

## 2-КАРБАЛКОКСИМЕТИЛТИО-4-N-МЕТИЛ-N-ЦИАНАМИНО-6-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-*смм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 I 1980

Установлено, что цианаминохлортриазины и соответствующие четвертичные аммониевые соли при взаимодействии с сульфидом или гидросульфидом натрия вместо ожидаемых меркаптопроизводных образуют меркапто-*смм*-триазинилмочевины. Показано, что 2-хлор-4-цианамино-6-алкил(диалкил)амино-*смм*-триазины под действием эфиров тиогликолевой кислоты превращаются в карбалкоксиметилтиопроизводные цианамино-*смм*-триазинов.

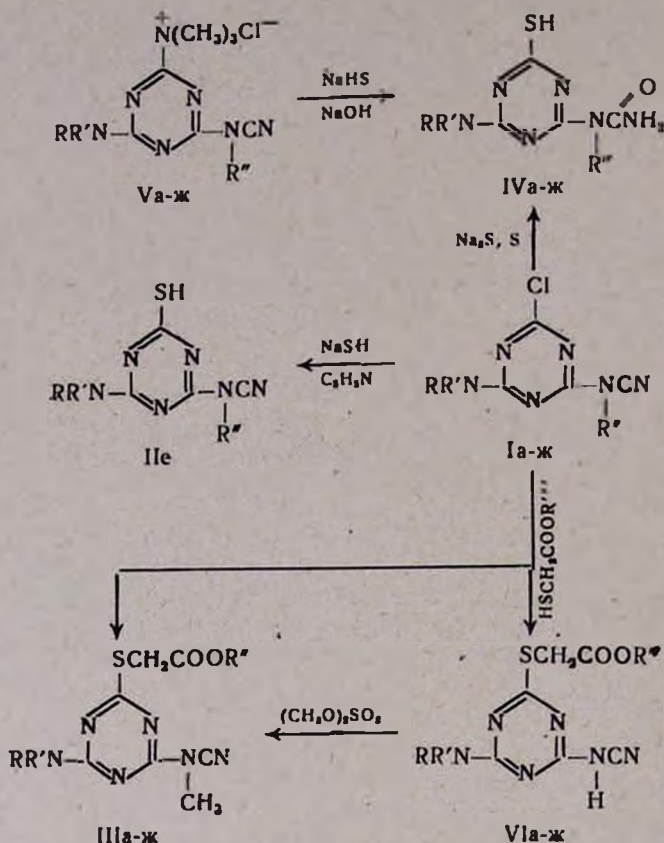
Табл. 3, библи. ссылки 3.

В работе [1] были приведены данные по синтезу алкил(диалкил)-амино-*смм*-триазинилмеркаптоуксусных кислот, интересных в качестве потенциальных физиологически активных соединений.

В настоящей работе намечался синтез цианамино- и N-метилцианамино-*смм*-триазинилмеркаптоуксусных кислот из хлор-*смм*-триазинов через меркаптопроизводные (II) с последующей конденсацией с эфирами хлоруксусной кислоты. Однако было найдено, что I под действием водного раствора сульфида натрия и серы [2], наряду с обменной реакцией атома хлора на сульфгидрильную группу, присоединяют элементы воды по месту циангруппы и образуют в конечном счете меркапто-*смм*-триазинилмочевины (III). Те же соединения образуются из соответствующих четвертичных аммониевых солей при низкой температуре.

С целью подавления реакции по месту циангруппы превращение соединений I в II осуществлено в среде сухого пиридина. Однако этот способ может быть распространен только на диметиламинопроизводное.

Для разработки более удобного и общего способа синтеза соединений VI изучено взаимодействие I с эфирами тиогликолевой кислоты. Установлено, что указанная реакция протекает более гладко и намеченные соединения получаются с хорошими выходами.



- а. R=H, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; б. R=H, R'=изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; в. R=H, R'=стоп-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;  
 г. R=H, R'=трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; д. R=H, R'=изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; е. R=R'=CH<sub>3</sub>;  
 ж. R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; для I–V. R''=H, CH<sub>3</sub>; для IV–VI. R''=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

ИК спектр соединений VIa-ж,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1700, 1720 (C=O), 1510–1620 (C=N сопр.), 3100–3240 (NH).

### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках силифол UV-254, элюент—ацетон-гексан; 4 : 1 или 2 : 1, проявление растворами 2% AgNO<sub>3</sub> и 0,4% БФС.

**2-Меркапто-4-N-метил-N-цианамино-6-диметиламино-симм-триазин (IIe).** К 2,1 г (0,01 моля) Ie в 5 мл пиридина добавляют 0,6 г (0,01 моля) гидросульфида натрия и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 3 дня. Приливают 15 мл воды, отфильтровывают осадок выпавшего IIe, промывают водой. Выход 1,5 г (72%), т. пл. 174–175°. Найдено %: С 40,60; Н 4,31; N 40,30. Вычислено %: С 40,00; Н 4,80; N 40,00. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2240 (C≡N), 1545–1570 (C=N сопр.).

2-Меркапто-4-диметиламино-симм-триазинил-6-N-метилмочевина (IIIe) а) Смесь 2,1 г (0,01 моля) Ie, 0,19 г (0,006 г-ат) серы и 0,8 г (0,01 моля) сульфида натрия в 10 мл воды кипятят при перемешивании 1 час. Прибавляют 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 0,4 мл воды и продолжают кипячение еще 15 мин. Фильтруют, фильтрат подкисляют до pH 3 и фильтруют осадок выпавшего IIIe. Выход 1,4 г (61%), т. разл. 160—162°. Найдено %: N 36,57; S 14,63.  $C_7H_{12}N_6OS$ . Вычислено %: N 36,84; S 14,03. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=O амид.), 1540—1600 (C=N сопр.), 3320 (NH). б) К раствору 0,6 г (0,01 моля) гидросульфида натрия в 3 мл воды при перемешивании и охлаждении до 0—5° приливают раствор 2,7 г (0,01 моля) Ve в 5 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа, прозрачный раствор подкисляют и фильтруют. Выход 1,3 г (57%) IIIe, т. разл. 159—160°. Смешанная проба образцов, полученных способами а) и б), депрессии температуры плавления не дает.

2-Карбэтоксиметилтио-4-цианамино-6-этиламино-симм-триазин (IV,  $R''=H$ ). К 2,0 г (0,01 моля) Ia в 5 мл пиридина при охлаждении до 0—5° добавляют 1,2 г (0,01 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты [3]. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 2 дня, затем приливают 15 мл воды и отсасывают продукт реакции. Выход 2,7 г (96%), т. пл. 152—154° (октан). Найдено %: N 28,98; S 11,53.  $C_{10}H_{14}N_6O_2S$ . Вычислено %: N 29,79; S 11,35.  $R_f$  0,43.

Выходы и физико-химические константы этого ряда соединений приведены в табл. 1.

2-Карбэтоксиметилтио-4-N-калийцианамино-6-этиламино-симм-триазин (VII). К суспензии 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 10 мл сухого ацетона прибавляют 2,8 г (0,01 моля) соответствующего I, перемешивают при комнатной температуре 2—3 часа. Приливают 30 мл сухого эфира и отсасывают полученную соль. Выход 3,0 г (94%), т. разл. 150—152°. Найдено %: N 26,61; S 10,43.  $C_{10}H_{13}KN_6O_2S$ . Вычислено %: N 26,28; S 10,00.  $R_f$  0,52.

Аналогично получены другие соединения этого ряда (табл. 2).

2-Карбэтоксиметилтио-4-N-метил-N-цианамино-6-изо-бутиламино-симм-триазин (VIд, табл. 3). а) К 3,48 г (0,01 моля) калиевой соли IVд, полученного по вышеприведенному описанию, в 20 мл ацетона прибавляют 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа, фильтруют, фильтрат упаривают на 2/3, к остатку приливают 50 мл воды и отсасывают VIд. Выход 2,75 г (85%), т. пл. 80—82° (октан). Найдено %: N 26,20; S 10,08.  $C_{13}H_{20}N_6O_2S$ . Вычислено %: N 25,93; S 9,88.  $R_f$  0,40.

б) К 2,4 г (0,01 моля) Id в 5 мл пиридина при охлаждении до 0—5° добавляют 1,2 г (0,01 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты. Обработкой получают VIд. Выход 2,6 г (80%), т. пл. 80—81° (октан). Смешанная проба образцов, полученных способами а) и б), депрессии температуры плавления не дает.

Таблица 1

2-Карбалкоксиметилтио-4-цианаминно-6-алкил(диалкил)амино-сим-м-триазины (IV)

| R''                           | R'                                         | R                             | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % |       | Вычислено, % |       | R <sub>f</sub> |
|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|----------|------------|------------|-------|--------------|-------|----------------|
|                               |                                            |                               |          |            | N          | S     | N            | S     |                |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                             | 67       | 138—140    | 31,50      | 12,57 | 31,34        | 12,31 | 0,37           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                             | 97       | 130—132    | 30,04      | 11,63 | 29,79        | 11,35 | 0,35           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 69       | 96—97      | 28,20      | 11,05 | 28,37        | 10,81 | 0,42           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 97       | 134—136    | 28,53      | 10,48 | 28,37        | 10,81 | 0,50           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                             | 80       | 138—139    | 28,13      | 10,90 | 28,37        | 10,81 | 0,39           |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | CH <sub>3</sub>               | 75       | 145—146    | 31,61      | 12,52 | 31,34        | 12,31 | 0,40           |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 91       | 140—142    | 28,60      | 10,59 | 28,37        | 10,81 | 0,35           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                             | 96       | 152—154    | 28,97      | 11,53 | 29,79        | 11,35 | 0,43           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                             | 97       | 130—132    | 28,45      | 11,02 | 28,37        | 10,81 | 0,47           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 96       | 100—102    | 27,18      | 9,50  | 27,10        | 10,32 | 0,53           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 97       | 125—127    | 27,51      | 10,34 | 27,10        | 10,32 | 0,58           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                             | 96       | 147—149    | 26,78      | 9,80  | 27,10        | 10,32 | 0,45           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>                            | CH <sub>3</sub>               | 95       | 170—171    | 29,45      | 11,30 | 29,79        | 11,35 | 0,55           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 94       | 127—129    | 27,31      | 10,26 | 27,10        | 10,32 | 0,62           |

Таблица 2

2-Карбалкоксиметилтио-4-N-калийцианаминно-6-алкил(диалкил)-амино-сим-м-триазины (VII)

| R'''                          | R'                                         | R                             | Выход, % | Т. разл., °C | Найдено, % |       | Вычислено, % |       | R <sub>f</sub> |
|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|----------|--------------|------------|-------|--------------|-------|----------------|
|                               |                                            |                               |          |              | N          | S     | N            | S     |                |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                             | 86       | 108—110      | 27,74      | 10,66 | 27,45        | 10,46 | 0,61           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                             | 84       | 167—169      | 26,47      | 10,43 | 26,25        | 10,00 | 0,65           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 98       | 156—157      | 25,32      | 9,74  | 25,15        | 9,58  | 0,72           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 98       | 240—241      | 25,29      | 9,83  | 25,15        | 9,58  | 0,70           |
| CH <sub>3</sub>               | <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                             | 68       | 162—163      | 24,96      | 9,40  | 25,15        | 9,58  | 0,63           |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | CH <sub>3</sub>               | 97       | 213—215      | 27,61      | 10,90 | 27,45        | 10,46 | 0,76           |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 90       | 205—207      | 25,00      | 9,32  | 25,15        | 9,58  | 0,64           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                             | 94       | 150—152      | 26,61      | 10,49 | 26,28        | 10,00 | 0,52           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                             | 98       | 145—146      | 25,28      | 9,87  | 25,15        | 9,58  | 0,59           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 93       | 93—96        | 24,48      | 9,49  | 24,14        | 9,19  | 0,46           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                             | 95       | 146—147      | 24,35      | 9,31  | 24,14        | 9,19  | 0,70           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 95       | 56—58        | 24,38      | 9,38  | 24,14        | 9,19  | 0,43           |

2-Карбэтоксиметилтио-4-N-метил-N-цианаминно-6-диметиламино-сим-м-триазин (VIe). Смесь 2,1 г (0,01 моля) IIe и 0,4 г (0,01 моля) NaOH в 10 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре 2 часа

до полного образования меркаптида натрия. Добавляют 1,3 г (0,01 моля) этилхлорацетата и смесь нагревают при 50—60° 4 часа. Фильтруют, фильтрат упаривают на 2/3, из остатка VI осаждают водой. Выход 2 г (70%), т. пл. 86—87°. Найдено %: N 29,14; S 11,74. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено %: N 29,37; S 11,18.

Таблица 3

2-Карбалкоксиметилтио-4-N-метил-N-цианамино-6-алкил(диалкил)-амино-сим-триазины (VI)

| R <sup>m</sup>                | R <sup>r</sup>                     | R                             | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % |       | Вычислено, % |       | R <sub>f</sub> |
|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------|------------|------------|-------|--------------|-------|----------------|
|                               |                                    |                               |          |            | N          | S     | N            | S     |                |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | 68       | 109—110    | 29,95      | 11,48 | 29,79        | 11,35 | 0,47           |
| CH <sub>3</sub>               | изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                             | 63       | 65—67      | 26,88      | 10,00 | 27,10        | 10,32 | 0,38           |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 82       | 44—46      | 27,39      | 10,68 | 27,10        | 10,32 | 0,56           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | 76       | 94—95      | 28,68      | 11,00 | 28,37        | 10,81 | 0,38           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                             | 79       | 105—107    | 27,17      | 10,63 | 27,10        | 10,32 | 0,44           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 74       | 67—69      | 26,19      | 10,31 | 25,93        | 9,88  | 0,48           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                             | 83       | 75—77      | 25,57      | 9,63  | 25,93        | 9,88  | 0,53           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                             | 85       | 80—82      | 26,20      | 10,08 | 25,93        | 9,88  | 0,40           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>               | 89       | 86—88      | 28,47      | 10,95 | 28,60        | 10,81 | 0,37           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 77       | 45—46      | 25,01      | 10,33 | 25,93        | 9,88  | 0,57           |

\* Выходы приведены для способа а).

# 2-ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼԹԻՈ-4-N-ՄԵԹԻԼ-N-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-6-ԱԼ-ԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ

Հաստատված է, որ ցիանամինաքլորտրիազինները և համապատասխան չորրորդային ամոնիումային աղերը նատրիումի սուլֆիդի կամ հիդրոսուլֆիդի հետ փոխազդելիս սպասվող մերկապտատածանցյալների փոխարեն, ստացվում են մերկապտատտրիազինիկ միջանյութեր:

Ցույց է տրված, որ 2-քլոր-4-ցիանամինա-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները թիոզիկոլաթթվի էսթերների հետ փոխազդելիս առաջացնում են սիմ-տրիազին կարբալոքսիմեթիլթիոածանցյալներ:

## 2-CARBALKOXYMETHYLTIO-4-N-METHYL-N-CYANAMINO-6-ALKYL(DIALKYL)AMINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN and K. A. ELIAZIAN

Interaction of cyanamino-chloro-triazines and the corresponding quaternary ammonium salts with sodium sulphide or hydrosulphate leads

to the formation of mercapto-s-triazinyl-carbamides instead of the expected mercaptoderivatives.

It has been shown that 2-chloro-4-cyanamino-6-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines formed carbalkoxymethylthioderivatives of s-triazine when esters of thioglycolic acid.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Арм. хим. ж., 24, 264 (1971).
2. *Sheinke Walter, Kern Edgar*, Пат. ГДР 112586 (1975), РЖХ, 8, 217 (1976).
3. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., том. III, 1949, стр. 752.