

УДК 547.491.8.07(088.8)

2-ЦИАНАМИНО-4,6-бис-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО- симм-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 9 XI 1978

Изучено взаимодействие солей цианамидов с четвертичными аммониевыми солями симм-триазинового ряда. Разработан новый способ получения цианамино-симм-триазинов.

Табл. 2, библиографических ссылок 15.

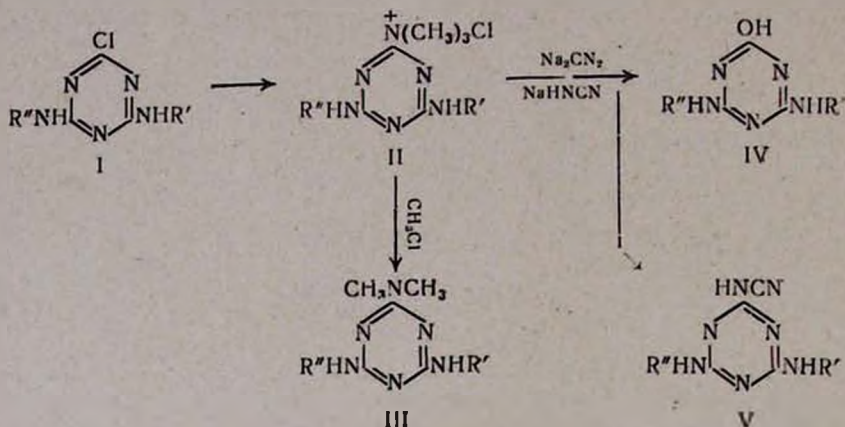
Цианамино-симм-триазины описаны в основном в патентной литературе. Циклодимеризацией и -тримеризацией дициандиамида получены циан- и трицианмеламины [1, 2]. Дицианмеламин синтезирован конденсацией N-натрий-N-циан-N'-циан-s-метилизотиомочевины с гуанидином [3]. Согласно [4], замещенные тетрамеры хлорциана с аммиаком образуют цианамино- или изомерные карбодимидо-симм-триазины. В [5—7] описано получение различных цианамино-симм-триазинов реакцией цианамидов натрия с хлор-симм-триаминами. Несмотря на очевидную перспективность этого способа, существенными его недостатками являются низкие или умеренные выходы целевых продуктов и трудоемкий процесс получения кристаллического цианамидов натрия или его концентрированных водных растворов.

Придавая особое значение цианпроизводным симм-триазина, потенциально интересным в качестве гербицидов [8—10], мы предложили новый способ получения цианамино-симм-триазинов, основанный на воздействии цианаминирующих средств на ранее описанные [11] четвертичные аммониевые соли II. Последние были получены взаимодействием триметиламина с 2-хлор-4,6-бис-алкил (диалкил)амино-симм-триаминами в бензоле. Соли в основном были получены в кипящем бензоле, при этом строго следили за оптимальной продолжительностью реакции, поскольку ее увеличение приводит к элиминированию из II хлористого метила с образованием 2-диметиламино-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинов (III).

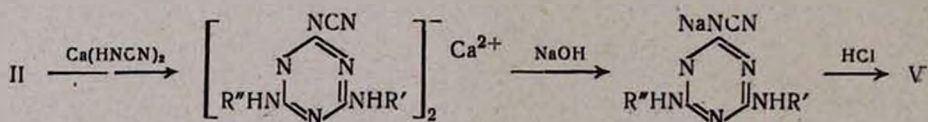
В присутствии водных растворов цианамидов натрия соли II из-за гидролитического расщепления до соответствующих оксипроизводных

(IV) образуют ожидаемые цианаминпроизводные (V) с низкими выходами.

Было установлено, что выходы V могут быть повышены применением кристаллического цианмида в присутствии одного моля щелочи.



В дальнейшем мы нашли целесообразным применять более доступный водный раствор кислого цианмида кальция, легко получаемого гидролизом цианмида кальция и поэтому являющегося удобным цианаминирующим агентом. Под действием этого раствора на II при низкой температуре образовались не свободные V, а их кальциевые соли. Они легко разлагаются под действием едкого натра с переходом в натриевые соли, которые при осторожном подкислении с хорошими выходами образуют свободные V.



Следует отметить, что алкиламинопроизводные II легче подвергаются цианаминированию, чем соответствующие диалкиламинопроизводные. Дезактивирующее влияние диалкиламиногруппы на нуклеофильное замещение атома хлора или $\text{N(CH}_3)_3$ производных триазинов подтверждается данными литературы [11, 12].

Экспериментальная часть

В опытах применялся технический цианамид кальция (55%), исходные хлор-симм-триазины получены по описанным в литературе [14, 15] методам.

Хлористый триметил[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]аммоний (II). А. Через 30 мл абс. бензола пропускают 0,12 моля триметиламина, затем добавляют 0,1 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диал-

кил)амино-симм-триазины и смесь нагревают в закрытой ампуле на кипящей водяной бане или оставляют при комнатной температуре. По окончании реакции осадок отфильтровывают, промывают бензолом и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

Выходы, температура плавления, данные элементного анализа соединений II и оптимальные условия их образования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Хлористые [триметил-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]аммонии

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		Продолж. реак., час	Т., °C
						N	Cl	N	Cl		
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	87	180—181	32,01	13,51	32,24	13,62	8	95—98
H	C ₂ H ₅	H	изо-C ₃ H ₇	88	176—177	30,91	12,88	30,60	12,92	6	95—98
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	85	167—168	32,42	13,82	32,24	13,62	1	95—98
H	изо-C ₃ H ₇	H	изо-C ₃ H ₇	85	180—181	29,39	12,61	29,11	12,22	1,5	95—98
H	C ₂ H ₅	H	втор-C ₄ H ₉	78	112—114	29,50	13,03	29,11	12,30	24	20—25
H	C ₂ H ₅	H	изо-C ₄ H ₉	85	112—114	29,50	11,75	29,11	12,30	24	20—25
H	трет-C ₄ H ₉	H	изо-C ₄ H ₉	76	158—159	26,53	11,50	26,22	11,21	24	20—25
H	изо-C ₃ H ₇	H	изо-C ₄ H ₉	86	141—143	27,80	11,27	27,43	11,73	24	20—25
H	изо-C ₃ H ₇	H	втор-C ₄ H ₉	78	150—151	27,40	11,32	27,76	11,73	3	40—50
H	трет-C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	80	171—173	28,93	13,03	29,11	12,62	2	90—95
H	трет-C ₄ H ₉	H	изо-C ₃ H ₇	76	188—189	28,12	11,10	27,76	11,73	24	20—25

Б) Смесь 3,6 г (0,06 моля) триметиламина и 11,5 г (0,05 моля) 2-хлор-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазины в 50 мл бензола нагревают в закрытой ампуле на кипящей бане 8 час. Смесь отсасывают и получают 9,6 г хлористого триметил[4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2]аммония. Бензольный раствор упаривают и получают 3,5 г 2-диметиламино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазины с т. пл. 144—145°. Найдено %: C 52,3; H 17,34; N 29,4. C₁₁H₂₂N₆. Вычислено %: C 52,8; H 17,34; N 29,8. Температура плавления смешанной пробы этого вещества и заведомо полученного его образца депрессии не дает. ИК спектр, см⁻¹: 3370 (N-H); 1636—1504 (валентные колебания триазинового кольца).

2-Цианамино-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины (V). А. Смесь 16 г (0,11 моля) технического цианамид кальция и 90 мл воды перемешивают при 25—30° 3 часа, затем отфильтровывают и к полученному раствору кислой кальциевой соли цианамид при охлаждении льдом прибавляют 0,042 моля II, растворенного в 8 мл воды. Смесь перемешивают 4 часа, затем оставляют при комнатной температуре на ночь. Для разложения выпавшей соли добавляют 2,8 г (0,05 моля) едкого кали из 20 мл воды и перемешивают 1 час при 90°. Реакционную смесь отфильтровывают, промывают водой и фильтрат подкисляют со-

ляной кислотой до pH 4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выходы и некоторые константы приведены в табл. 2. ИК спектр, см^{-1} : 2180 ($\text{N}=\text{C}\equiv\text{N}$), 3370 ($\text{N}-\text{H}$), 1610—1550 (валентные колебания триазинового кольца).

Таблица 2

2-Цианамино-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
						найде- но	вычис- лено
H	C_2H_5	H	C_2H_5	90	249—250	47,79	47,34
H	C_3H_7	H	<i>изо</i> - C_3H_7	94	230—231	44,96	44,34
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	61	236—237	47,75	47,34
H	<i>изо</i> - C_3H_7	H	<i>изо</i> - C_3H_7	88	250—251	41,16	41,76
H	C_3H_7	H	<i>втор</i> - C_3H_7	89	210—211	41,30	41,70
H	C_2H_5	H	<i>трет</i> - C_4H_9	75	234—236	42,30	41,70
H	<i>изо</i> - C_3H_7	H	<i>трет</i> - C_4H_9	75	254—256	39,44	39,35
H	<i>изо</i> - C_3H_7	H	<i>изо</i> - C_4H_9	81	237—238	39,00	39,35
H	C_2H_5	H	<i>изо</i> - C_4H_9	79	226—227	41,30	41,70
H	<i>трет</i> - C_4H_9	H	<i>изо</i> - C_4H_9	78	242—243	37,60	37,26
H	<i>изо</i> - C_3H_7	H	<i>втор</i> - C_4H_9	80	233—234	39,71	39,35

Б. К смеси 0,8 г (0,02 моля) едкого натра, 20 мл воды и 1 г (0,022 моля) цианамиды с т. пл. 42° при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 2,6 г (0,1 моля) хлористого [триметил-4,6-бис-этил-амино-симм-триазинил-2]аммония. Смесь перемешивают 30 мин. при охлаждении, затем при комнатной температуре 4 часа, отфильтровывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 1,7 г (80,9%), т. пл. 249—250°.

В. К 6 г (0,023 моля) технического цианамиды кальция в 20 мл воды при перемешивании и охлаждении проточной водой добавляют 6,8 г 98% едкого натра в 15 мл воды. Смесь перемешивают 3 часа и отсасывают, к фильтрату при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 6 г (0,02 моля) хлористого [триметил-4,6-бис-изопропил-амино-симм-триазинил-2]аммония. Смесь перемешивают 4 часа, затем оставляют 12 час. при комнатной температуре. Выпавший 2-окси-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин отсасывают, выход 1,5 г (50%), т. пл. выше 300°. Найдено %: C 51,18; H 8,05; N 33,17. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_5$. Вычислено %: C 51,4; H 8,15; N 32,90. ИК спектр, см^{-1} : 3265 (OH); 3370 ($\text{N}-\text{H}$); 1606—1524 (валентные колебания триазинового кольца).

Фильтрат подкисляют и получают 2,4 г (50%) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина с т. пл. 250—251°.

Ուսումնասիրված է մոնո- և դինատրիտմիցիանամիդի ու կալցիումի թթու ցիանամիդի ջրային լուծույթների փոխազդեցությունը սիմ-տրիազինային շարքի շորտրդային ամոնիումային աղերի հետ, որի հիման վրա մշակված է ցիանամինա-սիմ-տրիազինների սինթեզի նոր եղանակ:

2-CYANAMINO 4,6-bis-ALKYL(DIALKYL)AMINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, L. A. KHACHATRIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

The interaction of aqueous solutions of mono and disodiumcyanamide and calcium acid cyanamide with quaternary ammonium salts of s-triazines has been investigated. A new method of cyanamino-s-triazine synthesis has been proposed on this basis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 2510981 (1950); [С. А. 44, 1950, 9990].
2. Пат. ФРГ 1112985 (1960); [С. А. 56, 1962, 4782].
3. Пат. Японии 4833946 (1973).
4. Англ. пат. 1052567 (1966); [С. А. 66, 1967, 55525].
5. Заявка ФРГ 2524638 (1976).
6. H. Bieling, M. Roduechel, G. Wenzel, H. Beyer, J. Prakt. chem., 28, 325 (1960).
7. Герм. пат. 22608259 (1972); [С. А. 81, 1974, 91582].
8. Пат. ФРГ 1670541 (1973).
9. В. В. Довлатян, Ф. В. Аветисян, Арм. хим. ж., 25, 880 (1972).
10. Авт. свид. СССР 291917 (1971).
11. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 1011 (1971).
12. В. И. Мур, Усп. хим., 33, 186 (1964).
13. Авт. свид. СССР 469497, заявка 1769889 (1972).
14. H. Gysin, E. Knusli, Advances in Rest control research, 3, 289 (1960).
15. Швейц. пат. 337020 (1960); РЖХ, реф. 58512 (1960).