

АЛКИЛ(АЛКЕНИЛ,АЛКИНИЛ)ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНЫ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 5 VII 1979

Изучено действие диметилсульфата и иодистых алкилов на соли цианамино-*симм*-триазинов. В результате получены N-алкил(алкенил, алкинил)цианамино-*симм*-триазины.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Установлено, что описанные ранее цианамино-*симм*-триазины [1, 2] легко растворяются в водных и спиртовых растворах щелочей с образованием устойчивых солей. Амино- и алкиламино-*симм*-триазины, являющиеся по существу амидами циануровой кислоты, в аналогичную реакцию не вступают, что указывает на способность цианамино-*симм*-триазинов к депротонированию и образованию солей по месту цианаминогруппы. Легкость, с которой атом водорода этой группы замещается атомом щелочного металла, следует объяснить значительным повышением его подвижности под влиянием электроноакцепторной циангруппы.

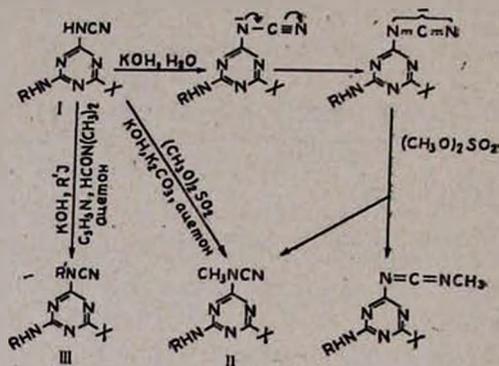
Однако, по данным ИК спектроскопии, растворы этих солей вместо циангруппы (2190 см^{-1}) содержат карбодимидную группу (2153 см^{-1}), но при метилировании диметилсульфатом дают N-метил-N-цианамино-*симм*-триазины с более высокими выходами, чем N-*симм*-триазинил-N'-метилкарбодимиды.

По мере уменьшения количества воды уменьшается и выход карбодимидного производного. Так, при метилировании в среде ацетона в присутствии небольших количеств воды выходы карбодимидов снижаются в 2 раза. Если же метилирование проводится в сухом ацетоне в присутствии порошкообразного едкого кали или натра, а в некоторых случаях и поташа, то нормальные продукты метилирования получают с высокими выходами, а карбодимидные производные практически не образуются.

На основе полученных данных можно заключить, что соли N-метил-N-цианамино-*симм*-триазинов в воде или спирте (метаноле) диссоциируют на цианаминоанионы, которые стабилизируются путем делокализации отрицательного заряда с образованием карбодимидных анионов. Последние, будучи амбидентными анионами, метилируются как по од-

ному, так и по другому атому азота. В среде безводного ацетона соли цианаминопроизводных не растворяются, следовательно, не диссоциируют на амбидентные анионы, а поэтому при метилировании практически полностью переходят в ожидаемые N-метил-N-цианаминопроизводные.

С целью синтеза представителей этого ряда соединений изучено взаимодействие указанных солей с алкил-, алкенил-, алкинилгалоидами. Установлено, что замещение на углеводородный радикал сравнительно легко протекает со свежеприготовленными в среде ацетона солями и при применении иодидов, причем процесс резко ускоряется в присутствии каталитических количеств пиридина или диметилформаида.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности. Элюент—ацетон:гексан (1:4). Проявление смесью 2% AgNO_3 + 0,4% бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты.

1. Метилирование в водной среде. К раствору 1,7 г едкого кали в 10 мл воды прибавляют 5,8 г (0,025 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают 5—10 мин. При охлаждении льдом по каплям прибавляют 3,2 г (0,025 моля) диметилсульфата, перемешивают при комнатной температуре 3 часа и отфильтровывают. Получают 5,7 г вещества с т. пл. 108—140°. После очистки эфиром получено 4 г 2-N'-метил-N-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимида, т. пл. 112—114°, остаток 1,6 г N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимида, т. пл. 190—192°. Найдено %: N 39,85, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_7$. Вычислено %: N 39,36. ИК спектр, cm^{-1} : 1530, 1560, 1605, (C=N сопряж.), 2170 (NH), 2140 (N=C=N), 2190, (NC≡N).

Аналогичным образом выделены N-4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 218—20°. N-4-Этил-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 216—118° и N-4-метилитно-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 185—86°.

R	X	Выход, %	T. пл., °C
C ₂ H ₅	OCH ₃	81	143—145
<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	OCH ₃	83	135—136
C ₂ H ₅	SCl ₂	90	146—148
<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	92	99—101
<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	<i>н</i> изо-NHC ₄ H ₉	84	104—106
C ₂ H ₅	<i>н</i> изо-NHC ₄ H ₉	84	95—97
трет.-C ₄ H ₉	<i>н</i> изо-NiIC ₄ H ₉	83	112—114
<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	втор.-NiIC ₄ H ₉	84	107—108
C ₂ H ₅	втор.-NHC ₄ H ₉	93	114—116
C ₂ H ₅	трет.-NHC ₄ H ₉	93	95—96
<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	трет.-NHC ₄ H ₉	78	126—127
трет.-C ₄ H ₉	OCH ₃	76	82—84
трет.-C ₄ H ₉	SCH ₃	87	92—93
C ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	90	135—137
<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	<i>н</i> изо-NHC ₃ H ₇	94	114—115
C ₂ H ₅	<i>н</i> изо-NiIC ₃ H ₇	93	123—125

Таблица 1

назны II

Найдено, %				Вычислено, %			
N	C	H	S	N	C	H	S
40,54	44,85	5,50		40,38	46,15	5,76	
37,90	49,20	6,60		37,83	48,60	6,30	
37,84	43,20	5,70	14,68	37,50	42,20	5,30	14,28
35,60	44,90	6,20	13,71	35,29	45,30	5,90	13,44
37,63	55,00	7,48		37,26	54,75	7,90	
39,07	52,65	7,40		39,35	53,00	7,60	
35,00	55,90	7,95		35,37	56,30	8,30	
37,64	55,00	7,72		37,26	54,75	7,90	
39,00	52,70	7,30		39,36	53,00	7,60	
39,30	52,80	7,40		39,36	53,00	7,60	
37,80	54,89	7,50		37,26	54,80	7,90	
34,98	51,00	6,48		35,59	50,80	6,80	
34,08	47,40	6,00	12,32	33,37	47,60	6,20	12,75
43,98	49,30	6,50		44,39	48,96	6,78	
39,25	52,18	7,45		39,36	52,04	7,63	
41,46	50,86	7,23		41,76	51,06	7,53	

R	R'	X	Выход, %
C_2H_5	C_2H_5	NHC_2H_5	77
C_2H_5	<i>и</i> зо- C_3H_7	NHC_2H_5	80
C_2H_5	<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- NHC_3H_7	82
C_2H_5	C_2H_5	<i>и</i> зо- NHC_4H_9	78
C_2H_5	C_2H_5	трет.- NHC_4H_9	78
C_2H_5	<i>и</i> зо- C_3H_7	трет.- NHC_4H_9	83
C_2H_5	<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- NHC_4H_9	83
C_2H_5	<i>и</i> зо- C_3H_7	втор.- NHC_4H_9	87
C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	61
C_2H_5	<i>и</i> зо- C_3H_7	OCH_3	61
C_2H_5	трет.- C_4H_9	OCH_3	76
C_2H_5	C_2H_5	SCH_3	87
C_2H_5	<i>и</i> зо- C_3H_7	SCH_2	77
C_2H_5	трет.- C_4H_9	SCH_3	83
<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- NHC_3H_7	70
<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- C_3H_7	NHC_2H_5	91
<i>и</i> зо- C_3H_7	C_2H_5	OCH_3	61
$CH_2=CHCH_2$	<i>и</i> зо- C_3H_7	NHC_2H_5	92
$CH_2=CHCH_2$	C_2H_5	NHC_2H_5	90
$CH_2=CHCH_2$	<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- NHC_3H_7	89
$CH\equiv CCH_2$	<i>и</i> зо- C_3H_7	NHC_2H_5	85
$CH\equiv CCH_2$	C_2H_5	NHC_2H_5	73
$CH\equiv CCH_2$	<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- NHC_3H_7	76
<i>и</i> зо- C_3H_7	C_2H_5	NHC_2H_5	52
<i>и</i> зо- C_3H_7	<i>и</i> зо- C_3H_7	OCH_3	67

Т р и а з и н ы III

Таблица

Т. пл., °С	R _f	Найдено, %				Вычислено, %			
		N	C	H	S	N	C	H	S
83—84	0,60	41,61	50,80	6,90		41,70	51,06	7,23	
89—92	0,56	38,99	52,20	7,28		39,36	52,64	7,63	
100—102	0,60	36,99	54,25	7,52		37,3	54,75	7,98	
71—73	0,48	37,62	54,50	7,35		37,26	54,70	7,90	
100—101	0,52	37,00	53,95	7,60		37,26	54,70	7,90	
79—81	0,61	36,00	56,10	8,10		35,38	56,30	8,30	
92—94	0,63	35,71	56,20	7,80		35,37	56,30	8,30	
89—91	0,60	35,60	56,20	7,95		35,37	56,30	8,30	
108—110	0,45	37,21	48,90	6,10		37,83	48,60	6,30	
114—116	0,48	35,87	51,20	7,0		35,59	50,80	6,90	
81—83	0,61	33,79	52,50	6,95		33,60	52,80	7,20	
117—118	0,53	35,67	44,90	6,20	13,76	35,29	45,30	5,90	13,44
жидкость	0,49	32,80	46,90	6,50	12,14	33,33	47,20	6,20	12,69
66—68	0,55	32,10	49,40	6,54	11,85	31,58	49,60	6,90	12,02
95—96	0,57	35,21	56,12	8,1		35,38	56,3	8,3	
101—102	0,64	36,3	54,34	7,54		36,91	54,75	7,98	
114—116	0,47	35,87	51,2	6,48		35,59	50,8	6,9	
62—63	0,45	37,13	54,92	7,12		37,54	55,17	7,27	
66—70	0,59	39,6	53,21	6,51		39,68	53,44	6,89	
110—112	0,65	35,35	56,42	7,19		35,63	56,98	7,67	
86—87	0,51	38,28	55,24	6,14		37,83	55,60	6,56	
63—65	0,48	40,09	53,51	5,68		40,00	53,87	6,01	
—	0,51	35,72	56,64	6,64		35,89	57,01	6,89	
94—95	0,49	39,9	52,32	7,30		39,36	52,64	7,63	
73—75	0,64	33,89	52,42	6,84		33,60	52,80	7,20	

II. Метилирование в сухом ацетоне. К суспензии 7,0 г (0,11 моля, 84,5%) технического едкого кали в 200 мл ацетона прибавляют 23,5 г (0,1 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают при комнатной температуре 1 час. Затем прибавляют 12,6 г (0,1 моля) диметилсульфата и перемешивают при комнатной температуре 3—4 часа. Удаляют ацетон и продукт осаждают водой. Выход 23 г (92,3%), т. пл. 114—115° (из октана). R_f 0,60.

Б. Смесь 0,8 г (0,0055 моля) карбоната калия, 2,24 г (0,01 моля) 2-цианамино-4-изопропиламино-6-метилтио-симм-триазина и 20 мл ацетона перемешивают 1 час и при охлаждении по каплям прибавляют 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата. Смесь перемешивают 3—4 часа при комнатной температуре, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой. Выход 2,4 г (92,4%), т. пл. 99—101° (из октана).

III. 2-N-Этил(пропил, аллил, пропаргил)-N-цианамино-4,6-диалкил(бис-алкил)амино-симм-триазин. К суспензии 0,01 моля калиевой соли 2-N-цианамино-4,6-диалкил(бис-алкил)амино-симм-триазина в 15 мл ацетона в присутствии 1—2 мл диметилформамида или воды (2—3 капли пиридина) прибавляют 0,012 моля иодистого этила (или пропила, аллила, пропаргила) и при перемешивании нагревают на водяной бане 6—8 час. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон и продукт реакции осаждают водой. Полученные кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. ИК спектр, см⁻¹: 1550, 1590 (C=N_{сопр.}), 2235 (NC≡N), 3270, 3330 (NH).

Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1, 2.

ԱԼԿԻԼ(ԱԼԿԵՆԻԼ, ԱԼԿԻՆԻԼ)ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄԻԱՆ

Ուսումնասիրված են ցիանամինա-սիմ-տրիազինների ալկիլման, ռեակցիաները: Սինթեզված են N-ալկիլ(ալկենիլ, ալկինիլ)ցիանամինա-սիմ-տրիազինները:

Ցույց է տրված, որ ջրային միջավայրում մեթիլման նորմալ պրոդուկտների հետ մեկտեղ գոյանում են իզոմերային N-սիմ-տրիազինիլ-N'-մեթիլկարբոզիլմիդները:

SYNTHESIS OF PESTICIDES ALLYL(ALKENYL, ALKINYL) CYANAMINO-S-TRIAZINES

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

The interaction of dimethyl sulphate and alkyl iodides with cyanamino-S-triazine salts has been investigated leading the formation of N-alkyl(alkenyl, alkinyl)-N-cyanamino-S-triazines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
2. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 492 (1979).