

## ПРОИЗВОДНЫЕ ГУАНИДИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Взаимодействием четвертичных аммониевых солей триазинового ряда с гуанидином и его производными получены гуанидино-симм-триазины.

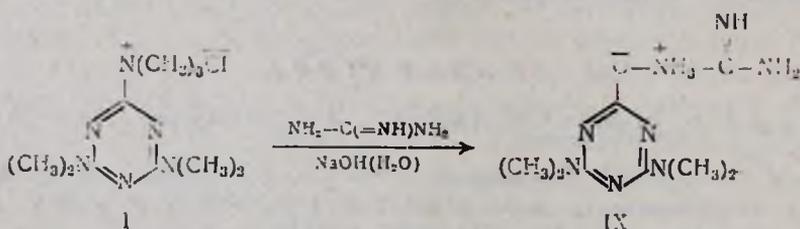
Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Взаимодействие хлор-симм-триазинов с гуанидином и его производными не изучено. Между тем, исследование этой реакции послужило основой для разработки нового пути синтеза гуанидино-симм-триазинов, имеющих не только самостоятельное значение как физиологически активные вещества, но и представляющих интерес в качестве промежуточных продуктов синтеза новых классов производных симм-триазина.

Из указанного ряда соединений в литературе описан только 2,4-диамино-6-гуанидино-симм-триазин, полученный взаимодействием цианмеламина с нитратом аммония [1].

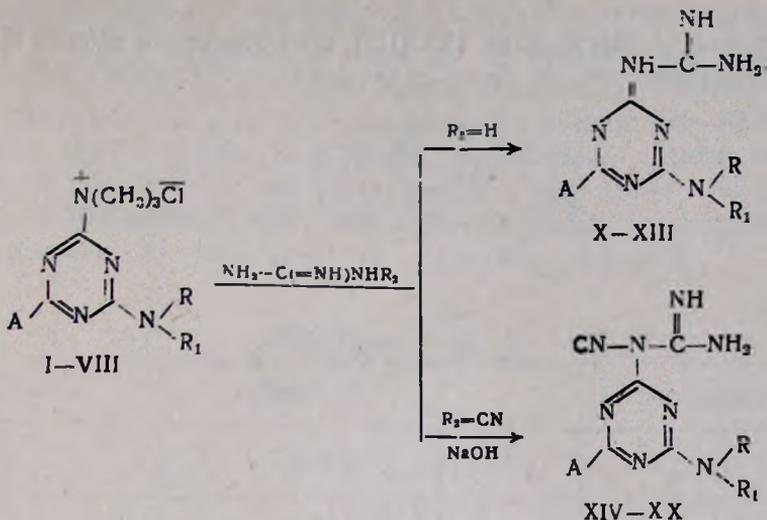
Поскольку с гуанидином монохлор-симм-триазины при повышенной температуре не реагируют гладко, нами были применены соответствующие триметиламинные соли, которые, как было показано в наших ранних работах, при низкой температуре вступают в реакцию с нуклеофилами с обеспечением высоких выходов целевых продуктов.

На примере бис-диметиламинопроизводного было установлено, что триметиламинные соли триазинов с гуанидином в присутствии щелочи или избытка гуанидина в водной среде при низкой температуре образуют гуанидиновые соли окси-симм-триазинов.



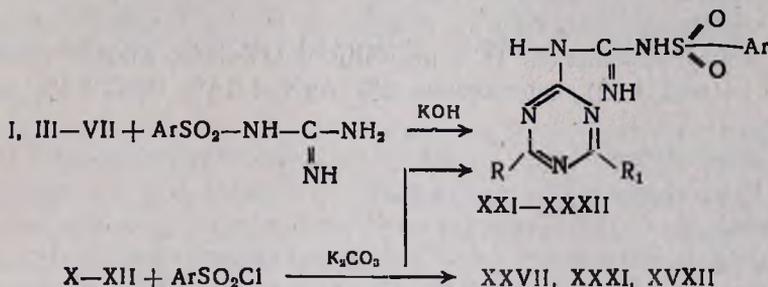
В целях предотвращения гидролиза исходных солей указанная конденсация была проведена в сухих полярных растворителях (ацетон, диксан), что привело к образованию гуанидино-симм-триазинов.

С указанными четвертичными аммониевыми солями в сухом ацетоне гладко реагирует и дициандиаמיד с образованием ожидаемых циангуанидино-симм-триазинов.



I, X, XIV. A=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; II, XV. A=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, R=R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 III, XVI. A=NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV, XVII. A=NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R=H, R<sub>1</sub>=*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;  
 V, XVIII. A=*iso*-NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R=H, R<sub>1</sub>=*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; VI, XI, XIX. A=OCH<sub>3</sub>, R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>;  
 VII, XII, XX. A=SCH<sub>3</sub>, R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; VIII, XIII. A=OCH<sub>3</sub>, R=H, R<sub>1</sub>=*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

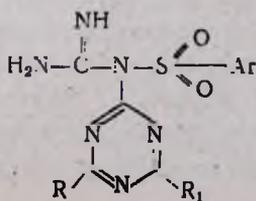
В связи с возросшим интересом к *N*-симм-триазилил-*N*-арилсульфонилмочевинам, получаемым из труднодоступных триазилил- или арилсульфонилизоцианатов и проявившим высокую гербицидную активность в чрезвычайно малых дозах [2—5], нами были синтезированы *N*-симм-триазилил-*N'*-арилсульфонилгуанидины по схеме:



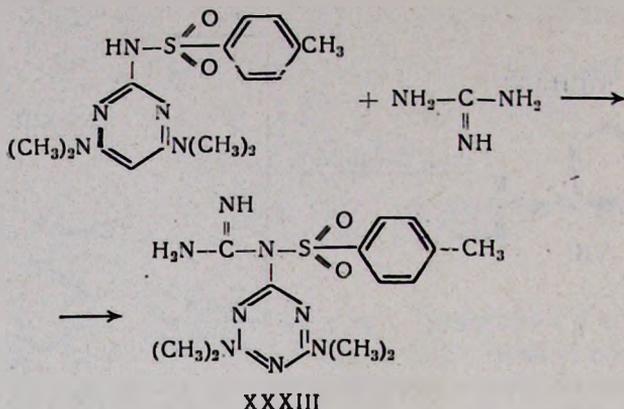
XXI, XXVII. R=R<sub>1</sub>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XXII, XXVIII. R=R<sub>1</sub>=NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 XXIII, XXIX. R=NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>=*iso*-NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; XXIV, XXX. R=R<sub>1</sub>=*iso*-NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;  
 XXV, XXXI. R=OCH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XXVI, XXXII. R=SCH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 XXI, XXVI, Ar=4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; XXVII-XXXII. Ar=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Указанные соединения легко получают также взаимодействием арилсульфонилгуанидинов с четвертичными аммониевыми солями триазинового ряда в присутствии щелочи.

Поскольку полученные обоими способами соединения могли иметь изомерное строение:



был синтезирован *N*-(*p*-толуолсульфонил)-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)гуанидин (XXXIII), и на основании данных ИК спектра установлено, что он четко отличается от соединения XXI.



В ИК спектре соединения XXXIII в отличие от XXI имеются поглощения при 3435, 3330  $\text{см}^{-1}$   $\text{NH}_2$ -группы. Это, бесспорно, говорит о том, что соединения XXI—XXXII имеют приписанную им структуру с заместителями у обоих атомов азота.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан (1 : 1 или 1 : 2), проявление 2%  $\text{AgN}_3$ +0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

*Гуанидиновая соль 2-окси-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина (IX)*. К раствору 0,33 г (5,5 ммоль) гуанидина в 2 мл воды при охлаждении до 0° и перемешивании прибавляют по порциям 0,65 г (2,5 ммоль) хлористого (4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)триметиламмония (I) в 3 мл воды. Смесь перемешивают до прекращения выделения амина (4—5 ч), затем фильтруют и осадок промывают водой. Получают 0,45 г (77%) соединения IX с т. разл. 272—273°. Найдено %: N 46,38.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}$ . Вычислено %: N 46,66.

*Идентификация гуанидиновой соли*. К суспензии 1 г (0,004 моль) соединения IX в 10 мл воды (рН 8—9) прибавляют 0,1 мл азотной кислоты. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при 20°, фильтруют и осадок промывают водой. Осадок—2-окси-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин получается с выходом 0,6 г (80%), т. разл. 259—260°. Найдено %: N 38,60.  $\text{M}^+$  183.  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ . Вычислено %: N 38,25. Фильтрат упаривают и гуанидиннитрат перекристаллизовывают из минимального количества воды. Получают 0,3 г (60%) с т. разл. 215—216°. Найдено %: N 46,20.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_3$ . Вычислено %: N 45,90 [6].

*4,6-бис-Диметиламино-симм-триазинил-2-гуанидин (X)*. К суспензии 1,3 г (0,022 моля) гуанидина в 10 мл диоксана при охлаждении до

0—5° и перемешивании прибавляют по порциям 2,6 г (0,01 моля) соединения I. Смесь перемешивают при 20° до прекращения выделения амина (48 ч), фильтруют, осадок обрабатывают водой и снова фильтруют. Получают 1,73 г (77%) соединения X с т. разл. 224—226°. Найдено %: С 42,47; Н 6,94; N 49,78. М<sup>+</sup> 224. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено %: С 42,85; Н 7,14; N 50,00. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1640 (N—C=NH), 1510, 1580 (C=N сопр. кольца), 3250, 3350, 3480 (NH, NH<sub>2</sub>). Аналогично получены соединения XI—XIII (табл. 1).

Таблица I'

Соединения X—XX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
X	77	224—226	42,47	6,94	49,78	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub>	42,85	7,14	50,00
XI	79	246—247	40,23	6,39	46,09	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> O	39,81	6,16	46,44
XII	72	284—285	36,62	6,04	42,99	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> S	37,00	5,72	43,17
XIII	68	212—213	43,05	7,11	43,24	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O	42,66	6,66	43,55
XIV	89	298—299	43,59	5,68	49,92	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub>	43,37	6,02	50,60
XV	82	143—150	51,62	7,82	40,93	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>9</sub>	51,14	7,54	41,31
XVI	88	290—291	43,80	6,39	50,25	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub>	43,37	6,02	50,60
XVII	94	274—275	45,10	7,00	47,47	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>9</sub>	45,62	6,46	47,90
XVIII	86	280—282	47,80	6,95	45,20	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>9</sub>	47,62	6,58	45,48
XIX	70	262—263	41,04	5,26	47,25	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O	40,67	5,08	47,45
XX	95	268—269	37,83	5,04	44,26	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> S	38,09	4,76	44,44

*N*-Циан-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)гуанидин (XIV). К суспензии 0,4 г (0,01 моля) едкого натра и 0,84 г (0,01 моля) дициандиамида в 20 мл сухого ацетона при 0° и перемешивании по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) соединения I. Смесь перемешивают при 55—60° до прекращения выделения амина (6 ч). Отгоняют 2/3 ацетона, остаток обрабатывают водой и фильтруют. Получают 2,3 г (88,7%) соединения XIV с т. разл. 298—299°. Найдено %: С 43,61; Н 6,27; N 50,13. М<sup>+</sup> 249. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>9</sub>. Вычислено %: С 43,37; Н 6,02; N 50,60. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1639 (N—C=NH), 1530, 1590 (C=N сопр. кольца), 2200 (C≡N), 3120, 3300 (NH, NH<sub>2</sub>). Аналогично получены соединения XV—XX (табл. 1).

*N*[*n*-Метил(хлор)фенилсульфонил]-*N'*[4,6-бис-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинил-2]гуанидины (XXI—XXXII, табл. 2).

Соединение XXI. а) Смесь 2,24 г (0,01 моля) соединения X, 1,91 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлорида и 1,4 г (0,01 моля) углекислого калия в 10 мл диметилформамида нагревают при 120—125° 4—5 ч. Отгоняют половину ДМФ, остаток приливают к холодной воде и фильтруют продукт реакции. Выход 0,6 г (63,5%), т. пл. 226—228°. Найдено %: N 29,82; S 8,07. М<sup>+</sup> 378. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено %: N 29,62; S 8,47. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3140 (NH), 1645 (N—C=NH), 1520, 1600

(C=N сопр. кольца и C=C аром.), 1180—1140 (S=O). б) К смеси 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали, 0,7 мл воды и 2,1 г (0,01 моля) 4-метилфенилсульфогуанидина при перемешивании и охлаждении до 0° по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) соединения I в 20 мл ацетона. Смесь нагревают при 40—50° до прекращения выделения амина (5 ч). Отгоняют 2/3 ацетона, остаток обрабатывают водой и фильтруют соединение XXI.

Таблица 2

Соединения XXI—XXXII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
XXI	81	224—225	30,03	8,80	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	29,62	8,45
XXII	92	220—221	29,21	8,03	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	29,62	8,45
XXIII	96	201—202	29,07	8,60	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	28,57	8,16
XXIV	89	234—235	27,19	8,20	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	27,58	7,88
XXV	89	118—120	27,15	9,10	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S	26,84	8,76
XXVI	91	103—105	25,52	16,95	C <sub>14</sub> N <sub>10</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	25,72	16,79
XXVII	70	195—196	28,47	8,41	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	28,10	8,03
XXVIII	92	210—212	28,29	8,35	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	28,10	8,03
XXIX	87	153—154	26,90	7,29	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	27,15	7,75
XXX	93	203—204	26,47	7,91	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	26,26	7,50
XXXI	84	110—112	25,12	8,69	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S	25,43	8,30
XXXII	80	105—106	24,73	16,32	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	24,40	15,94

*N*-(*n*-Толуолсульфонил)-*N'*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)гуанидин (XXXIII). Смесь 1 г (0,003 моля) *N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)-*n*-толуолсульфамида и 0,36 г (0,006 моля) гуанидина нагревают при 160° 1 ч (до прекращения выделения аммиака). Смесь обрабатывают водой и фильтруют 1 г (88%) соединения XXXIII, т. разл. 238—240°. Найдено %: N 29,99; S 7,92. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено %: N 29,62; S 8,47.

ԳՈՒԱՆԻՒՆԵԱՆՆԵՐԻ ՅԻՆԱԶԳԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԿՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՂՎԱԹՅԱՆ, Կ. Ա. ԷՄԱԶՅԱՆ Ե Է. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Տրիազինային շարքի շորորդային ամոնիումային աղերը և գուանիդինի ու նրա ածանցյալների փոխազդեցությամբ ստացված են նոր գուանիդինա-սիմ-տրիազիններ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է ինչպես սպեկտրոսկոպիական վերլուծությամբ, այնպես էլ հանդիպական սինթեզով:

# DERIVATIVES OF GUANIDINE-*symm*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and E. A. KAZARIAN

By the interaction of quaternary ammonium salts of triazine series with guanidine and its derivatives guanidino-*symm*-triazines have been obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Beiling H., Raduschel M., Wenzel G., Beyer H.* — J. Prakt. Chem., 1965, v. 28, № 5–6, p. 325.
2. Пат. 4127405 (1979), США/*Ford J. M.* — С. А., 1979, v. 90, 104022 h.
3. Пат. 9419 (1980), *Eur/Levitt Q.* — С. А., 1980, v. 93, 204695 к.
4. Пат. 4190432 (1980), США/*Levitt Q.* — С. А., 1980, v. 93, 26106 j.
5. Пат. 2440158 (1981), Франция/*Demande Fr.* — С. А., 1981, v. 94, 59786 e.
6. Сипт. орг. препаратов. М., ИЛ, сб. 1, 1949, с. 176.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 581–585 (1988 г.)*

УДК 541.64 : 547.322

## РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА БЕНЗИЛИЗОТИУРОНИЙХЛОРИДОМ

А. ДЖ. БАРСЕГЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наурит», Ереван

Поступило 11 XI 1986

Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регулятора молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) с успехом можно применять бензилизотиуронийхлорид (БХ). Такое действие БХ, по всей вероятности, обусловлено его превращением в бензилмеркаптан под действием щелочей.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 8.

При всех известных способах полимеризации регуляторы (меркаптан, тиокислоты, сера, полисульфиды и т. д.) задаются в мономерную фазу, поскольку они плохо растворяются в воде, что приводит к неравномерному расходованию их по ходу процесса и, следовательно, к неравномерному регулированию молекулярной массы полимера [1–3].

Согласно недавно предложенной уточненной модели эмульсионной полимеризации, основными зонами полимеризации [4] являются слои эмульгатора и объем полимерно-мономерных частиц.

Нежелательны вторичные реакции, протекающие в основном в объеме полимерно-мономерных частиц, преимущественно после исчезновения мономерной фазы, когда весь непрореагированный мономер и регулятор находятся внутри полимерно-мономерных частиц.

В ряде работ по регулирующей способности меркаптанов [5] и меркаптидов [6] при полимеризации хлоропрена была подтверждена