

СИНТЕЗ И ГИДРОЛИЗ 2-ЦИАНМЕТОКСИ-4-N-МЕТИЛ-N-ЦИАНАМИНО-6-ДИАЛКИЛАМИНО-*сисмм*-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

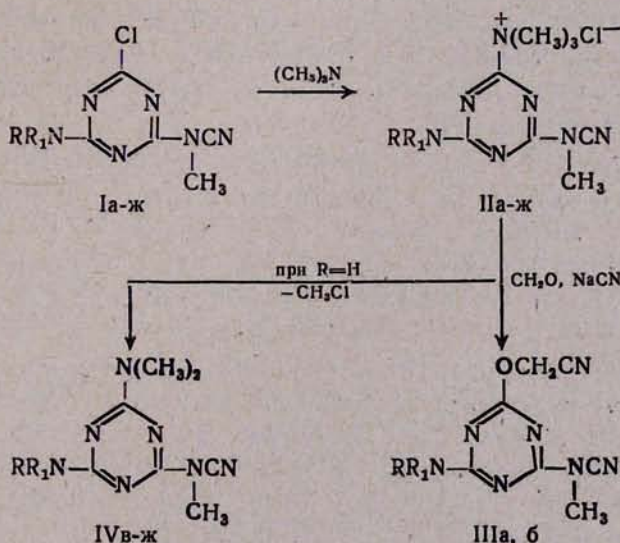
Поступило 10 I 1980

Изучено щелочное омыление 2-цианметокси-4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-*сисмм*-триазинов.

Библ. ссылок 7.

В литературе описаны многие 2-цианамино-4,6-алкил(диалкил)амино-*сисмм*-триазины, проявляющие высокую гербицидную избирательную активность, а также различные *сисмм*-триазинилацетонитрилы и соответствующие кислоты, активные по действию на центральную нервную систему [1—5].

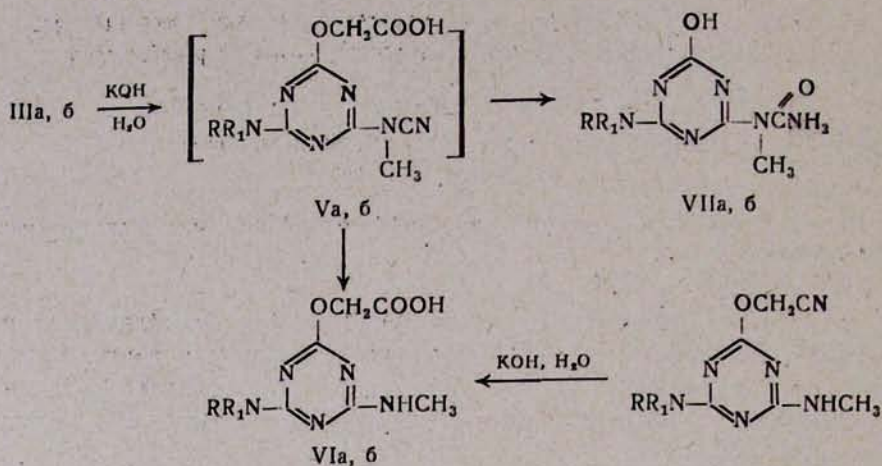
В наших ранних работах описаны цианметокси-*сисмм*-триазины и триазинилоксиуксусные кислоты [6], являющиеся стимуляторами роста растений. Вышеизложенные данные навели на мысль о получении производных *сисмм*-триазинов, в которых цианметоксильная группа сочеталась бы с N-метил-N-цианаминогруппой. В этой связи нами синтезированы 2-цианметокси-4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-*сисмм*-триазины III по схеме



а. $R=R_1=\text{CH}_3$; б. $R=R_1=\text{C}_2\text{H}_5$; в. $R=\text{H}$, $R_1=\text{C}_2\text{H}_5$; г. $R=\text{H}$, $R_1=\text{изо-C}_2\text{H}_5$;
 д. $R=\text{H}$, $R_1=\text{стоп-C}_4\text{H}_9$; е. $R=\text{H}$, $R_1=\text{трет-C}_4\text{H}_9$; ж. $R=\text{H}$, $R_1=\text{изо-C}_4\text{H}_9$

Было установлено, что соединения I, содержащие алкиламиногруппу, под действием триметиламина при комнатной температуре образуют диметиламинопроизводные IV, что указывает на неустойчивость промежуточно образующихся солей II, отщепляющих хлористый метил.

Изучалось также щелочное омыление соединений III. При этом удалось выделить не ожидаемые кислоты V, а продукты их превращений VI и VII [7].



Строение полученных кислот доказано встречным синтезом—щелочным омылением 2-цианметокси-4-метиламино-6-диалкиламино-симметричных триазинов, и подтверждено данными ИК и масс-спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на спектрометре MX-1303. ТСХ проведена на пластинках силуфол 254, элюент—ацетон-гексан, 1 : 2 или 1 : 1, проявление растворами 2% AgNO_3 и 0,4% БФС.

Хлориды 2-(4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-симметричных триазинов)триметиламмония (IIa, б) получают по ранее описанному способу [6]. IIa с выходом 90%, т. разл. 131—132°. Найдено %: Cl 13,40; N 35,93. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_7$. Вычислено %: Cl 13,07; N 36,09. IIб с выходом 94%, т. разл. 125—126°. Найдено %: Cl 11,72; N 33,08. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClN}_7$. Вычислено %: Cl 11,85; N 32,72.

2-Цианметокси-4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-симметричные триазины (IIIa, б) получают по ранее разработанному способу [6]. IIIa с выходом 91%, т. пл. 150—152°. Найдено %: C 46,51; H 4,92; N 41,70. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено %: C 46,35; H 4,72; N 42,06. R_f 0,59. IIIб с выходом 80%, т. пл. 80—82°. Найдено %: C 50,10; H 5,30; N 37,30. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено % C 50,57; H 5,74; N 37,56. R_f 0,41.

Гидролиз IIIa. Смесь 2,33 г (0,01 моля) IIIa и 1,32 г (0,02 моля) едкого кали в 8 мл воды нагревают с обратным холодильником 4 часа до прекращения выделения аммиака. Нерастворившуюся часть—VIIa, фильтруют. Выход 0,9 г (47,2%), т. разл. 205—207° (кипячением в октане). Найдено %: С 39,92; Н 6,01; N 40,00. $C_7H_{12}N_6O$. Вычислено %:

С 39,62; Н 5,66; N 39,62. M^+ 212. ИК спектр, cm^{-1} : 1660 ($\overset{O}{\parallel}C-NH$), 3340, 3280, 3160—3180 (NH и OH). Фильтрат подкисляют, доводя рН до 4, и отсасывают VIa с выходом 0,9 г (39,6%), т. пл. 193—195° (этанол). Найдено %: С 41,90; Н 5,48; N 30,45. $C_8H_{13}N_5O_3$. Вычислено %: С 42,29; Н 5,72; N 30,83. R_f 0,50. M^+ 227.

Смешанная проба с образцом, полученным в результате гидролиза 2-цианметокси-4-метиламино-6-диметиламино-симм-триазина, депрессии температуры плавления не дает.

Гидролиз IIIб. Аналогично из 2,6 г (0,01 моля) IIIб и 1,32 г (0,02 моля) едкого кали в 8 мл воды получают 0,8 г (33,3%) VIIб, т. разл. 153—154° (кипячением в октане). Найдено %: С 45,51; Н 7,00; N 35,22. $C_9H_{16}N_6O_2$. Вычислено %: С 45,00; Н 6,66; N 35,00. M^+ 240. ИК спектр,

cm^{-1} : 1660 ($\overset{O}{\parallel}C-NH$), 3210, 3290, 3340, 3450 (NH и OH). Подкислением фильтрата получают 1,04 г (41%) соединения, VIб, т. пл. 66—68° (этанол). Найдено %: С 47,39; Н 6,94; N 27,70. $C_{10}H_{17}N_5O_5$. Вычислено %: С 47,05; Н 6,66; N 27,45. R_f 0,39. M^+ 255.

2-Диметиламино-4-N-метил-N-цианамино-6-втор-бутиламино-симм-триазин (IVг). К 4,8 г (0,02 моля) Id в 50 мл абс. бензола при охлаждении добавляют 1,2 г (0,02 моля) триметиламина в 10 мл абс. бензола. Реакционную смесь оставляют на ночь, затем отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Получают 3,4 г (68%) IVг с т. пл. 98—100°. Найдено %: С 53,24; Н 7,91; N 39,00. $C_{11}H_{19}N_7$. Вычислено %: С 53,01; Н 7,60; N 39,35. M^+ 249.

Аналогично получают IVг с выходом 65%, т. пл. 72—74°. Найдено %: С 51,49; Н 6,30; N 40,90. $C_{10}H_{17}N_7$. Вычислено %: С 51,09; Н 7,00; N 41,70. M^+ 235.

2-ՑԻԱՆՄԵԹԻԼՕՔՍԻ-4-N-ՄԵԹԻԼ-N-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-6-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԻԴՐՈԼԻԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԱԹՅԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-ցիանմեթիլօքսի-4-N-մեթիլ-N-ցիանամինա-6-դիակիլամինա-սիմ-տրիազինների սինթեզը և նրանց հիմնային հիդրոլիզը:

Հաստատված է, որ սպասվող թթուների փոխարեն ստացվում են նրանց դեցինացված ածանցյալները և խորը փոխարկման արգասիքները:

SYNTHESIS AND SUBSEQUENT HYDROLYSIS OF
2-CYANOMETHYLOXY-4-N-METHYL-N-CYANAMINO-6-DI-
ALKYLAMINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN and K. A. ELIAZIAN

Synthesis and basic saponification of the title compounds have been realized. It has been established that instead of the expected acides their decyanated derivatives and products of deeper splitting were obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. R. Galgi, Бельг. пат., 609808 (1962); [С. А., 59, 6423 (1963)].
2. E. Knuessli, Пат. СССР, 166617 (1964); [С. А., 62, 11837 (1965)].
3. H. Schylz, W. Schwarte, Пат. ФРГ, 1172684 (1964); [С. А., 61, 10692 (1964)].
4. T. Tsuda, S. Takai, T. Tsuyakawa, [С. А., 64, 12702 (1966)].
5. С. В. Соколовская, В. Н. Соколова, О. Ю. Магидсон, ЖОХ, 27, 765 (1957).
6. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
7. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 92.