

ДИМЕТИЛТИОКАРБАМОИЛАМИНО-симм-ТРИАЗИНЫ И ИХ ОБЕССЕРИВАНИЕ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

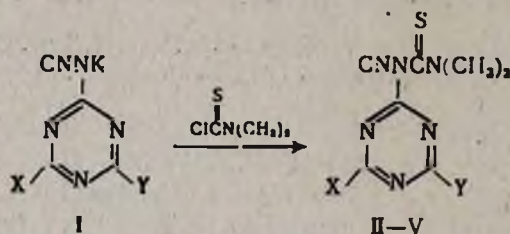
Поступило 28 I 1986

Взаимодействием N-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов с диметилтиокарбамоилхлоридом получены N-циан-N-диметилтиокарбамоиламино-симм-триазины. Под действием перекиси водорода осуществлено обессеривание последних.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В продолжение работ по синтезу новых производных цианамино-симм-триазина [1, 2] изучено взаимодействие калиевых солей 2-N-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов с диметилтиокарбамоилхлоридом с целью синтеза нового ряда N-триазинилтиомочевин, интерес к которым обусловлен физиологической активностью производных тиомочевины [3].

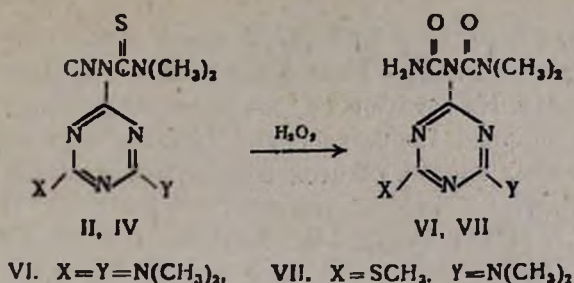
Найдено, что целевые соединения образуются при взаимодействии исходных реагентов в присутствии йодистого натрия в ацетоне. Дальнейшие исследования показали, что с более высокими выходами эти продукты образуются при проведении синтеза в среде ацетон-вода (2 : 1).



II. $X=Y=N(CH_3)_2$. III. $X=OCH_3$, $Y=N(CH_3)_2$.

IV. $X=SCH_3$, $Y=N(CH_3)_2$. V. $X=Y=OCH_3$.

Представлялось интересным осуществить переход от полученных производных тиомочевины к соответствующим мочевинам путем их обессеривания перекисью водорода, поскольку получаемые при этом производные мочевины, аналогично известным ее производным, нашедшим в сельском хозяйстве широкое применение в качестве активных гербицидов, могли представлять определенный интерес с этой точки зрения [4, 5].



Было установлено, что в водно-щелочной среде под действием перекиси водорода соединения II, IV подвергаются как обессериванию, так и гидролизу нитрильной группы, переходя в диметилкарбамоил-симм-триазирилмочевины VI, VII.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на спектрометре MX-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, ИК спектры—на спектрометре UR-20. Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol-254», проявитель—2% AgNO_3 + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-*N*-Циан-*N*-диметилтиокарбамоиламино-4,6-замещенные-симм-триазины II—V. а) К 0,66 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл ацетона добавляют 0,01 моля 2-цианаминно-4,6-замещенных-симм-триазинов, перемешивают 2—3 ч, затем добавляют 1,23 г (0,011 моля) диметилтиокарбамоилхлорида, 2 г NaJ. Смесь нагревают 5—6 ч при 50—60°, затем ацетон упаривают, продукт кристаллизуют водой (табл.).

б) К водному раствору калиевой соли 2-цианаминно-4,6-замещенных-симм-триазинов, полученной из 0,01 моля цианаминно-симм-триазина и 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 5—6 мл воды, при охлаждении льдом по каплям прибавляют 1,23 г (0,011 моля) диметилтиокарбамоилхлорида, растворенного в 10—12 мл ацетона. Перемешивают при 20° 5—6 ч, прибавляют 10—15 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают (ацетон-вода, 1 : 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2220—2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1540, 1600 ($\text{C}=\text{N}$) (табл.).

Таблица

N-Триазирилтиомочевины II—V

Соединение	X	Y	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Молекулярная формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
II	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	68	139—141	0,25	37,7	10,4	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}$	38,0	10,9
III	OCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	57	153—154	0,41	34,5	10,9	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{SO}$	34,9	11,4
IV	SCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	74	124—126	0,52	33,2	21,2	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{S}_2$	32,9	21,5
V	OCH_3	OCH_3	75	145—146	0,30	31,0	11,5	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_6\text{SO}_2$	31,3	11,9

N-Диметилкарбамоил-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2)-мочевина (VI). 2,94 г (0,01 моля) соединения II растворяют в 10 мл

ацетона, добавляют раствор 1,4 г (0,035 моля) едкого натра в 10 мл воды. Смесь охлаждают ледяной водой и по каплям добавляют 2 мл 30% перекиси водорода. На следующий день удаляют растворитель и осадок растворяют в ацетоне. Нерастворенный Na_2SO_4 отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Получают 1,5 г (50%) соединения VI с т. пл. 172—173°. Найдено %: N 37,7. М+296. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено %: N 37,8. М296. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 1540, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 3320 (NH).

N-Диметилкарбамоил-*N*-(4-метилтио-6-диметиламино-симм-триазинил-2)мочевина (VII). Аналогично предыдущему получают соединение VII из 2,9 г (0,01 моля) соединения IV, 1,4 г (0,035 моля) NaOH и 2 мл 30% H_2O_2 . Выход 1,6 г (55%), т. пл. 98—100°. Найдено %: N 32,7; S 10,6. М+299. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: N 32,7; S 10,7. М 299.

ԴԻՄԵԹԻԼԹԻՈԿԱՐԲՈՄՈՒԼԱՄԻՆՈ-սԻՎ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԾՆՄՐԱԶՐԿՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄՅԱՆ

N-Ցիանամինո-4,6-տեղակալված-սիվ-տրիազինների դիմեթիլթիոկարբամիլթիոթրիդի հետ փոխազդեցությամբ ստացված են *N*-ցիան-*N*-դիմեթիլթիոկարբամիլամինո-սիվ-տրիազիններ: Ջրածնի պերօքսիդի ազդեցությամբ կատարված է վերջինների ծծմբազրկումը:

DIMETHYLTHIOCARBOMOYLAMINO-s-TRIAZINES AND THEIR DESULFURIZATION

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGHIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

By the interaction of *N*-cyanamino-4,6-substituted-*s*-triazines with dimethylthiocarbomoylchloride *N*-cyano-*N*-dimethylthiocarbomoyl-*s*-triazines have obtained. Desulfurization of the latter takes place in the presence of hydrogen peroxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 569.
2. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 492.
3. Андреева Е. И., Мельников М. М. — Химические средства защиты растений. М., ВНИИХСЗР, 1970, вып. 1, с. 135.
4. Юлдашев Х. Х., Имамалеев А. И. — Хлопководство, 1970, № 3, с. 32.
5. Альхальянц Э. Л., Богаченков В. А. — Хлопководство, 1970, № 3, с. 30.