Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 192—197 (1989 г.)

УДК 547.491.8.07.(088.8)

АММИНОЛИЗ И ГИДРАЗИНОЛИЗ N-ЦИАН-N-КАРБМЕТОКСИ-АЛКИЛАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

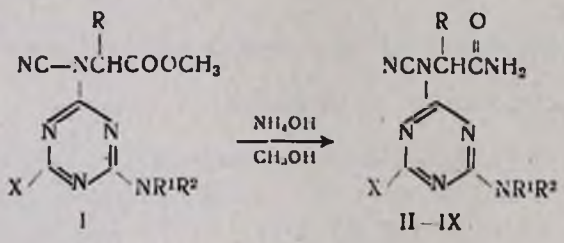
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

Осуществлен аминолиз N-циан-N-карбметоксиалкиламино-*симм*-триазинов. Взаимодействием последних с гидразингидратом в результате внутримолекулярной циклизации получены 2-(2′-имино-3′-амино-4′-оксоимидазолидинил-1′,3′)-4,6-замещенные-*симм*-триазины.

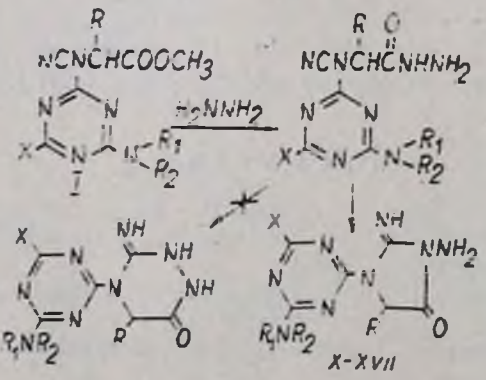
Табл. 3, библ. ссылок 4.

Легкость, с которой калиевые соли цианамино-*симм*-триазинов реагируют с эфирами α-хлоркарбоновых кислот I, навела на мысль об осуществлении аналогичной реакции между указанными солями и амидами соответствующих кислот. Однако неоднократные попытки проведения данной реакции, даже с α-йодпроизводными, не привели к желаемой цели. Намеченные амиды были синтезированы аминолизом полученных ранее N-циан-N-карбметоксиалкиламино-*симм*-триазинов в метаноле водным аммиаком.



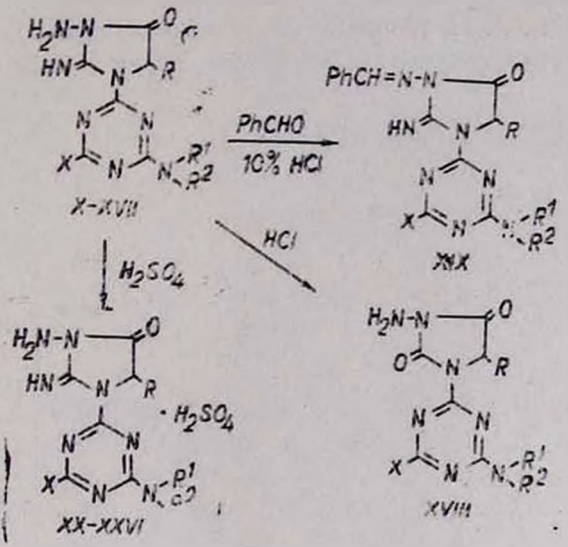
I II–IX

Учитывая высокую физиологическую активность гидразидов кислот [2], было интересно осуществить гидразинолиз тех же исходных эфиров. При этом можно было ожидать образования как продуктов замещения, так и продуктов их внутримолекулярной циклизации—пяти- или шестичленных циклов.

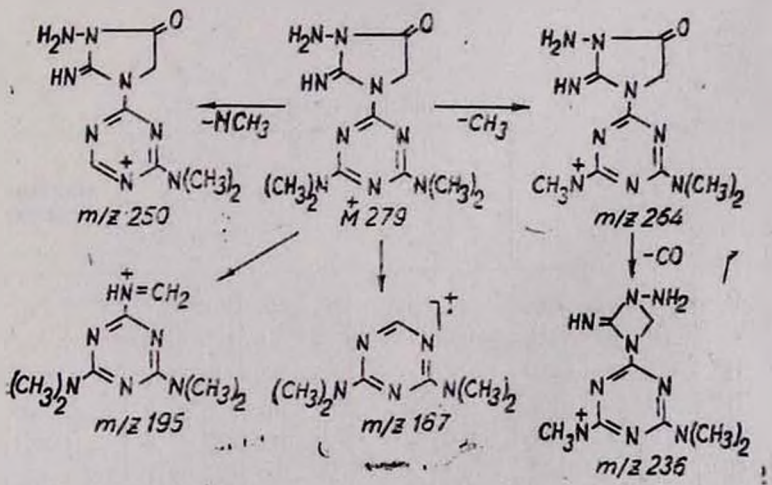


X–XVII

Отсутствие в ИК спектрах полученных соединений полос поглощения, характерных для нитрильной группы, свидетельствует в пользу внутримолекулярной циклизации продуктов гидразинолиза. Химическим путем в полученных соединениях было установлено наличие экзоциклической аминогруппы и тем самым доказан пятичленный характер вновь образованной гетероциклической системы. Так, под действием серной кислоты полученные соединения образуют устойчивые в воде сернокислые соли XX—XXVI [3, 4], с бензальдегидом—бензальпроизводное XIX, при обработке соляной кислотой с последующей нейтрализацией содой—оксосоединение XVIII.



Молекулярный вес полученных соединений совпадает с брутто-формулой. Ниже приводится схема молекулярного распада иона под электронным ударом.



Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе MX-1303 с прямым вводом образца в область ионизации. ИК спектры—на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol-254», проявитель—2% $AgNO_3$+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

N-Циан-N-карбамоилметил(этил)амино-4,6-замещенные-симм-триазины (II—IX). 0,01 Моля 2-N-циан-N-карбметоксиметил(этил)амино-4,6-замещенных-*симм*-триазинов растворяют в 15 *мл* метанола и по каплям прибавляют 15 *мл* (25%) гидроокиси аммония, перемешивают и оставляют на ночь. Прибавляют 5—10 *мл* холодной воды и отфильтровывают (промывают эфиром). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2280 (C≡N), 1640—1650 (C(=O)=N), 3200—3400 (NH) (табл. 1).

Таблица 1

Соединения II—IX

Соединение	R	R_1	R_2	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N
II	H	*изо*-C_3H_7	H	NH-*изо*-C_3H_7	76	280—283	38,6	$C_{12}H_{20}N_8O$	38,2
III	CH_3	*изо*-C_3H_7	H	NH-*изо*-C_3H_7	70	238—240	36,4	$C_{13}H_{22}N_8O$	36,6
IV	H	*изо*-C_3H_7	H	OCH_3	84	265—267	36,7	$C_{10}H_{15}N_7O_2$	36,9
V	CH_3	*изо*-C_3H_7	H	OCH_3	70	248—249	34,9	$C_{11}H_{17}N_7O_2$	35,1
VI	H	*изо*-C_3H_7	H	SCH_3	80	296—298	34,9	$C_{10}H_{15}N_7OS$	34,8
VII	CH_3	*изо*-C_3H_7	H	SCH_3	80	258—260	33,5	$C_{11}H_{17}N_7OS$	33,2
VIII	H	CH_3	CH_3	SCH_3	75	266—268	36,9	$C_9H_{13}N_7OS$	36,7
IX	H	CH_3	CH_3	OCH_3	62	191—193	39,3	$C_9H_{13}N_7O_2$	39,0

Таблица 2

Соединения X—XVII

Соединение	R	R_1	R_2	X	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N
X	H	CH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	348—350	80	45,4	$C_{10}H_{17}N_9O$	45,1
XI	H	H	*изо*-C_3H_7	NH-*изо*-C_3H_7	314—316	87	41,3	$C_{12}H_{21}N_9O$	41,0
XII	H	CH_3	CH_3	SCH_3	265—266	58	39,6	$C_9H_{14}N_8OS$	39,3
XIII	H	CH_3	CH_3	OCH_3	250—251	66	42,0	$C_9H_{14}N_8O_2$	42,1
XIV	H	H	*изо*-C_3H_7	OCH_3	242—244	68	41,4	$C_{10}H_{16}N_8O_2$	41,1
XV	H	H	*изо*-C_3H_7	SCH_3	159—160	92	38,1	$C_{10}H_{16}N_8OS$	37,8
XVI	CH_3	H	*изо*-C_3H_7	SCH_3	173—175	85	34,1	$C_{11}H_{18}N_8OS$	33,9
XVII	CH_3	CH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	206—208	80	43,4	$C_{11}H_{19}N_9O$	43,0

Соединения XX–

Соединение	R	R_1	R_2	X	Т. пл., °С
XX	H	CH_3	CH_3	SCH_3	90 – 92
XXI	H	CH_3	CH_3	OCH_3	91 – 93
XXII	H	H	*изо*-C_3H_7	NH-*изо*-C_3H_7	260—262
XXIII	CH_3	CH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	170 – 173
XXIV	CH_3	CH_3	CH_3	SCH_3	60 – 62
XXV	CH_3	CH_3	CH_3	OCH_3	88 – 90
XXVI	CH_3	*изо*-C_3H_7	H	SCH_3	110 – 113

Таблица 3

XXVI

Выход, %	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
	N	S		N	S
75	29,8	17,0	$C_9H_{16}N_8O_5S_2$	29,5	16,8
68	30,4	9,1	$C_9H_{16}N_8O_6S$	30,7	8,8
72	31,3	8,1	$C_{12}H_{23}N_9O_5S$	31,3	7,9
78	32,6	8,5	$C_{11}H_{21}N_8O_5S$	32,2	8,4
79	28,7	16,0	$C_{10}H_{18}N_8O_5S_2$	28,4	16,2
60	29,8	8,8	$C_{10}H_{18}N_8O_6S$	29,6	8,5
75	22,6	15,9	$C_{11}H_{20}N_8O_5S_2$	22,4	15,7

2-(2′-Имино-3′-амино-4′-оксо-имидазолидинил-1′,3′)-4,6-замещенные-симм-триазины (X—XVII). Смесь 0.01 моля N-карбметокси(этокси)-цианамино-4,6-замещенных-*симм*-триазинов и 0,012 моля гидразина в спирте нагревают 7—8 *ч* при 60—70°. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1720—1750 (C=O), 1780—1790 (C=N), 3320—3430 (NH).

2-(2′,4′-Диоксо-3′-аминоимидазолидинил-1′,3′)-4,6-изопропиламино-симм-триазин (XVIII). (X=NH-*изо*-C_3H_7, R_1=H, R^2=*изо*-C_3H_7) · К 0,3 *г* (0,001 моля) 2-(2′-имино-3′-амино-4′-оксоимидазолидинил-1′,3′)-4,6-*бис*-изопропиламино-*симм*-триазина прибавляют 2 *мл* HCl и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 2—3 *мл* воды и нейтрализуют содой, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получают 0,25 *г* (85%) соединения XVIII (X—NH, *изо*-C_3H_7, R^1=H, R^2=*изо*-C_3H_7), т. пл. 199—201°. Найдено %: N 36,5. $C_{12}H_{20}N_8O_2$. Вычислено %: 36,3.

2-(2′-Имино-3′-бензалимино-4′-оксоимидазолидинил-1′,3′)-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин (XIX). (X=NH-*изо*-C_3H_7, R^1=H, R^2=*изо*-C_3H_7). К 0,3 *г* (0,001 моля) 2-(2′-имино-3′-амино-4′-оксоимидазолидинил-1′,3′)-4,6-*бис*-изопропиламино-*симм*-триазина прибавляет 0,5 *мл* 10% HCl и 0,2 *г* (0,018 моля) бензальдегида. Выпавший осадок отфильтровывают, получают 0,2 *г* (70%) вещества, т.пл. 201—202°. Найдено %: N 31,7. $C_{19}H_{26}N_9O$. Вычислено %: N 31,9.

Сульфаты 2-(2′-имино-3′-амино-4′-оксоимидазолидинил-1′,3′)-4,6-замещенных-симм-триазинов (XX—XXVI). К раствору 0,01 моля 2-(2′-имино-3′-амино-4′-оксоимидазолидинил-1′, 3′)-4,6-замещенных-*симм*-триазинов в 15 *мл* бензола при перемешивании и охлаждении льдом по каплям прибавляют 1 *г* (0,01 моля) серной кислоты. Перемешивают 3—4 *ч* при комнатной температуре, отфильтровывают (табл. 3).

N-ՑԻԱՆ-*N*-ԿԱՐԲՄԵԹՕՔՍԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱՄԻՆՈԼԻԶԸ և ՀԻԴՐԱԶԻՆՈԼԻԶԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱՂՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Իրականացված է N-ցիան-N-կարբմեթօքսիալկիլամինա-սիմ-տրիազինների ամինոլիզը: Վերջիններիս փոխազդելով հիդրազինհիդրատի հետ, ենթարկվում են ներմոլեկուլային սիկլման, առաջացնելով 2-2¹-իմինա-3¹-ամինա-4-օքսիդազոլիդինիլ-1¹, 3¹-4, 6-տեղակալված-սիմ-տրիազիններ:

AMMINOLYSIS AND HYDRAZINOLYSIS OF N-CYANO-N-CARBMETHOXYALKYLAMINO-*s*-TRIAZINES

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

Amminolysis of N-cyano-N-carbmethoxyalkylamino-*s*-triazines has been carried out. The interaction of N-cyano-N-carbmethoxyalkylamino-*s*-triazines with hydrazine hydrate leads to the formation of 2-(2′-imino-3′-amino-4-oxoimidazolidinyl-1′,3′)-4,6-substituted-*s*-triazines.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.* — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 322.
2. *Mistra N. C., Ratuail K. K.* — Ind. J. Chem. Soc., 1971, v. 48, № 5, p. 448.
3. Авт. свид. 503573 (1975), СССР/Довлатян В. В., Березовский М. Я.—Бюлл. изобр. 1976, № 7.
4. *Березовский М. Я., Хачатрян А. Р.* — Химия в сельском хозяйстве, 1980, № 4, с. 35.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 197—202 (1989 г.)

УДК 647.872.3/874/875

МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

III. ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИОКСИМЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

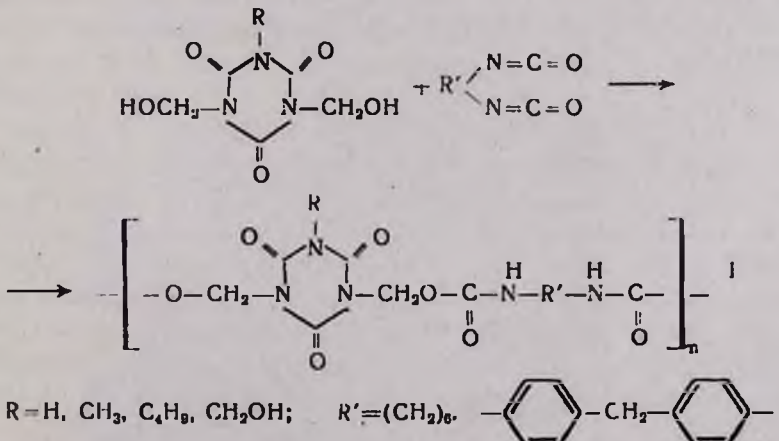
Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Дж. ГЕВОРКЯН, З. А. АКОПЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 VII 1987

Осуществлен синтез поли- и сополиуретанов, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. Исследовано влияние различных факторов на выход и свойства образующихся при этом полимеров. Изучены сорбционная способность, химическая и термическая стойкость некоторых синтезированных полиуретанов. Показано, что они являются эффективными сорбентами для поглощения переходных металлов из растворов.

Табл. 4, библ. ссылок 12.

Полиуретаны являются одними из наиболее распространенных полимеров, нашедших применение в различных областях народного хозяйства [1]. В литературе мало сведений о полиуретанах с цианурovыми циклами в полимерной цепи. В работе [2] описан синтез полиуретанов взаимодействием N-(β-оксиалкил) изоциануратов с алифатическими и ароматическими диизоцианатами, на основе которых получены огне- и термостойкие пенопласты.

Целью настоящей работы являлись синтез поли- и сополиуретанов на основе ди- и триоксиметилизоциануратов и изучение некоторых их свойств.