

УДК 547.491.8.07 (088.8)

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ, СОЛЯНОЙ И
УГОЛЬНОЙ КИСЛОТ НА СОЛИ
ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 12 XII 1979

Изучено действие хлорангидридов кислот, соляной и угольной кислот на водные растворы солей цианаминно-*симм*-триазинов.

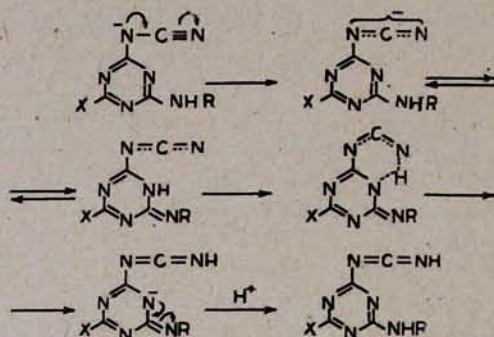
Показано, что при этом образуются или смесь цианаминно- и карбодимидных производных, или только карбодимидопроизводные.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Ранее было изучено алкилирование N-калийцианаминно-*симм*-триазинов [1]. Полученные при этом N-алкилцианаминно-*симм*-триазины, в отличие от незамещенных производных, обладают высокой гербицидной активностью [2]. Замена атома водорода аминогруппы производных-*симм*-триазина на ацильный радикал зачастую приводит к усилению избирательности действия гербицидных препаратов [3]. С целью синтеза N-ацил-N-цианаминно-*симм*-триазинов изучено взаимодействие хлорангидридов кислот с N-калийцианаминно-*симм*-триазинами. Вопреки нашим ожиданиям, сухие соли с хлорангидридами не реагируют, а в присутствии небольших количеств воды, вместо ожидаемых N-ацилпроизводных, образуются высокоплавкие соединения, по своему составу соответствующие исходным цианаминно-*симм*-триазинам. Однако указанные соединения плавятся при температуре на 10—12° выше, чем соответствующие цианаминно-*симм*-триазины. В ИК спектрах этих соединений, кроме полос поглощения $\text{NC}\equiv\text{N}$ -группы (2190 см^{-1}), имеются поглощения, характерные для $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -группы (2156 см^{-1}). На основании приведенных данных можно заключить, что образующиеся соединения представляют собой смесь изомерных цианаминно- и карбодимидных производных. Таким образом, в указанных условиях хлорангидрид кислоты выступает в качестве не ацилирующего агента, а донора соляной кислоты. Аналогичные результаты были получены при подкислении водных растворов N-калийцианаминно-*симм*-триазинов эквивалентным количеством соляной кислоты при низкой температуре.

Сходная картина имела место при пропускании углекислого газа через указанные растворы. Однако при этом некоторые цианамино-симм-триазины переходят в чистые карбодимидопроизводные. Любопытно отметить, что, если смесь изомерных продуктов заново растворить в щелочи и затем подкислить соляной кислотой при комнатной температуре до pH 4,5, то при этом выпадают только цианамино-симм-триазины. Следует отметить, что указанные превращения имеют место только в том случае, если исходный триазин содержит у экзоциклического азота атом водорода.

На основании полученных результатов можно полагать, что переход солей цианамино-симм-триазинов в соответствующие карбодимиды протекает через таутомерную иминную форму амбидентного аниона путем его протонирования по схеме



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле.

Взаимодействие солей цианамино-симм-триазинов с ацилхлоридами и соляной кислотой. К 0,7 г (0,01 моля 84,5%) едкого кали в 20 мл ацетона прибавляют 2,35 г (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают 1 час. Затем при охлаждении прибавляют 0,01 моля ацетил(бензоил)хлорида, перемешивают при комнатной температуре 3—4 часа, отфильтровывают. Получают 1,8—1,9 г вещества с т. пл. 258—263° (с разл.), представляющего собой смесь цианамино- и карбодимидопроизводного. Найдено %: N 41,30. C₁₀H₁₇N₇. Вычислено %: N 41,76. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1525, 1560, 1615 (C=N_{сопр.}), 3160 (NH), 2190 (NC≡N), 2155 (N=C=N).

Аналогично получена смесь 2-цианамино-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазина и его карбодимиды с т. пл. 255—60° (с разл.). Найдено %: N 44,10. C₉H₁₅N₇. Вычислено %: N 44,34.

2-Цианамино-4,6-бис-этиламино-симм-триазин со смесью карбодимидной формы. Т. пл. 260—265° (с разл.). Найдено %: N 44,75. C₈H₁₃N₇. Вычислено %: N 44,34.

Действие соляной кислоты на водные растворы солей цианамино-симм-триазинов. К раствору 4,7 г (0,01 моля 84,5%) едкого кали в 10 мл воды прибавляют 2,35 г (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопрпиламино-симм-триазина, перемешивают до полного растворения. При охлаждении льдом по каплям прибавляют 1 г (0,1 моля) соляной кислоты. Перемешивают 0,5 часа, отфильтровывают. Получают 2,2—2,3 г вещества с т. пл. 258—263° (с разл.), представляющего смесь цианамино- и карбодимидопроизводных.

Карбодимидо-симм-триазины. Растворяют 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенного симм-триазина в водном растворе едкого кали (0,7 г едкого кали в 10—15 мл воды). Через смесь пропускают углекислый газ до рН 8—8,5. Полученные кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе.

Выходы и некоторые константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица
N-4,6-Замещенные-симм-триазиныл-2-N'-карбодимиды

R	X	Т. разл., °С		Найдено, %	Вычислено, %	Выход, %
		цианамино-проп-водного	карбодимидо-проп-водного	N	N	
изо-C ₃ H ₇	OCH ₃	173—174	216—218	39,93	40,38	72
трет-C ₄ H ₉	OCH ₃	96—98	194—196	37,32	37,83	70
изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	166 - 167	204—206	38,00	37,50	80
втор-C ₄ H ₉	SCH ₃	169—170	115—117	35,67	35,29	79

Взаимодействие 2-цианамино-4,6-бис-диалкиламино-симм-триазинов с двуокисью углерода. Через раствор 0,01 моля калиевой соли 4,6-бис-алкилцианамино-симм-триазина в 10 мл воды пропускают углекислый газ до рН 8—8,5. Полученные кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Получают исходные цианамино-симм-триазины.

ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՔՆՈՐԱՆՀԻԴՐԻԳՆԵՐԻ, ԱՂԱԹՔՎԻ ԵՎ ԱՄԵԱԹՔՎԻ
ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻԱՆԱՄԻՆՍ-ԱԻՎ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՀԵՑ

Վ. Վ. ԴՈՎԱԹՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Է. Ե. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կալիումցիանամինա-սիմ-տրիազինների վրա քլոր-անհիդրիդով ներգործելիս կամ աղաթթվով զգույշ շեղորացնելիս գոյանում է իզոմերային ցիանամինա- և կարբոզիմիդո-սիմ-տրիազինների խառնուրդ: Մինչդեռ ածխաթթվով մշակելիս որոշ ցիանամինա-սիմ-տրիազիններ փո-խարկվում են մաքուր կարբոզիմիդոածանցյալների:

THE ACTION OF ACID CHLORIDES, HYDROCHLORIC AND CARBONIC ACIDS WITH CYANAMINO-S-TRIAZINE SALTS

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

The interaction of acid chlorides, hydrochloric and carbonic acids with aqueous solutions of cyanamino-s-triazine salts has been studied.

It has been shown that as a result of this reaction a mixture of cyanamino and carbodiimidoderivatives, or only carbodiimidoderivatives are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян *Арм. хим. ж.*, 33, 311 (1980).
2. В. В. Довлатян, М. Я. Березовский, Л. Д. Стонов, А. А. Агаджанян, В. И. Жарков, Л. А. Бакуменко, Н. М. Усачева, *Авт. свид. СССР 503573* (1975), *Бюлл. изобр.* № 7 (1976).
3. Пат. ФРГ 1194198; *С. А.*, 63, 9970 (1965).