

N-ЗАМЕЩЕННЫЕ СУЛЬФОНИЛЦИАНАМИДЫ

В. В. ДОВАЛТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

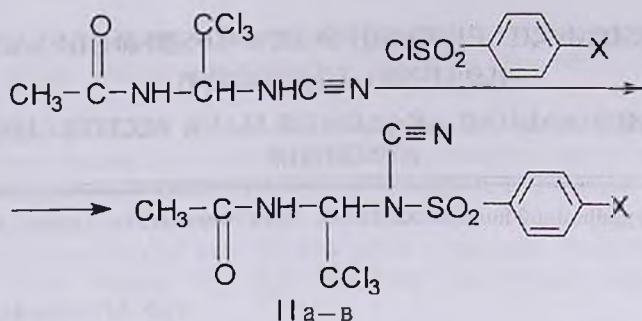
Поступило 15 IX 1997

Действием сульфохлоридов на 1-цианамино-2,2,2-трихлорэтиламид уксусной кислоты и 2-цианамино-4,6-бис-метокси-*симм*-триазин в присутствии щелочи синтезированы N-замещенные сульфонилцианамиды. Один из них получен также взаимодействием хлорида триметил-4,6-бис-метокси-*симм*-триазирил-2-аммония с сульфонилцианамидом в щелочной среде.

Библ. ссылок 6.

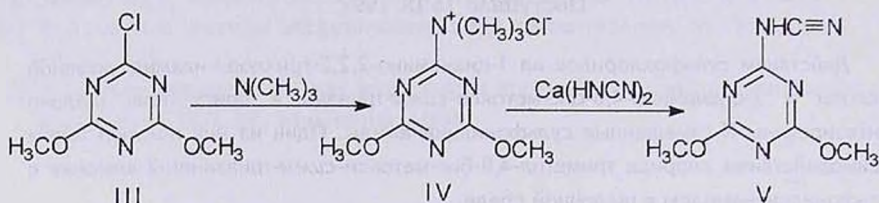
В развитие предыдущих исследований по синтезу сульфон-амидов [1,2] и в плане поиска новых физиологически активных соединений нами синтезированы N-замещенные N-сульфонил-цианамиды, в том числе содержащие трихлорэтильную группу или *симм*-триазиновое кольцо, которые, как известно, являются основными структурными фрагментами многих пестицидов [3-5].

Одним из основных путей синтеза этого ряда соединений может быть сульфонилирование производных цианамида сульфохлоридами. Нами показано, что несмотря на наличие двух NH амидных функций, ранее полученный 1-цианамино-2,2,2-трихлорэтиламид уксусной кислоты [6] (1) с арилсульфохлоридами в присутствии щелочи реагирует региоселективно — исключительно по месту NH группы цианамидного фрагмента, приводя к N-циан-N(1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил) сульфон-амидам IIa-в.

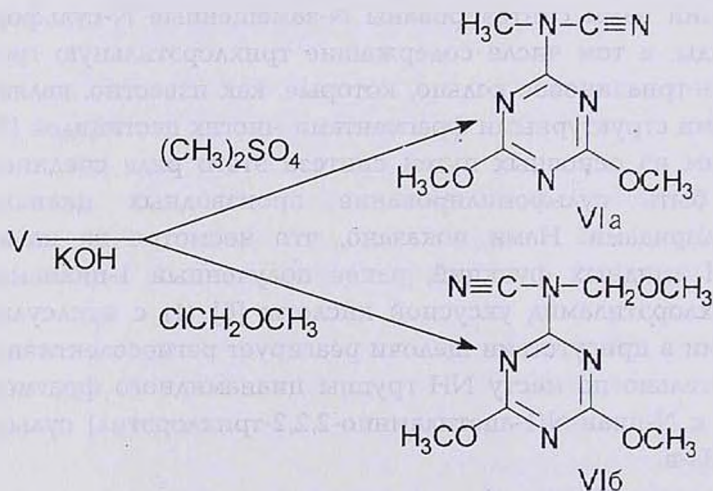


II a, x = CH₃; II б, x = Cl; II в, x = NHCOCH₃

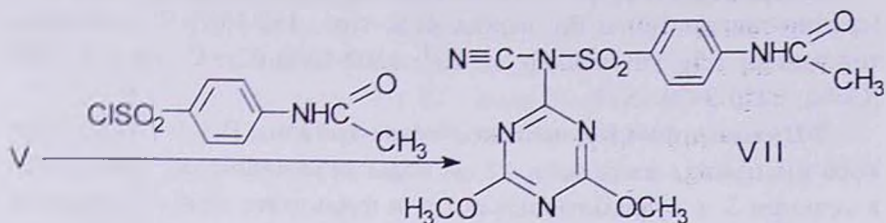
Нами осуществлено также сульфохлорирование 2-цианамин-4,6-бис-метокси-симм-триазина (V), полученного превращением 2-хлор-4,6-бис-метокси-симм-триазина (III) в четвертичную аммониевую соль IV с последующим цианаминированием.



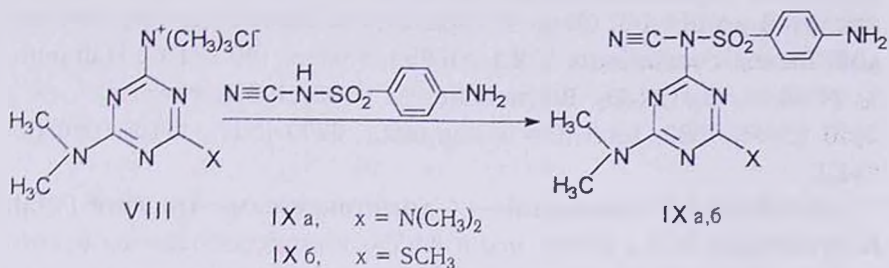
В первую очередь показано, что соединение V в виде калиевой соли легко алкилируется диметилсульфатом и монохлордиметиловым эфиром с образованием соответствующих продуктов алкилирования VIa,б.



Поскольку названный хлорэфир обладает примерно такой же реакционной способностью, как и хлорангидриды карбоновых кислот, то условия метоксиметилирования соединения V оказались оптимальными и для его сульфонилирования.



Разработан альтернативный путь синтеза аналогов соединения VII взаимодействием аммониевых солей VIII с N-сульфонилцианамидом в присутствии щелочи.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" в вазелиновом масле, спектр ПМР — на приборе "Mercury-300", ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", элюент — ацетон-гексан (1:2), проявление 2%AgNO₃ + 2%БФС + 4% лимонной кислоты.

N-Циан-N-(1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил)арилсульфонамиды IIa-в. К 0,33 г (0,005 моля) 84,5% порошкообразного едкого кали прибавляют 20 мл ацетона и при охлаждении льдом прибавляют 1,5 г (0,005 моля) 1-цианамин-2,2,2-трихлорэтиламида уксусной кислоты (1). Перемешивают 30 мин и при охлаждении льдом по порциям прибавляют 0,005 моля арилсульфохлорида. Перемешивают 30 мин при охлаждении, затем 2-3 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь. Отфильтровывают, удаляют ацетон, осадок обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход соединения IIa 1,1 г (57,8%), т.пл. 107-108°, Rf

0,36 (ацетон-гексан 1:2). Найдено, %: Cl 28,06; N 9,75; S 7,7. $C_{12}H_{12}Cl_3N_3SO$. Вычислено, %: Cl 27,7; N 9,31; S 8,3. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500-1600 ($C=C$), 2210 ($C\equiv N$), 3290, 3330 (NH).

Аналогично получены IIб, выход 63,2%, т.пл. 117-118°, Rf 0,41 (ацетон-гексан 1:2) и IIв, выход 47%, т.пл. 152-153°, Rf 0,48 (ацетон-гексан 1:2), ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500-1600 ($C=C$, аром.), 2220 ($C\equiv N$), 3220-3330 (NH).

2-Цианамино-4,6-диметокси-симм-триазин (V). 9 г технического цианамиды кальция в 40 мл воды перемешивают при 30-33° в течение 3 ч, отфильтровывают и к фильтрату при охлаждении ледяной водой прибавляют 3,4 г (0,018 моля) хлористого триметил-4,6-диметокси-симм-триазилил-2-аммония (IV). Смесь перемешивают 1-2 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре, затем отфильтровывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4-5. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход соединения V 2,1 г (60%), т.разл. 169-171°. Найдено, %: N 38;34. $C_6H_7N_5O_2$. Вычислено, %: N 38,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$) 1580, 1600 ($C=N$ сопряж.), 3200 (NH), 1110, 1050 ($C-O-C$).

2-N-Метил-N-цианамино-4,6-диметокси-симм-триазин (VIa). К суспензии 0,35 г (0,005 моля) 84,5% порошкообразного едкого кали в 15 мл ацетона прибавляют 0,9 г (0,005 моля) соединения V и перемешивают при комнатной температуре 30-40 мин. К полученной соли прибавляют 0,7 г (0,006 моля) диметилсульфата и продолжают перемешивание при 35-40° в течение 2-3 ч. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход соединения VIa 0,7 г (80%), т.пл. 150-152° (октан), Rf 0,45 (ацетон-гексан, 5:10). Найдено, %: N 36,12. $C_7H_9N_5O_2$. Вычислено, %: N 35,89. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 1580, 1600 ($C=N$ сопряж.), 1120, 1050 ($C-O-C$). ПМР спектр ($DMCO$, d6), δ , м.д.: 3,63 с (3H, NCH_3), 3,86 с (6H, $2OCH_3$).

Аналогично из 0,9 г (0,005 моля) соединения V и 0,5 г (0,006 моля) $ClCH_2OCH_3$ получено 0,6 г (52%) соединения VIб, т.пл. 90-92° (октан), Rf 0,36. Найдено, %: N 31,7. $C_8H_{11}N_5O_3$. Вычислено, %: N 31,1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 1580, 1600 ($C=N$), 1080, 1100 ($C-O-C$). ПМР спектр, δ , м.д.: 3,33 с (3H, OCH_3), 3,97 с (6H, $2OCH_3$), 5,2 с (2H, CH_2).

2-N-Циан-N-(п-ацетиламинобензолсульфонил)амино-4,6-бис-диметокси-симм-триазин (VII). Растворяют 0,35 г (0,005 моля)

24,5% едкого кали в 3 мл воды, прибавляют 0,9 г (0,005 моля) соединения V, перемешивают до растворения и при охлаждении ледяной водой прибавляют 1,3 г (0,005 моля) *п*-ацетиламинобензолсульфохлорида, растворенного в 10 мл ацетона. Перемешивают 1-2 ч и оставляют на ночь. К смеси прибавляют 8-10 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают. Выход соединения VII 0,8 г (40%), т.пл. 182-84° (бензол). Найдено, %: N 21,6. $C_{14}H_{14}N_6SO_5$. Вычислено, %: N 22,2, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2210 ($C\equiv N$), 1500, 1550 ($C=C$, $C=N$), 1130, 1260 (SO_2), 1100 ($C-O-C$), 3290 (NH), 1640 ($C=O$).

2-N-Циан-N-(*п*-аминобензолсульфонил)амино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (IXa). Растворяют 0,2 г (0,005 моля) едкого натра в 5 мл воды, прибавляют 1 г (0,005 моля) сульфонилацианамида, перемешивают до растворения и при охлаждении льдом по порциям прибавляют 1,3 г (0,005 моля) хлористого триметил(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)-аммония. Смесь перемешивают 1-2 ч, оставляют на ночь, затем прибавляют 4-5 мл воды и отфильтровывают. Выход соединения IXa 1,4 г (85%), т.пл. 180-81°, R_f 0,45. Найдено, %: N 30,60; S 9,11. $C_{14}H_{18}N_8SO_2$. Вычислено, %: N 30,93; S 8,91. R_f 0,41 (ацетон:гексан:вода, 10:10:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1490, 1550 ($C=C$, $C=N$), 1130, 1210, 1270 (SO_2), 2190 ($C\equiv N$), 3300, 3430 (NH_2).

Аналогично получено соединение IXб с выходом 80%, т.пл. 144-146°. Найдено, %: N 26,68; S 18,1. $C_{13}H_{15}N_7S_2O_2$. Вычислено, %: N 26,84; S 17,5. R_f 0,35 (ацетон:гексан:вода, 10:10:1). ИК спектр, δ , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 3300, 3400 (NH_2) 1150, 1220, 1270 (SO_2), 1500, 1550 ($C=N$, $C=C$).

N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՍՈՒԼՖՈՆԻԼՅԻՆԱՄԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԾՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Հիմքի ներկայությունը սուլֆոբյուրիդների և քացախաթթվի 1-ցիանամինա-2,2,2-տրիբյուրիլի փոխադրմամբ սինթեզված են *N*-տեղակալված սուլֆոնիլցիանամիններ: *N*-Տեղակալված սուլֆոնիլցիանամիններ են սինթեզվել նաև 2-ցիանամինա-4,6-մեթոքսի-սիմ-տրիազինի և սուլֆոբյուրիդների փոխադրմամբ: Վերջիններս ստացվել են նաև Հիմնային միջավայրում սուլֆոնիլցիանամինի և 4,6-միս-մեթոքսի-սիմ-տրիազինիլ-2-տրիմեթիլամոնիումի բյուրիդի փոխադրմամբ:

N-SUBSTITUTED SULFONYLCYANAMIDES

V. V. DOVLATYAN and E. N. HAMBARTSUMYAN

N-Substituted sulfonylcyanamides were obtained as a result of reaction of arylsulfochloride with 1-cyanamino-2,2,2-trichloroethylamide of acetic acid in the presence of base.

N-Substituted sulfonylcyanamides were synthesized also by reaction of 2-cyanamino-4,6-bis-methoxy-S-triazine with arylsulfochlorides in the presence of base.

It has been shown that 2-cyanamino-4,6-bis-methoxy-S-triazines are easily alkylated by action of dimethylsulfate or monochlorodimethylether resulting in the formation of corresponding product of alkylation.

These sulfonylcyanamides were obtained also by the reaction trimethyl-4,6-bis-methoxy-S-triazinyl-2-ammonium chloride with arylsulfonylcyanamide in basic medium.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Довлатян В.В. // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №2, с.117.
- [2] Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Довлатян В.В. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №9, с.581.
- [3] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с.665.
- [4] Довлатян В.В. // Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т.17, №2, с.220.
- [5] Довлатян В.В., Костанян Д.А. // Арм.хим.ж., 1966, т.19, №1, с.59.
- [6] Довлатян В.В., Атурян М.М., Костанян Д.А. // Арм.хим.ж., 1983, т.36, №5, с.323.