

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.491.8.07 (088.8)

ПРОИЗВОДНЫЕ *симм*-ТРИАЗИНИЛИЗОМОЧЕВИН

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

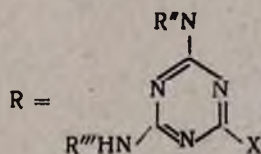
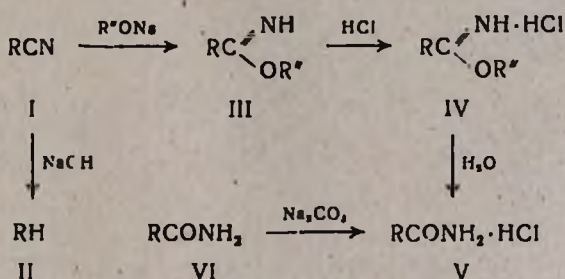
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 8 XII 1980

В продолжение работ по изучению гидролиза цианамино-*симм*-триазинов I исследовано их поведение по отношению к щелочным агентам. Показано, что 2-N-алкил-N-цианамино-4,6-бис-алкиламино-*симм*-триазины (I) при продолжительном нагревании в среде водной щелочи подвергаются децианированию с переходом в алкиламинопроизводные II.

В спиртовой же среде в присутствии эквимолярного или каталитического количества алкоголята натрия соединения I, присоединяя элементы спирта по месту циангруппы, превращаются в производные О-алкилизомочевины III. Последние представляют собой разлагающиеся при вакуум-перегонке жидкости, поэтому были идентифицированы в виде гидрохлоридов IV. Установлено, что соединения IV при растворении в воде расщепляются в гидрохлориды *симм*-триазинилмочевин V.

При нейтрализации их водных растворов содой вместо исходных иминоэфиров III были выделены ранее описанные в [1] *симм*-триазинилмочевины VI.



Экспериментальная часть

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

N-Алкил-N-4,6-бис-алкиламино(или 4-алкиламино-6-метокси-(метилтио)-*симм*-триазинил-2-О-алкилизомочевины (III). К раствору алкоголята натрия, полученного из 0,23 г натрия и 10 мл алкилового спирта, прибавляют 0,01 моля соединения I. Смесь нагревают на водя-

ной баче при 50—80° 4—5 ч. Удаляют часть спирта, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выходы и некоторые константы соединений, полученных таким способом, приведены в табл. 1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635 ($\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{N} \end{smallmatrix}$), 1530, 1580, 1600 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.).

Таблица 1

Триазинилизомочевины III

R'	R''	R'''	X	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
						найдепо	вычислено
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	95	119—121	38,50	38,74
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	83	105—106	36,95	36,68
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	86	72—74	37,20	36,68
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	90	129—131	35,50	35,00
CH ₃	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	OCH ₃	50	120—122	33,47	33,07
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	SCH ₃	97	130—132	32,52	32,81

Таблица 2

Гидрохлориды триазинилмочевины IV

R'	R''	R'''	X	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		Cl, %	
						найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	86	160—162	33,20	33,84	11,75	12,26
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	92	167—168	31,80	32,28	12,30	11,70
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	79	153—154	30,34	30,86	11,82	11,18
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	80	168—169	31,48	32,28	12,02	11,70
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	HNC ₂ H ₅	82	171—172	31,50	30,86	11,52	11,18
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	изо-HNC ₃ H ₇	80	158—160	32,00	32,29	11,38	11,70
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	изо-HNC ₃ H ₇	82	157—158	30,94	30,86	12,05	11,18
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	изо-HNC ₃ H ₇	70	159—160	29,66	29,56	10,25	10,70
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	изо-HNC ₃ H ₇	76	166—167	30,60	30,86	10,67	11,18
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	изо-HNC ₃ H ₇	85	162—163	29,40	29,56	10,21	10,70
CH ₃	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	изо-HNC ₃ H ₇	73	162—163	30,32	30,86	10,92	11,18
CH ₃	C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	изо-HNC ₃ H ₇	70	161—162	28,20	28,36	11,04	10,20
C ₂ H ₅	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	изо-HNC ₃ H ₇	73	160—162	28,92	29,56	10,30	10,70
C ₃ H ₇	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	изо-HNC ₃ H ₇	88	164—165	29,04	28,36	10,80	10,20
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	86	179—180	29,92	30,37	14,00	13,62
CH ₃	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	OCH ₃	90	180—182	29,31	29,71	11,96	12,22
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	SCH ₃	85	182—183	29,05	28,70	11,90	12,23
CH ₃	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	90	154—156	27,80	27,40	12,00	11,25

Гидрохлориды N-алкил-N-4,6-бис-алкиламино(4-алкиламино-6-метокси(метилтио)сим-триазинил-2-О-алкилизомочевины (IV). К эфпр-

ному раствору 0,01 моля соединения III в 10 мл абс. эфира прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения выделения мути. Кристаллический продукт отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в эксикаторе. Выходы полученных гидрохлоридов приведены в табл. 2.

2-Метиламино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин (II). Смесь 1,3 г (0,005 моля) 2-N-метил-N-цианамин-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и 3,5 г 10% водного раствора едкого кали кипятят в течение 10—12 ч. Экстрагируют эфиром, высушивают и удаляют эфир. Получают 0,4 г (71,4%) соединения II, т. пл. 66—68°. Найдено %: N 37,40. $C_{10}H_{20}N_6$. Вычислено %: N 37,5 [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Л. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 35, 684 (1982).
2. Л. П. Кофман, А. А. Серго, В. С. Гаевля, Авт. свид. СССР № 382631 (1973); РЖХ, 17Н, 739 (1973).

Армянский химический журнал, т. 35, № 12, стр. 801—802 (1982 г.)

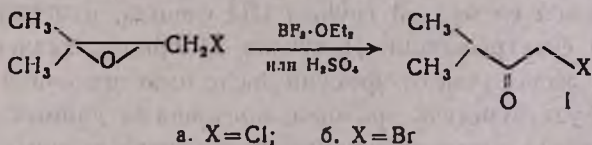
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.261/268

УДОБНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОПРЕНОИДНЫХ 1-ГАЛОГЕН-3-МЕТИЛ-2-БУТАНОНОВ

Для получения изопреноидного 1-бром-3-метил-2-бутанона (I) в литературе описан ряд методов, включающих бромирование метилизопропилкетона [1], реакцию бромангидрида изомасляной кислоты с диазо-метаном [2] и др. [3]. Выходы 46—74%.

Нами обнаружено, что Ia можно получать изомеризацией доступного [4] 1-бром-2,3-эпоксид-3-метилбутана под влиянием эфирата трехфтористого бора или конц. серной кислоты. Аналогично идет реакция с 3-метил-1-хлор-2,3-эпоксибутаном.



В тех же условиях другие катализаторы (хлористый цинк, окись алюминия, *n*-толуолсульфокислота и т. д.) приводят к смеси продуктов.

К 0,1 моля эпоксигалогенида в 25 мл бензола медленно прикапывают 0,05 моля $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (или прибавляют каплю серной кислоты), перемешивают 30 мин, обрабатывают насыщенным раствором соды, эфиром, высушивают, перегоняют. Выход Ia 79%, т. кип. 140°/650 мм, n_D^{20} 1,4420 [5]. Выход Ib 74%, т. кип. 60°/14 мм, n_D^{20} 1,4685 [2]. Спектры ПМР Ia, м. д.: 4,11 с (CH_2), 1,09 д (CH_3), 2,85 м (CH); Ib — 3,95 с (CH_2), 1,16 д (CH_3), 3 м (CH).