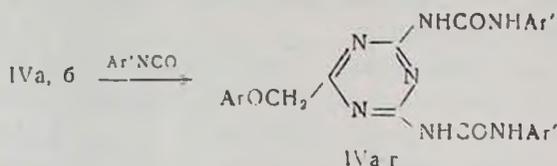


IVa, Va. Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IVб, Vб Ar=2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

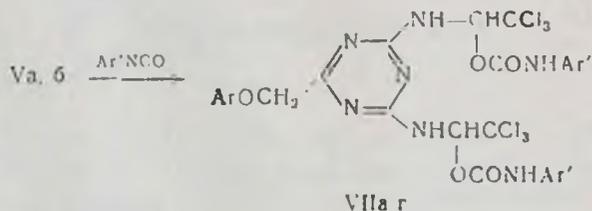
Указанные хлоральмино-симм-триазины Va,б с изоцианатами могут образовывать как производные мочевины, так и карбаминной кислоты или продукты их декарбоксилирования. В пользу протекания реакции по месту аминогруппы свидетельствовало то, что исходные диаминно-симм-триазины IV легко реагируют с изоцианатами, образуя при этом производные мочевины VIa-г.



IVa, VIa Ar=Ar'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IVб, Vб. Ar=2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ar'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

IVв, VIв. Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar'=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; IVг, VIг. Ar=2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ar'=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

На основании данных ИК спектроскопии можно утверждать, что полученные при взаимодействии соединений Va,б с изоцианатами продукты реакции представляют собой карбаматы VIIa-г. Образование последних обусловлено тем, что в исходных бис-хлоральмино-симм-триазилах гидроксильная группа более доступна для изоцианата, чем пространственно затрудненная NH-группа.



Va, VIIa Ar=Ar'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Vб, VIIб Ar=2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ar'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Vв, VIIв, Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar'=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Vг, VIIг, Ar=2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ar'=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Вследствие неподвижности атома водорода аминной группы промежуточные циклические соединения, из которых облегчено выделение углекислого газа, не образуются. В подтверждение сказанного при попытке получения аналогичных карбаматов из соединений, являющихся NH-кислотами, получают лишь амины [4, 5].

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR—20» в вазелиновом масле, ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV—254», элюент—ацетон-гексан, 1:2, проявление 2% Ag NO<sub>3</sub>+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

**2-Окси-4-метил-6-N-2,4-дихлорфеноксиацетиламинопиримидин (Па).** К алкоголяту натрия, полученному из 10 мл абс. этанола и 0,18 г (0,0078 г-ат.) металлического натрия, прибавляют 0,05 г (0,005 моля) ацетоуксусного эфира и перемешивают при комнатной температуре 10 мин, затем прибавляют 1,3 г (0,005 моля) гуанидина I. Смесь кипятят на водяной бане 6—8 ч, удаляют этанол, прибавляют 10—15 мл эфира и образующиеся кристаллы отфильтровывают. Полученную соль пиримидина растворяют в воде и нейтрализуют уксусной кислотой. Получают 1 г (63,5%) соединения IIa, т. пл. 228—230°, R 0,5 (ацетон-гексан, 1:2). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3330(O—H), 3120(NH), 1680, 1705(C=O), 1530, 1600; 815—805 (C=C ар.), 1610(C=N). Найдено, %: N 12,40; Cl 21,12. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: N 12,70; Cl 21,60.

**2,4-Диокси-6-N-2,4-дихлорфеноксиацетиламинопиримидин (Пб).** К алкоголяту натрия, полученному из 5 мл абс. этанола и 0,18 г (0,0078 г-ат.) металлического натрия, прибавляют 0,4 г (0,0025 моля) малонового эфира. Перемешивают при комнатной температуре 10—15 мин, затем прибавляют 1,3 г (0,005 моля) гуанидина I. Смесь кипятят на водяной бане 6—8 ч, удаляют этанол, прибавляют 8—10 мл эфира и образующиеся кристаллы отфильтровывают. Полученную соль растворяют в воде, нейтрализуют уксусной кислотой и отфильтровывают. Получают 0,7 г (84%) соединения IIб, т. пл. 303—305°, R 0,35 (ацетон-гексан, 1:2). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1610(C=N), 3130(NH), 3340(OH), 1705(C=O), 1570; 1600; 815—805 (C=C ар.). Найдено, %: N 11,40; Cl 20,91. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: N 11,72; Cl 21,51.

**2,4-Диамино-6-феноксиметил-симм-триазин (IVa).** К смеси 2,6 г (0,02 моля) нитрила IIIa и 1,7 г (0,02 моля) дициандиамида в 4—5 мл диметилформамида прибавляют 0,1 г (0,0025 моля) едкого натра и нагревают при 70—80° 3 ч. Смесь охлаждают, прибавляют 10 мл воды и отфильтровывают. Получают 3,7 г (86%) соединения IVa, т. пл. 226—228°, R 0,41 (ацетон-гексан, 1:2), ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1570, 1600, 815—805; 875—870 (C=C ар.), 3400 (NH<sub>2</sub>). Найдено, %: N 32,91. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: N 32,25.

Аналогично получают соединение IVб. Выход 93%, т. пл. 202—203°. R 0,35 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено, %: N 24,41; Cl 25,1. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: N 24,47; Cl 24,82.

**2,4-бис-( $\alpha$ -Окси- $\beta\beta$ , $\beta$ -трихлорэтиламино)-6-феноксиметил-симм-триазин (Va).** Смесь 1,8 г (0,01 моля) хлоральгидрата и 1,09 г (0,05 моля) аминотриазина IVa в 5 мл четыреххлористого углерода нагревает при 60—70° 4 ч. Удаляют растворитель, охлаждают, прибавляют 15 мл воды и отфильтровывают. Получают 2,3 г (90%) соединения Va, т. пл.

228—230°, R<sub>f</sub> 0,45 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено, %: N 13,3; Cl 42,1. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: N 13,64; Cl 41,60.

Аналогично получают соединение Vб. Выход 90%, т. пл. 100—102°, R<sub>f</sub> 0,40 (ацетон-гексан, 1:2). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3300, 3270, 3400 (NH, OH), 1550, 1600, 875—870, 815—805 (C=C ар., C=C тр.). Найдено, %: N 11,41; Cl 40,58. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: N 12,05, Cl 48,99.

Таблица

2-Арил-оксиметил-4,6-бис-арилкарбамоиламино (и-и (α-арилкарбамоилокси-β,β,β-трихлорэтиламино)-симм-триазины (VIa-г, VIIa-г)

Соедине- ние	Ar	Ar'	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
						Cl	N		Cl	N
VIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55	203—210	0,59	—	21,9	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	—	21,53
VIб	Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	2.0—222	0,51	13,45	19,02	C <sub>24</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	13,55	18,75
VIв	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	268—270	0,48	14,01	18,40	C <sub>24</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	13,55	18,70
VIг	Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	200—201	0,52	23,35	16,21	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	23,94	16,52
VIIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	173—175	0,45	28,89	13,5	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	28,40	13,06
VI.6	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	47—15,1	0,52	34,2	12,3	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	34,68	11,96
VIIв	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	90	235—240	0,45	34,01	12,3	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,68	11,96
VI.г	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	78	287—289	0,51	40,4	11,3	C <sub>23</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> Cl <sub>10</sub> O <sub>1</sub>	39,90	11,03

2-Арилоксиметил-4,6-бис-арилкарбамоиламино-симм-триазины (VIa-г). К смеси 0,01 моля аминотриазинов IV а, б и 0,01 моля арилизоцианатов в 10 мл абс. бензола прибавляют 0,08 г (0,001 моля) пиридина и кипятят 5—6 ч. Реакционную массу охлаждают, прибавляют 15 мл петролейного эфира и полученные кристаллы отфильтровывают (табл.) ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1640, 1660 (C=O), 3300, 3470 (NH), 1600, 1580, 875—870, 815—805 (C=C ар., C=C тр.).

2-Арилоксиметил-4,6-бис-α-арилкарбамоилокси-β,β,β-трихлорэтиламино-симм-триазины (VIIa-г). Смесь 0,01 моля хлоральминотриазинов Va-б, 0,01 моля арилизоцианатов и 0,08 г (0,001 моля) пиридина в 10 мл абс. бензола нагревают при 100° 5—6 ч. Охлаждают, прибавляют 10—15 мл петролейного эфира, выпавшие кристаллы соединений VIIa-г отфильтровывают (табл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1690 (C=O), 3380 (NH), 1600, 1570, 805, 875—870 (C=C ар., C=C тр.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н. Н. — Пестициды, М., Химия, 1987, с. 222.
2. Амбарцумян Э. Н., Ворсканян А. С., Довлатян В. В. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с. 113.
3. Мельников Н. Н. — Химия и технология пестицидов, М., Химия, 1974, с. 645.
4. Промоненков В. К. — Сульфонилгетерилмочевины, М., НИИТЭХИМ, 1985, с. 2.
5. Мельников Н. Н. — Химия и технология пестицидов, М., Химия, 1974, с. 199.