

9. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 159.
10. Эндрюс Л., Кифер Л. — Молекулярные комплексы в органической химии. М., Мир, 1967, с. 50.
11. Свердлова О. В. — Электронные спектры в органической химии. Л., Химия, 1973, с. 188.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 407—411 (1988 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

СИНТЕЗ N-АРИЛ-N'-ЦИАН-N'-СИММ-ТРИАЗИНИЛМОЧЕВИН

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

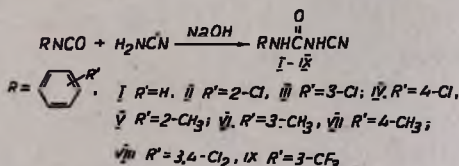
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 19 XII 1986

Взаимодействием N-арил-N'-цианмочевин с четвертичными аммониевыми солями симм-триазинового ряда синтезированы N-арил-N'-циан-N'-симм-триазинилмочевинны.

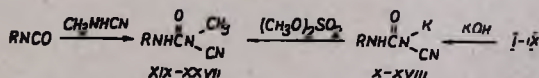
Табл. 4, библи. ссылок 5.

N-Арил-N'-цианмочевинны в препаративных синтезах, а в особенности, в химии пестицидов практически не применялись. Между тем, ввиду легкости их получения взаимодействием арилизоцианатов с цианамидом в присутствии щелочи эти соединения могут служить удобными объектами для синтеза ряда производных мочевины, тризамещенные представители которых являются эффективными гербицидами [1, 2].



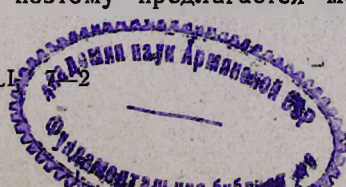
Одним из характерных фрагментов указанных производных является соседняя с карбонилем CH_3NX группа ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}=\text{O}$).

В соответствии с этим нами были синтезированы N-арил-N'-циан-N'-метилмочевинны путем метилирования соответствующих калиевых солей диметилсульфатом.

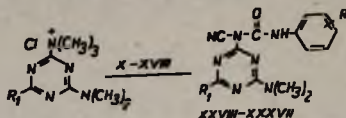


Соединения XIX—XXVII получены также взаимодействием арилизоцианатов с метилцианамидом.

Попытки получения N-арил-N'-циан-N'-симм-триазинилмочевинными путями, в том числе с использованием цианамин-симм-триазинов [3], оказались безуспешными, поэтому предлагается метод синтеза.



включающий действие четвертичных аммониевых солей *симм*-триазинового ряда [4] на калиевые соли *N*-арил-*N'*-цианомочевин при нагревании в ацетоне до прекращения выделения триметиламина.



XXVIII, XXXIII. $R' = H$; XXIX, XXXIV. $R' = 3-CH_3$; XXX, XXXV. $R' = 4-CH_3$;

XXXI, XXXVI. $R' = 4-Cl$; XXXII, XXXVII. $R' = 3,4-Cl_2$;

XXVIII-XXXII. $R_1 = N(CH_3)_2$, XXXIII-XXXVII. $R_1 = OCH_3$

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и масс-спектров. Молекулярные массы веществ, полученных масс-спектрометрически, соответствуют рассчитанным.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на масс-спектрометре МХ-1303, снабженном системой прямого ввода образца в ионный источник. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан 1 : 2, проявитель—2% $AgNO_3$ + 0,4% БФС.

N-(4-Хлорфенил)-*N'*-цианомочевина [5] (IV). К 1,68 г (0,04 моля) цианамиды в 5 мл воды при охлаждении добавляют 5 мл 3 н (0,015 моля) едкого натра. К полученному раствору при 15—18° по порциям добавляют 1,54 г (0,01 моля) 4-хлорфенилизоцианата, затем еще 5 мл 3 н (0,015 моля) едкого натра. Поддерживая температуру 20—25°, прибавляют еще 1,54 г (0,01 моля) 4-хлорфенилизоцианата. После исчезновения маслянистого слоя смесь разбавляют 4 мл воды и немедленно фильтруют. Из фильтрата соединение IV осаждают конц. соляной кислотой. Фильтруют и осадок промывают водой. Выход 3,4 г (87%), т. пл. 153—154°. Найдено %: Cl 18,31; N 21,13. $C_8H_6ClN_3O$. Вычислено %: Cl 18,15; N 21,48. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C \equiv N$), 1640 ($C=O$ амидн.), 3300 (NH).

Выходы и физико-химические константы других представителей этого ряда приведены в табл. 1.

N-Арил-*N'*-калий-*N'*-цианомочевин *X*—XVIII. К 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 15 мл сухого ацетона прибавляют 0,01 моля соединений I—IX и смесь перемешивают при 20° 2 ч. Фильтруют соединения *X*—XVIII и промывают абс. эфиром (табл. 2).

N-(4-Хлорфенил)-*N'*-метил-*N'*-цианомочевина (XXII). а) К 2,4 г (0,01 моля) соединения XIII в 15 мл сухого ацетона при перемешивании прибавляют 1,3 г (0,01 моля) диметисульфата и реакционную смесь перемешивают при 20° 24 ч. Фильтруют калийметилсульфат, фильтрат упаривают до 1/3 части, соединение XXII осаждают водой, фильтруют и высушивают на воздухе. Выход 1,7 г (81%), т. пл. 145—146° (гептан-бензол 1 : 1). Найдено %: Cl 16,80; N 19,65. M^+ 209. R_f 0,34 (ацетон-гексан 1 : 2). $C_9H_8ClN_3O$. Вычислено %: Cl 16,93; N 20,03.

М 209,5. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240 (CN), 1650 (C=O амидн.), 1600, 1540 (аром. кольцо, кольцо триазины), 3290 (NH).

Таблица 1

Соединения I—IX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
I	81	121—123	59,42	4,60	26,38	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$	59,62	4,34	26,08
II	88	135—137	49,46	3,20	21,09	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}$	49,07	3,06	21,48
III	92	123—125	48,66	3,40	21,68	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}$	49,07	3,06	21,48
IV	87	153—154	49,39	3,34	21,12	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}$	49,07	3,06	21,48
V	87	128—130	61,28	5,40	24,27	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	61,71	5,14	24,00
VI	93	117—119	61,31	5,52	23,72	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	61,71	5,14	24,00
VII	86	135—137	62,08	4,87	24,42	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	61,71	5,14	24,00
VIII	68	134—136	42,04	2,49	18,11	$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$	41,73	2,17	18,26
IX	88	140—141	47,40	2,90	18,67	$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	47,16	2,62	18,34

Таблица 2

Соединения X—XVIII

Соединение	Выход, %	Т. разл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			Cl	N		Cl	N
X	93	>290	—	21,00	$\text{C}_8\text{H}_6\text{KN}_3\text{O}$	—	21,10
XI	98	255—256	15,44	18,29	$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClKN}_3\text{O}$	15,20	17,98
XII	92	>290	15,51	17,67	$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClKN}_3\text{O}$	15,20	17,98
XIII	97	>290	15,37	18,20	$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClKN}_3\text{O}$	15,20	17,98
XIV	99	224—225	—	19,52	$\text{C}_8\text{H}_8\text{KN}_3\text{O}$	—	19,71
XV	94	279—280	—	20,04	$\text{C}_8\text{H}_8\text{KN}_3\text{O}$	—	19,71
XVI	93	284—285	—	19,87	$\text{C}_8\text{H}_8\text{KN}_3\text{O}$	—	19,71
XVII	93	276—277	26,69	16,24	$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{KN}_3\text{O}$	26,44	15,64
XVIII	95	254—255	21,57	16,05	$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{KN}_3\text{O}$	21,34	15,73

б) К раствору 1,54 г (0,01 моля) 4-хлорфенилизоцианата в 10 мл абс. бензола прибавляют 0,6г (0,01 моля) метилцианамид и 3 капли триэтиламина. Смесь оставляют на ночь, затем выпавший осадок соединения XXII фильтруют и перекристаллизовывают из смеси гептан-бензол 1 : 1. Выход 1,9 г (90%), т. пл. 146—147° (табл. 3).

N-Фенил-*N'*-циан-*N'*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2)-мочевина (XXVIII). К 2 г (0,01 моля) соединения X в 15 мл сухого ацетона при охлаждении льдом до 0° и перемешивании по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) хлористого [4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2]триметиламмония. Реакционную смесь нагревают при 50—60° 4 ч до прекращения выделения триметиламина. Отгоняют ацетон, оста-

ток обрабатывают водой и фильтруют. Выход 2,4 г (73%), т. пл. 134—136°. Найдено %: N 34,40. $C_{15}H_{18}N_8O$. Вычислено %: N 34,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2170, 2180 (CN), 1630 (C=O амидн.), 1530, 1590 (C=N и C=C), 3400, 3500 (NH, OH).

Таблица 3

Соединения XIX—XXVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
XIX	93	93—95	0,54	—	24,31	$C_9H_9N_3O$	—	24,00
XX	89	68—70	0,47	17,21	20,30	$C_9H_8ClN_3O$	16,93	20,03
XXI	90	78—80	0,39	17,34	19,72	$C_9H_8ClN_3O$	16,93	20,03
XXII	81	145—146	0,34	16,80	19,65	$C_9H_8ClN_3O$	16,93	20,03
XXIII	85	54—56	0,36	—	22,53	$C_{10}H_{11}N_3O$	—	22,22
XXIV	74	76—78	0,45	—	21,94	$C_{10}H_{11}N_3O$	—	22,22
XXV	89	110—112	0,53	—	22,04	$C_{10}H_{11}N_3O$	—	22,22
XXVI	85	124—126	0,40	29,46	17,39	$C_{10}H_7Cl_2N_3O$	29,09	17,21
XXVII	92	108—110	0,42	23,91	17,60*	$C_{10}H_5F_3N_3O$	23,45	17,28

* Для соединения XXVII приведен анализ на фтор.

Выходы и физико-химические характеристики соединений XXVIII—XXXVII приведены в табл. 4.

Таблица 4

Соединения XXVIII—XXXVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			Cl	N		Cl	N
XXVIII	73	134—136	—	34,40	$C_{15}H_{19}N_8O$	—	34,35
XXIX	82	135—136	—	33,15	$C_{10}H_{20}N_3O$	—	32,94
XXX	74	152—153	—	32,60	$C_{10}H_{20}N_3O$	—	32,94
XXXI	86	138—139	10,12	31,37	$C_{15}H_{17}ClN_8O$	9,85	31,06
XXXII	95	154—156	17,53	28,04	$C_{15}H_{15}Cl_3N_8O$	17,97	28,35
XXXIII	64	153—155	—	31,62	$C_{14}H_{15}N_7O_2$	—	31,30
XXXIV	60	165—167	—	29,48	$C_{15}H_{17}N_7O_3$	—	29,93
XXXV	78	204—205	—	30,13	$C_{15}H_{17}N_7O_2$	—	29,93
XXXVI	78	138—139	9,91	27,94	$C_{14}H_{14}ClN_7O_2$	10,21	28,20
XXXVII	62	156—157	18,31	25,41	$C_{11}H_{13}Cl_2N_7O_3$	18,58	25,65

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ և Է. Ա. ԴԱԶԱՐԻԱՆ

Սինթեզված են N-արիլ-N'-ցիանմիզանյութեր և իրականացված են նրանց մի քանի փոխարկումներ: Առաջարկված է N-արիլ-N'-ցիան-N'-աիմ-տրիազինիլմիզանյութերի ստացման գործնական ճանապարհ:

SYNTHESIS OF N-ARYL-N'-CYANO-N'-*simm*-TRAZINYLUREAS

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and E. A. GHAZARIAN

N-aryl-N'-cyan-ureas have been synthesized and further transformations have been investigated. A simple procedure of preparation of N-aryl-N'-cyan-N'-*symm*-triazinyl-ureas has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 1028986 (1958), ФРГ—РЖХ, 1959, реф. 62027.
2. Пат. 265444 (1954), США—С. А., 1954, v. 48, p. 943.
3. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 311.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.
5. Пат. 4304935 (1981), США—РЖХ, 1982, № 23, Н 185Р.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 411—415 (1988 г.)

УДК 547.25+547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА С 1,3-ДИХЛОР-2-МЕТИЛ-2-БУТЕНОМ. ПОЛУЧЕНИЕ 3-МЕТИЛ-3-АЛКИЛАЛЛЕНОВ

Э. С. ВОСКАНЯН, О. Г. АКОПЯН, А. М. МКРТЧЯН,
С. М. ГАСПАРЯН и Ш. Л. ШАХБАТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Показано, что 1,3-дихлор-2-метил-2-бутен образует с реагентами Гриньяра продукты замещения с выходом 55—65% и димеры. Дегидрохлорированием продуктов замещения амидом натрия в жидком аммиаке получены алленовые углеводороды с выходами 60—70%.

Табл. 2, библи. ссылки 5.

В отличие от 1,3-дихлор-2-бутена реакции 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена практически не изучены. Показано лишь, что 1,3-дихлор-2-метил-2-бутен легко замещает аллильный атом хлора на различные нуклеофилы, а отщепление хлористого водорода от полученных соединений приводит к алленам с различными функциональными группами [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена (I) с реагентом Гриньяра. В результате были выделены и оха-