

3. A. Martani, M. Magla, G. Orzalesi, Farmaco Ed. Sci., 30, 370 (1975).
4. Л. М. Мецержкова, Э. К. Орлова, Э. П. Сенова, О. А. Мочалова, Н. П. Сперанский, Ю. В. Бузов, В. А. Загоревский, Хим. фарм. ж., 4, 50 (1978).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Арм. хим. ж., 22, 812 (1969).
6. F. Caral, M. Caseagares, Sci., 5, 1056 (1944).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 684—687 (1982 г.)

УДК 547.491.8.07.(088.8)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ *симм*-ТРИАЗИНИЛМОЧЕВИН

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

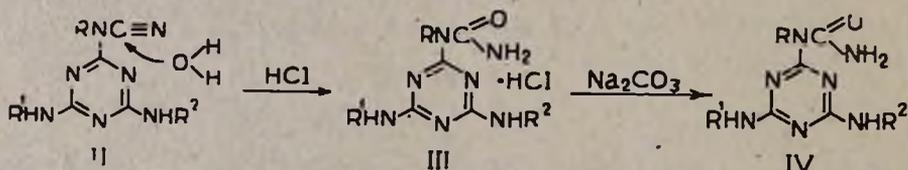
Поступило 8 XII 1980

Изучены кислотный гидролиз и алкоголиз цианамино-*симм*-триазинов и на этой основе разработан способ получения *симм*-триазинилмочевин.

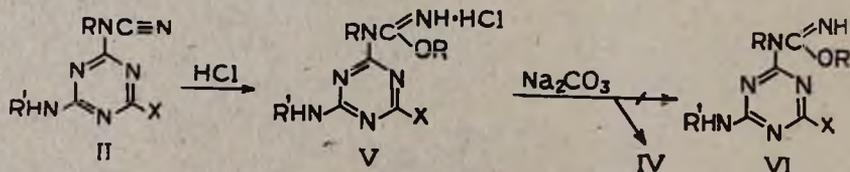
Табл. 2, библи. ссылок 11.

В ряду производных мочевины *симм*-триазинового ряда найдены бактерициды, фунгициды, противоопухолевые средства, а также перспективные гербициды [1—7]. Описано также получение карбамидомеламина путем гидролиза соответствующего цианпроизводного [8]. В настоящей статье приведены данные по изучению кислотного гидролиза ранее описанных цианамино-*симм*-триазинов [9—10] и разработаны на этой основе способы синтеза *симм*-триазинилмочевин.

Показано, что 2-*N*-цианамино-4,6-*бис*-алкиламино-*симм*-триазины (I) растворяются в концентрированной соляной кислоте, не подвергаясь при этом каким-либо изменениям. В противоположность этому 2-*N*-алкил-*N*-цианаминопроизводные (II) в аналогичных условиях превращаются в гидрохлориды производных мочевины III, переходящие под действием соды в основания IV.



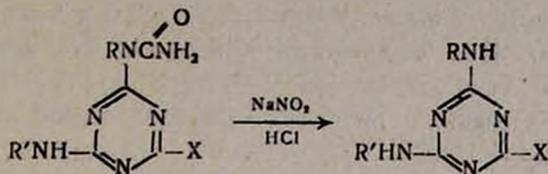
Соединения II подвергаются также алкоголизу в условиях реакции Гимлера. Однако образующиеся при этом гидрохлориды *O*-алкилмочевины V под действием соды превращаются в соединения IV вместо ожидаемых свободных иминоэфиров VI.



Следует указать, что нам удалось осуществить переход от I к незамещенным *симм*-триазинилмочевинам путем насыщения их эфирных

суспензий хлористым водородом и последующими обработкой спиртом и водой и нейтрализацией.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии и переводением в известные алкиламинопроизводные.



Экспериментальная часть

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

Гидрохлориды N-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин (III). Через раствор 2,5 г (0,01 моля) 2-N-метил-N-цианамин-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина в 15 мл метилового спирта пропускают 2 г сухого хлористого водорода. Смесь оставляют на ночь, затем прибавляют 10 мл воды, оставляют 3 ч при комнатной температуре и отфильтровывают. Получают 2,5 г (76,3%) гидрохлорида N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин с т. пл. 160—161°. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}$), 1540, 1570 ($\text{C}=\text{C}_{\text{сопр.}}$).

Гидрохлориды остальных триазинмочевин получены аналогично (табл. 1).

Таблица 1

Гидрохлориды триазинилмочевин IV

R	R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °С	Cl, %		N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	54	226—227	13,20	13,95	38,00	37,47
CH ₃	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	84	168—169	12,60	13,25	35,71	35,57
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	62	172—173	12,30	12,26	32,83	33,85
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	55	158—160	12,21	11,69	30,23	31,26
H	C ₂ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	66	200—201	12,90	13,25	35,30	35,57
CH ₃	C ₂ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	76	155—156	11,90	12,26	32,48	33,84
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	58	160—161	10,89	11,69	30,76	31,26
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	56	172—174	11,20	11,14	29,06	30,23
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	56	197—199	13,21	12,26	34,08	33,84
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	76	160—161	10,91	11,69	31,45	31,26
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	62	165—167	11,82	11,14	29,04	30,23
C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₂ H ₇	59	164—165	10,59	10,68	28,02	28,68

N-4,6-бис-Изопропиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин (IV).

а) 3,0 г (0,01 моля) гидрохлорида N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин растворяют в 10 мл воды и нейтрализуют

углекислым натрием. Кристаллический продукт отфильтровывают и промывают водой. Получают 2,0 г (75,4%) IV с т. пл. 158—159°.

б) *N*-4,6-бис-Изопропиламино-симм-триазирил-2-*N*-метилмочевина (IV). К 1,25 г (0,005 моля) 2-*N*-метил-*N*-цианамино-4-6-бис-изопропиламино-симм-триазина прибавляют 4 мл конц. соляной кислоты и оставляют на ночь. Затем прибавляют 7—10 мл воды и нейтрализуют углекислым натрием. Кристаллический продукт отфильтровывают, получают 1,1 г (86,6%) IV с т. пл. 158—59°.

Остальные представители получаются аналогично табл. 2.

Таблица 2

Триазирилмочевины V

R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	S	N	S
H	C ₃ H ₅	HNC ₂ H ₅	55	236—237	43,22		43,55	
CH ₃	C ₃ H ₅	HNC ₂ H ₅	73	150—152	40,96		41,42	
C ₂ H ₅	C ₃ H ₅	HNC ₂ H ₅	64	125—126	39,11		38,73	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₅	HNC ₂ H ₅	66	152—153	36,88		36,70	
H ₂ C=CHCH ₂	C ₃ H ₅	HNC ₂ H ₆	64	113—114	36,55		36,98	
H	C ₃ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	61	208—210	41,09		41,42	
CH ₃	C ₃ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	68	105—107	38,74		38,73	
C ₂ H ₅	C ₃ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	63	111—113	36,05		36,70	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	66	137—138	35,11		34,87	
H ₂ C=CHCH ₂	C ₃ H ₅	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	60	106—108	34,86		35,12	
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	67	220—221	40,00		39,73	
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	75	158—159	36,45		36,70	
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	64	155—156	34,29		34,87	
C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	40	143—144	34,00		33,22	
H ₂ C=CHCH ₂	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -HNC ₃ H ₇	56	153—154	33,00		33,34	
CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	70	<270	37,73		37,16	
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	63	132—133	35,36		35,00	
CH ₃	C ₂ H ₅	SCH ₃	66	211—213	34,36	13,57	34,71	13,22
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	SCH ₃	90	154—156	32,56	12,81	32,81	12,50
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	90	>270	34,91		34,71	
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	79	119—120	32,60		33,07	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SCH ₃	83	124—126	32,43	12,74	32,81	12,50
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	SCH ₃	93	123—125	31,39	11,59	31,11	11,85

N-4-Метилтио-6-изопропиламино-симм-триазирил-2-*N*-метилмочевина. Через суспензию 2,4 г (0,01 моля) 2-*N*-метил-*N*-цианамино-4-метилтио-6-изопропиламино-симм-триазина в 8 мл метилового спирта при охлаждении при 0—5° пропускают 1,5 г (0,04 моля) сухого хлористого водорода и оставляют на ночь в холодильнике. На следующий день прибавляют 15 мл холодной воды, оставляют на 3 ч при комнатной температуре и осадок фильтруют. Получают 2,3 г (90%) *N*-4-метилтио-6-изопропиламино-симм-триазирил-2-*N*-метилмочевины с т. пл. 154—56° (октан)

(табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$), 1540, 1570, 1600

($\text{C}=\text{C}$ сопряж.).

2,4,6-трис-Этиламино-симм-триазин. К суспензии *4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-N-этилмочевины* и 0,6 г NaNO_2 в 1—1,5 мл воды при охлаждении льдом прибавляют 8 мл конц. соляной кислоты, перемешивают 1 ч, затем 2 ч при комнатной температуре, прибавляют воду и нейтрализуют углекислым натрием при охлаждении и отфильтровывают. Фильтр хорошо промывают водой. Получают (45%) 0,4 г *трис-этиламино-симм-триазина* с т. пл. 71—73° (II). Найдено %: N 38,50.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: N 38,33.

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼ ՄԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Ա. ԿԽԱՇԱՏՐԻԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄԻԱՆ

Ուսումնասիրվել են ցիանամինո-սիմ-տրիազինների թթվային հիդրոլիզը և ալկոհոլիզը, որոնց հիման վրա մշակվել է սիմ-տրիազինի միզանյութների ստացման եղանակը:

METHODS OF PREPARATION OF *s*-TRIAZINYLUREAS

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

Acidic hydrolysis and alcoholysis of cyanamino-*s*-triazines have been investigated and methods of preparing *s*-triazinylureas have been worked out on their basis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Matolesy, G. Ubrlcsy, Acta Agron. Acad. Sci. Hung, 11, 173 (1961); C. A. 56, 10621 (1962).
2. Бельг. пат. 617033, С. А., 58, 11383 (1963); 613648, С. А., 58, 3448 (1963).
3. Англ. пат. 955911 РЖ хим., 1Н40211 (1966).
4. Пат. ФРГ 1182667; С. А., 62, 7781 (1965).
5. Голл. пат. 301098, С. А., 62, 3335 (1965).
6. Пат. ФРГ 1193725; С. А., 63, 3557 (1965).
7. Пат. Японии 28101 (65); С. А., 64, 11232 (1966).
Пат. Японии 9155 (67); С. А. 68, 39654 (1968).
8. H. Bletting, M. Raduechel, G. Wenzel, H. Beyer, J. Prakt. chem., 28 (5—6), 325 (1965).
9. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 492 (1979).
10. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
11. D. W. Kaiser, J. T. Thurston, J. Am. Chem. Soc., 73, 2984 (1951).