

# SYNTHESIS OF HYDRAZINO-*s*-TRIAZINES CONTAINING AZIDO AND CYANAMINO GROUPS

V. V. DOVLATIAN, T. A. GOMKTSIAN and N. Kh. KHACHATRIAN

It has been shown that the interaction of 2-alkylamino-4-chloro-6-azido(cyanamino, N-methyl-N-cyanamino)-*s*-triazines with methylhydrazine leads to the formation of the corresponding  $\alpha$ -methylhydrazine-*s*-triazines, while 2-alkylamino-4-chloro-6-(N-methyl-N-cyanamino)-*s*-triazines form 2-alkylamino-4-azido-6-(N-methyl-N-cyanamino)-*s*-triazines with sodium azide.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Химия и технология пестицидов, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 666.
2. В. В. Довлатян, М. Я. Березовский, Л. Д. Стонов, А. А. Агаджанян, В. И. Жаров, Л. А. Бакуменко, Н. М. Усачева, Авт. свид. СССР № 503573 (1975), Бюлл. изобр. № 7 (1976).

*Армянский химический журнал*, т. 35, № 7, стр. 478—481 (1982 г.).

УДК 547.491.8.07(088.8)

## АРИЛМЕТИЛАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНЫ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 21 VII 1981

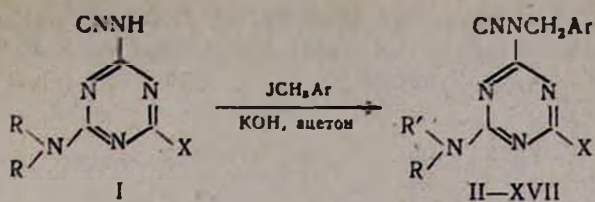
Показано, что арилметилйодиды конденсируются с цианаминно-*симм*-триазинами с образованием N-арилметил-N-цианаминно-*симм*-триазинов. Цианаминированием 2-хлор-4-метокси-6-бензиламино-*симм*-триазинов и алкилированием полученных цианаминно-производных получены алкилцианаминпроизводные 4-метокси-6-бензиламино-*симм*-триазинов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

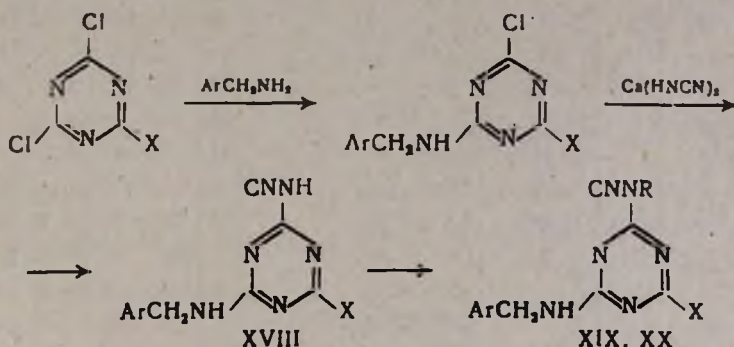
Известно, что 2-хлор-4,6-*бис*-ариламино-*симм*-триазины в качестве гербицидов практически неактивны. Известно также, что при переходе к родственным 4,6-*бис*-арилалкиламино-*симм*-триазинам гербицидная активность несколько возрастает [1].

В продолжение ранее проведенных исследований по производным цианаминно-*симм*-триазинов [2, 3] было интересно получить в качестве возможных гербицидов N-арилметил-N-цианаминно-*симм*-триазины взаимодействием N-калийцианаминно-*симм*-триазинов с арилметилгалогенидами.

Опыты показали, что в указанную реакцию арилметилхлориды практически не вступают, между тем соответствующие йодиды, полученные обменной реакцией хлоридов по Финкельштейну [4], легко конденсируются с N-цианаминно-*симм*-триазинами и образуют намеченные продукты.



Было интересно также проследить за изменением гербицидной активности синтезированных соединений в ряду изомерных или аналогичных *N*-алкил-*N*-цианамино-бензил-*смм*-триазинов, полученных по нижеприведенной схеме:



Интересно, что в отличие от других хлортриазинов 2-хлор-4-метокси-6-бензиламино-*смм*-триазин подвергается цианаминированию кислой кальциевой солью цианамида непосредственно без предварительного превращения в соответствующую четвертичную аммониевую соль.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле. Индивидуальность соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системе ацетон—гексан, 1 : 1.

**2-*N*-Циан-*N*-арилметиламино-4,6-замещенные-*смм*-триазины (II—XVII).** К 0,7 г (0,01 моля) порошкообразного едкого кали в 20 мл ацетона прибавляют 0,01 моля 2-цианаминно-4,6-замещенного-*смм*-триазина, перемешивают до солеобразования и при охлаждении льдом прибавляют раствор йодистого бензила, полученного из 1,4 г (0,01 моля) хлористого бензила и 2 г йодистого натрия в 10 мл ацетона при стоянии на ночь при комнатной температуре. Смесь перемешивают 2—3 ч при комнатной температуре и отфильтровывают. Из фильтрата удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой, раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и фильтруют (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2250 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1550, 1580, 1610 ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}_{\text{сопр.}}$ ).

**2-Цианамино-4-метокси-6-бензиламино-*смм*-триазин (XVIII).** К раствору 25,05 г (0,11 моля) 2-хлор-4-метокси-6-бензиламино-*смм*-триазина в 70—80 мл ацетона при охлаждении льдом по каплям прибавляют водный раствор кислой соли цианамида кальция, полученного из 40 г технического цианамида кальция и 200 мл воды [2]. Содержимое колбы перемешивают при 35—40° 6—8 ч. Затем отфильтровывают и филь-



трат подкисляют уксусной кислотой. Выход 21,2 г (82%), т. разл. 130—132°. Найдено %: N 33,11. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено %: N 32,8. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2250 (C≡N), 3260 (NH), 1560, 1585, 1625 (C=C, C=N<sub>сопр.</sub>).

Таблица

2-N-Арилметил-N-цианамино-симм-триазины

Соединение	R	R'	X	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		R <sub>f</sub>
							найденно	вычислено	
II	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	H	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	46	101—103	27,30	27,76	0,60
III	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76	135—137	28,75	29,10	0,63
IV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	96—98	27,80	28,00	0,68
V	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	120—122	33,34	33,00	0,50
VI	<i>l</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	NH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66	98—100	29,87	30,15	0,37
VII	<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	72—74	27,21	26,93	0,60
VIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	135—137	30,10	29,65	0,60
IX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81	126—128	25,51	25,18	0,70
X	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51	108—110	26,70	26,45	0,72
XI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	145—147	25,75	26,08	0,70
XII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	125—127	26,11	26,45	0,69
XIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	98	110—113	30,20	29,78	0,66
XIV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83	126—128	30,40	30,06	0,68
XV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-NO <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	59	180—181	29,50	30,10	0,70
XVI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -4-NO <sub>2</sub>	87	148—149	25,55	26,13	0,65
XVII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	2-NO <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	52	177—179	26,58	26,96	0,60

2-N-Метил(этил)-N-цианамино-4-метокси-6-бензиламино-симм-триазины (XIX, XX). К 0,7 г (0,01 моля) порошкообразного едкого кали в 20 мл ацетона прибавляют 0,01 моля 2-цианамино-4-метокси-6-бензиламино-симм-триазина, перемешивают до солеобразования. Затем при охлаждении ледяной водой прибавляют 0,11 моля диметилсульфата (или этилийодида), перемешивают 2—3 ч при комнатной температуре, оставляют на ночь, затем отфильтровывают, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой. Получено: 1,6 г (59%) 2-N-метил-N-цианамино-4-метокси-6-бензиламино-симм-триазина, т. пл. 100—102°. Найдено %: N 30,82. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено %: N 31,1. R<sub>f</sub> 0,68; и 1,8 г (63%) 2-N-этил-N-цианамино-4-метокси-6-бензиламино-симм-триазина, т. пл. 82—84°. Найдено %: N 29,85. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено %: N 29,85. R<sub>f</sub> 0,68.

ԱՐԻԼՄԵԹԻԼԱՄԻՆ-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԳՈՎԼԱՔՅԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼՐՈՒԿԱՂՅԱՆ և Ե. Ն. ՆԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ արիլմեթիլլոդիդները փոխազդում են ցիանամինո-սիմ-տրիազինների հետ. առաջացնելով N-արիլմեթիլ-N-ցիանամինո-սիմ-տրիազինների 2-բլոր-4-մեթօքսի-6-բենզիլամինո-սիմ-տրիազինների ցիանամինամար և ստացված ցիանամինոածանցյալների հետագա ակիլամար ստացվել է 4-մեթօքսի-6-բենզիլամինո-սիմ-տրիազինների ակիլցիանամինոածանցյալներ:

# SYNTHESIS OF PFSTICIDES ARYLMETHYLAMINO-*s*-TRIAZINES

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

It has been shown that cyanamino-*s*-triazines react with arylmethyl-iodides forming *N*-arylmethyl-*N*-cyanamino-*s*-triazines. The synthesis of 4-methoxy-6-benzylamino-derivatives of alkylycyanamino-*s*-triazines is described.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 640.
2. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979); там же, 32, 492 (1979).
3. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 33, 311 (1980).
4. H. Finkelstein, Ber., 43, 1531 (1910).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 481—482 (1982 г.).*

## ХРОНИКА

### ЮБИЛЕЙНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ, ПОСВЯЩЕННАЯ 10-ЛЕТИЮ ГОРИССКОГО ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АФ ВНИИ «ИРЕА».

С 16 по 19 февраля с. г. в г. Горисе Армянской ССР состоялась юбилейная конференция, посвященная 10-летию создания Горисских лабораторий ВЦ АН Арм. ССР, ныне—Горисского физико-технического отделения АФ ВНИИ «ИРЕА».

Участниками конференции были заслушаны доклады по основным направлениям исследований, ведущихся в Горисе, а также по перспективным проблемам, развитие которых в АФ ВНИИ «ИРЕА» предполагает широкое участие физических и физико-химических лабораторий ГФТО.

Органическим полупроводниковым материалам и перспективным направлениям развития в этой области был посвящен доклад руководителя проблемы, д. х. н. А. А. Матнишяна, встреченный присутствующими с большим интересом. К. х. н. С. Г. Григорян ознакомил слушателей с работами по синтезу ацетиленовых мономеров и полимеров на их основе—предполагаемой базы для создания органических полупроводниковых материалов. Зав. ГФТО, к. ф.-м. н. А. Л. Манукян сделал сообщение о первых обнадеживающих результатах измерений электрофизических параметров полисопряженных полимерных систем с донорно-акцепторными добавками и без них.

Традиционной для ГФТО тематике—жидкокристаллическим системам—были посвящены доклады к. х. н. Р. Л. Варданяна о закономерностях старения и вопросах стабилизации холестерических жидких кри-