

В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян

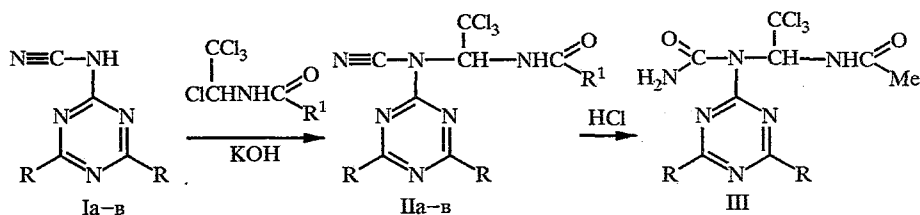
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ

6*. РЕАКЦИИ N-КАЛИЙЦИАНАМИНО-*сим*-ТРИАЗИНОВ С ХЛОРИДАМИ ХЛОРАЛЬАМИДОВ

Взаимодействие 2-N-калийцианамино-4,6-бисизопротил (диметиламино)-*сим*-триазинов с 1,2,2,2-тетрахлорэтиламидами кислот приводит к образованию 2-N-циано-N-(1-ациламино-2,2,2-трихлорэтил)амино-4,6-бисизопротил (диметил-амино)-*сим*-триазинов, а с 1-окси (метокси)-2,2,2-трихлорэтиламидами хлоруксусной кислоты — 2-(2-имино-4-оксооксазолидинил-1)-4,6-бис (диметил-амино)-*сим*- триазина и его замещенного в положении 3 оксазолидинового цикла 1-метокси-2,2,2-трихлорэтилпроизводного.

В поисках новых пестицидов нами осуществлены синтезы гетероциклических производных хлорала [1—8]. Представляет интерес разработка методов синтеза N-*сим*-триазинил-N-ациламиналей хлорала, поскольку известна высокая фунгицидная активность некоторых хлораль-аминалей, содержащих пиперидиновое и морфолиновое кольца [9]. Ранее мы показали, что цианамино-*сим*-триазины легко подвергаются N-алки-лированию под действием галоидных алкилов и их функциональных производных [10—15]. В настоящей статье приведены результаты изучения аналогичных реакций с применением производных хлоральамидов, содержащих реакционноспособный атом хлора.

Под действием 1,2,2,2-тетрахлорэтиламидов муравьиной и уксусной кислот на 2-N-калийцианамино-4,6-бисдиметил (изопропиламино)-*сим*-триазины Ia—в образуются ожидаемые аминали — 2-N-циан-N-(1-ациламино-2,2,2-трихлорэтил)амино-4,6-бисдиметил (изопропиламино)-*сим*-триазины IIa—в. Соединение IIв в концентрированной соляной кислоте не дезацетилируется, а, реагируя региоселективно по цианогруппе, переходит в производное мочевины III.

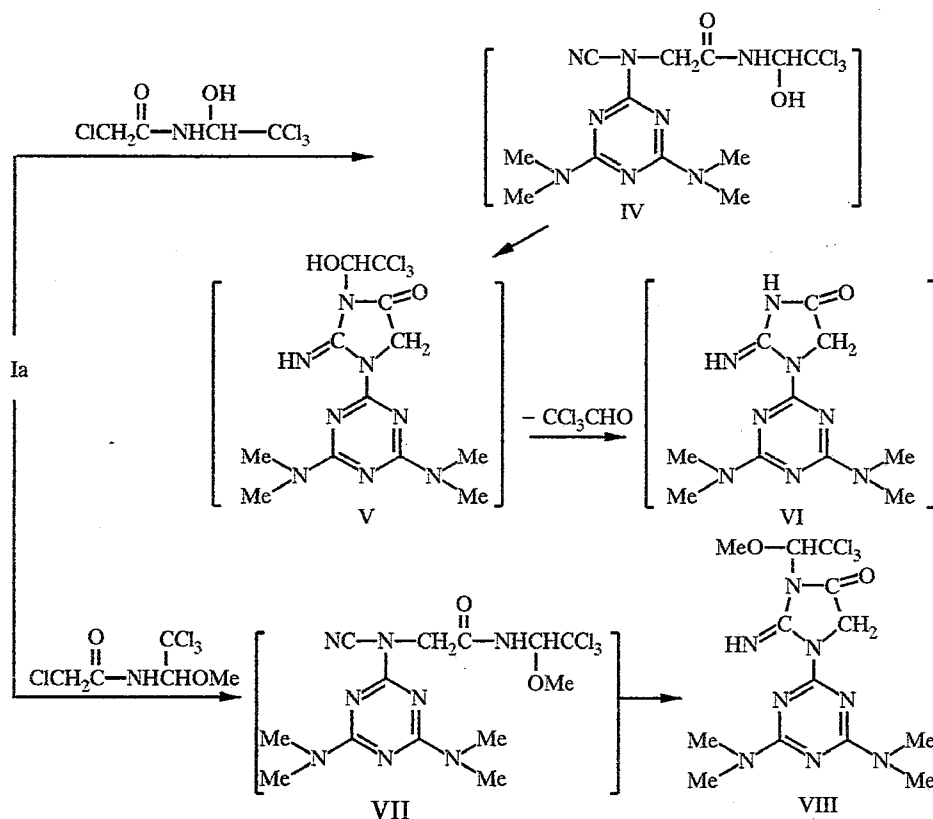


I, II a R = NMe₂, R¹ = Me; б R = *i*-C₃H₇NH, R¹ = H;
в R = *i*-C₃H₇NH, R¹ = Me

Несколько неожиданным оказался результат взаимодействия соединения Ia с 1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтиламидом хлоруксусной кислоты, приводящего к образованию 2-(2-имино-4-оксооксазолидинил-1)-4,6-бисдиметиламино-*сим*-триазина (VI), описанного ранее и синтезированного аммонолизом соответствующего 2-N-циано-N-метоксикарбонилметиламино-производного [16]. Такое течение реакции может быть удовлетворительно интерпретировано, если учесть, что при этом вместо цианаминопроизводного с открытой цепью IV образуется продукт его внутримолекулярного

* Сообщение 5 см. [1].

иминирования V, который затем, элиминируя хлораль, стабилизируется в соединении VI. При воздействии хлоральамида с метильной защитой гидроксильной группы, т. е. 1-метокси-2,2,2-трихлорэтиламида хлоруксусной кислоты, на соединение Ia (по-видимому, через интермедиат VII) образуется нормальный продукт реакции — 2-[2-имино-3-(1-метокси-2,2,2-трихлорэтил)-4-оксооксазолидинил-1]-4,6-бисдиметиламино-сим-триазин (VIII):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Varian T-60. Чистоту соединений контролировали ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей ацетон—гексан, 1 : 2 или 2 : 3, проявитель 2% AgNO₃ + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-N-Циан-N-(1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил)амино-4,6-бисдиметиламино-сим-триазин (Па). К раствору 0,7 г (10 ммоль) 84% технического едкого кали в 6 мл воды добавляют 2,1 г (10 ммоль) 2-цианамино-4,6-бисдиметиламино-сим-триазина (Ia), перемешивают 10...15 мин при комнатной температуре. При охлаждении льдом добавляют по каплям раствор 2,5 г (11 ммоль) 1,2,2,2-тетрахлорэтилацетамида в 8...10 мл ацетона, перемешивают 5...6 ч, добавляют 10...15 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок. Получают 3 г (75%) соединения Па, $T_{пл}$ 190...192 °C (из ацетона), R_f 0,4. ИК спектр: 2220...2240 (C≡N); 1540; 1600 (C=C, C=N); 1650 (O=C—N); 3340 см⁻¹ (NH). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 2,03 (3H, с, COCH₃); 3,09 (12H, с, NCH₃); 7,6 (1H, д, J = 10 Гц, CH); 9,35 м. д. (1H, д, NH). Найдено, %: N 28,7; Cl 26,6. C₁₂H₁₇Cl₃N₈O. Вычислено, %: N 28,3; Cl 26,9.

2-N-Циан-N-(1-формиламино-2,2,2-трихлорэтил)амино-4,6-бисизопропиламино-сим-триазин (Пб). Аналогично синтезу триазина Па из 0,7 г (10 ммоль) 84% едкого кали в 6 мл воды, 2,35 г (10 ммоль) 2-цианамино-4,6-бисизопропиламино-сим-триазина и 2,3 г (11 ммоль) 1,2,2,2-тетрахлорэтилформамида в 8...10 мл ацетона получают 3,1 г (76%) соединения Пб. $T_{пл}$ 176...178 °C, R_f 0,38. ИК спектр: 2230 (C≡N); 1530; 1600 (C=C, C=N), 3310...3330 (NH); 1660 см⁻¹ (O=C—N). Спектр ПМР: 1,10 (12H, д, CH₃); 4,00 (2H, м, J = 6 Гц, CH); 7,40 (2H, м, NH, CH); 8,10 м. д. (1H, уш. с, CONH). Найдено, %: N 27,02; Cl 26,40. C₁₃H₁₉Cl₃N₈O. Вычислено, %: N 27,35; Cl 26,08.

2-N-Циан-N-(1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил)амино-4,6-бисизопропиламино-сим-триазин (Пв). Аналогично синтезу триазина Па из 0,7 г (10 ммоль) 84% технического едкого кали в 6 мл воды, 2,35 г (10 ммоль) 2-цианамино-4,6-бисизопропиламино-сим-триазина и 2,5 г (11 ммоль) 1,2,2,2-тетрахлорэтилацетамида в 8...10 мл ацетона получают 3,3 г (75%) соединения Пв. $T_{пл}$ 100...102 °С, R_f 0,3. ИК спектр: 2250 (C≡N); 1530; 1600 (C=C, C=N); 3310...3330 (NH); 1650 cm^{-1} (O=C—N). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 1,1 (12H, д, CH₃); 2,1 (3H, с, CH₃); 4,2 (2H, м, CH); 7,0 (2H, д, NH); 6,0 (1H, м, CH); 9,15 м. д. (1H, NH). Найдено, %: N 26,8; Cl 24,1. C₁₄H₂₁Cl₃N₈O. Вычислено, %: N 26,4; Cl 25,1.

N-(1-Ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил-N-4,6-бисизопропиламино-сим-триазинил-2)мочевина (Ш). К 0,4 г (1 ммоль) 2-N-циан-N-(1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил)амино-4,6-бисизопропиламино-сим-триазина добавляют 1,5 мл концентрированной HCl. Смесь оставляют при комнатной температуре на 20 ч. Добавляют 2,3 мл воды, нейтрализуют NaHCO₃ и отфильтровывают кристаллы. Получают 0,35 г (79%) соединения Ш. $T_{пл}$ 123...125 °С. ИК спектр: 1670 (O=C—NH); 3340...3400 (NH, NH₂); 1520; 1610 cm^{-1} (C=C, C=N). Найдено, %: N 25,3; Cl 24,1. C₁₄H₂₃Cl₃N₈O₂. Вычислено, %: N 26,32; Cl 25,02.

2-[2-Имино-3-(1-метокси-2,2,2-трихлорэтил)-4-оксоимидазолидинил-1]-4,6-бисдиметиламино-сим-триазин (VIII). К 2,5 г (10 ммоль) калиевой соли цианамино-сим-триазина в 10 мл ДМФА добавляют 2,6 г (10 ммоль) 1-метокси-2,2,2-трихлорэтилхлорацетамида и 1 г йодистого натрия. Смесь нагревают при 60...70 °С 8 ч, добавляют воду и отфильтровывают выпавший осадок. Получают 4,2 г (90%) соединения VIII. $T_{пл}$ 190...191 °С. ИК спектр: 1720...1750 (C=O); 1780; 1790 (C=N); 3320...3430 (NH); 1080...1100 cm^{-1} (C—O—C). Спектр ПМР: 3,1 (12H, с, NCH₃); 3,67 (3H, с, OCH₃); 4,4 (2H, с, CH₂); 6,1 м. д. (1H, с, CH). Найдено, %: N 26,5; Cl 25,3. C₁₃H₁₉Cl₃N₈O₂. Вычислено, %: N 26,32; Cl 25,02.

Синтез с 1-окси-2,2,2-трихлорэтиламидом хлоруксусной кислоты приводит к соединению VI, $T_{пл}$ которого соответствует литературным данным (348...350 °С [16]) и не дает депрессии температуры плавления в пробе смешения с заведомым образцом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Казарян Э. А. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1417.
2. Довлатян В. В. // Изв. АН АрмССР. — 1964. — № 17. — С. 218.
3. Довлатян В. В., Костанян Д. А. // Арм. хим. журн. — 1969. — Т. 22. — С. 27.
4. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1970. — Т. 23. — С. 295.
5. Довлатян В. В., Костанян Д. А. // ХГС. — 1974. — № 2. — С. 186.
6. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Багразян С. Т., Амбарцумян М. Н. // ХГС. — 1975. — № 6. — С. 745.
7. Довлатян В. В., Папоян Т. З. // ХГС. — 1975. — № 4. — С. 473.
8. Ворсканян А. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1994. — Т. 47. — С. 139.
9. Мельников Н. Н. // Пестициды. — М.: Химия, 1987. — С. 577, 594.
10. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1980. — Т. 33. — С. 311.
11. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1983. — Т. 36. — С. 404.
12. Амбарцумян Э. Н., Амазасян Г. С., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 668.
13. Амазасян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 710.
14. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1989. — Т. 35. — С. 322.
15. Амазасян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1992. — Т. 45. — С. 84.
16. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л., Амазасян Г. С. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1114.