

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛОКСИАЦЕТИЛЦИАНАМИДОВ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, Г. С. АМАЗАСПЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 VII 1989

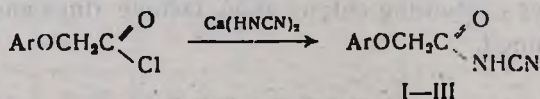
Синтезированы арилоксиацетилцианамиды и изучены их некоторые свойства.
Табл. 1, библи. ссылок 8.

Соединения, сочетающие в себе структурные фрагменты, характерные для препаратов типа арилоксиуксусных кислот и N-арил-N',N'-диметилмочевин, вероятно, будут обладать более широким спектром действия на сорную растительность, чем представители указанных классов гербицидов в отдельности [1, 2].

С целью синтеза указанных соединений нами изучалось взаимодействие амидов арилоксиуксусных кислот с изоцианатами. Известно, что амиды с изоцианатами реагируют в более жестких условиях, чем амины, и зачастую аномально [3]. Наши неоднократные попытки конденсации амидов арилоксиуксусных кислот с изоцианатами не привели к желаемой цели. При многочасовом кипячении смеси амида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и фенилизотиоцианата в бензоле в присутствии каталитических количеств пиридина, вместо ожидаемых мочевины, обратно были получены исходные продукты.

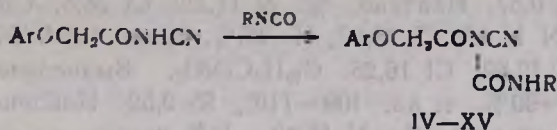
В этой связи нам представилось более целесообразным вовлечение в карбамоилирование более реакционноспособных амидов арилоксиуксусных кислот, в частности, соответствующих цианамидов [4].

Указанные соединения описаны в литературе. Их синтез основан на взаимодействии хлорангидридов арилоксиуксусных кислот с цианамидом в присутствии щелочи [5]. Однако при очистке полученных при этом продуктов выходы их резко падают до 40%. В этой связи нам пришлось разработать видоизмененный способ синтеза цианамидов арилоксиуксусных кислот с применением более мягкого и доступного цианамидирующего средства—кислого цианамида кальция, что обеспечивает как высокие выходы целевых продуктов, так и их исключительно высокую чистоту.



I. Ar = 2,4-Cl₂C₆H₃; II. Ar = 2-CH₃, 4-ClC₆H₄; III. Ar = C₆H₅,

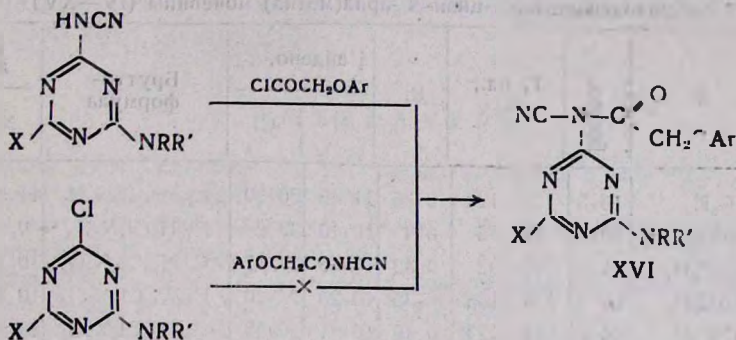
Было установлено, что цианамиды арилоксиуксусных кислот с изоцианатами гладко реагируют с образованием ожидаемых производных мочевины.



IV—IX. Ar=2,4-Cl₂C₆H₃; X—XV. Ar=2-CH₃, 4-ClC₆H₃

Известно, что гербициды *симм*-триазинового ряда обладают самым разнообразным действием на сорную растительность [6].

Между тем, производные арилоксиуксусных кислот, содержащие *симм*-триазиновое кольцо, мало изучены [7]. Синтез такого типа возможных гербицидов можно было осуществить взаимодействием как ранее полученных цианамино-*симм*-триазинов с хлорангидридами арилоксиуксусных кислот, так и цианамидами арилоксиуксусных кислот с хлортриазинами.



Было найдено, что из числа цианамино-*симм*-триазинов с хлорангидридами арилоксиуксусных кислот сравнительно гладко реагирует только 2,4-бис-диметиламино-*симм*-триазин. Между тем, хлор-*симм*-триазины, а также соответствующие четвертичные аммониевые соли с цианамидами арилоксиуксусных кислот образуют смеси трудноразделяемых продуктов.

Результаты испытаний показали, что полученные производные мочевины по своей гербицидной активности близки к производным 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан (1:2), проявление 2% AgNO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

Цианамиды арилоксиуксусных кислот I—III. К раствору 185 мл кислой соли цианамида кальция (полученного гидролизом 40 г технического цианамида кальция в 200 мл воды при 25—30°) [8] при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,1 моля хлорангидридов арилоксиуксусных кислот. Оставляют на ночь, отфильтровывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4—5. Полученный кристаллический продукт фильтруют, промывают водой. Выход I—94%, т. пл.

139—140°, R_f 0,57. Найдено, %: N 11,12; Cl 28,5. $C_9H_6Cl_2N_2O_2$. Вычислено, %: N 11,42; Cl 28,97. II—85%, т. пл. 136—137°, R_f 0,6. Найдено, %: N 12,89; Cl 16,25. $C_{10}H_9ClNO_2$. Вычислено, %: N 12,48; Cl 15,87. III—90%, т. пл. 109—110°, R_f 0,52. Найдено, %: N 15,53. $C_9H_8N_2O_4$. Вычислено, %: N 15,90. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2190, 2225 ($C\equiv N$), 3320 (NH), 1600, 1580 ($C=C$ ар.), 1640 ($C=O$).

N-Арилоксиацетил-*N*-циан-*N'*-арил(метил)мочевины (IV—XV). Смесь 0,01 моля цианамидов арилокснуксусных кислот I—III и 0,01 моля арил(метил)изоцианатов в 10 мл абс. бензола в присутствии каталитических количеств пиридина оставляют при комнатной температуре 12—14 ч. Осаждают петролевым эфиром и фильтруют (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 1650 ($C=O$), 3300 (NH), 1550, 1605 ($C=C$ ар.).

Таблица

N-Арилоксиацетил-*N*-циан-*N'*-арил(метил)мочевины (IV—XV)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					N	Cl		N	Cl
IV	C_6H_5	56,3	122—124	0,35	11,45	20,20	$C_{10}H_{11}Cl_2N_3O_3$	11,53	19,50
V	$3,4-Cl_2C_6H_3$	85,2	82—85	0,4	10,10	32,2	$C_{10}H_8Cl_4N_3O_3$	9,70	32,72
VI	$4-ClC_6H_4$	61,5	90—92	0,42	10,83	27,17	$C_{16}H_{10}Cl_3N_3O_3$	10,54	26,72
VII	$2-ClC_6H_4$	90	136—138	0,35	10,20	27,20	$C_{16}H_{10}Cl_3N_3O_3$	10,54	26,72
VIII	$3-ClC_6H_4$	61,6	121—123	0,46	10,31	26,98	$C_{16}H_{10}Cl_3N_3O_3$	10,54	26,72
IX	CH_3	81	106—108	0,51	14,22	23,02	$C_{11}H_{16}Cl_2N_3O_3$	13,90	23,47
X	C_6H_5	89,3	118—120	0,46	12,55	10,05	$C_{17}H_{14}ClN_3O_3$	12,23	10,33
XI	$3,4-Cl_2C_6H_3$	77,7	83—85	0,3	10,29	25,9	$C_{17}H_{12}Cl_3N_3O_3$	10,18	25,81
XII	$4-ClC_6H_4$	83,3	111—113	0,41	11,47	19,10	$C_{17}H_{13}Cl_2N_3O_3$	11,08	18,78
XIII	$2-ClC_6H_4$	67,5	140—142	0,37	10,71	18,30	$C_{17}H_{13}Cl_2N_3O_3$	11,03	18,78
XIV	$3-ClC_6H_4$	55,5	118—120	0,45	11,40	19,10	$C_{17}H_{13}Cl_2N_3O_3$	11,08	18,78
XV	CH_3	99	119—121	0,50	15,21	16,74	$C_{12}H_{12}ClN_3O_3$	14,87	16,34

2-N-Циан-*N*-2',4'-дихлорфеноксиацетиламино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (XVI). К 0,7 г (0,01 моля) тонкоизмельченного едкого кали в 4 мл абс. ацетона прибавляют 2,1 г (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина и перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 ч. Затем при охлаждении льдом по каплям прибавляют 2,4 г (0,01 моля) хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в 3 мл ацетона. Оставляют на ночь, добавляют 10—15 мл воды и осадок отфильтровывают. Выход 3,6 г (90%), т. пл. 168—170°, R_f 0,5. Найдено, %: N 23,5; Cl 16,83. $C_{16}H_{17}Cl_2N_7O_2$. Вычислено, %: N 23,8; Cl 17,2. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 ($C\equiv N$), 1640 ($C=O$), 1580, 1605 ($C=C$ ар.).

ԱՐԻՋՈՔՍԻԱՑԻՏԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Արիլօքսիթացիաթթուների քլորանհիդրիդների և կալցիումի թթու ցիանամիդի փոխազդմամբ ստացվել են արիլօքսիացետիլցիանամիդներ: Վերջիններիս և արիլ(մեթիլ)իզոցիանամիդների փոխազդմամբ սինթեզվել են նոր N-արիլօքսիացետիլ-N-ցիան-N'-արիլ(մեթիլ)միզանյութեր:

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF
ARYLOXYACETILCYANAMIDES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, G. S. HAMAZASPIAN and V. V. DOVLATIAN

The aryloxyacetylcyanamides have been synthesized and some properties have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат. 1962, с. 301.
2. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н. — Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 106.
3. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. — Химия полиуретанов. М., Химия, 1968, с. 76.
4. Frederic kurzer, J. Roy Fovell — Org. Synth., 1956, v. 36, p. 8.
5. Pal, 3564607 (1977), USA/Broer G. — C. A., 1971, v. 75, p. 4862.
6. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 635.
7. Гизин Г., Кюсли Е. — Успехи в области изучения пестицидов. М., ИЛ, 1962, т. 3, с. 168.
8. Winnek Ph. S., Anderson G. W., Marson H. W. — J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 1682.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 463—468 (1990 г.)

УДК 615.31.547.551

СИНТЕЗ 4-N-(1'-ОКСИ-2',2',2'-ТРИХЛОРЭТИЛ)АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и А. М. АКОПЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 30 XII 1988

Исследовано взаимодействие хлорала с 4-амино-1,2,4-триазолом, приводящее к образованию 4-N-(2',2',2'-трихлорэтилмино)-1,2,4-триазола, восстановлением которого получено соответствующее 2,2,2-трихлорэтиламинопроизводное. Последнее легко взаимодействует с арилизоцианатами и четвертичными аммониевыми солями триазинового ряда.

Табл. 2, библи. ссылок 5.