

Նկարագրված է ալկիլզիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերները, ալկիլզիցիդիլացետատաթթվի էթիլէսթերները և պիրազոլի, 3-մեթիլպիրազոլի, 3,5-դիմեթիլպիրազոլի փոխազդամբ համապատասխանաբար 2-ալկիլ-2-էթօքսի-կարբոնիլ-4-պիրազոլ(3-մեթիլպիրազոլ, 3,5-դիմեթիլպիրազոլ)մեթիլ- և 2-ալկիլ-2-ացետիլ-4-պիրազոլ(3-մեթիլպիրազոլ, 3,5-դիմեթիլպիրազոլ)մեթիլ-4-բուտանոլիդների ստացումը:

NEW DERIVATIVES OF PYRAZOLE

E. G. MESROPIAN, E. V. MARTIROSSIAN, G. B. AMBARTSUMIAN
and E. G. DARBINIAN

2-Alkyl-2-ethoxycarbonyl-4-pyrazolo (3-methylpyrazolo, 3,5-dimethylpyrazolo)methyl and 2-alkyl-2-acetyl-4-pyrazolo (3-methylpyrazolo, 3,5-dimethylpyrazolo) methyl-4-butanolides have been synthesised by the interaction of diethyl alkylglycidylmalonates, diethyl alkylglycidylacetates with pyrazole, 3-methylpyrazole and 3,5-dimethylpyrazole, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Г. А. Амбарцумян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
2. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).
3. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 713 (1970).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 399—403 (1983 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

РЕАКЦИИ N-КАЛИЙ-N-ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ
С ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

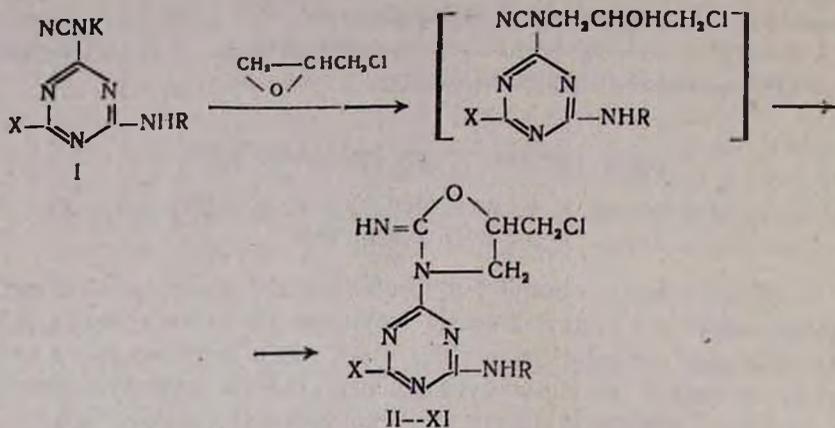
Поступил 14 IV 1982

Показано, что N-калий-N-цианамино-симм-триазины с эпокисоединениями образуют иминооксазолидинил-симм-триазины, переходящие под действием кислот в соответствующие оксоединения.

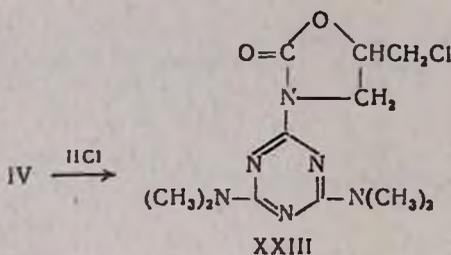
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Эпоксипропиламино-симм-триазины в качестве гербицидов могли представлять определенный интерес, если учесть их очевидную структурную близость с препаратом «метопротрин»—2-метилмеркапто-4-изопропиламино-6(3-метоксипропил)амино-симм-триазином, проявляющим выраженную селективность по отношению к зерновым культурам [1]. Ввиду труднодоступности необходимого для синтеза эпигидринового

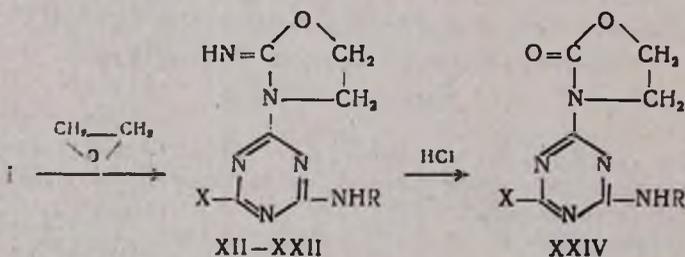
аминна нам представлялось целесообразным осуществить их синтез конденсацией цианамино-*симм*-триазинов [2] с эпихлоргидрином. Так, оказалось, что при взаимодействии солей цианамино-*симм*-триазинов с эпихлоргидрином вместо 2,3-эпоксипропиламинопроизводных образуются 2-(2'-имино-5'-хлорметил-1',3'-оксазолидинил-3')-*симм*-триазины.



Наличие иминогруппы в соединениях II—XI подтверждено характерной реакцией гетерилиминов, т. е. получением соответствующих оксосоединений (XXIII) под действием разбавленных кислот.

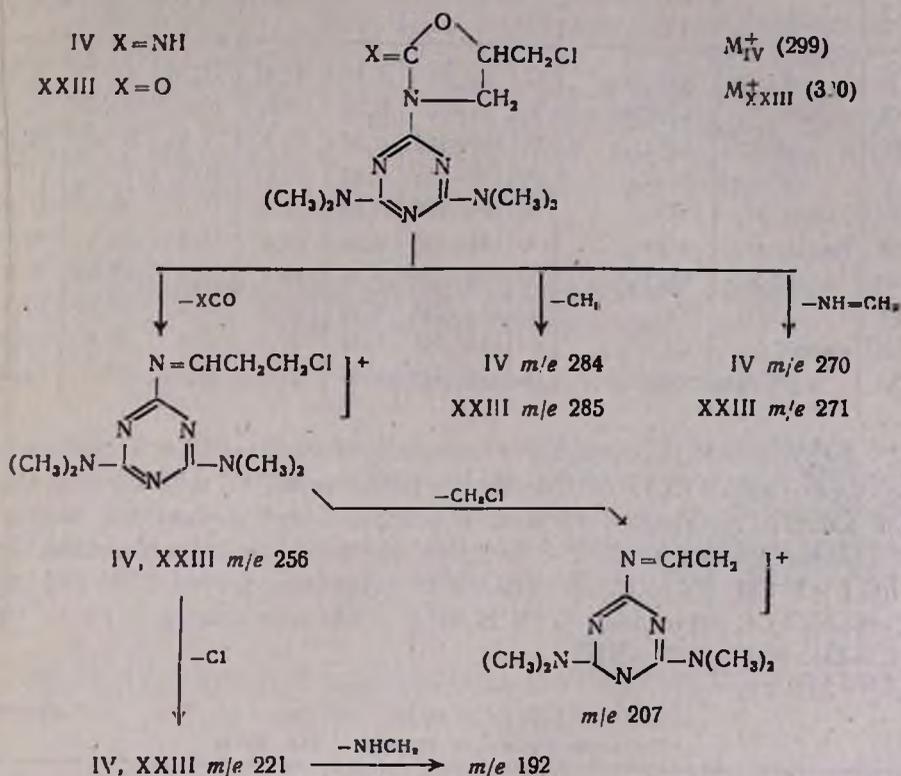


Калиевые соли цианамино-*симм*-триазинов аналогичным образом реагируют и с оксидом этилена.



Факт раскрытия эпоксидного цикла солями цианамино-*симм*-триазинов с последующей гетероциклизацией промежуточных N-β-оксиалкил-N-цианаминопроизводных полностью согласуется с данными литературы об аналогичных превращениях эпихлоргидрина, протекающих под действием солей цианамидов, алкилцианамидов, циановой кислоты и других нуклеофильных реагентов [3, 4].

Строение полученных соединений доказано данными ИК и масс-спектров. Распады соединений II—XXIV при электронном ударе являются общими, что можно представить на примере IV и XXIII по схеме:



Следует отметить, что по предварительным данным некоторые из полученных соединений II—XXII проявляют выраженную гербицидную и рострегулирующую активность.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе MX/1303 с прямым вводом образца при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан (3 : 10), проявление 2% AgNO₃+0,4% бромфенолового синего+4% лимонной кислоты.

2-(2'-Имино-5'-хлорметил-1',3'-оксазолидинил-3')-4,6-замещенные-симм-триазины (II—XI). К водному раствору калиевой соли 2-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов (I), полученных из 0,01 моля соответствующих цианамино-симм-триазинов и 0,01 моля едкого кали в 5 мл воды, при охлаждении ледяной водой прикапывают 1,1 г (0,012 моля) эпихлоргидрина, перемешивают и оставляют на ночь. Отфильтровывают и очищают ацетоном (табл. 1). ИК спектр, γ , см⁻¹: 1670 (C=N), 3030, 3300 (NH).

Иминооксазолидинилтриазины II—XI

Соединение	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	Cl	N	Cl
II	C ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	67	82—83	0,31	33,01	12,10	32,72	11,85
III	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	NHC ₃ H _{7-изо}	87	88—90	0,30	29,6	10,7	29,92	10,87
IV	(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	70	188—189	0,52	32,5	12,2	32,82	11,81
V	(CH ₃) ₂	SCH ₃	56	149—150	0,42	28,01	11,5	27,7	11,7
VI	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	SCH ₃	82	154—155	0,36	26,4	11,3	26,5	11,21
VII	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	SCH ₃	79	144—146	0,50	25,8	11,1	25,4	10,74
VIII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	60	154—156	0,45	28,2	12,3	27,95	11,8
IX	C ₂ H ₅	Cl	69	152—154	0,41	29,1	24,7	28,86	24,4
X	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	Cl	69	144—146	0,55	26,7	21,9	26,3	22,25
XI	(CH ₃) ₂	Cl	66	127—130	0,47	29,1	23,90	28,85	24,39

2-(2'-Оксо-5'-хлорметил-1',3'-оксазолидинил-3')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (XVIII). Смесь 1,5 г (0,055 моля) IV и 15 мл 10% соляной кислоты оставляют на ночь и нейтрализуют углекислым натрием. Оставляют стоять на 1—2 ч, отфильтровывают, промывают водой. Выход 1,4 г (93, 3%), т. пл. 176—177°. Найдено %: N 27,5; Cl 12,3. C₁₁H₁₇N₆O₂Cl. Вычислено %: N 27,95; Cl 11,81. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1670 (C=O), 3030, 3300 (NH).

Таблица 2

Иминооксазолидинилтриазины XII—XXII

Соединение	X	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	N, %	
						найденно	вычислено
XII	NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65	—	0,34	38,8	39,0
XIII	NHC ₃ H _{7-изо}	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	63	—	0,44	34,9	35,1
XIV	NHC ₂ H ₅	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	66	—	0,46	34,8	35,1
XV	NHC ₃ H _{7-изо}	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	80	—	0,42	33,2	33,4
XVI	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂	68	178—179	0,42	39,3	39,0
XVII	SCH ₃	CH ₃	69	155—156	0,50	36,98	36,84
XVIII	SCl ₂	(CH ₃) ₂	70	131—133	0,32	34,9	34,70
XIX	SCl	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	68	185—187	0,33	32,9	32,8
XX	OCH ₃	(CH ₃) ₂	72	98—100	0,12	35,33	35,29
XXI	OCH ₃	C ₂ H ₅	70	171—173	0,52	3,09	35,29
XXII	Cl	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	67	135—137	0,40	31,2	31,05

2-(2'-Имино-1',3'-оксазолидинил-3')-4,6-замещенные-симм-триазины (XII—XXII). Через раствор калиевой соли цианамино-симм-триазинов, полученных из 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенных-симм-триа-

зинов и 0,01 моля едкого кали в 5 мл воды, при охлаждении льдом пропускают ток окиси этилена до привеса 1—1,5 г. Оставляют на ночь при комнатной температуре и выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1665 (C=N), 3300 (NH).

2-(2'-Оксо-1',3'-оксазолдинил-3')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (XXIV). Смесь 1,25 г (0,005 моля) XVI и 10 мл 10% соляной кислоты оставляют на ночь, нейтрализуют содой, отфильтровывают, промывают водой. Выход 1,1 г (88%). т. пл. 154—155°. Найдено %: N 32,72. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено %: N 33,33. R_f 0,57 (ацетон : гексан : NH_4OH , 1 : 1 : 0,1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 (C=O), 3300 (NH).

Ն-ԿԱԼԻՈՒՄ-Ն-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ
ԷՊՕՔՍԻՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴԻԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ N-կալիում-N-ցիանամինա-սիմ-տրիազինները էպօքս-սիմիացությունների հետ առաջացնում են իմինաօքսազոլիդինիլ-սիմ-տրիազիններ, որոնք թթուների ազդեցությամբ վերածվում են համապատասխան օքսոմիացությունների: N-ցիան-N-ալիլամինա-սիմ-տրիազինները օքսիդացնելիս չեն էպօքսիդանում, այլ առաջացնում են միզանյութերի ածանցյալներ:

THE REACTION OF N-POTASSIUM-N-CYANAMINO-S-TRIAZINES
WITH EPOXYCOMPOUNDS

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGIAN and E. N. AMBARTSUMIAN

It has been shown that iminooxazolidinyl-s-triazines are formed by the interaction of N-potassium-N-cyanamino-s-triazines with epoxycompounds. The former are transformed into the the corresponding oxocompounds under the action of acids. On oxidation of N-cyano-N-allylamino-s-triazines urea derivatives are formed instead of epoxycompounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Knusli, H. Gysin, Пат. США, 3347657 (1967), С. А., 68, 105253 (1968).
2. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
3. И. С. Матвеев, Изв. вузов, 15, 231 (1972).
4. А. М. Пакев, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, Л., 1962, стр. 262.