

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Fedosova, O. Magldson, C. A., 43, 2180 (1949).
2. W. Lampe, Z. Macierewicz, C. A., 34, 2833 (1940).
3. Hisashi Schlegel, C. A., 48, 3356c (1954).
4. Albert Schlesinger, Nathan Welner, Пат. США 2,683,720 (1954); [C. A., 49, 10378g, (1955)].

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 322—325 (1982 г.).

УДК 547.491.8.07/088.8/

РЕАКЦИЯ ЦИАНАМИНО-симм-ТРИАЗИНОВ С ГАЛОГЕНОНИТРИЛАМИ

В. В. ДОВЛЯТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

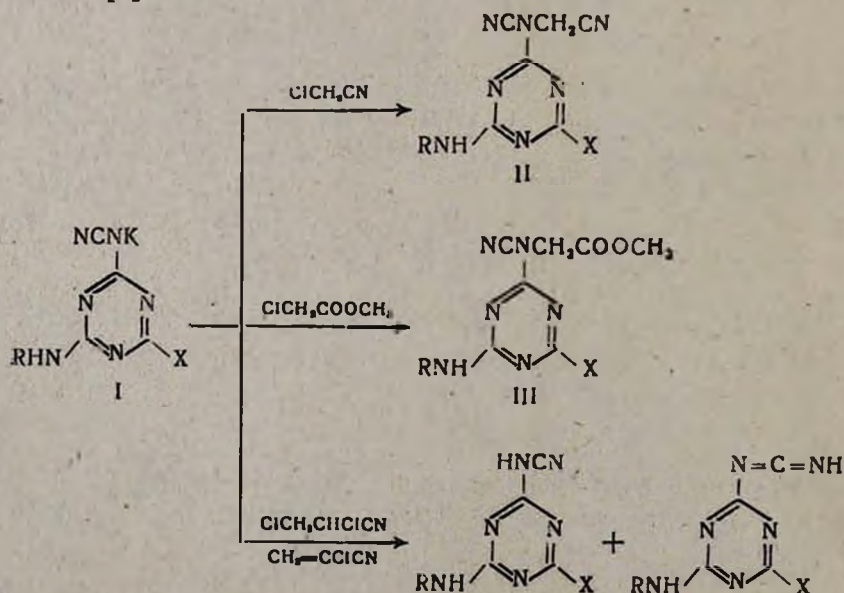
Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 25 III 1981

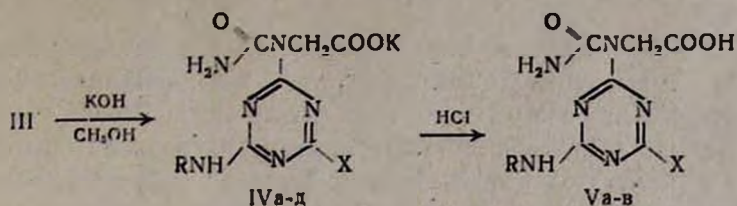
Показано, что калиевые соли цианаминно-симм-триазинов с хлорацетонитрилом и метилхлорацетатом образуют продукты циан(карбметокси)метилирования, гидролиз которых приводит к N-карбоксиметил-4,6-замещенным-симм-триазином-2-N-мочевинам. Табл. 3. библиограф. ссылок 5.

В поисках новых потенциально физиологически активных соединений представлялось интересным изучить взаимодействие ранее описанных калиевых солей N-цианаминно-4,6-замещенных симм-триазинов [1, 2] с хлоронитрилами и метилхлорацетатом.

Было установлено, что указанные соли I с хлорацетонитрилом и метилхлорацетатом дают продукты нуклеофильного замещения—соединения II, III, а с α,β-дихлорпропионитрилом—продукты дегидрохлорирования: α-хлоракрилонитрил и смесь пианаминно-карбодимидо-симм-триазинов [3].



Гидролиз карбметоксиметилпроизводных III приводит к N-карбоксиметил-4,6-замещенным-симм-триазилил-2-N-мочевинам (IV, V).



IV

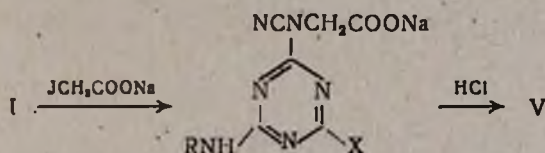
- | | | |
|---|---|---|
| а | X = <i>узо</i> -C ₃ H ₇ | R = <i>узо</i> -C ₃ H ₇ |
| б | X = OCH ₃ | R = C ₂ H ₅ |
| в | X = OCH ₃ | R = <i>узо</i> -C ₃ H ₇ |
| г | X = SCH ₃ | R = C ₂ H ₅ |
| д | X = SCH ₃ | R = <i>узо</i> -C ₃ H ₇ |

V

- | | | |
|---|----------------------|---|
| а | X = OCH ₃ | R = C ₂ H ₅ |
| б | X = OCH ₃ | R = <i>узо</i> -C ₃ H ₇ |
| в | X = SCH ₃ | R = <i>узо</i> -C ₃ H ₇ |

Многочисленными опытами установлено, что 2-N-цианметил-N-циан-аминопроизводные II при гидролизе образуют трудноразделяемые смеси.

С целью встречного синтеза изучено взаимодействие некоторых солей I с йодацетатом натрия. Установлено, что реакция гладко протекает и приводит к образованию N-циан-N-карбоксиметилпроизводных только в среде диметилформаида или диметилсульфоксида. Полученные таким образом соли под действием соляной кислоты переходят в соединения V.



Из полученных соединений калий-N-карбоксиметил-N-4-метокси-6-изопропиламино-симм-триазилил-2-мочевина (IVв) и калий-N-карбоксиметил-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазилил-2-мочевина (IVа) могут найти применение в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста растений [4]. Препараты испытывались в лабораторных и вегетационных условиях. Установлено, что по своему стимулирующему эффекту они превосходят препарат гиббереллин на 21—30%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, система растворителей ацетон—вода, проявитель 2% AgNO₃+4% бромфеноловый синий в УФ системе.

2-N-Циан-N-цианметиламино-4,6-замещенные-симм-триазины (II). Смесь 0,1 моля калиевой соли 2-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов и 0,1 моля хлорацетонитрила в диметилформаида нагревают на водяной бане при 75—80° 5—6 ч, затем выливают на ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл. 1), очищают растворе-

нием в эфире и выпариванием. ИК спектр: $\nu_{C=N}$ 2230; ν_{C-N} 1540, 1570 cm^{-1} .

2-N-Циан-N-карбметоксиметиламино-4,6-замещенные-симм-триазины (III). Смесь 0,1 моля калиевой соли 2-N-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов и 0,1 моля метилового эфира хлоруксусной кислоты нагревают в 10 мл диметилформамида на водяной бане 5 ч при 65—70° и выливают на ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и очищают растворением в эфире и выпариванием (табл. 2). ИК спектр: $\nu_{C=N}$ 2240—2260 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ 1760 cm^{-1} .

Таблица 1

Цианметиламино-симм-триазины II

X	R	Т. пл., °C	R _f	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	96—98	0,60	76	48,21	5,35	45,21	48,71	5,68	45,50
изо-NHC ₂ H ₇	изо-C ₂ H ₇	105—107	0,78	85	52,22	6,10	39,90	52,55	6,57	40,57
SCH ₃	C ₂ H ₅	128—130	0,59	87	43,13	4,65	39,09	43,37	4,43	39,36
SCH ₃	изо-C ₂ H ₇	70—72	0,70	71	45,40	4,47	37,70	45,62	4,17	37,26
OCH ₃	изо-C ₂ H ₇	69—70	0,73	81	48,31	5,52	35,41	48,58	5,26	35,62
NHC ₂ H ₅	m-C ₄ H ₉	85—87	0,71	75	52,31	6,51	39,20	52,55	6,56	39,40
изо-NHC ₂ H ₇	m-C ₄ H ₉	96—98	0,78	73	54,26	6,70	38,60	54,16	6,94	38,80

Таблица 2

N-Карбметоксиметиламино-симм-триазины III

X	R	Т. пл., °C	R _f	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
изо-NHC ₂ H ₇	изо-C ₂ H ₇	60—63	0,79	85	50,42	6,70	31,98	50,81	6,84	31,92
SCH ₃	C ₂ H ₅	94—95	0,55	73	43,15	4,51	30,03	43,32	4,95	29,78
SCH ₃	изо-C ₂ H ₇	76—78	0,67	86	45,56	5,20	28,15	45,38	5,40	28,37
OCH ₃	изо-C ₂ H ₇	78—80	0,76	82	46,93	5,95	30,42	47,14	5,71	30,60
OCH ₃	m-C ₄ H ₉	45—46	0,25	78	48,65	6,41	28,31	49,94	6,12	28,57
изо-NHC ₂ H ₇	m-C ₄ H ₉	112—114	0,60	79	52,45	7,31	30,80	52,33	7,16	30,50

Калиевые соли 2-N-карбоксиметил-N-4,6-замещенных-симм-триазирил-2-мочевин (IV). К раствору 0,01 моля 84% едкого кали в метиловом спирте при перемешивании добавляют 0,01 моля 2-N-циан-N-карбметоксиметиламино-4,6-замещенных-симм-триазинов. Смесь нагревают на водяной бане при 70° 7 ч. После отгонки спирта полученный осадок промывают сухим эфиром, отфильтровывают и сушат (табл. 3). ИК спектр: $\nu_{C=O}$ 1620 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ 1760 cm^{-1} .

Соедине- ние	R	X	Т. пл., °C	R _f	Выход, %	N, %	
						найдено	вычис- лено
IVa	uзо-C ₃ H ₇	uзо-NHC ₃ H ₇	214—216	0,56	75	28,2	28,0
IVб	C ₂ H ₅	OCH ₃	170—172	0,42	76	28,5	28,7
IVв	uзо-C ₃ H ₇	OCH ₃	198—200	0,60	78	26,3	26,07
IVг	C ₂ H ₅	SCH ₃	210—211	0,69	76	25,4	25,6
IVд	uзо-C ₃ H ₇	SCH ₃	100—101	0,44	74	28,3	28,08
Va	C ₂ H ₅	OCH ₃	241—242	0,37	76	31,4	31,2
Vб	uзо-C ₃ H ₇	OCH ₃	215—217	0,30	72	29,3	29,5
Vв	uзо-C ₃ H ₇	SCH ₃	235—236	0,25	73	24,2	24,0

ՅԻԱՆԱԱՄԻՆՈ-ՎԻԱ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ
ՀԱԼՈՆԻՏԵՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴԻԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցիանամինո-վիա-տրիազինների աղերը քլորացետոնիտրիլի և մեթիլքլորացետատի հետ առաջացնում են փոխազդման նորմալ վերջանյութեր: Հաստատվել է, որ ստացված կարբոմեթօքսիմեթիլ ածանցյալների հիդրոլիզը հանգեցնում է N-կարբօքսիմեթիլ-4,6-տեղակալված-վիա-տրիազինիլ-2-N-միզանյութերի:

THE INTERACTION OF CYANAMINO-s-TRIAZINES
WITH HALONITRILES

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGIAN and E. N. AMBARTSUMIAN

It has been shown that cyanamino-s-triazine Salts form normal interaction products with chloroacetonitrile and methylchloroacetate. The hydrolysis of the carbomethoxymethyl derivatives thus obtained leads to N-carboxymethyl-4,6-substituted-s-triazinyl-2-N-ureas.

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).
3. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Л. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 33, 455 (1980).
4. В. В. Довлатян, А. Г. Авакян, Э. Н. Амбарцумян, Л. Л. Гюльбудагян, А. Г. Оганесян, авт. свид. СССР № 743996 (1980), Бюлл. изобр. № 24 (1980).