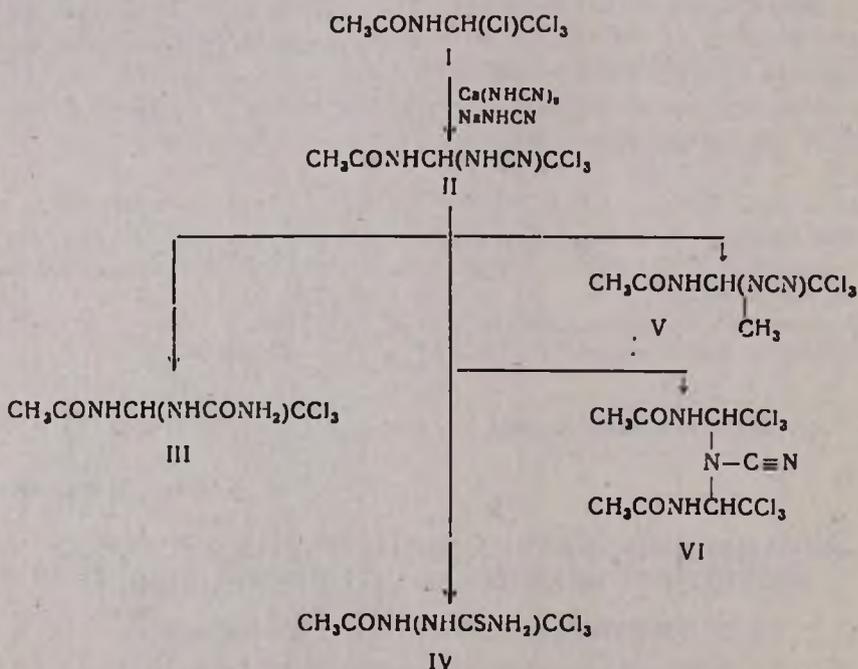


Поведение α,β,β,β -тетрахлорэтиламидов карбоновых кислот, легко вступающих по месту чрезвычайно подвижного α -атома хлора в различные реакции нуклеофильного замещения [1—6], в условиях реакции цианаминирования не изучалось. Между тем, полученные при этом α -цианаминпроизводные, а также продукты их превращений могут представлять интерес в качестве потенциально активных пестицидов. Указанная реакция изучена нами на примере доступного α,β,β,β -тетрахлорэтиламида уксусной кислоты (I). Под действием разбавленных водных растворов солей кислого цианамиды, имеющих сильную щелочную реакцию, следовало ожидать протекания двух конкурирующих реакций—гидролиза α -оксипроизводного или замещения на цианаминогруппу с образованием α -цианамин- β,β,β -трихлорэтиламида уксусной кислоты (II), что в действительности имело место при осторожном низкотемпературном взаимодействии компонентов.

Соединение II в кислой среде по месту циангруппы легко присоединяет элементы воды с образованием производного мочевины III, а в диоксане под действием конц. сульфида аммония дает производное тиомочевины IV.

Соединение II под действием щелочи образует соль, которая метилируется йодистым метилом или диметилсульфатом, а также конденсируется с I, образуя α -(метилцианамин)- β,β,β -трихлорэтилцианамид V и бис-N-(α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтил)цианамид VI, соответственно.



Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Чистота контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-

254», элюент—ацетон-гексан в соотношении 1:2; проявление 2% AgNO_3 и 0,4% бромфенолового синего (БФС) +4% лимонной кислоты. Исходный α,β,β,β -тетрахлорэтиламин уксусной кислоты получен по [1].

α -Цианамино- β,β,β -трихлорэтиламин уксусной кислоты (II). А. К 100 мл 0,05 моля 6% водного раствора кислого цианамида кальция при перемешивании и охлаждении охладительной смесью лед+поваренная соль небольшими порциями прибавляют 7,8 г (0,035 моля) I. Через полчаса удаляют охладитель и перемешивают 3 ч, затем подкисляют разбавленной (1:1) соляной или уксусной кислотой до образования устойчивой кислой среды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 7 г (80%), т. пл. 135—36° (с разл.). Найдено %: N 17,8; Cl 46,3. $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{OCl}_3$. Вычислено %: N 18,2; Cl 46,2.

Б. К 1 г (0,036 моля) цианамида прибавляют 100 мл воды, 2 г едкого натра и 4,5 г (0,02 моля) I. Реакционную смесь при охлаждении перемешивают полчаса, удаляют охладитель, перемешивание продолжают еще 3 ч и подкисляют уксусной кислотой до устойчивой реакции. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 3,8 г (86,6%), т. пл. 135—36° (с разл.). R_f 0,32. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1670—1675 ($-\text{CN}-$), 3270—3280 (NH), 2190—2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$).



N-(α -N-Ацетиламино- β,β,β -трихлорэтил)мочевина. К 0,5 г (0,0023 моля) II прибавляют 10 мл уксусной кислоты, закрывают колбу пробкой, оставляют на 2 дня. По истечении указанного времени осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 0,4 г (80%), т. пл. 235—36°. R_f 0,36. Найдено %: N 17,05; Cl 43,21. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_3$. Вычислено %: N 16,9; Cl 42,9. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3270—3275 (NH), 1670—1675 ($\text{C}=\text{O}$), 1620—1625 ($\text{N}\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{N}}$).



α -(N-Метил)цианамино- β,β,β -трихлорэтиламин уксусной кислоты. 25 мл сухого ацетона, 0,66 г (0,01 моля) едкого кали и 2,3 г (0,01 моля) II перемешивают при охлаждении 1 ч и прибавляют 1 мл диметилсульфата. Перемешивание продолжают еще 1 ч и оставляют на ночь. Осадок йодистого калия отфильтровывают, промывают ацетоном. После упаривания ацетона остаток обрабатывают водой, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Выход 1,7 г (70%), т. пл. 108—109°. R_f 0,27. Найдено %: N 17,01; Cl 43,91. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{OCl}_3$. Вычислено %: N 17,10; Cl 43,60.

бис-N,N-(α -N-Ациламино- β,β,β -трихлорэтиламин)цианамида. 20 мл сухого ацетона, 0,53 г (0,008 моля) КОН и 1,85 г (0,008 моля) II перемешивают при охлаждении, через 15 мин прибавляют 1,7 г (0,075 моля) I. Перемешивание продолжают при охлаждении полчаса, без охлаждения еще полчаса и оставляют на ночь. Упаривают ацетон, остаток обрабатывают водой, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Выход 2,6 г (84%), т. пл. 85°. Найдено %: N 13,44; Cl 50,50. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: N 13,13; Cl 50,80. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3280—3300 (NH), 1670—1680 (CN), 2190—2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$).



N-(α -Ацилалмино- β,β,β -трихлорэтил)тиомочевина. К 7 мл сухого диоксана прибавляют 1,65 г (0,007 моля) II, встряхивая до полного растворения, и добавляют 4 мл конц. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 2 дня. Отфильтровывают от мути, упаривают диоксан, остаток обрабатывают водой, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Выход 0,8 г (44,4%), т. пл. 188—190°. Найдено %: N 15,81; Cl 39,8; S 12,5. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{OSCl}_3$. Вычислено %: N 16,8; Cl 40,2; S 12,09.

ՔԱՅԱԿԱԹՔՎԻ α -ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ- β,β,β -ՏՐԻՔԼՈՐԷԹԻԼԱՄԻԴԸ ԵՎ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Մ. Մ. ԱՏՈՒՐՅԱՆ

Ցիանամիդի β,β,β -տետրալորէթիլամիդի հետ ստացվել է համապատասխան α -ցիանամինա- β,β,β -տրիքլորէթիլամիդ և վերջինս ենթարկվել է մի քանի փոխարկումների:

α -CYANAMINO- β,β,β -TRICHLOROETHYLACETAMIDE AND ITS CERTAIN TRANSFORMATION

V. V. DOVLATIAN, D. A. KOSTANIAN and M. M. ATOURIAN

Interaction of α,β,β,β -tetrachloroethylacetamide with aqueous solutions of acid salts of cyanamide leads to the formation of α -cyanamino- β,β,β -trichloroethylacetamide. Some transformations of this compound have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 619 (1966).
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 124 (1967).
3. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 202 (1967).
4. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 627 (1967).
5. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 10, 842 (1968).
6. А. Д. Сеница, Ц. А. Порхоменко, С. В. Бонадык, ЖОрХ, 12, 974 (1976).