ԱՐԻԼՕՔՍԻԱՑԵՏԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ

Արիլօքսիքացախաթթուների քլորանհիդրիդների և կալցիումի թթու ցիանամիդի փոխազդմամբ ստացվել են արիլօքսիացետիլցիանամիդներ։ Վերջիններիս և արիլ(մեթիլ)իզոցիանատների փոխազդմամբ սինթեզվել են նոր N-արիլօքսիացետիլ-N-ցիան-N′-արիլ(մեթիլ)միզանյութեր։

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF ARYLOXYACETYLCYANAMIDES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, G. S. HAMAZASPIAN and V. V. DOVLATIAN

The aryloxyacetylcyanamides have been synthesized and some properties have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А.* — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат. 1962, с. 301.
2. *Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н.* — Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 106.
3. *Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.* — Химия полиуретанов. М., Химия, 1968, с. 76.
4. *Frederic Kurzer, J. Roy Povell* — Org. Synth., 1956, v. 36, p. 8.
5. Pat. 3564007 (1977), USA/*Broer G.* — C. A., 1971, v. 75, p. 486 2.
6. *Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А.* — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 635.
7. *Гизин Г., Кнюсли Е.* — Успехи в области изучения пестицидов. М., ИЛ, 1962, т. 3, с. 168.
8. *Winnek Ph. S., Anderson G. W., Marson H. W.* — J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 1682.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 463—468 (1990 г.)

УДК 615.31.547.551

СИНТЕЗ 4-N-(1′-ОКСИ-2′,2′,2′-ТРИХЛОРЭТИЛ)АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и А. М. АКОПЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

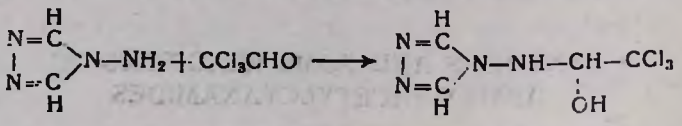
Поступило 30 XII 1988

Исследовано взаимодействие хлораля с 4-амино-1,2,4-триазолом, приводящее к образованию 4-N-(2′,2′,2′-трихлорэтилимино)-1,2,4-триазола, восстановлением которого получено соответствующее 2,2,2-трихлорэтиламинопроизводное. Последнее легко взаимодействует с арилизоцианатами и четвертичными аммониевыми солями триазинового ряда.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

Известно, что амины, амиды карбоновых кислот и многие родственные им соединения вступают в реакцию галоформного распада с хлоралем или образуют N-(1′-окси-2′,2′,2′-трихлорэтил)производные [1, 3].

Из этих двух вероятных направлений взаимодействия аминотриазол, как показали наши опыты, под действием хлораля превращается в продукт конденсации—4-N-(1′-окси-2′,2′,2′-трихлорэтил)амино-1,2,4-триазол (I).

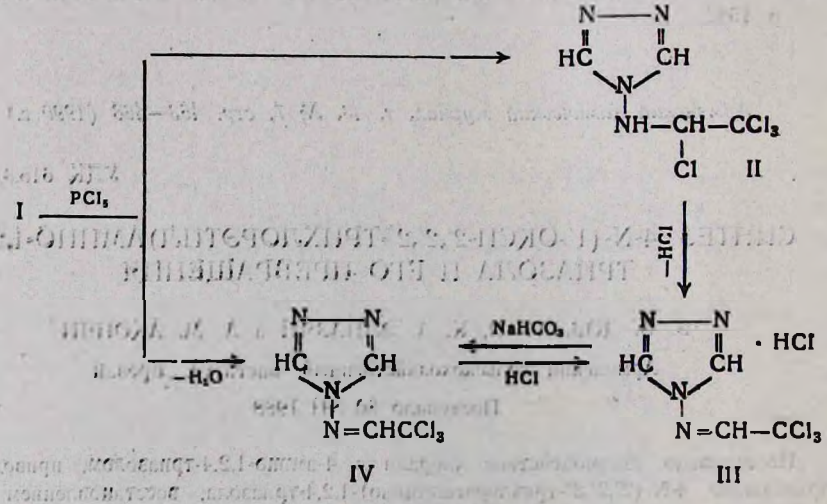


I

Нам показалось перспективным заместить гидроксильную группу в указанном соединении хлором, что привело бы к 4-N(1′,2′,2′2′-тетрахлорэтил)амино-1,2,4-триазолу (II). Благодаря наличию чрезвычайно подвижного атома хлора у α-углерода указанный хлорид мог бы быть применен во всевозможных синтезах биологически активных веществ, в том числе пестицидов.

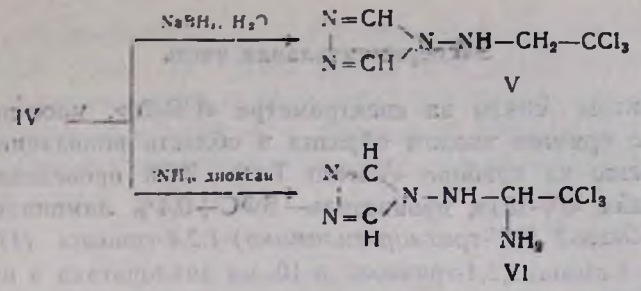
Однако при действии пятихлористого фосфора и его аналогов на соединение I вместо ожидаемого тетрахлорида II был получен гидрохлорид 4-(2′,2′2′-трихлорэтилимино)-1,2,4-триазола (III), образование которого можно представить по одной из ниже указанных схем.

Ввиду того, что процесс хлорирования проводился в мягких условиях, исключающих реакцию дегидрохлорирования, можно полагать, что образование соединения III имеет место в результате прямой дегидратации соединения I и присоединения образующегося в ходе реакции хлористого водорода к соединению IV.



IV III

В ходе изыскания путей синтетического применения соединения IV нами осуществлены его гидрирование и присоединение аммиака.

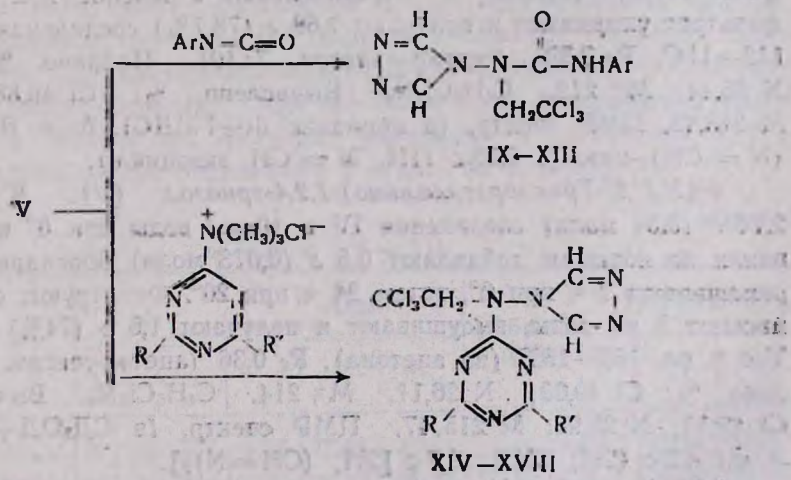


Полученные таким образом 4-(2′,2′2′-трихлорэтил)амино- (V) и 4-(1′-амино-2′,2′,2′-трихлорэтил)амино-1,2,4-триазолы (VI) не ацилируются под действием ангидридов кислот, в том числе и сульфохлоридов, и не образуют дитиокарбаматов с сероуглеродом в присутствии оснований или оксидом цинка. Полученные данные, по-видимому, следует объяснить пониженной нуклеофильностью атома азота аминогруппы под действием сильно электроноакцепторной CCl_3-группы.

Аналогично ведет себя 4-бензиламино-1,2,4-триазол (VIII), полученный восстановлением соответствующего бензалиминотриазола VII [4].

Изучение поведения приведенных выше соединений в реакциях, характерных для аминов, показало, что они сравнительно гладко реагируют с арилизоцианатами и чрезвычайно реакционноспособными четвертичными аммониевыми солями триазинового ряда [5].

Полученные соединения представляют самостоятельный интерес ввиду их очевидной родственности с производными мочевины и *симм*-триазина, проявляющих высокую и селективную пестицидную активность.



IX. Ar=C_6H_5; X. Ar=2-$CH_3C_6H_4$; XI. Ar=4-$CH_3C_6H_4$; XII. Ar=4-ClC_6H_4; XIII. Ar=3,4-$Cl_2C_6H_3$; XIV. R=R′=$N(CH_3)_2$; XV. R=R′=$N(C_2H_5)_2$; XVI. R=R′=NHC_2H_5; XVII. R=NHC_2H_5; R′=NHC_3H_7-изо; XVIII. R=OCH_3; R′=$N(CH_3)_2$

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», масс-спектры—на «МХ-1303» с прямым вводом образца в область ионизации. Спектры ПМР получены на приборе «Varian T-60». ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—БФС+0,4% лимонная кислота.

4-N-(1′-Окси-2′,2′,2′-трихлорэтиламино)-1,2,4-триазол (I). К 1,7 *г* (0,02 моля) 4-амино-1,2,4-триазола в 10 *мл* дихлорэтана в присутствии каталитических количеств воды, при перемешивании и охлаждении до 0° по порциям добавляют 2,95 *г* (0,02 моля) свежеперегнанного хлораля. Смесь перемешивают при 20° 24 *ч*, фильтруют и фильтр промывают гексаном. Получают 4,5 *г* (97%) соединения I с т. разл. 154—156°. R_f 0,41 (гептан-ацетон, 1 : 2). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1560 (C=N), 3200—3400 (NH, OH). Найдено, %: Cl 45,57; N 24,43. $C_4H_5Cl_3N_4O$. Вычислено, %: Cl 46,00; N 24,19. ПМР спектр [в $(СД_3)_2$ CO+$Д_2O$]; δ, *м. д.:* 5,0 с (1H, OCH); 8,55 с ([2H, $(N=CH)_2$].

Гидрохлорид 4-(2′,2′,2′-трихлорэтилимино)-1,2,4-триазол (III). К суспензии 2,1 *г* (0,01 моля) пятихлористого фосфора в 20 *мл* абс. эфира при 0° и перемешивании по порциям добавляют 2,3 *г* (0,01 моля) соединения I. Смесь перемешивают при 20° 24 *ч*, фильтруют, фильтр промывают 20 *мл* абс. эфира и получают 2,45 *г* (98%) соединения III с т. разл. 192—194°. R_f 0,37 (ацетон—вода, 4 : 1). Найдено, %: Cl 57,20; N 22,14. M^+ 212 [—HCl]. $C_4H_4Cl_4N_4$. Вычислено, %: Cl 56,80; N 22,40. M 249,92.

4-N-(2′,2′,2′-Трихлорэтилимино)-1,2,4-триазол (IV). К суспензии 2,5 *г* (0,01 моля) соединения III в 20 *мл* ацетона прибавляют 1 *г* (0,012 моля) $NaHCO_3$ и перемешивают в течение 1 *ч*. Фильтруют, фильтрат упаривают и получают 1,68 *г* (78,7%) соединения IV с т. пл. 112—114°. R_f 0,39 (гептан—ацетон, 7 : 10). Найдено, %: Cl 49,51; N 26,44. M^+ 212. $C_4H_3Cl_3N_4$. Вычислено, %: Cl 49,88; N 26,22. M 213,46. ПМР спектр, (в пиридине d_5+ГМДС), δ, *м. д.:* 9,4 с [2H, $(N=CH)_2$-цикл.]; 9,53 с (1H, N=CH экзоцикл.).

4-(2′,2′,2′-Трихлорэтиламино)-1,2,4-триазол (V). К суспензии 2,14 *г* (0,01 моля) соединения IV в 10 *мл* воды при 0° и перемешивании по порциям добавляют 0,5 *г* (0,013 моля) боргидрида Na. Перемешивают 2 *ч* при 0°, затем 24 *ч* при 20°. Фильтруют, фильтр промывают 5 *мл* воды, высушивают и получают 1.6 *г* (74%) соединения V с т. пл. 160—162° (из ацетона). R_f 0,36 (ацетон-гексан, 2 : 1). Найдено, %: Cl 49,00; N 26,11. M^+ 214. $C_4H_5Cl_3N_4$. Вычислено, %: Cl 49,11; N 25,98. M 215,47. ПМР спектр, (в $СД_3ОД$+ГМДС), δ, *м. д.:* 4,2 с (2H, CH_2); 8,7 с [2H, $(CH=N)_2$].

4-(1′-Амино-2′,2′,2′-трихлорэтиламино)-1,2,4-триазол (VI). К раствору 0,51 *г* (0,03 моля) аммиака в 10 *мл* диоксана при 0° и перемешивании по порциям добавляют 4,3 *г* (0,02 моля) соединения IV. В течение 5 *мин* иминопроизводное растворяется и начинает выпадать осадок VI, который фильтруют через сутки, высушивают и протирают эфиром. Выход 4,4 *г* (95%), т. разл. 124—126°. Найдено, %: Cl 45,91; N 30,62. $C_4H_6Cl_3N_5$. Вычислено, %: Cl 46,20; N 30,37.

4-N-Арилкарбонамидо-N-(2′,2′,2′-трихлорэтил)-амино-1,2,4-триазолы (IX—XIII) (табл. 1). Смесь 2,14 *г* (0,01 моля) соединения V и 0,01 моля арилизоцианата в 20 *мл* абс. толуола в присутствии 2—3 капель пиридина кипятят 8—9 *ч*. Фильтруют, фильтр промывают гексаном и получают соединения IX—XIII (перекр. из 70% этанола, ТСХ: гептан-ацетон, 1 : 2).

Таблица 1

Соединения IX—XIII

Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено %		Брутто-формула	Вычислено, %		R_f
			Cl	N		Cl	N	
C_6H_5	94	182—183	32,20	21,30	$C_{11}H_{10}Cl_3N_5O$	31,83	20,92	0,43
$3\text{-}CH_3C_6H_4$	92	208—210	30,78	20,74	$C_{12}H_{12}Cl_3N_5O$	30,55	20,08	0,54
$4\text{-}CH_3C_6H_4$	94	212—214	30,72	2 .40	$C_{12}H_{12}Cl_3N_5O$	30,5	20,08	0,51
$4\text{-}ClC_6H_4$	68	220—222	38,13	18 59	$C_{11}H_9Cl_4N_5O$	38,48	18,97	0,38
$3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$	70	198—200	43,65	17,69	$C_{11}H_8Cl_5N_5O$	43,99	17,34	0,40

ИК спектр соединения IX, ν, $см^{-1}$: 154), 15 0, 159 (C = C), 1650 (C(=O)NH), 313 , 314 (=CH), 334 (NH).

2,4-Дизамещенные-6-[N-2′,2′,2′-трихлорэтил-N-(1,2,4-триазолил-4)-амино]-симм-триазины XIV—XVIII (табл. 2). К суспензии 0,7 *г* (0,01 моля) 84% едкого кали в 20 *мл* сухого ацетона при 0° добавляют 2,14 *г* (0,01 моля) соединения V и перемешивают при 20° 30 *мин* до образования соли. По порциям добавляют 0,01 моля соответствующего хлорида (2,4-дизамещенных-*симм*-триазинил-6)триметиламмония и смесь нагревают при 50—60° 5 *ч* до прекращения выделения амина. Фильтруют, фильтрат упаривают и соединения XIV—XVIII осаждают водой, отсасывают и сушат на воздухе.

Таблица 2

Соединения XIV—XVIII

R	R′	Выход, %	Т. пл., °С	R_f^*	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					N	Cl		Cl	N
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	87	195—197	0,56	27,64	32,89	$C_{11}H_{16}Cl_3N_9$	27,98	33,11
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	66	142—144	0,41	24,72	29,23	$C_{15}H_{24}Cl_3N_9$	24,39	28,88
NHC_2H_5	NHC_2H_5	94	120—122	0,37	27,61	33,47	$C_{11}H_{16}Cl_3N_9$	27,98	33,11
NHC_2H_5	$NHC_3H_7\text{-}i$	70	165—168	0,37	26,61	31,69	$C_{12}H_{18}Cl_3N_9$	26,99	31,94
$N(CH_3)_2$	OCH_3	87	174—176	0,51	28,70	31,08	$C_{10}H_{13}Cl_3N_8O$	28,98	30,48

* Гептан—ацетон, 1 : 2.

ИК спектр соединения XIV, ν, $см^{-1}$; 1530, 1570, 1600 (C=N и C=C).

Масс-спектр: найдено M^+ (379 и 381), вычислено M 38 ,5.

4-*N*-(1′-ՕՔՍԻ-2′,2′,2′-ՏՐԻՔԼՈՐԷԹԻԼ) ԱՄԻՆԱ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Ա. Մ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորալի և 4-ամինա-1, 2, 4,-տրիազոլի փոխազդեցությունը, որի արդյունքում առաջացած 4-N-(2′, 2′, 2′,-տրիքլորէթիլիմինա) 1, 2, 4-տրիազոլի վերականգնումից ստացվել է համապատասխան 2, 2, 2-տրիքլորէթիլամինածանցյալը։ Վերջինս հեշտությամբ փոխազդում է արիլիզոցիանատների և տրիազինային շարքի չորրորդային ամոնիումային աղերի հետ։

4-N-(1′-OXY-2′,2′,2′-TRYCHLOROETHYL)AMINE-1,2,4-TRIAZOLE SYNTHESIS AND ITS TRANSFORMATION

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and A. M. HAKOPIAN

It was studied the chlorale and 4-amine-1,2,4-triazole interaction, on which results 4-N-(2,2-trychlorethylemine(1,2,4-triazole's restoration was received consequently 2,2,2-trichlorethylamine derivative. The last one interacts easily on arylisocianates and triazine rank's with the fourth ammonium salts.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rügheimer L.* — Ber., 1906, v. 39, S. 1653.
2. *Dornow A., Thies H.* — Ann., 1933, v. 581, s. 224.
3. *Hellmann H., Opitz Q.* — Chem. Ber., 1956, v. 89, s. 81.
4. *Becker Heinz G. O., Boettcher H., Roethling T., Timpe H. J.* — C. A., 1966, v. 64, p. 19596gh.
5. *Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г.* — ХГС, 1977, № 2, с. 262.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 468—473 (1990 г.)

УДК 542.952/954

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *о*-ЦИАНБЕНЗАЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 V 1988

Исследована сополимеризация *о*-цианбензальдегида со стиролом под действием эфирата трехфтористого бора. При сополимеризации имеют место реакции циклизации *о*-цианбензальдегида и замещения концевых альдегидных единиц активного центра молекулами растворителя и сомономера. Циклообразование уменьшает влияние реакции замещения на состав сополимера, но не приводит к его устранению.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

При сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом при 50° протекает реакция замещения (обмена) концевых альдегидных единиц активного центра молекулами сомономера, растворителя и