

ՀԱԼՈԳԵՆԱԿՍՏՐԻԱԿՍՏԻ (ԹԻՈ)-սԻժ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄ

XIII. 2-ԷԼՈՐԵԹՕՔՍԻ-4-ԴԻՄԵԹԻԼ(ԷԹԻԼ, ԱՐԻԼ)-ԱՄԻՆՈ-6-ԱՐԻԼԱՄԻՆՈ-սԻժ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ Է Ա. Գ. ՀԱԿՈՔԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-(2-քլորէթօքսի)-4-դիմեթիլ(էթիլ, արիլ) ամինո-6-արիլամինո-սիժ-տրիազինների վերախմբավորման-ցիկլացման ուղղվածությունը:

SYNTHESIS AND THERMIC DECOMPOSITION OF
HALOGENALKOXY(THIO)-*symm*-TRIAZINES

XIII. SYNTHESIS AND THERMOLYSIS OF 2-CHLORO-ETHOXY-4-DIMETHYL (ETHYL, ARYL)AMINO-6-ARYLAMINO-*symm*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and A. G. HAKOPIAN

The course of the reaction of rearrangement-cyclization of 2-(2-chloroethoxy)-4-dimethyl (ethyl, aryl)-amino-6-aryl-amino-*symm*-triazines has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.
2. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Мирзоян Р. Г. — ХГС, 1980, № 11, с. 1558.
3. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т. А., Саакян С. М. — ХГС, 1981, № 12, с. 1689.
4. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. — ХГС, 1981, № 8, с. 1122.
5. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Саакян С. М., Мирзоян Р. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 576.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 351—357 (1988 г.)

УДК 547.491.9.07(088.8)

СИНТЕЗ ТРИАЗИНИЛАРИЛСУЛЬФОГИДРАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Н. Х. ХАЧАТРЯН и Т. А. ГОМКЦЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 14 X 1986

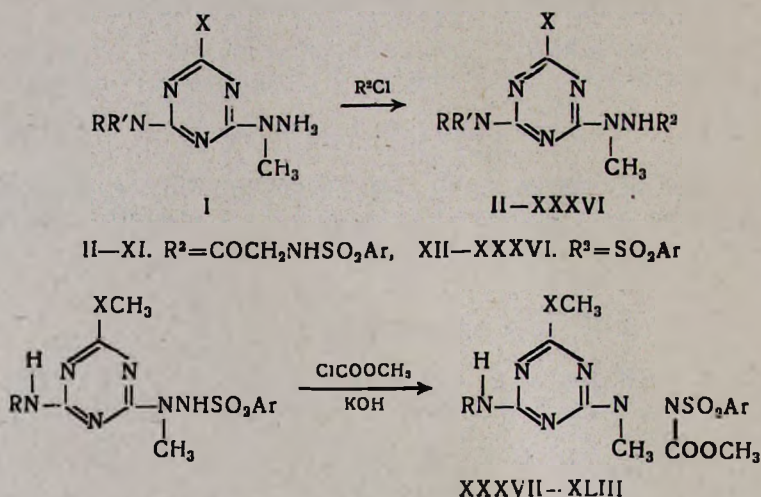
α -Метилгидразино-*симм*-триазины с арилсульфоглицил-, арилсульфохлоридами образуют α -метил- β -арилсульфоглицил-, α -метил- β -арилсульфогидразидо-*симм*-триазины, соответственно. Последние под действием метилового эфира хлоругольной кислоты переведены в α -метил- β -(метоксикарбонил, арилсульфо)гидразино-*симм*-триазины.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

Известно, что некоторые производные арилсульфоглицинов обладают антибактерицидными свойствами [1], а триазиныламинокарбонилсульфамиды, как например, препарат глин, обладают высокой гербицидной активностью [2, 3].

Ранее нами получен ряд α -метилгидразино-симм-триазинов, обладающих гербицидной активностью. В настоящей работе проведена конденсация α -метилгидразино-симм-триазинов с арилсульфоглицил- и арилсульфохлоридами.

С целью получения продуктов, содержащих липофильные карбаматные фрагменты, соединения XII—XXXVI через N-калиевые соли переведены в N-метоксикарбонил-N-арилсульфогидразидо-симм-триазины [4, 5].



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле. Индивидуальность соединений определена методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан (1:2), проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ БФС + 0,4% лимонной кислоты.

1-Метил-1-симм-триазинылгидразиды арилсульфоглицинов II—XI. К смеси 0,01 моля 2-метокси(метилтио)-4-алкиламино-6- α -метилгидразино-симм-триазина, 0,01 моля триэтиламина и 10 мл абс. бензола при 0° порциями прибавляют (30 мин) 0,01 моля хлорангидрида арилсульфоглицина. Смесь при перемешивании нагревают при 30—35° 2 ч и при 50—55° 5 ч, приливают 10 мл гексана и выпавший осадок отсасывают. Промывают 5% раствором гидрокарбоната натрия, затем водой. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{O}$); 3330, 3370 (NH) (табл. 1).



2,4-Замещенные-6-(α -метил- β -п-толуолсульфогидразидо)-симм-триазины XII—XXI. К смеси 0,01 моля 2,4-замещенного-6- α -метилгидразино-симм-триазина, 2,0 г (0,01 моля) *p*-толуолсульфохлорида и 10 мл 50% диоксана прикапывают 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 5 мл во-

Таблица 1

1-Метил-1-*сис*-М-триазинилгидразиды арилсульфоглицинов II—XI

Соединение	X	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
							N	S		N	S
II	OCH ₃	C ₂ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	75	142—145	0,40	23,9	7,4	C ₁₀ H ₂₃ N ₇ O ₄ S	23,6	7,8
III	OCH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	80	147—149	0,37	23,5	7,1	C ₁₇ H ₂₆ N ₇ O ₄ S	23,1	7,5
IV	OCH ₃	вт-C ₄ H ₉	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	70	115—117	0,35	22,1	7,0	C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₄ S	22,4	7,3
V	SCH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	82	132—135	0,32	21,2	14,4	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₇ O ₃ S ₂	21,5	14,0
VI	OCH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	87	134—137	0,38	22,4	7,8	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₇ O ₄ S	22,8	7,6
VII	OCH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	85	141—144	0,30	20,3	7,6	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₇ O ₄ S	19,9	7,2
VIII	SCH ₃	тр-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	81	90—92	0,36	20,5	13,6	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₇ O ₃ S ₂	20,2	13,2
IX	OCH ₃	вт-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	80	60—62	0,42	21,7	6,7	C ₁₇ H ₂₄ ClN ₇ O ₄ S	21,4	7,0
X	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ NH	<i>изо</i> -C ₃ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	85	130—132	0,46	24,7	7,4	C ₁₇ N ₂₅ ClN ₈ O ₃ S	24,4	7,0
XI	C ₂ H ₅ NH	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	87	78—80	0,48	26,4	7,2	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₈ O ₃ S	26,1	7,6

Соедине- ние	X	R	R ₁	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
							N	S		N	S
XII	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	70	82—84	0,41	23,5	9,4	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₃ S	23,8	9,0
XIII	OCH ₃	C ₂ H ₅	H	76	132—135	0,45	23,6	8,7	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₃ S	23,8	9,0
XIV	OCH ₃	изо-C ₃ H ₇	H	62	154—155	0,47	22,6	12,4	C ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₃ S	22,9	12,0
XV	OCH ₃	вт-C ₄ H ₉	H	60	114—116	0,46	22,4	8,0	O ₁₆ H ₂₄ N ₆ O ₃ S	22,1	8,4
XVI	OCH ₃	тр-C ₄ H ₉	H	70	60—62	0,43	21,7	8,7	C ₁₆ H ₂₄ N ₆ O ₃ S	22,1	8,4
XVII	SCH ₃	CH ₃	CH ₃	70	72—74	0,51	23,5	17,1	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₂ S ₂	22,8	17,4
XVIII	SCH ₃	C ₂ H ₅	H	77	140—143	0,54	22,6	17,7	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₂ S ₂	22,8	17,4
XIX	SCH ₃	изо-C ₃ H ₇	H	70	110—113	0,56	21,6	16,3	C ₁₅ H ₂₂ N ₆ O ₂ S ₂	21,9	16,7
XX	SCH ₃	вт-C ₄ H ₉	H	72	76—79	0,54	21,5	16,4	C ₁₆ H ₂₄ N ₆ O ₂ S ₂	21,2	16,1
XXI	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	70	119—120	0,44	26,6	8,4	C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₂ S	26,8	8,7
XXII	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	68	104—105	0,47	25,2	8,6	C ₁₄ H ₂₀ ClN ₇ O ₂ S	25,4	8,3
XXIII	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	66	100—103	0,49	23,4	8,7	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₃ S	23,7	8,9
XXIV	OCH ₃	изо-C ₃ H ₇	H	72	90—94	0,54	22,4	8,4	C ₁₄ O ₁₉ ClN ₆ O ₃ S	22,6	8,6
XXV	SCH ₃	CH ₃	CH ₃	70	42—44	0,42	22,8	17,6	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₂ S ₂	22,5	17,1
XXVI	SCH ₃	тр-C ₄ H ₉	H	73	45—47	0,41	20,6	15,6	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₆ O ₂ S ₂	20,9	16,0
VXVII	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	70	93—96	0,48	22,1	8,15	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₃ S	22,5	8,5
XXVII	OCH ₃	C ₂ H ₅	H	72	130—132	0,53	22,3	8,2	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₃ S	22,5	8,5
XXIX	OCH ₃	изо-C ₃ H ₇	H	70	97—100	0,46	21,4	7,6	C ₁₁ H ₁₈ ClN ₆ O ₃ S	21,7	8,2
XXX	OCH ₃	вт-C ₄ H ₉	H	70	130—132	0,51	20,7	8,4	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₆ O ₃ S	21,0	8,0
XXXI	SCH ₃	CH ₃	CH ₃	75	118—120	0,54	23,2	18,7	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₂ S ₂	23,6	18,1
XXXII	SCH ₃	изо-C ₃ H ₇	H	71	115—117	0,56	21,6	16,1	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₆ O ₂ S ₂	21,7	16,5
XXXIII	SCH ₃	тр-C ₄ H ₉	H	72	97—100	0,52	20,5	15,1	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₆ O ₂ S ₂	20,2	15,3
XXXIV	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	76	120—121	0,42	25,1	8,2	C ₁₄ H ₂₀ ClN ₇ O ₂ S	25,4	8,4
XXXV	SCH ₃	CH ₃	CH ₃	80	131—133	0,45	23,6	15,8	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃ S ₂	23,8	15,5
XXXVI	OCH ₃	изо-C ₃ H ₇	H	77	213—214	0,53	23,5	8,1	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₄ S	23,8	7,8

XII—XXI. Ar=4-CH₃-C₆H₄; XXII—XXVI. Ar=4-ClC₆H₄; XXVII—XXXIV. Ar=2-Cl-C₆H₄; XXXV—XXXVI. Ar=4-CH₃CONH-C₆H₄.

N-Карбометокс-N-арилсульфогидразино-сим-триазины XXXVII—XLII

Соединение	X	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычисл. но, %	
							N	S		N	S
XXXVII	O	C ₂ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	72	90—92	0,52	20,1	7,3	C ₁₆ H ₂₂ N ₆ O ₄ S	20,4	7,8
XXXVIII	O	изо-C ₃ H ₇	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	70	122—125	0,48	19,6	7,2	C ₁₇ H ₂₄ N ₆ O ₄ S	19,9	7,5
XXXIX	O	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	73	110—112	0,54	19,2	7,8	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₆ O ₄ S	19,5	7,2
XL	O	изо-C ₃ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	71	121—123	0,50	18,6	7,5	C ₁₆ H ₂₁ ClN ₆ O ₄ S	18,9	7,2
XLI	CH ₃ NH	(CH ₃) ₂	2-Cl-C ₆ H ₄	72	167—168	0,55	22,4	7,5	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₆ O ₄ S	22,1	7,2
XLII	S	(CH ₃) ₂	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	70	115—116	0,39	19,6	15,1	C ₁₆ H ₂₂ N ₆ O ₄ S ₂	19,8	15,5
XLII	S	изо-C ₃ H ₇	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	70	86—88	0,37	18,6	15,6	C ₁₇ H ₂₄ N ₆ O ₄ S ₂	18,9	15,2

ды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, нагревают при 50—55° 2 ч и при 70—75° 4 ч. Приливают 15—20 мл ледяной воды и выпавший осадок отсасывают. После высушивания кипятят с октаном. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1540, 1570, 1600 ($\text{C}=\text{N}$ сопр., $\text{C}=\text{C}$ сопр.); 3350 (NH) (табл. 2).

*2,4-Замещенные-6-(α -метил- β -*n*-хлорбензолсульфогидразидо)-симм-триазины XXII-XXVI.* К смеси 0,01 моля 2,4-замещенного-6- α -метилгидразино-симм-триазина, 5 мл толуола и 1,0 г (0,01 моля) триэтиламина при перемешивании прибавляют 2,0 г (0,01 моля) *n*-хлорбензолсульфохлорида. Смесь нагревают при 55—60° 5 ч и при 100—102° 6 ч, отгоняют растворитель и приливают 15—20 мл ледяной воды. Осадок отсасывают и кипятят с октаном (табл. 2).

*2,4-Замещенные-6-(α -метил- β -*O*-хлорбензолсульфогидразидо)-симм-триазины XXVII-XXXIV.* К смеси 0,01 моля 2,4-замещенного-6- α -метилгидразино-симм-триазина и 5 мл диоксана при 0° прикапывают 1,2 г (0,011 моля) *O*-хлорбензолсульфохлорида, затем добавляют 0,9 г (0,01 моля) гидрокарбоната натрия и 2 мл воды. Смесь перемешивают при 0° 1 ч, нагревают при 50—55° 3 ч. Приливают ледяную воду и осадок отсасывают (октан) (табл. 2).

*2,4-Замещенные-6-(α -метил- β -*n*-ацетамидобензолсульфогидразидо)-симм-триазины XXXV-XXXVI.* К смеси 0,01 моля 2,4-замещенного-6- α -метилгидразино-симм-триазина и 5 мл диоксана при 0° прибавляют 2,4 г (0,01 моля) *n*-ацетамидобензолсульфохлорида, 0,9 г (0,01 моля) гидрокарбоната натрия и 5 мл воды. Смесь при перемешивании нагревают при 50—55° 5 ч, при 70—75° 5 ч. Приливают ледяную воду, выпавший осадок отсасывают и кипятят октаном. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{O}$) (табл. 2).

2-Алкиламино-4-метокси(метилтио)-6-(α -метил- β -метоксикарбонил- β -арилсульфогидразидо)симм-триазины XXXVII-XLIII. К 0,6 г (0,01 моля) 50% водного раствора едкого кали приливают 10 мл ацетона и 0,01 моля 2-алкиламино-4-метокси(метилтио)-6-(α -метил- β -арилсульфогидразидо)-симм-триазина и перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Затем при 0° прикапывают 1,2 г (0,012 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты и оставляют на ночь. Нагревают на водяной бане 6 ч. Растворитель упаривают, приливают воду и осадок отсасывают (бензол—октан, 1:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 ($\text{C}=\text{O}$) (табл. 3).

ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԱՐԻԼՍՈՒԼՖՈՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Ե. Խ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Տ. Ա. ԳՈՄԿՅԱՆ

α -Մեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազինները արիլսուլֆոզիցիլ- և արիլսուլֆորիդների հետ առաջացնում են α -մեթիլ- β -արիլսուլֆոզիցիլ- ու α -մեթիլ- β -արիլսուլֆոհիդրազիդա-սիմ-տրիազիններ համապատասխանաբար: Վերջինները ըլրածխաթթվի մեթիլէսթերի հետ կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ առաջացնում են α -մեթիլ- β , β -(կարբմեթօքսի, արիլսուլֆո) հիդրազիդա-սիմ-տրիազիններ:

SYNTHESIS OF TRIAZINYL-ARYLSULFOHYDRAZINES

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

The interaction of β -methylhydrazino-5-triazines with arylsulfo-glycyl- and arylsulfochlorides leads to the formation of α -methyl- β -aryl-sulfoglycyl- and α -methyl- β -arylsulfohydrazino-5-triazines correspondingly. The latter with methylchloroformate gives α -methyl- β , β -(carbomethoxy, arylsulfo)hydrazino-5-triazines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 7990117 (1979). Яп.—С. А. 1980, в. 92, 41570.
2. Пат. 4127405 (1978). США/Ford J. M.—С. А. 1979, в. 90, 104022.
3. Мельников Н. Н., Новожилов К. А., Белан С. Р., Пылова Т. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1986, с. 118.
4. Мельников Н. Н.—Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 328.
5. Пат. 789445 (1957). Брит.—С. А. 1958, в. 52, 13790.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 357—365 (1988 г.)

УДК 541,64 : 542.944

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМИРОВАНИЯ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ. I.

В. А. ПЕТРОСЯН, С. А. ГРИГОРЯН, А. В. МУШЕГЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

ОНИЛКП МЛП Арм.ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 28 II 1987

На основе ИКС и ПМР исследований установлено, что прямое бромирование бутадиеновых звеньев нитрильных каучуков в среде диметилформамида сопровождается образованием бромимманиевых группировок, которые при нагревании выше 100° выделяют ДМФА. Продукты бромирования идентифицированы с использованием модельных соединений. Рассчитаны молярные составы модифицированных продуктов. Предложены пути целенаправленной модификации нитрильных каучуков марок СКН-26 и СКН-40 в процессе их бромирования в среде апротонного растворителя—диметилформамида.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 8.

Известный ранее процесс галогенирования нитрильных каучуков проводился гетерогенно, в течение нескольких суток и приводил к неоднородному, а в случае бромирования—также к нерастворимому продукту [1]. Применение диметилформамида (ДМФА) в качестве растворителя позволило вести бромирование в гомогенной среде, резко сократить время проведения и расширить температурный интервал реакции; обеспечило также получение однородного и стабильного продукта с заданным содержанием галогена [2].