

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (0.88.8)

VI. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ
ИМИДАЗОЛИДИНИЛ-СИММ-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

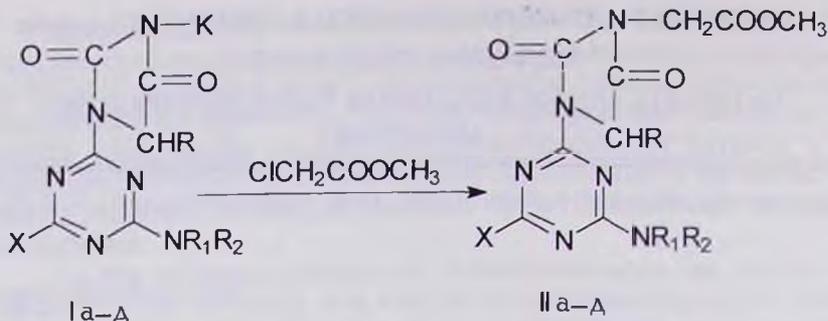
Поступило 6 XI 1996

Осуществлено введение в имидазолидиновое ядро ранее полученных имидазолидинил-симм-триазинов карбметоксиметил-, метил(арил)карбамоил-, и арилсульфонилгрпп.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

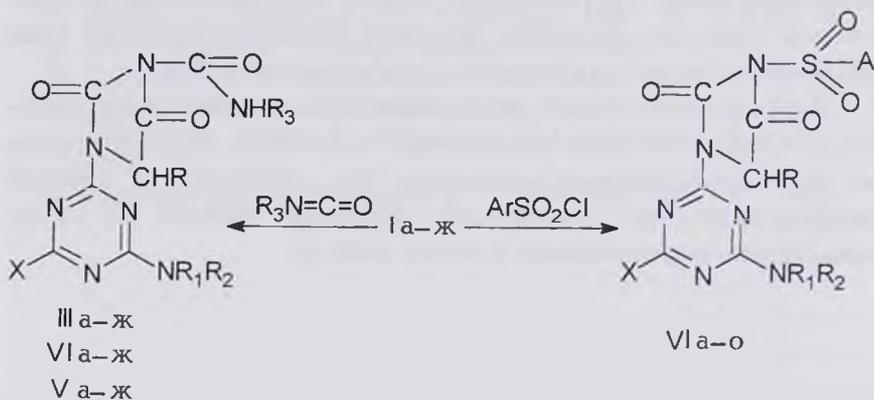
Ранее было показано, что N-циан-N-карбметоксиметил-симм-триазины при гидролизе подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации, образуя производные имидазолидинил-симм-триазинов [1]. Последние, будучи NH кислотами, растворяются в водных растворах щелочей, образующиеся при этом соединения легко подвергаются метилированию [2,3].

В продолжение этих работ действием метилмонохлорацетата на N-калиевые соли соединений Ia-d в среде ДМФ получены их карбметоксиметилпроизводные Па-d, которые как аналоги гетероциклических производных уксусной кислоты [4] могли представить определенный интерес (табл.1).



- Ia, IIa. R=H, R₁=R₂=CH₃, X=N(CH₃)₂;
 Ib, IIb. R=H, R₁=R₂=CH₃, X=SCH₃;
 Ic, IIc. R=R₁=H, R₂=C₃H₇-изо, X=NHC₃H₇-изо;
 Id, IId. R=R₁=R₂=CH₃, X=N(CH₃)₂;
 Ia, IIa. R=R₁=R₂=CH₃, X=SCH₃;

Среди производных N-гетерил-N-алкил(арил)сульфонилмочевин найдены весьма эффективные гербициды [5]. Поскольку соединения Ia-д фактически являются производными циклических уреидов, было логично осуществить их карбамолирование и сульфонилирование. Было показано, что при действии метил(арил)изоцианатов на соединение Ia-ж в присутствии каталитических количеств пиридина образуются метил(арил)-карбамоилпроизводные III-Va-ж. Сульфонилпроизводные VIa-о были синтезированы действием арилсульфохлоридов на калиевые соли соединений Ia-ж в водно-ацетоновой среде (табл.2-4).



IIIa-ж, R = CH₃, IV a-e R₃ = C₆H₅; V a-ж R₃ = 2,4-Cl₂C₆H₃;
 I,III,IVa,б,в, Va,в, R = H, R₁ = R₂ = CH₃, X = N(CH₃)₂, OCH₃, SCH₃;
 Iг,IIIг,IVг,VIг, R = R₁ = H, R₂ = C₃H₇-изо, X = NHC₃H₇-изо;
 I,III,IV,VD,е,ж, R = R₁ = R₂ = CH₃, X = N(CH₃)₂, OCH₃, SCH₃;
 VIa-г, A₇ = CH₃C₆H₄; I,IVa,б,в, R = H, R₁ = R₂ = CH₃, X = N(CH₃)₂,
 OCH₃, SCH₃; Iг,VIг, R = R₁ = H, R₂ = C₃H₇-изо, X = NHC₃H₇-изо;
 VID-з, A₇ = 4-Cl C₆H₄, Ia,б,в, VID,е,ж, R = H, R₁ = R₂ = CH₃,
 X = N(CH₃)₂, OCH₃, SCH₃, Iг,IVз, R = R₁ = H, R₂ = C₃H₇-изо,
 X = NHC₃H₇-изо, ID,е,VIи,к, R = R₁ = R₂ = CH₃, X = N(CH₃)₂, OCH₃,
 A₇ = CH₃C₆H₄, ID,е,VIл,м, R = R₁ = R₂ = CH₃, X = N(CH₃)₂, OCH₃,
 A₇ = 4-ClC₆H₄, Ia,д,VIн,о, A₇ = 4-CH₃CONHC₆H₄, X = N(CH₃)₂;
 Ia,VIн, R = H, R₁ = R₂ = CH₃, ID,VIо, R = R₁ = R₂ = CH₃.

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UY-254" (гексан-ацетон, 5:10), проявитель — 2% AgNO₃ + 0,4% бромфеноловый синий + 4% лимонной кислоты. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ПМР — на "Varian T-60".

2-(2,4-Диоксо-3-карбметоксиметилимидазолидинил)-4,6-дизамещенные-симм-триазины II а-д. К 0,01 моля калиевой соли 2-(2,4-диоксоимидазолидинил)-4,6-дизамещенных-симм-триазинов в 10 мл ДМФ при охлаждении холодной водой прикапывают 0,01 моля метилового эфира хлоруксусной кислоты. Нагревают 5-6 ч 60-70°C, затем охлаждают и осаждают водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл.1). ИК спектр, γ , см⁻¹: 1730-1760 (СО), 1100-1200 (С-О-С), 3200-3300 (NH), 1560-1600 (С=С, С-N). ПМР спектр соединения IIа: (ДМСО, Д₆), δ , м,д: 3,16 с (12H, 4CH₃), 3,8 с (3H, OCH₃), 4,3 с (2H, CH₂-экзо), 4,53 с (2H, CH₂-цикл): IIб: (ДМСО, Д₆), δ , м,д: 2,5 с (3H, CH₃), 3,1(6H, 2CH₃), 3,7 с (3H, OCH₃), 4,25 с (2H, CH₂-экзо), 4,6 с (2H, CH₂-цикл).

2-(2,4-Диоксо-3-N-метил(арил)-карбамоилимидазолидинил)-4,6-дизамещенные-симм-триазины III, IV, V а-ж. К смеси 0,01 моля 2-(2,4-диоксоимидазолидинил)-4,6-дизамещенных симм-триазинов Ia-о и 0,01 моля метил(фенил,2,4-дихлорфенил)изоцианитов в 10 мл абс. бензола добавляют 1-2 капли пиридина и кипятят 4-5 ч. Продукт реакции осаждают гексаном,

отфильтровывают (табл.2,3). ИК спектр, γ , см^{-1} : 1640-1660(CO), 3170-3260 (NH), 1720-1780 (C=O). 1580-1600 (C=C-сопр, A₇).

Таблица 1

2-(2,4-Диоксо-3-карбметоксиметилимидазолидинил-1)-4, 6-
дизамещенные-симм-триазины II а-д

| Соединение | Т.пл., °C | Выход, % | Rf | Найдено % N | Брутто- формула | Вычислено, % N |
|------------|--------------|-------------|------|----------------|---|-------------------|
| II а | 88-90 | 72 | 0,47 | 28,9 | C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₄ | 29,1 |
| II б | 129-130 | 76 | 0,43 | 24,9 | C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₄ S | 24,6 |
| II в | 79-80 | 85 | 0,40 | 26,6 | C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₄ | 26,8 |
| II г | 131-132 | 86 | 0,50 | 28,2 | C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₄ | 27,9 |
| II д | 119-120 | 77 | 0,51 | 23,6 | C ₁₃ H ₁₈ N ₆ O ₄ S | 28,3 |

Таблица 2

2-(2,4-Диоксо-3-N-метилкарбамоилимидазолидинил-1)-
-симм-триазины III а-з

| Соединение | Выход, % | Т.пл., °C | Rf | Найдено % N | Брутто- формула | Вычислено % N |
|------------|-------------|--------------|------|----------------|--|------------------|
| III а | 83 | 242-244 | 0,50 | 35,1 | C ₁₂ H ₁₈ N ₈ O ₃ | 34,8 |
| III б | 82 | 238-249 | 0,44 | 31,9 | C ₁₁ H ₁₅ N ₇ O ₄ | 31,7 |
| III в | 91 | 152-154 | 0,48 | 30,2 | C ₁₁ H ₁₅ N ₇ SO ₃ | 30,1 |
| III г | 70 | 200-202 | 0,50 | 32,2 | C ₁₄ H ₂₂ N ₈ O ₃ | 31,7 |
| III д | 83 | 205-207 | 0,55 | 33,6 | C ₁₃ H ₂₀ N ₈ O ₃ | 33,3 |
| III е | 82 | 120-122 | 0,48 | 30,1 | C ₁₂ H ₁₇ N ₇ O ₄ | 30,3 |
| III ж | 91 | 172-173 | 0,52 | 29,0 | C ₁₂ H ₁₇ N ₇ SO ₃ | 28,9 |

Таблица 3

2-(2,4-Диоксо-3-N-арилкарбамоилимидазолидинил-1)-симм-триазины IV а-е, V а-ж

| Соединение | Выход, % | Т.пл., °С | Rf | Найдено, % | | Брутто-формула | Вычислено, % | |
|------------|----------|-----------|------|------------|------|---------------------------|--------------|------|
| | | | | N | Cl | | N | Cl |
| IV а | 73 | 168-170 | 0,40 | 29,3 | — | $C_{17}H_{20}N_8O_3$ | 29,2 | — |
| IV б | 95 | 156-158 | 0,42 | 26,2 | — | $C_{16}H_{17}N_7O_4$ | 26,4 | — |
| IV в | 93 | 158-160 | 0,38 | 25,4 | — | $C_{16}H_{17}N_7O_3S$ | 25,3 | — |
| IV г | 80 | 188-190 | 0,35 | 27,2 | — | $C_{19}H_{24}N_8O_3$ | 27,1 | — |
| IV д | 97 | 184-186 | 0,40 | 28,3 | — | $C_{18}H_{22}N_8O_3$ | 28,7 | — |
| IV е | 90 | 158-159 | 0,44 | 25,6 | — | $C_{17}H_{19}N_7O_4$ | 25,5 | — |
| V а | 96 | 186-188 | 0,37 | 24,9 | 15,2 | $C_{17}H_{16}N_8O_3Cl_2$ | 24,7 | 15,7 |
| V в | 96 | 180-182 | 0,43 | 21,2 | 16,1 | $C_{16}H_{15}N_7O_3Cl_2S$ | 21,5 | 15,6 |
| V г | 95 | 174-176 | 0,39 | 23,15 | 14,3 | $C_{19}H_{22}N_8O_3Cl_2$ | 23,3 | 14,8 |
| V д | 98 | 188-190 | 0,39 | 27,5 | 15,5 | $C_{18}H_{20}N_8O_3Cl_2$ | 23,9 | 15,2 |
| V е | 97 | 196-197 | 0,41 | 21,7 | 15,8 | $C_{17}H_{17}N_8O_4Cl_2$ | 21,6 | 15,6 |
| V ж | 98 | 112-114 | 0,51 | 21,2 | 15,4 | $C_{17}H_{17}N_7O_3Cl_2S$ | 20,85 | 15,1 |

2-(2,4-Диоксо-3-арилсульфонилимидазолидинил-1)-симм-триазины VI а-о

| Соединение | Выход, % | Т.пл., °С | Rf | Найдено, % | | Брутто-формула | Вычислено, % | |
|------------|----------|-----------|------|------------|------|---------------------------|--------------|------|
| | | | | N | S | | N | S |
| IV а | 69 | 256-258 | 0,54 | 23,6 | 7,5 | $C_{17}H_{21}N_7O_4S$ | 23,4 | 7,60 |
| IV б | 60 | 125-126 | 0,51 | 21,00 | 8,0 | $C_{16}H_{18}N_6O_5S$ | 20,7 | 7,80 |
| IV в | 67 | 179-180 | 0,40 | 20,1 | 14,9 | $C_{16}H_{18}N_6O_4S_2$ | 19,9 | 15,2 |
| IV г | 53 | 186-188 | 0,36 | 21,7 | 7,3 | $C_{19}H_{25}N_7O_4S$ | 21,9 | 7,2 |
| IV д | 70 | 196-198 | 0,35 | 22,5 | 7,1 | $C_{16}H_{18}N_7ClO_4S$ | 22,3 | 7,3 |
| IV е | 78 | 136-138 | 0,37 | 20,0 | 7,9 | $C_{15}H_{15}N_6ClO_5S$ | 19,6 | 7,5 |
| IV ж | 77 | 154-156 | 0,35 | 18,7 | 14,2 | $C_{15}H_{15}N_6ClO_4S_2$ | 18,9 | 14,5 |
| IV з | 75 | 110-112 | 0,42 | 20,7 | 6,3 | $C_{18}H_{22}N_7O_4ClS$ | 20,9 | 6,8 |
| IV и | 62 | 195-196 | 0,56 | 22,8 | 7,7 | $C_{18}H_{23}N_7O_4S$ | 22,6 | 7,4 |
| IV к | 60 | 106-108 | 0,41 | 20,2 | 7,4 | $C_{17}H_{20}N_8O_5S$ | 20,0 | 7,6 |
| IV л | 55 | 195-196 | 0,44 | 21,4 | 7,3 | $C_{17}H_{20}ClN_7O_4S$ | 21,6 | 7,1 |
| IV м | 68 | 135-137 | 0,61 | 18,9 | 7,5 | $C_{16}H_{17}N_6ClO_5S$ | 19,1 | 7,3 |
| IV н | 60 | 248-249 | 0,52 | 24,6 | 6,4 | $C_{18}H_{22}N_8O_2S$ | 24,2 | 6,9 |
| IV о | 50 | 209-210 | 0,50 | 23,7 | 6,5 | $C_{19}H_{24}N_8O_5S$ | 23,5 | 6,7 |

2-(2,4-Диоксо-3-арилсульфонилимидазолидинил-1)-4, 6-дизамещенные-симм-триазины IV а-о. К 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали, растворенного в 2 мл воды, добавляют 0,01 моля 2-(2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-дизамещенного симм-триазинов (Ia-о) и перемешивают при комнатной температуре около получаса. Охлаждая ледяной водой, по каплям прибавляют ацетоновый раствор 0,01 моля *n*-толуол(*n*-хлорбензол, *n*-ацетиламинобензол)-сульфохлоридов. Перемешивают 8-10 ч, промывают эфиром (табл.4). ИК спектр, cm^{-1} : 1310-1330 (SO_2), 1720, 1750, 1780, 1790, ($C=O$), 1500-1600 ($C=C$, $C=N$, A_2).

Соединения III-VI практически нерастворимы, поэтому невозможно было снятие PMR спектров.

VII. ԻՄԻԴԱԶՈԼԻԴԻՆԻԼ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ԱՅԻԼՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ

Նոր ֆիզիոլոգիապես ակտիվ միացությունների ստացման նպատակով իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիագինների կալիումական աղերի և քլորբացախաթթվի էսթերի փոխազդմամբ սինթեզվել են իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիագինների կարբամեթոքս-իմիլիդանցյալներ: Սինթեզվել են նաև իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիագինների մեթիլ (արիլ)կարբամոլիդանցյալներ իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիագինների և համապատասխան իզոյլանատների փոխազդմամբ: Իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիագինների սուլֆոտեղակալված անցյալները ստացվել են իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիագինների կալիումական աղերի և սուլֆոբորիդների փոխազդմամբ ջրա-ացետոնային միջավայրում:

VII. ALKYLATION AND ACYLATION OF IMIDAZOLIDINYL-1,3,5-TRIAZINES

V. V. DOVLATYAN and E. W. HAMBARTSUMYAN

Introduction of carbmethoxymethyl-, methyl(aryl)-carbamoyl and arylsulfonyl groups in imidazolidinyl ring of the earlier synthesized imidazolidinyl-1,3,5-triazines has been performed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Гюльбудагян Л.Л., Амазасян Г.С. // ХГС, 1993, №8, с.1114.
- [2] Довлатян В.В., Гюльбудагян Л.Л., Амбарцумян Э.Н. // Арм.хим.ж., 1983, т.36, №6, с.404.
- [3] Довлатян В.В., Гюльбудагян Л.Л., Амбарцумян Э.Н. // Арм.хим.ж., 1987, т.40, №11, с.714.
- [4] Мельников Н.Н. // Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, С.604.
- [5] Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с.95, 99, 118.