ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 6, 1979

УДК 547.491.8.07(088.8)

2-ЦИАНАМИНО-4-МЕТОКСИ(МЕТИЛТИО)-6-АЛКИЛАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

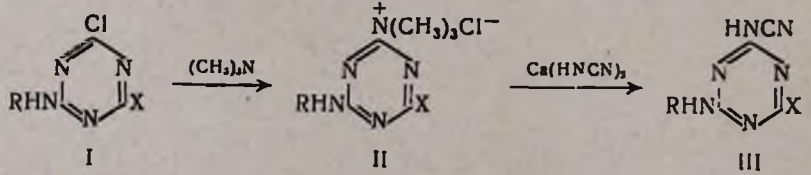
Поступило 9 XI 1978

Показано, что хлористые [триметил-4-метокси(метилтио)-6-алкиламино-*симм*-триазинил-2]аммонии гладко цианаминируются, в то время как соли, содержащие атом хлора или *бис*-четвертичные аммониевые группы, образуют оксицианамино-*симм*-триазины.

Табл. 2, библ. ссылок 6.

Ранее было показано, что при действии водных растворов солей цианамида на четвертичные аммониевые соли *симм*-триазинового ряда образуются цианамино-*симм*-триазины [1].

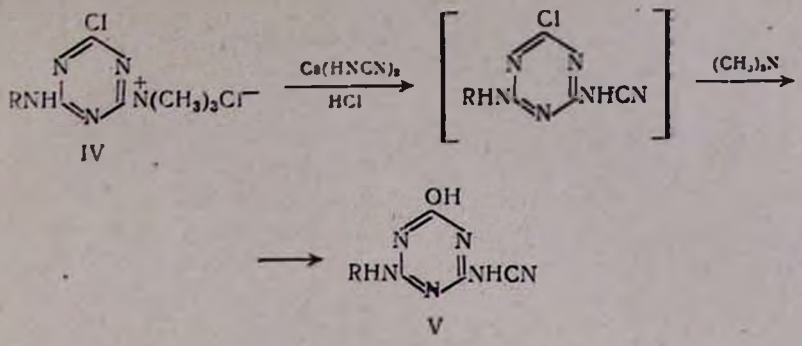
Представляло интерес вовлечение в сферу этой реакции *симм*-триазинов I, содержащих чувствительные к щелочным агентам заместители: хлор-, метокси- и метилгруппы, наличие которых в *симм*-триазиновых препаратах обеспечивает высокую и избирательную гербицидную активность [2—5]. Было утановлено, что I с триметиламином в апротонных растворителях образуют ожидаемые соли II. Метокси- и метилтиопроизводные II гладко реагируют с кальцийцианамидом с образованием 2-метокси(метилтио)-4-алкиламино-6-цианамино-*симм*-триазинов III.



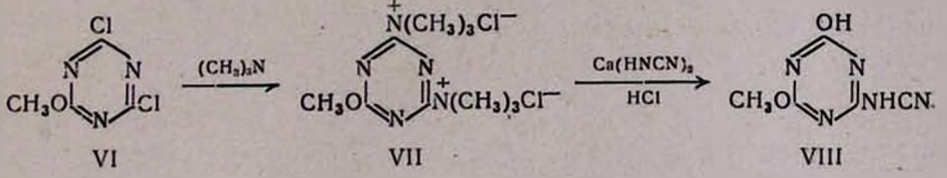
I II III

R = C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9 X = OCH_3, SCH_3

Сходно построенные хлорпроизводные (IV) после гидролиза реакционной смеси образуют 2-окси-4-алкиламино-*симм*-триазины (V).



Образование оксипроизводных было установлено и при цианметоксилировании IV [6]. В дальнейшем было установлено, что так же реагируют *бис*-четвертичные аммонийные соли. Так, 2-метокси-4,6-*бис*-хлористый триметиламмоний-*симм*-триазин (VII), легко получаемый действием триметиламина на 2-метокси-4,6-*бис*-хлор-*симм*-триазин (VI), в условиях реакции цианаминирования после гидролиза превращается в 2-окси-4-метокси-6-цианамино-*симм*-триазин (VIII).



Экспериментальная часть

Хлористый триметил(4-хлор-6-алкиламино-*симм*-триазинил-2)аммоний (IV) получен по методу [6].

Хлористый триметил[4-метокси(метилтио)-6-алкиламино-симм-триазинил-2]аммоний (II). К раствору 0,1 моля I в 100 *мл* бензола при 0° прибавляют 0,11 моля триметиламина в 40 *мл* бензола и смесь оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают абс. эфиром и сушат в эксикаторе. Выходы и некоторые свойства II приведены в табл. 1.

2-Цианамино-4-метокси(метилтио)-6 - алкиламино - симм - триазины (III). Смесь 37 *г* технического цианамида кальция в 200 *мл* воды перемешивают при 25—30° 3 часа, затем отфильтровывают, к фильтрату при 0° добавляют 0,1 моля II в 40 *мл* воды, перемешивают 2—3 часа, оставляют при комнатной температуре на ночь. Затем добавляют 0,11 моля едкого кали, отсасывают и раствор подкисляют соляной кислотой до pH 4. Выходы и некоторые константы полученных III приведены в табл. 2. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2235 (N—C≡N), 1541, 1561 (C=N сопряж.), 3400 (NH).

Таблица 1

Хлористый триметил[4-метокси(метилтио)-6-алкиламино-*симм*-триазинил-2]аммоний

R	X	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
				N	Cl	S	N	Cl	S
C_2H_5	OCH_3	94	160—162	28,53	14,28	—	28,28	14,69	—
изо-C_3H_7	OCH_3	90	153—155	27,03	13,28	—	26,76	13,53	—
C_2H_5	SCH_3	93	144—145	27,00	13,13	11,76	26,56	13,47	12,14
изо-C_3H_7	SCH_3	94	127—128	25,63	12,91	11,09	25,22	12,79	11,53
трет-C_4H_9	OCH_3	86	121—122	25,17	12,16	—	25,40	12,88	—
трет-C_4H_9	SCH_3	81	133—134	23,88	12,31	10,45	24,00	12,18	10,97

Таблица 2

2-Цианамино-4-метокси(метилтио)-6-алкиламино-*симм*-триазины

R	X	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
C_2H_5	OCH_3	85	180—183	43,56	—	43,29	—
изо-C_3H_7	OCH_3	80	173—174	39,93	—	40,38	—
C_2H_5	SCH_3	79	183—184	40,36	15,81	40,00	15,23
изо-C_3H_7	SCH_3	91	166—167	38,00	14,63	37,50	14,28
трет-C_4H_9	OCH_3	95	96—98	37,32	—	37,83	—
трет-C_4H_9	SCH_3	88	172—174	35,67	12,85	35,29	13,44

2-Окси-4-этиламино-6-цианамино-симм-триазин (V). К 18 *мл* водного раствора кислого цианамида кальция, полученного гидролизом 3,7 *г* технического цианамида кальция в 200 *мл* воды, при перемешивании и охлаждении льдом добавляют 2,6 *г* (0,01 моля) IV. Смесь перемешивают 3 часа, оставляют на ночь и подкисляют соляной кислотой до pH4. Выход 0,52 *г* (31%), т. пл. выше 300°. Найдено %: N 47,85. $C_6H_8N_6O$. Вычислено %: N 48,19. ИК спектр, ν, $см^{-1}$ 3089 (OH), 2180 (-N-C≡N).

Хлористый 2-метокси-4,6-бис-симм-триазинилтриметиламмоний (VII). Смесь 6 *г* (0,033 моля) 2,4-дихлор-6-метокси-*симм*-триазина (VI), 4,7 *г* (0,08 моля) триметиламина в 20 *мл* бензола нагревают в закрытой ампуле на кипящей водяной бане 1 час, затем выпавший осадок отсасывают, промывают абс. эфиром и высушивают в эксикаторе над серной кислотой. Выход 6,7 *г* (70,5%), т. пл. 252—254° (с разлож.). Найдено %: Cl^- 23,53; N 23,6. $C_{10}H_{21}N_5OCl_2$. Вычислено %: Cl^- 23,8; N 23,4.

2-Метокси-4-окси-6-цианамино-симм-триазины (VIII). Смесь 7,4 *г* технического цианамида кальция и 40 *мл* воды при перемешивании на-

гревают при 25—30° 3 часа, затем отсасывают и к фильтрату при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 3 *г* (0,01 моля) хлористого 2-метокси-4,6-*бис-симм*-триазинилтриметиламмония. Смесь перемешивают 3 часа и еще 12 час. при комнатной температуре. К смеси добавляют 1,4 *г* едкого кали в 10 *мл* воды, перемешивают 2 часа, отсасывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой. Выпавший осадок отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 1 *г* (59,8%), т. пл. выше 300°. Найдено %: N 41,5. $C_5H_5O_2N_5$. Вычислено %: N 41,91. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 2220 (-N-C≡N), 3348 (OH).

2-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-4-ՄԵԹՕՔՍԻ(ՄԵԹԻԼԹԻՈ)-6-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱ-*սիմ*-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 4-մեթօքսի(մեթիլթիո)-6-ալկիլամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-ամոնիումքլորիդները հեշտությամբ ցիանամինվում են, առաջացնելով 2-ցիանամինա-4-մեթօքսի(մեթիլթիո)-6-ալկիլամինա-սիմ-տրիազիններ։ Քլոր- և դիքլորտրիազինի ածանցյալները նույն պայմաններում առաջացնում են օքսիցիանամինա-սիմ-տրիազիններ։

2-CYANAMINO-4-METHOXY(METHYLTHIO)-6-ALKYLAMINO-*s*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, L. A. KHACHATRIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

It has been shown that 4-methoxy(methylthio)-6-alkylamino-*s*-triazinyl-2-trimethylammonium chlorides are readily cyanoaminated forming the title compounds. The corresponding chloro- and dichlorotriazine derivatives form hydroxycyanamino-*s*-triazinez under the same conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян,* Арм. хим. ж., 32, № 7 (1979).
2. *H. Gysin, E. Knusli,* Advances in pest. cont. research. 3, 289, (1960).
3. Швейц. пат. 337019; РЖХим., 1960, 36079.
4. Яп. пат. 56617; C.A., 66, 1967, 21941.
5. Пат. США 3347657; C. A. 68, 1968, 105253.
6. *В. В. Довлатян, К. А. Элиазян,* Арм. хим. ж., 24, 1011 (1971).