ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIII, № 9, 1980

УДК 547,491.8.07(088.8)

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ, СОЛЯНОЙ И УГОЛЬНОЙ КИСЛОТ НА СОЛИ ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 12 XII 1979

Изучено действие хлорангидридов кислот, соляной и угольной кислот на водные растворы солей цианамино-*симм*-триазинов.

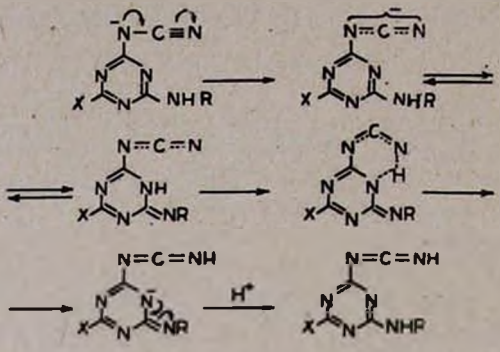
Показано, что при этом образуются или смесь цианамино- и карбодиимидных производных, или только карбодиимидопроизводные.

Табл. 1, библ. ссылок 3.

Ранее было изучено алкилирование N-калийцианамино-*симм*-триазинов [1]. Полученные при этом N-алкилцианамино-*симм*-триазины, в отличие от незамещенных производных, обладают высокой гербицидной активностью [2]. Замена атома водорода аминогруппы производных-*симм*-триазина на ацильный радикал зачастую приводит к усилению избирательности действия гербицидных препаратов [3]. С целью синтеза N-ацил-N-цианамино-*симм*-триазинов изучено взаимодействие хлорангидридов кислот с N-калийцианамино-*симм*-триазинами. Вопреки нашим ожиданиям, сухие соли с хлорангидридами не реагируют, а в присутствии небольших количеств воды, вместо ожидаемых N-ацилпроизводных, образуются высокоплавкие соединения, по своему составу соответствующие исходным цианамино-*симм*-триазинам. Однако указанные соединения плавятся при температуре на 10—12° выше, чем соответствующие цианамино-*симм*-триазины. В ИК спектрах этих соединений, кроме полос поглощения NC≡N-группы (2190 $см^{-1}$), имеются поглощения, характерные для N=C=N-группы (2156 $см^{-1}$). На основании приведенных данных можно заключить, что образующиеся соединения представляют собой смесь изомерных цианамино- и карбодиимидных производных. Таким образом, в указанных условиях хлорангидрид кислоты выступает в качестве не ацилирующего агента, а донора соляной кислоты. Аналогичные результаты были получены при подкислении водных растворов N-калийцианамино-*симм*-триазинов эквимольным количеством соляной кислоты при низкой температуре.

Сходная картина имела место при пропускании углекислого газа через указанные растворы. Однако при этом некоторые цианамино-*симм*-триазины переходят в чистые карбодиимидопроизводные. Любопытно отметить, что, если смесь изомерных продуктов заново растворить в щелочи и затем подкислить соляной кислотой при комнатной температуре до pH 4,5, то при этом выпадают только цианамино-*симм*-триазины. Следует отметить, что указанные превращения имеют место только в том случае, если исходный триазин содержит у экзоциклического азота атом водорода.

На основании полученных результатов можно полагать, что переход солей цианамино-*симм*-триазинов в соответствующие карбодиимиды протекает через таутомерную иминную форму амбидентного аниона путем его протонирования по схеме



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле.

Взаимодействие солей цианамино-симм-триазинов с ацилхлоридами и соляной кислотой. К 0,7 *г* (0,01 моля 84,5%) едкого кали в 20 *мл* ацетона прибавляют 2,35 *г* (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-*бис*-изопропиламино-*симм*-триазина и перемешивают 1 час. Затем при охлаждении прибавляют 0,01 моля ацетил(бензоил)хлорида, перемешивают при комнатной температуре 3—4 часа, отфильтровывают. Получают 1,8—1,9 *г* вещества с т. пл. 258—263° (с разл.), представляющего собой смесь цианамино- и карбодиимидопроизводного. Найдено %: N 41,30. $C_{10}H_{17}N_7$. Вычислено %: N 41,76. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1525, 1560, 1615 ($C=N_{сопряж.}$), 3160 (NH), 2190 (NC≡N), 2155 (N=C=N).

Аналогично получена смесь 2-цианамино-4-этиламино-6-изопропиламино-*симм*-триазина и его карбодиимида с т. пл. 255—60° (с разл.). Найдено %: N 44,10. $C_9H_{15}N_7$. Вычислено %: N 44,34.

2-Цианамино-4,6-*бис*-этиламино-*симм*-триазин со смесью карбодиимидной формы. Т. пл. 260—265° (с разл.). Найдено %: N 44,75. $C_8H_{13}N_7$. Вычислено %: N 44,34.

Действие соляной кислоты на водные растворы солей цианамино-симм-триазинов. К раствору 4,7 *г* (0,01 моля 84,5%) едкого кали в 10 *мл* воды прибавляют 2,35 *г* (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-*бис*-изопропиламино-*симм*-триазина, перемешивают до полного растворения. При охлаждении льдом по каплям прибавляют 1 *г* (0,1 моля) соляной кислоты. Перемешивают 0,5 часа, отфильтровывают. Получают 2,2—2,3 *г* вещества с т. пл. 258—263° (с разл.), представляющего смесь цианамино- и карбодиимидопроизводных.

Карбодиимидо-симм-триазины. Растворяют 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенного *симм*-триазина в водном растворе едкого кали (0,7 *г* едкого кали в 10—15 *мл* воды). Через смесь пропускают углекислый газ до pH 8—8,5. Полученные кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе.

Выходы и некоторые константы полученных соединений приведены в таблице.

Таолица

N-4,6-Замещенные-*симм*-триазинил-2-N′-карбодиимиды

R	X	Т. разл., °С		Найдено, %	Вычислено, %	Выход, %
		цианаминопроизводного	карбодиимидопроизводного	N	N	
изо-C_3H_7	OCH_3	173—174	216—218	39,93	40,38	72
трет-C_4H_9	OCH_3	96—98	194—196	37,32	37,83	70
изо-C_3H_7	SCH_3	166 - 167	204 –206	38,00	37,50	80
втор-C_4H_9	SCH_3	169—170	115—117	35,67	35,29	79

Взаимодействие 2-цианамино-4,6-бис-диалкиламино-симм-триазинов с двуокисью углерода. Через раствор 0,01 моля калиевой соли 4,6-*бис*-алкилцианамино-*симм*-триазина в 10 *мл* воды пропускают углекисный газ до pH 8—8,5. Полученные кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Получают исходные цианамино-*симм*-триазины.

ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ, ԱՂԱԹՎԻ ԵՎ ԱՄԽԱԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ–ՍԻՄ–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

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

Ցույց է տրված, որ կալիումցիանամինա-սիմ-տրիազինների վրա քլորանհիդրիդով ներգործելիս կամ աղաթթվով զգույշ չեզոքացնելիս գոյանում է իզոմերային ցիանամինա- և կարբոդիիմիդո-սիմ-տրիազինների խառնուրդ։ Մինչդեռ ածխաթթվով մշակելիս որոշ ցիանամինա-սիմ-տրիազիններ փոխարկվում են մաքուր կարբոդիիմիդոածանցյալների։

THE ACTION OF ACID CHLORIDES, HYDROCHLORIC AND CARBONIC ACIDS WITH CYANAMINO-S-TRIAZINE SALTS

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

The interaction of acid chlorides, hydrochloric and carbonic acids with aqueous solutions of cyanamino-*s*-triazine salts has been studied.

It has been shown that as a result of this reaction a mixture of cyanamino and carbodiimidoderivatives, or only carbodiimidoderivatives are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян* Арм. хим. ж., 33, 311 (1980).
2. *В. В. Довлатян, М. Я. Березовский Л Д. Стонов, А. А. Агаджанян, В. И. Жарков, Л. А. Бакуменко, Н. М. Усачева,* Авт. свид. СССР 503573 (1975), Бюлл. изобр. № 7 (1976).
3. Пат. ФРГ 1194198; С. А., 63, 9970 (1965).