

АЛКИЛ(АЛКЕНИЛ,АЛКИНИЛ)ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНЫ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 5 VII 1979

Изучено действие диметилсульфата и иодистых алкилов на соли цианамино-*симм*-триазинов. В результате получены N-алкил(алкенил, алкинил)цианамино-*симм*-триазины.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Установлено, что описанные ранее цианамино-*симм*-триазины [1, 2] легко растворяются в водных и спиртовых растворах щелочей с образованием устойчивых солей. Амино- и алкиламино-*симм*-триазины, являющиеся по существу амидами циануровой кислоты, в аналогичную реакцию не вступают, что указывает на способность цианамино-*симм*-триазинов к депротонированию и образованию солей по месту цианаминогруппы. Легкость, с которой атом водорода этой группы замещается атомом щелочного металла, следует объяснить значительным повышением его подвижности под влиянием электроноакцепторной циангруппы.

Однако, по данным ИК спектроскопии, растворы этих солей вместо циангруппы ( $2190 \text{ см}^{-1}$ ) содержат карбодимидную группу ( $2153 \text{ см}^{-1}$ ), но при метилировании диметилсульфатом дают N-метил-N-цианамино-*симм*-триазины с более высокими выходами, чем N-*симм*-триазинил-N'-метилкарбодимиды.

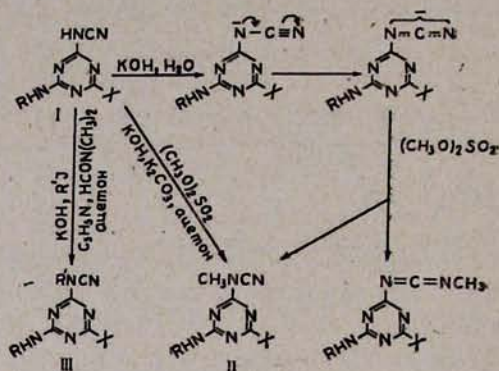
По мере уменьшения количества воды уменьшается и выход карбодимидного производного. Так, при метилировании в среде ацетона в присутствии небольших количеств воды выходы карбодимидов снижаются в 2 раза. Если же метилирование проводится в сухом ацетоне в присутствии порошкообразного едкого кали или натра, а в некоторых случаях и поташа, то нормальные продукты метилирования получают с высокими выходами, а карбодимидные производные практически не образуются.

На основе полученных данных можно заключить, что соли N-метил-N-цианамино-*симм*-триазинов в воде или спирте (метаноле) диссоциируют на цианаминоанионы, которые стабилизируются путем делокализации отрицательного заряда с образованием карбодимидных анионов. Последние, будучи амбидентными анионами, метилируются как по од-



ному, так и по другому атому азота. В среде безводного ацетона соли цианаминопроизводных не растворяются, следовательно, не диссоциируют на амбидентные анионы, а поэтому при метилировании практически полностью переходят в ожидаемые N-метил-N-цианаминопроизводные.

С целью синтеза представителей этого ряда соединений изучено взаимодействие указанных солей с алкил-, алкенил-, алкинилгалоидами. Установлено, что замещение на углеводородный радикал сравнительно легко протекает со свежеприготовленными в среде ацетона солями и при применении иодидов, причем процесс резко ускоряется в присутствии каталитических количеств пиридина или диметилформаида.



### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности. Элюент—ацетон: гексан (1:4). Проявление смесью 2%  $\text{AgNO}_3$ +0,4% бромфенолового синего+4% лимонной кислоты.

1. Метилирование в водной среде. К раствору 1,7 г едкого кали в 10 мл воды прибавляют 5,8 г (0,025 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают 5—10 мин. При охлаждении льдом по каплям прибавляют 3,2 г (0,025 моля) диметилсульфата, перемешивают при комнатной температуре 3 часа и отфильтровывают. Получают 5,7 г вещества с т. пл. 108—140°. После очистки эфиром получено 4 г 2-N'-метил-N-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина с т. пл. 112—114°, остаток 1,6 г N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид, т. пл. 190—192°. Найдено %: N 39,85.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_7$ . Вычислено %: N 39,36. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1530, 1560, 1605, (C=N сопряж.), 2170 (NH), 2140 (N=C=N), 2190, (NC≡N).

Аналогичным образом выделены N-4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 218—20°. N-4-Этил-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 216—118° и N-4-метилтио-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-N'-метилкарбодимид с т. пл. 185—86°.



## Триазины II

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %				
				N	C	H	S	N	C	H	S
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	81	143—145	40,54	44,85	5,50		40,38	46,15	5,76	
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	83	135—136	37,90	49,20	6,60		37,83	48,60	6,30	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	90	146—148	37,84	43,20	5,70	14,68	37,50	42,20	5,30	14,28
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	92	99—101	35,60	44,90	6,20	13,71	35,29	45,30	5,90	13,41
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	изо-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84	104—106	37,63	55,00	7,48		37,26	54,75	7,90	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84	95—97	39,07	52,65	7,40		39,35	53,00	7,60	
трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	изо-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83	112—114	35,00	55,90	7,95		35,37	56,30	8,30	
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	втор.-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84	107—108	37,64	55,00	7,72		37,26	54,75	7,90	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	втор.-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93	114—116	39,00	52,70	7,30		39,36	53,00	7,60	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	трет.-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93	95—96	39,30	52,80	7,40		39,36	53,00	7,60	
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	трет.-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78	126—127	37,80	54,89	7,50		37,26	54,80	7,90	
трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	76	82—84	34,98	51,00	6,48	12,32	35,59	50,80	6,80	12,75
трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	87	92—93	34,08	47,40	6,00		33,37	47,60	6,20	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	135—137	43,98	48,30	6,50		44,39	48,96	6,78	
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	изо-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	94	111—115	39,25	52,18	7,45		39,36	52,04	7,63	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93	123—125	41,46	50,86	7,23		41,76	51,06	7,53	

## Т р и а з и н ы III

Таблица

R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %			
						N	C	H	N	C	H	S
						N	C	H	N	C	H	S
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77	83—84	0,60	50,80	6,90	41,70	51,06	7,23		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	89—92	0,56	52,20	7,28	39,36	52,64	7,63		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	82	100—102	0,60	54,25	7,52	37,3	54,75	7,98		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78	71—73	0,48	54,50	7,55	37,26	54,70	7,90		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	трет.-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78	100—101	0,52	53,95	7,60	37,26	54,70	7,90		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	трет.-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83	79—81	0,61	56,10	8,10	35,38	56,30	8,30		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83	92—94	0,63	56,20	7,80	35,37	56,30	8,30		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	втор.-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87	89—91	0,60	56,20	7,95	35,37	56,30	8,30		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	61	108—110	0,45	48,90	6,10	37,83	48,60	6,30		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	61	114—116	0,48	51,20	7,0	35,59	50,80	6,90		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	76	81—83	0,61	52,50	6,95	33,60	52,80	7,20		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	87	117—118	0,53	44,90	6,20	35,29	45,30	5,90	13,44	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	77	жидкость	0,49	46,90	6,50	33,33	47,20	6,20	12,69	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	83	66—68	0,55	49,40	6,54	31,58	49,60	6,90	12,02	
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	95—96	0,57	56,12	8,1	35,38	56,3	8,3		
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91	101—102	0,64	54,34	7,54	36,91	54,75	7,98		
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	61	114—116	0,47	51,2	6,48	35,59	50,8	6,9		
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	62—63	0,45	54,92	7,12	37,54	55,17	7,27		
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	90	66—70	0,59	53,21	6,51	39,68	53,44	6,89		
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89	110—112	0,65	56,42	7,19	35,63	56,98	7,67		
CH≡CCH <sub>2</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	86—87	0,51	55,24	6,14	37,83	55,60	6,56		
CH≡CCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	63—65	0,48	53,51	5,68	40,00	53,87	6,01		
CH≡CCH <sub>2</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76	—	0,51	56,64	6,64	35,89	57,01	6,89		
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52	94—95	0,49	52,32	7,30	39,36	52,64	7,63		
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	67	73—75	0,64	52,42	6,84	33,89	52,42	7,20		



II. Метилирование в сухом ацетоне. К суспензии 7,0 г (0,11 моля, 84,5%) технического едкого кали в 200 мл ацетона прибавляют 23,5 г (0,1 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают при комнатной температуре 1 час. Затем прибавляют 12,6 г (0,1 моля) диметилсульфата и перемешивают при комнатной температуре 3—4 часа. Удаляют ацетон и продукт осаждают водой. Выход 23 г (92,3%), т. пл. 114—115° (из октана).  $R_f$  0,60.

Б. Смесь 0,8 г (0,0055 моля) карбоната калия, 2,24 г (0,01 моля) 2-цианамино-4-изопропиламино-6-метилтио-симм-триазина и 20 мл ацетона перемешивают 1 час и при охлаждении по каплям прибавляют 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата. Смесь перемешивают 3—4 часа при комнатной температуре, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой. Выход 2,4 г (92,4%), т. пл. 99—101° (из октана).

III. 2-N-Этил(пропил, аллил, пропаргил)-N-цианамино-4,6-диалкил(бис-алкил)амино-симм-триазин. К суспензии 0,01 моля калиевой соли 2-N-цианамино-4,6-диалкил(бис-алкил)амино-симм-триазина в 15 мл ацетона в присутствии 1—2 мл диметилформамида или воды (2—3 капли пиридина) прибавляют 0,012 моля нодистого этила (или пропила, аллила, пропаргила) и при перемешивании нагревают на водяной бане 6—8 час. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон и продукт реакции осаждают водой. Полученные кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1550, 1590 ( $C\equiv N_{сопрж.}$ ), 2235 ( $NC\equiv N$ ), 3270, 3330 (NH).

Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1, 2.

### ԱԼԿԻԼ(ԱԼԿԵՆԻԼ, ԱԼԿԻՆԻԼ)ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ցիանամինա-սիմ-տրիազինների ալկիլման ռեակցիաները: Մինթեզված են N-ալկիլ(ալկենիլ, ալկինիլ)ցիանամինա-սիմ-տրիազինները:

Ցույց է տրված, որ ջրային միջավայրում մեթիլման նորմալ պրոդուկտների հետ մեկտեղ գոյանում են իզոմերային N-սիմ-տրիազինիլ-N'-մեթիլկարբոզիլմիդները:

### SYNTHESIS OF PESTICIDES ALLYL(ALKENYL, ALKINYL) CYANAMINO-S-TRIAZINES

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

The interaction of dimethyl sulphate and alkyl iodides with cyanamino-S-triazine salts has been investigated leading the formation of N-alkyl(alkenyl, alkynyl)-N-cyanamino-S-triazines.

### Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
2. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 492 (1979).