтилацеталькетен¹⁵⁷. Полученное соединение (XXXVII) гидролизуется в эфир (XXXVIII), причем в зависимости от условий образуются в большем или меньшем количестве соединения (XXXVIII^a) и (XXXVIII^b):



для а) $R \equiv Cl$; для б) $R \equiv OH$.

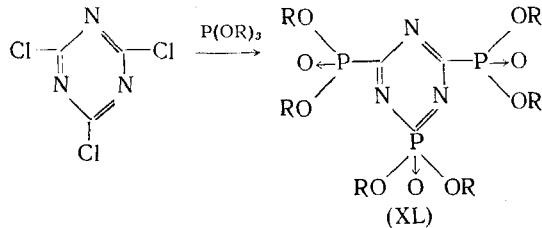
Цианурхлорид реагирует с диазометаном¹⁵⁸, причем обычно только один атом хлора замещается на α -диазоалкильную группу; второй атом хлора замещается с трудом. Реакцию проводят с избытком диазометана, который функционирует и в качестве нейтрализующего реагента, разлагаясь под действием соляной кислоты на хлористый метил и азот; образующемуся соединению приписывается строение (XXXIX)



При восстановлении 4,6-дизамещенных 2-диазометилтриазинов сероводородом или меркаптаном получаются соответствующие 4,6-дизамещенные гидразоны альдегидов триазина, которые могут быть превращены в свободные альдегиды. При восстановлении 2-диазометил-4,6-дихлортриазина меркаптаном в присутствии щелочи образуется сначала гидразон 4,6-димеркаптотриазин-2-альдегида, а затем и соответствующий альдегид¹⁵⁹.

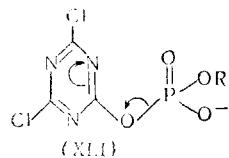
6. Разные реакции замещения

Взаимодействие цианурхлорида с триалкилфосфитами протекает аналогично реакции А. Е. Арбузова для галоидных алкилов и приводит к образованию эфиров алкилфосфиновых кислот. При этом легко замещаются три атома хлора и образуются триэфиры триазинтрифосфиновой кислоты (XL)¹⁶⁰:

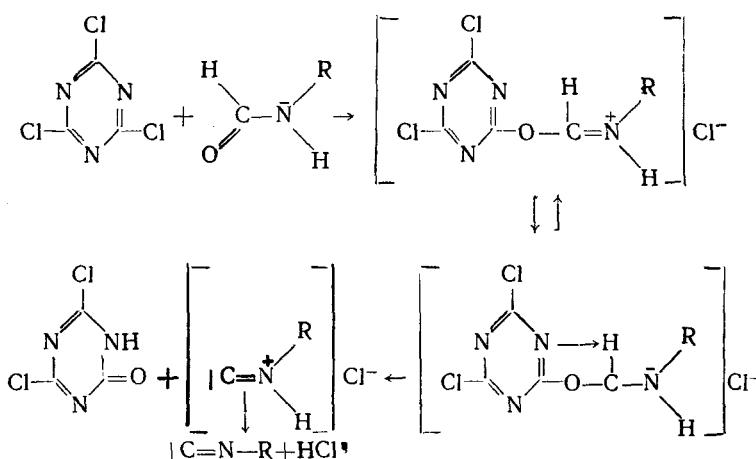


Получены и другие фосфорорганические соединения¹⁶¹, производные цианурхлорида.

С участием цианурхлорида возможно также получение различных диэфиров фосфорной кислоты через промежуточные «енолфосфаты» (XLI)¹⁶².



С азидом натрия цианурхлорид образует взрывоопасный циануртриазид⁶; с монозамещенным формамиидом — соответствующие изонитрилы. Реакция протекает по схеме¹⁶³:



При действии галоидоводородов на хлортриазины происходит обмен галоидов. Так, при реакции 57%-ной иодистоводородной кислоты и цианурхлорида на холду образуется смесь 2,4,6-триод- и 2-хлор-4,6-диодтриазинов⁶. В процессе отщепления метоксила от 2-(*o*-метоксифенил)-4,6-дихлортриазина бромистым водородом одновременно происходит замена хлора на бром. Вследствие этого для получения 2-(*o*-оксифенил)-4,6-дихлортриазина требуется последующее вытеснение брома хлором энергичным действием хлористого водорода^{82, 164}.

Замещение атомов хлора на фтор сначала было осуществлено взаимодействием цианурхлорида с фтористым водородом¹⁶⁵, а затем фторсульфинатом калия¹⁶⁶. В последнем случае образуются и продукты неполного замещения хлора на фтор¹⁶⁷. Фториды триазина получены также действием на соответствующие хлорпроизводные реактива Сверта (смесь ~10 молей трехфтористой сурьмы, 1 моль треххлористой сурьмы и 3 моля хлора)¹⁶⁸. Отмечена большая токсичность фторидов триазина.

7. Восстановление цианурхлорида и других хлорпроизводных триазина

Цианурхлорид устойчив к действию большинства сильных восстановителей. Он не восстанавливается иодистым водородом; при действии на цианурхлорид алюмогидрида лития в эфире при -10° получается 2,4-дихлортриазин^{169, 170}. Реакция сопровождается образованием 2,4-дихлор-6-диметиламинотриазина вследствие восстановительного расщепления триазинового цикла первоначально образующегося дихлортриазина и последующего взаимодействия образовавшегося диметиламина с непрореагировавшим цианурхлоридом.

В обычных условиях взаимодействия цианурхлорида с алюмогидридом лития в эфире в продуктах реакции были найдены только неорганические вещества, образующиеся в результате разложения первоначально образующегося триазина под влиянием хлористого алюминия, который также является продуктом реакции⁶.

Другие хлортриазины можно восстановить до соответствующих замещенных триазинов. Так, 2-амино-4,6-дихлор- и 2,4-диамино-6-хлортриазины восстанавливаются иодистым водородом в присутствии фосфора до 2-амино- и 2,4-диаминотриазинов¹⁷¹. 2-Амино-(алкиламино-, фенокси)триазины были получены гидрированием соответствующих

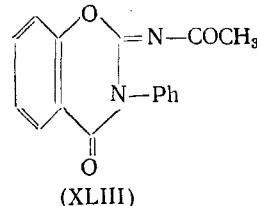
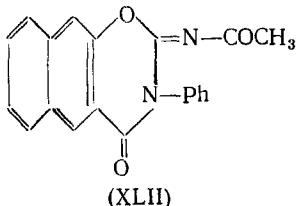
хлорпроизводных в присутствии палладиево-углеродного катализатора¹⁵¹; аналогично получен и 2,4-диметокситриазин¹⁷².

Однако иногда реакция прямого замещения хлора на водород протекает плохо вследствие отравления катализатора. В этих случаях применяют косвенный метод восстановления. Сначала хлор замещают на метилтио-группу, а затем меркаптопроизводное восстанавливают в присутствии никеля Ренея^{173, 174}.

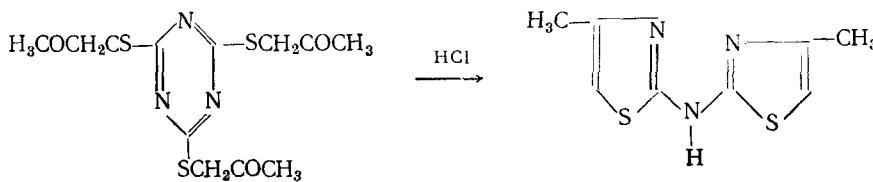
8. Реакции с превращением цикла

Некоторые из реакций замещения цианурхлорида протекают в довольно жестких условиях, однако расщепления цикла триазина при этом не наблюдается. Распад цикла при восстановлении цианурхлорида алюмогидридом лития обусловлен промежуточным образованием триазина. Циклическая система в цианурхлориде разрушается лишь при действии на него концентрированной серной кислоты при 150°⁶⁴.

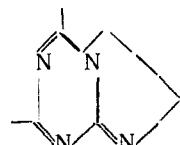
Реакции с нарушением цикла известны для некоторых производных триазина, получаемых из цианурхлорида. Так, при кипячении продуктов взаимодействия цианурхлорида с анилидами 2-оксиафтойной-3 или салициловой кислот с уксусным ангидридом в присутствии нескольких капель пиридинина образуются вещества, для которых доказано строение (XLII) и (XLIII)¹⁷⁵. Образование последних могло произойти только в результате раскрытия триазинового цикла.



Распад триазинового цикла известен и для других производных триазина. Например, 2,4,6-три-(ацетонилтио)триазин при действии концентрированной серной кислоты претерпевает следующее превращение¹⁷⁶:



Из 2-(этаноламино)-4,6-дихлортриазина, в результате ряда превращений, получают 2,4-замещенные, 6,7-дигидро-(1,2-*a*)имидазотриазина¹⁷⁷. При этом хотя и не происходит раскрытия цикла, но нарушается «ароматическая» система триазина за счет реакции по двойной связи цикла и образования бициклической системы



ЛИТЕРАТУРА

1. J. Liebig, Pogg. Ann., **15**, 359, 622 (1829).
2. O. Diels, Ber., **32**, 691 (1899).
3. F. Chattaway, J. Wadmore, J. Chem. Soc., **81**, 200 (1902).
4. I. Klotz, T. Askonis, J. Am. Chem. Soc., **69**, 801 (1947).
5. H. Halverson, R. Hirt, J. Chem. Phys., **19**, 711 (1951).
6. E. M. Smolin, L. Rapoport, *s-Triazines and derivatives*, N. Y., Int. Publ. INC., 1959, стр. 48.
7. К. Мадуи, Юни госей кагаку, **17**, 528 (1959).
8. D. A. W. Adams, Dyer, **118**, 257 (1957).
9. Th. Vickerstaff, Am. Dyestuff Reporter, **46**, 224 (1957).
10. K. A. Lunn, Chemische Rundschau, **11**, 21 (1958).
11. Th. Vickerstaff, J. Soc. Dyers a. Col., **73**, 237 (1957).
12. Th. Vickerstaff, Melliand Textilber., **39**, 765, 905 (1958).
13. Th. Vickerstaff, Textil-Rundschau, **13**, 267 (1958).
14. Th. Vickerstaff, Tinctoria (Milano), **56**, 185 (1959).
15. F. Schlaepi, Am. Dyestuff Reporter, **47**, 377 (1958).
16. J. Wegmann, Textil-Rundschau, **13**, 323 (1958).
17. J. Wegmann, Textil praxis, **13**, 1056 (1958).
18. J. Wegmann, J. Soc. Dyers a. Col., **76**, 205 (1960).
19. K. J. Vagdt, Textile J. Australia, **34**, 1369 (1960); C., **132**, 2102 (1961).
20. D. F. Scott, Th. Vickerstaff, J. Soc. Dyers a. Col., **76**, 104 (1960).
21. Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, Госхимиздат, Ленинград, 1960, стр. 215, 299, 331.
22. H. Zollinger, Angew. Chem., **73**, 125 (1961).
23. X. Хияма, О. Манабэ. J. Soc. Synth. Chem., Japan, **16**, 75 (1958); РЖХим., 1959, 66750.
24. М. А. Чекалин, Текстильная промышл., **21**, № 1, 40 (1961).
25. А. Г. Левинтон, Там же, **18**, № 5, 73 (1958).
26. А. Г. Емельянов, Там же, **18**, № 7, 40 (1958).
27. В. И. Мур, Г. Н. Ворожцов, ЖОХ, **30**, 1981 (1960).
28. А. А. Хархаров, И. Я. Калантаров, Активные красители и их применение в текстильной промышленности. М., Ростехиздат, 1961.
29. R. Kovacs, R. Lévy, G. Gagnier, C. Magpouk, Chim. et ind., **71**, 1136 (1954); РЖХим., **1956**, 13486.
30. J. M. Nathey, Phytopathology, **45**, 137 (1955); C. A., **49**, 8545 (1955).
31. C. N. Wolf, Am. пат. 2720480 РЖХим., **1956**, 36516 П.
32. A. Gast, E. Knüsl, H. Gysin, Experientia, **12**, 146 (1956).
33. Швейц. пат. 338324; Chimia, **14**, 66 (1960).
34. G. Matolcsy, J. né Hargánp, A. Végh, Magyar Kémiai Folyoirat (Ung. Z. Chem.), **65**, 282 (1959); C., **132**, 1566 (1961).
35. Н. Коортап, J. Daams, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., **77**, 235 (1958).
36. Н. Коортап, J. Daams, Там же, **79**, 83 (1960).
37. G. I. Allan, G. G. Allan, Там же, **78**, 375 (1959).
38. Л. Е. Свенцицкая, А. А. Кропачева, С. И. Сергиевская, ЖОХ, **28**, 1601 (1958).
39. Г. И. Браз, В. К. Антонов, К. Н. Курдюмова, ЖОХ, **28**, 2972 (1958).
40. J. A. Hendry, F. L. Rose, A. L. Walpole, J. Chem. Soc., **1958**, 1134.
41. F. C. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5928 (1955).
42. W. Cuthbertson, J. Moffatt, J. Chem. Soc., **1948**, 561.
43. R. H. Vogel, Am. пат. 2599145; C. A., **47**, 2207 (1953).
44. E. A. H. Friedheim, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1775 (1944).
45. E. A. H. Friedheim, Am. пат. 2295574; C. A., **37**, 1228 (1943).
46. E. A. H. Friedheim, Am. пат. 2422724; C. A., **41**, 6900 (1947).
47. C. K. Banks, O. M. Gruhitz, E. W. Tillitson, J. Controulis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1771 (1944).
48. C. K. Banks, J. Controulis, Там же, **68**, 944 (1946).
49. T. N. Ashley, S. S. Berg, B. D. Mac Donald, J. Chem. Soc., **1960**, 4525.
50. Англ. пат. 318275 (1930).
51. G. F. D'Allio, Am. пат. 2394042; C. A., **40**, 3144 (1946).
52. Франц. пат. 824940 (1938); C. A., **32**, 5618 (1938).
53. Am. пат. 2061520 (1936); C. A., **31**, 706 (1937).
54. L. H. Magson, Teintex, **26**, 87 (1961).
55. Англ. пат. 796524; C. A., **53**, 1762 (1959).
56. Англ. пат. 847725, J. Soc. Dyers a. Col., **77**, 82 (1961).
57. В. И. Мур, Вестник технической и экономической информации, **1962**, № 9, 32.
58. И. М. Коган, Химия красителей, М., Госхимиздат, 1956, 165.
59. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Л., Госхимиздат, 1957, стр. 657.

60. W. Widmer, A. Fasciati, Ам. пат. 2643996; С. А., **47**, 10236 (1953).
61. K. Seitz, W. Anderau, Ам. пат. 2763641; С. А., **51**, 3153 (1957).
62. A. Galiezi, K. Weber, M. Jost, Швейц. пат. 348547; С., **132**, 4712 (1961).
63. К. Мацуи, Сакамото, Юни госэй кагаку Кёкайси, **18**, 175 (1960).
64. H. E. Fierz-David, M. Matter, J. Soc. Dyers a. Col., **53**, 423 (1937).
65. D. W. Davies, Trans. Faraday Soc., **51**, 449 (1955).
66. C. Grundmann, A. Kreutzberger, J. Am. Chem. Soc., **76**, 632 (1954).
67. C. Grundmann, A. Kreutzberger, Там же, **76**, 5646 (1954).
68. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, М., Госхимиздат, 1958, т. II, стр. 211, 212.
69. L. Hinkel, E. Ayling, J. Beurop, J. Chem. Soc., **1935**, 674.
70. C. Grundmann, A. Kreutzberger, J. Am. Chem. Soc., **77**, 44 (1955).
71. S. Sauer, Ber., **83**, 335 (1950).
72. J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, I. Hechenbleikner, F. C. Schaefer, D. Holm-Hansen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2981 (1951).
73. J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaefer, D. Holm-Hansen, F. C. Hull, P. Adams, Там же, **73**, 2986 (1951).
74. C. Grundmann, E. Kober, J. Am. Chem. Soc., **79**, 944 (1957).
75. Н. Корман, Nieuwe Herbicide 1,3,5-triazine Derivaten, Диссертация, 1957.
76. A. Kreutzberger, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2629 (1957).
77. C. Grundmann, G. Weisse, Ber., **84**, 684 (1951).
78. H. Schroeder, C. Grundmann, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2447 (1956).
79. E. Ott, Ber., **52**, 658 (1919).
80. J. F. Bennett, R. E. Zahler, Chem. Rev., **49**, 309 (1951).
81. J. Wegmann, Melland Textilber., **39**, 1006 (1958).
82. В. И. Мур, ЖОХ, **29**, 2267 (1959).
83. H. H. Jaffé, Chem. Revs., **53**, 222 (1953).
84. K. Matsui, K. Hagiwara, J. Soeda, J. Soc. Org. Chem. Japan, **18**, 184 (1960); С., **132**, 12405 (1961).
85. M. Goi, J. Soc. org. synth. Chem. Japan, **18**, 237 (1960); РЖХим., **1961**, 14Ж34.
86. W. Pearlman, C. K. Banks, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3726 (1948).
87. O. Diels, Ber., **32**, 691 (1899).
88. P. Klasen, J. prakt. Chem. (2), **33**, 290 (1886).
89. A. Sérullas, Ann., **10**, 43 (1834).
90. P. Klasen, J. prakt. Chem. (2), **34**, 157 (1886).
91. C. K. Banks, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1127 (1944).
92. J. Sauer, R. Huisgen, Angew. Chem., **72**, 294, 301 (1960).
93. J. F. Bennett, R. E. Zahler, Chem. Revs., **49**, 273, 331 (1951).
94. E. A. H. Friedheim, Ам. пат. 2390529; С. А., **40**, 5070 (1946).
95. E. A. H. Friedheim, E. Krummenacher, H. Gubler, O. Kaiser, Ам. пат. 1625531; С. А., **21**, 2193 (1927).
96. V. P. Wystrach, D. W. Kaiser, F. C. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5915 (1955).
97. A. Hofmann, Ber., **18**, 2755 (1885).
98. D. W. Kaiser, J. T. Thurston, J. R. Dudley, F. C. Schaefer, I. Hechenbleikner, D. Holm-Hansen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2984 (1951).
99. B. W. Horrom, Там же, **76**, 3032 (1954).
100. C. K. Banks, Там же, **66**, 1131 (1944).
101. B. Bitter, H. Zollinger, Angew. Chem., **70**, 246 (1958).
102. B. Bitter, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, **44**, 812 (1961).
103. M. Goi, J. Soc. org. synth. Chem. Japan, **18**, 337 (1960); РЖХим., **1961**, 14Ж34.
104. C. G. Swain, J. F. Brown, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2538 (1952).
105. D. Matolchi, L. Gereg, A. Veg, J. Applied Chem., **11**, 136 (1961).
106. G. D'Alelio, Ам. пат. 2393755; С. А., **40**, 2166 (1946).
107. G. D'Alelio, H. White, J. org. Chem., **24**, 643 (1959).
108. G. D'Alelio, R. Becker, Там же, **25**, 202 (1960).
109. G. D'Alelio, R. Becker, Там же, **25**, 643 (1960).
110. R. S. Long, F. Body, Ам. пат. 2679499; С. А., **49**, 2083 (1955).
111. H. Jensch, Герм. пат. 606497; Frdl., **21**, 539 (1937).
112. H. S. Moscher, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **67**, 662 (1945).
113. W. K. Detweiler, E. D. Amstutz, Там же, **74**, 1483 (1952).
114. Австр. пат. 174377; С. А., **47**, 12422 (1953).
115. M. C. Menon, B. Nath, J. S. Aggarwal, Chem. Ind., **1956**, 717; С. А., **51**, 2816a (1957).
116. F. C. Schaefer, J. T. Thurston, J. K. Dudley, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2990 (1951).
117. A. Hofmann, Ber., **19**, 2061 (1886).
118. O. Diels, M. Liebermann, Там же, **36**, 3191 (1903).
119. Г. И. Браз, ЖОХ, **25**, 1413 (1955).

120. H. Schulze, Пат. ГДР 18104; С., 133, 1032 (1962).
121. K. Matsui, K. Nagiwa, At. Hayashi, J. Soc. org. synth. Chem. Japan, 18, 97 (1960); С., 131, 16721 (1960).
122. A. J. Matuszko, M. S. Chang, J. Org. Chem., 27, 677 (1962).
123. Н. Коорман, Nieuwe Herbicide 1,3,5-triazine Derivaten, Диссертация, 1957, гл. II, разд. I.
124. И. Пономарев, Вег., 15, 513 (1882).
125. И. Пономарев, Там же, 18, 3261 (1885).
126. В. И. Мур, Ж. А. Горбунова, А. И. Королев, Журн. ВХО им. Менделеева, 6, 586 (1961).
127. A. Wende, H. Riebe, Пат. ФРГ 1105875; С., 132, 15930 (1961).
128. Франц. пат. 687301; С. А., 25, 812 (1931).
129. J. Warren, J. D. Reid, C. Hamalainen, Text. Res. J., 22, 584 (1952).
130. K. Matsui, J. Semo, J. Soc. org. synth. Chem. Japan, 18, 105 (1960); С., 131, 16721 (1960).
131. F. C. Schaefer, Ам. пат. 2560824; С. А., 46, 1596 (1952).
132. R. Hirt, H. Nidecker, R. Rechthold, Helv. Chim. Acta, 33, 1367 (1950).
133. G. D' Alelio, J. Underwood, Ам. пат. 2295561; С. А., 37, 1131 (1943).
134. G. D' Alelio, J. Underwood, Ам. пат. 2295562; С. А., 37, 1131 (1943).
135. J. J. Roemer, D. W. Kaiser, Ам. пат. 2650220; С. А., 48, 9412 (1954).
136. Х. яма и др., Көрө кагаку дуасси, 61, 1180; Цит. по К. Мацуи, Юни гөсэй кагаку, 17, 528 (1959).
137. K. E. Creed, J. J. D'Amico, M. W. Hartman, R. O. Zerbe, Ind. Eng. Chem., 46, 808 (1954).
138. J. J. D'Amico, M. W. Hartman, J. Am. Chem. Soc., 77, 476 (1955).
139. J. J. D'Amico, M. W. Hartman, Там же, 78, 5345 (1956).
140. Англ. пат. 88547; J. Soc. Dyers a. Col., 78, 195 (1962).
141. Англ. пат. 887723; Там же, 78, 196 (1962).
142. Франц. пат. 1194323; С., 132, 17010 (1961).
143. A. Hoffmann, Ber., 18, 2196 (1885).
144. G. Barsky, I. V. Giles, Ам. пат. 1734029; С. А., 24, 381 (1930).
145. Н. Нуемег, Пат. ФРГ 1009190; С. А., 53, 18075 (1959).
146. Англ. пат. 884802 (1961).
147. P. Klassen, J. prakt. Chem., (2), 35, 82 (1887).
148. F. Krafft, Ber., 22, 1759 (1889).
149. O. Diels, M. Liebemann, Ber., 36, 3191 (1903).
150. A. Ostrogovich, С., 36, 739 (1912).
151. R. Hirt, H. Nidecker, R. Berchtold, Helv. Chim. Acta, 33, 1365 (1950).
152. Ам. пат. 1911689; С. А., 27, 3952 (1933).
153. P. V. Laakso, R. Robinson, H. P. Vandrewala, Tetrahedron, I, 103 (1957).
154. Пат. ФРГ 825089; С. А., 49, 11728 (1955).
155. Пат. ФРГ 828841; С. А., 50, 11371 (1956).
156. M. Coop, Ann., 633, 78 (1960).
157. E. Kober, J. Org. Chem., 26, 4705 (1961).
158. C. Grundmann, E. Kober, J. Am. Chem. Soc., 79, 944 (1957).
159. E. Kober, C. Grundmann, Там же, 80, 5547 (1958).
160. D. C. Morrison, J. Org. Chem., 22, 444 (1957).
161. Ам. пат. 2751384; С., 128, 4535 (1957).
162. R. Wittmann, F. Cramer, Angew. Chem., 73, 70 (1961).
163. R. Wittmann, Там же, 73, 219 (1961).
164. Англ. пат. 691520; С. А., 47, 12827 (1953).
165. K. Wasnik, Naturforsch. Med. Dtsch., 23, 243 (1949).
166. F. Seel, K. Ballreich, Ber., 92, 344 (1959).
167. D. W. Grisley, E. W. Gluesenkamp, S. A. Heininger, J. Org. Chem., 23, 1802 (1958).
168. E. Kober, C. Grundmann, J. Am. Chem. Soc., 81, 3769 (1959).
169. C. Grundmann, E. Beyer, Там же, 76, 1948 (1954).
170. A. Burger, E. Hornbaker, Там же, 75, 4579 (1953).
171. O. Diels, Ber., 32, 691 (1899).
172. I. Flament, R. Promel, R. H. Martin, Helv. Chim. Acta, 42, 485 (1959).
173. C. Grundmann, E. Kober, J. Org. Chem., 21, 641 (1956).
174. C. Grundmann, H. Ulrich, A. Kreutzberger, Ber., 86, 181 (1953).
175. B. S. Joshi, R. Srinivasan, R. V. Talavdekar, K. Venkataraman, Tetrahedron, 11, 133 (1960).
176. A. Hautzsch, Ber., 61B, 1776 (1928).
177. R. Hinkens, R. Promel, R. H. Martin, Helv. Chim. Acta, 44, 299 (1961).