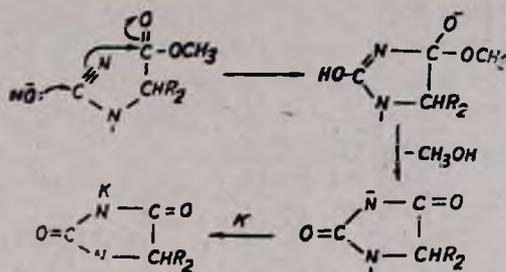
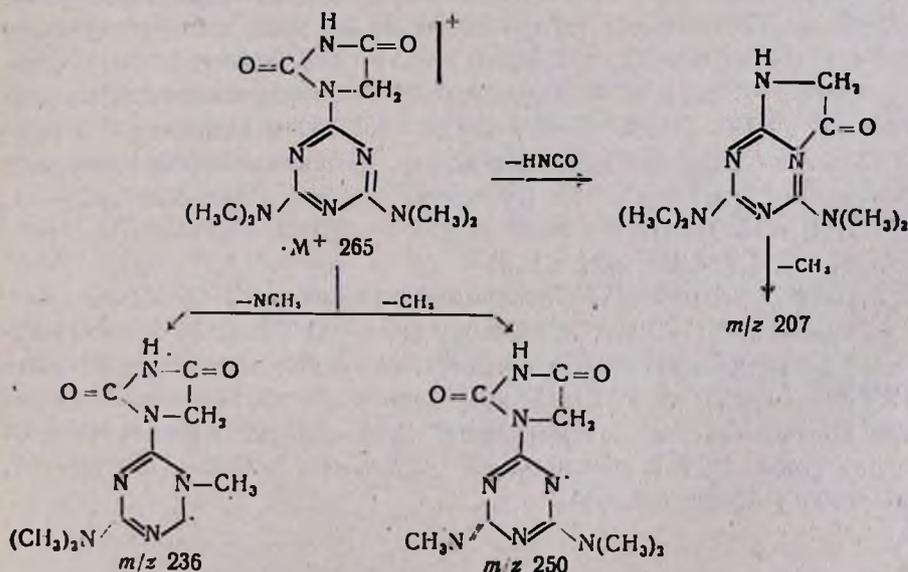


Однако, как показали специальные опыты, в спиртовой среде циано-амино-*симм*-триазины не образуют мочевины. Это дало основание предложить более вероятную схему образования конечных продуктов.



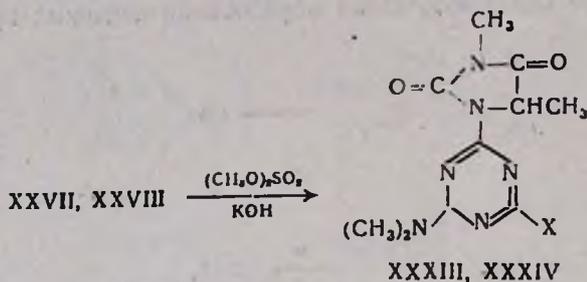
Предложенный ход реакции и образование приведенных в схеме конечных продуктов подкрепляются данными литературы. Известно, что уретаны, полученные из хлоругольного эфира и амидов α -аминокислот, переходят под действием водной или спиртовой щелочи в соответствующие гидантоины [1, 2].

Строение полученных 2-(2',4'-диоксоимидазолидинил-1')-4,6-замещенных-*симм*-триазинов XXIII—XXXII (табл. 2) подтверждено данными ИК спектроскопии, ЯМР и масс-спектрометрии. В масс-спектре соединения XXX наряду с максимальными пиками M^+ иона с массовым числом, соответствующим молекулярному весу, присутствуют характерные пики, однозначно доказывающие строение полученных гидантоинов.



266 (16), 265 (100), 250 (66), 236 (25), 222 (33), 207 (9), 179 (32), 151 (21).

Еще одним доказательством строения соединений XXIII—XXXII является их способность алкилироваться. Группа NH в положении 3, находящаяся под влиянием двух электрооттягивающих карбонильных групп, придает этим соединениям ярко выраженные кислотные свойства. Установлено, что соединения XXVII, XXVIII гладко алкилируются диметилсульфатом в присутствии едкого кали как в ацетоне, так и в воде с образованием 2-(2',4'-диоксо-3',5'-диметилимидазолидинил-1')-4,6-замещенных-симм-триазинов XXXIII—XXXIV.



Из полученных соединений калиевые соли 2-(2',4'-диоксоимидазолидинил-1')-4-изопропиламино(метокси)-6-изопропиламино-симм-триазинов являются стимуляторами роста и развития томатов [3].

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ 1303 с прямым вводом образца в область ионизации, ЯМР спектры—на приборе «Varian T-60». Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol-254», проявитель—2% AgNO_3 + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-N-Циан-N-карбметоксиметил(этил)-амино-4,6-замещенные-симм-триазины II—XIV. Смесь 0,1 моля калиевой соли 2-N-цианамино-4,6-замещенного-симм-триазина (полученного из 0,1 моля соответствующего цианамино-симм-триазина и 6,6 г (0,1 моля) 84% едкого кали), 0,1 моля метилового эфира монохлоруксусной (α -хлорпропионовой) кислоты нагревают в 80 мл ДМФА 5—6 ч при 65—70°, затем выливают содержимое колбы на ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и очищают эфиром (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240—2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1740—1760 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр (соед. X) ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), δ , м. д.: 4,2 с (3H, OCH_3), 4,38 с (2H, CH_2).

Калиевые соли-2-(2',4'-диоксоимидазолидинил-1')-4,6-замещенных-симм-триазинов XV—XXII. К раствору 6,6 г (0,1 моля) 84% едкого кали в 80 мл метилового спирта при перемешивании добавляют 0,1 моля симм-триазинов II—XIV. Смесь нагревают при 60° 6—7 ч, отгоняют спирт, полученный осадок промывают сухим эфиром, отфильтровывают и сушат (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720—1750, 1780—1790 ($\text{C}=\text{O}$), 1150—1200 (гидант. кольцо).

Соединения II—XIV

Соединение	R	R ₁	R ₂	X	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено N, %	Молекулярная формула	Вычислено N, %
II	изо-C ₃ H ₇	H	H	NH изо-C ₃ H ₇	85	98—100	0,70	31,8	C ₁₃ H ₂₁ N ₇ O ₂	31,9
III	C ₂ H ₅	H	H	SCH ₃	73	94—85	0,55	30,0	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
IV	изо-C ₃ H ₇	H	H	SCH ₃	86	76—78	0,67	28,2	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂ S	28,4
V	изо-C ₃ H ₇	H	H	OCH ₃	82	78—80	0,70	30,4	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂	30,6
VI	тр-C ₄ H ₉	H	H	OCH ₃	78	45—46	0,25	28,3	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₂	28,6
VII	изо-C ₃ H ₇	H	H	NH тр-C ₄ H ₉	79	112—114	0,60	30,8	C ₁₄ H ₂₃ N ₇ O ₂	30,5
VIII	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	81	118—120	0,55	31,4	C ₂₀ H ₁₄ N ₆ O ₂	31,6
IX	CH ₃	CH ₃	H	SCH ₃	78	115—116	0,43	29,9	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
X	CH ₃	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	80	147—148	0,38	35,3	C ₁₁ H ₁₇ N ₇ O ₂	35,1
XI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	85	129—130	0,43	33,1	C ₁₂ H ₁₈ N ₇ O ₂	33,4
XII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	83	91—92	0,44	28,6	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂ S	28,3
XIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	82	104—106	0,41	30,3	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂	30,0
XIV	изо-C ₃ H ₇	H	CH ₃	SCH ₃	80	90—91	0,45	27,3	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₂ S	27,1

2-(2',4'-Диоксоимидазолидинил-1')-4,6-замещенные-симм-триазины XXIII—XXXII. 0,1 моля калиевой соли XV—XXII растворяют в воде и по каплям добавляют соляную кислоту до pH 6,7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (табл. 2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720—1750, 1780—1790 (C=O), 1150—1200 (гидант. кольцо), 3320—3430 (NH). ПМР спектр (соед. XXIX) (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 1,45 д (3H, J=7 Гц, CH₃), 2,4 с (3H, SCH₃), 3,05 с (6H, N(CH₃)₂), 4,6 к (1H, J=7 Гц, CH).

2-(2',4'-Диоксо-3',5'-диметилимидаволидинил-1')-4,6-бис-диметил-амино-симм-триазин (XXXIII). К 0,66 г (0,01 моля) измельченного едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 2,79 г (0,01 моля) соединения XXVII и перемешивают 1,5—2 ч. После солеобразования прибавляют 1 мл (0,01 моля) диметилсульфата, нагревают при 50—60° 7—8 ч. Охлаждают, отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, оставшийся осадок обрабатывают водой и отфильтровывают. Получают 2 г (67%) соединения XXXIII, т. пл. 158—160° (октан). Найдено %: N 33,68. (M⁺) 293. C₁₂H₁₀N₇O₂. Вычислено %: N 33,44. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720—1750, 1780—1790 (C=O), 1150—1200 (гидант. кольцо).

2-(2',4'-Диоксо-3',5'-диметилимидазолидинил-1')-4-метокси-6-диметиламино-симм-триазин (XXXIV). Аналогично предыдущему из 2,66 г (0,1 моля) соединения XXVIII, 0,66 г (0,01 моля) едкого кали и 1 мл диметилсульфата в 10 мл ацетона получают 2 г (74%) соединения XXXIV. Т. пл. 148—149°. Найдено %: N 30,3, (M⁺) 270. C₁₁H₁₆N₆O₃. Вычислено %: N 30,0.

Таблица 2

Соединения XVI—XXXII

Соединение	R	R ₁	X	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено N, %	Молекулярная формула	Вычислено N, %
XV	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	NH- <i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	75	214—216	0,56	29,4	C ₁₂ H ₁₈ N ₇ O ₂ K	29,6
XVI	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	H	76	170—172	0,42	29,6	C ₉ H ₁₁ N ₆ O ₃ K	28,9
XVII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	78	198—200	0,60	27,8	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₃ K	27,6
XVIII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	SCH ₃	H	74	100—101	0,44	26,5	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₂ KS	26,3
XIX	C ₂ H ₅	H	SCH ₃	H	76	210—211	0,69	27,3	C ₉ H ₁₁ N ₆ O ₂ SK	27,5
XX	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	80	320—322	0,40	30,7	C ₁₁ H ₁₆ N ₇ O ₂ K	30,9
XXI	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	85	180—182	0,37	27,8	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₃ K	27,6
XXII	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	CH ₃	80	186—187	0,42	26,1	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₂ SK	26,3
XXIII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	82	218—219	0,51	33,3	C ₁₂ H ₁₆ N ₇ O ₂	33,4
XXIV	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	H	76	241—242	0,37	33,1	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₃	33,3
XXV	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	72	215—217	0,30	31,4	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₃	31,6
XXVI	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	SCH ₃	H	73	235—233	0,25	29,5	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
XXVII	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	80	220—221	0,40	35,2	C ₁₁ H ₁₇ N ₇ O ₂	35,1
XXVIII	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	78	160—162	0,39	31,4	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₃	31,6
XXIX	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	CH ₃	76	173—174	0,43	30,0	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
XXX	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	H	81	284—285	0,42	36,7	C ₁₀ H ₁₅ N ₆ O ₂	36,9
XXXI	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	77	192—194	0,38	33,4	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₂	33,3
XXXII	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	H	80	210—211	0,41	31,3	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₂ S	31,4

Ցիանամինա-սիմ-տրիագինների կալիումական աղերի և մոնոքլորապրոպիոնի, α-քլորպրոպիոնաթթվի էսթերների կոնդենսացմամբ ստացված և N-կարբոմեթոքսիմեթիլ(էթիլ)-N-ցիանամինա-4,6-տեղակալված-սիմ-տրիագիններ, որոնց սպիրտա-հիմնային հիդրոլիզը բերում է հիդանտոինների ածանցյալների: Իրականացված է վերջինների ակտիլացումը:

SYNTHESIS OF THE NEW DERIVATIVES OF HYDANTOINS

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGHIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

N-Carboxymethyl(ethyl)-N-cyanamino-4,6-substituted-5-triazines have been synthesized by condensation of potassium salts of cyanamino-S-triazines with esters of monochloroacetic and α-chloropropionic acids. Their alcoholic alkaline hydrolysis lead to hydantoin derivatives. Alkylation of the latters have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Johnson Z. — J. Am. Chem. Soc., 1914, vol. 36, p. 355.
2. Эльдерфильд Р. — Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, с. 204.
3. Авт. свид. 743996 (1979), СССР /Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л., Авакян А. Г. — Бюлл. изобр. 1980, № 24.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1/1, стр. 719—723 (1987 г.)

УДК 541.127+678.744.422

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН, М. Л. ЕРИЦЯН и
Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 V 1986

Исследована радикальная низкотемпературная полимеризация винилацетата в водной среде, инициируемая каталитической системой персульфат калия—диметилаэтаноламин. Показано, что в выбранных условиях полученный поливинилацетат отличается высокой молекулярной массой с низким числом ветвления по ацетатным группам.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 6.

Эксплуатационные, термические, химические и другие важные характеристики поливинилацетатных пластиков и композиций на их основе непосредственно связаны со структурой, молекулярной массой (ММ) и ММР исходного винилацетатного гомо- или сополимера [1, 2].