

В. В. Довлатян

## ЦИАНАМИНО-СИМ-ТРИАЗИНЫ

(ОБЗОР)

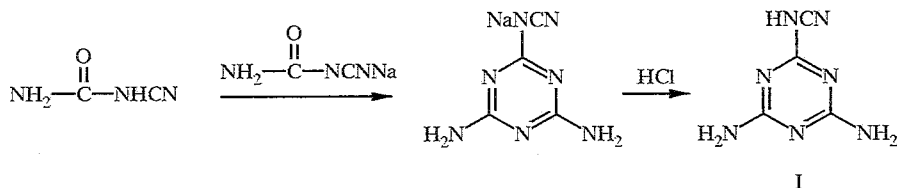
Обобщены данные о способах синтеза, превращениях и применении цианаминно-сим-триазинов.

Открытие гербицидной активности производных сим-триазина и массовое их применение в сельском хозяйстве для борьбы с сорняками [1—4] дало толчок к бурному развитию химии цианаминно-сим-триазинов, потенциально интересных в качестве средств защиты растений. В результате разработки эффективных способов синтеза высокореакционноспособные цианаминно-сим-триазины стали доступными и удобными реагентами для получения самых разнообразных производных сим-триазина. Среди синтезированных к настоящему времени цианаминно-сим-триазинов найдены пестициды, рекомендуемые к широкому применению в сельском хозяйстве.

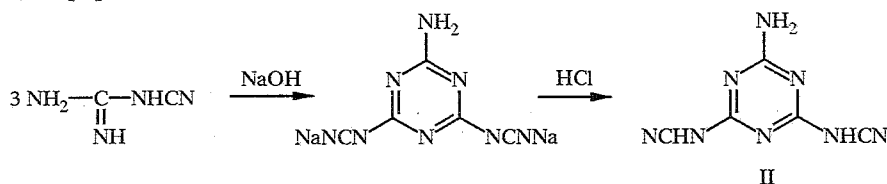
Настоящий обзор является первой попыткой систематизации данных по способам синтеза и применению цианаминно-сим-триазинов.

### 1. СПОСОБЫ СИНТЕЗА ЦИАНАМИНО-СИМ-ТРИАЗИНОВ

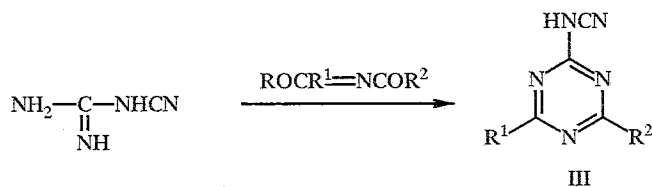
Первым представителем этого ряда соединений, описанным в литературе [5], оказался 2,4-диамино-6-цианаминно-сим-триазин, так называемый цианмеламин (I), который получен Кайзером и Редмоном в 1950 г. межмолекулярной гетероциклизацией циангуанидина и его натриевой соли:



В дальнейшем циангуанидин и его производные неоднократно применялись для синтеза цианаминотриазинов. На основе циклотримеризации циангуанидина разработан способ получения 2-амино-4,6-дигидроцианаминно-сим-триазина (II) [6].

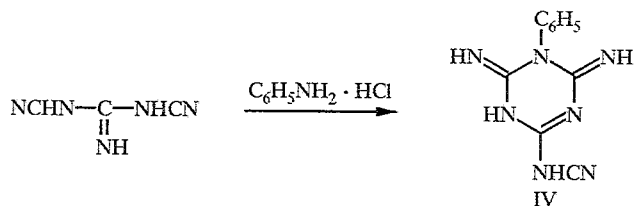


Циклоконденсацией циангуанидина с различными иминоэфиром синтезированы 2-цианаминобисалкил-сим-триазины III [7]:

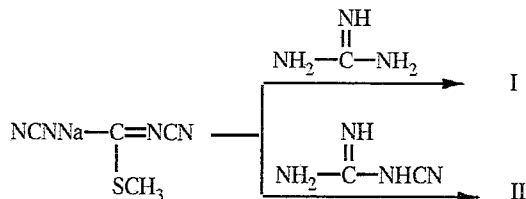


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = алкил, галогеналкил, аралкил

Дидиангуанидин с гидрохлоридом анилина образует цианаминотетрагидро-*сим*-триазин IV [8]:

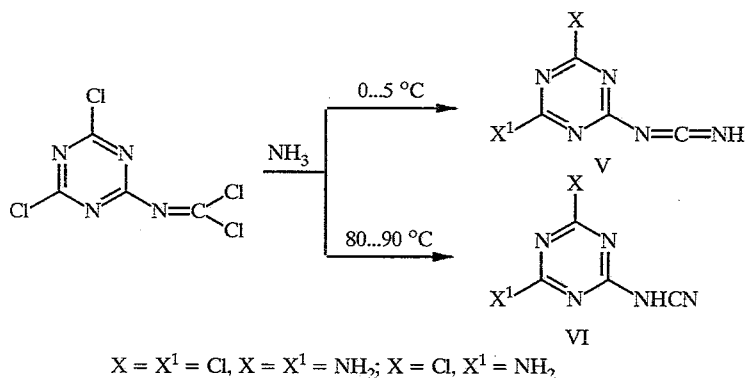


При действии натриевой соли *N,N*-дидиан-*S*-метилтиомочевины на гуанидин и *N*-натрийдиангуанидин образуются циан- и дидианмеламины [9]:

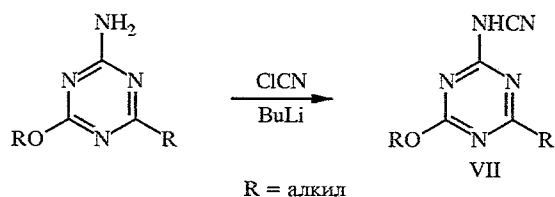


Приведенные методы основаны на построении молекул цианамино-*сим*-триазинов из ациклических фрагментов. Возможен, однако, и другой синтетический подход к этим соединениям — введение цианаминной группировки в готовое триазиновое ядро за счет замещения или модификаций различных заместителей.

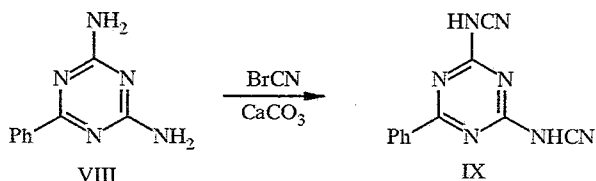
Характер взаимодействия тетрамера хлорциана — 2,4-дихлор-6-дихлорцианата-*сим*-триазина с концентрированным водным раствором аммиака зависит от температуры. Так, при низкой температуре образуются карбодиимидо-*сим*-триазины V, а при высокой — изомерные цианаминопроизводные VI [10]:



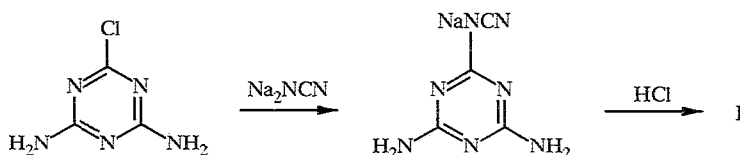
В присутствии сильного основания (BuLi) хлорциан способен цианировать аминогруппу amino-*сим*-триазинов с образованием цианаминопроизводных VII [11].



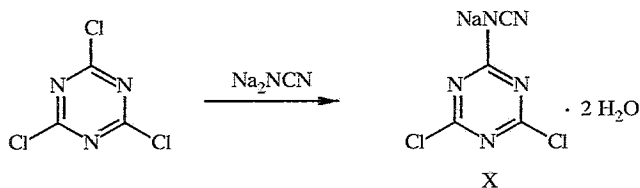
Аналогичный процесс наблюдается и при использовании бромциана в присутствии карбоната кальция. В этих условиях, например, происходит исчерпывающее цианирование 2,4-диамино-6-фенил-*сим*-триазина (VIII) с образованием 2,4-бисцианамино-6-фенил-*сим*-триазина (IX) [12]:



Удобным способом введения цианаминогруппы в ядро *сим*-триазина является нуклеофильное замещение атома галогена. Так, Бейлинг с соавторами [13] впервые осуществили цианаминирование хлор-*сим*-триазина с применением натрийцианамида:

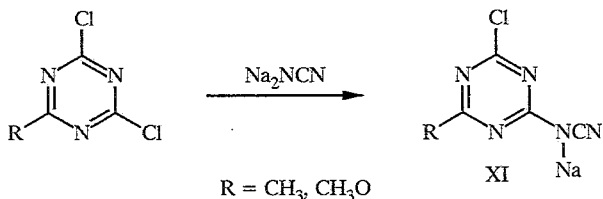


Впоследствии в сферу этой реакции были вовлечены многие хлор-*сим*-триазины. Интересно, что при действии цианамида натрия на хлористый цианур в присутствии водной щелочи нуклеофильному замещению подвергается только один атом хлора [14]:



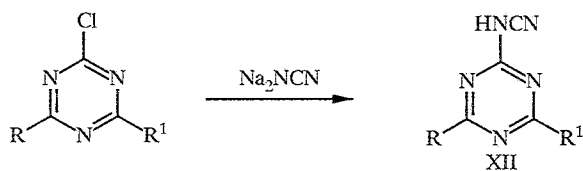
Благодаря усовершенствованию способа получения выход соединения X повышен с 60 до 95% [15].

В случае 2,6-дихлор-6-метил(метокси)-*сим*-триазинов при реакции с натрийцианамидом в водной или водно-ацетоновой среде замещается атом хлора в положении 2 [15, 16]:



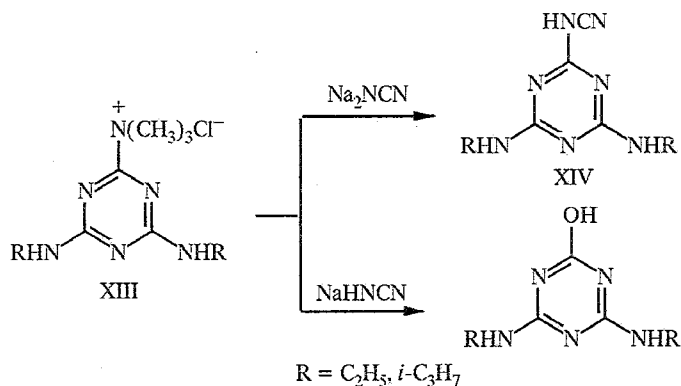
При взаимодействии 2-хлор-4,6-бисалкиламино-*сим*-триазинов с цианамидом натрия в декалине при высокой температуре получены 2-цианамино-4,6-бисалкиламино-*сим*-триазины [17].

В водной среде или в ДМФА и ДМСО монохлор-*сим*-триазины также подвергаются цианаминированию и с удовлетворительными выходами образуют ожидаемые цианаминотриазины XII [18—20]:

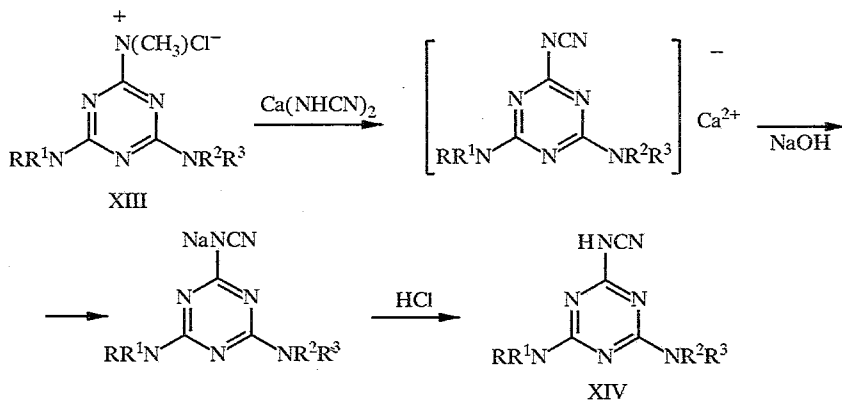


R, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R, R<sup>1</sup> = алкил (арил)амино, R = алкиламино, R = CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>S

Разработан высокоэффективный способ получения цианамино-*сим*-триазинов, основанный на применении хлоридов триметил-*сим*-триазиниламмония XIII, легко образующихся при действии триметиламина на хлор-*сим*-триазины в апротонных растворителях. Указанные соли ввиду чрезвычайной легкости их взаимодействия с различными нуклеофилами успешно и неоднократно применялись для получения многих производных *сим*-триазина [21—23]. При применении нейтрального натрийцианамиды в воде соли XIII подвергаются не только цианаминированию, но и частичному гидролизу до оксисоединений. Образование последних в значительной степени подавляется при применении кислого цианамиды натрия [23]:

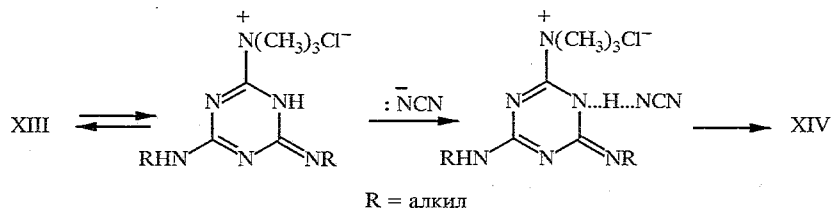


Однако наиболее эффективным и удобным цианаминирующим средством оказался кислый цианамид кальция, являющийся к тому же наиболее доступной солью среди кислых солей цианамиды. При этом целевые 2-цианамино-4,6-бисалкил (диалкил)амино-*сим*-триазины XIV образуются почти без побочных окси-*сим*-триазинов и с высокими выходами (80% и выше) [23—27].

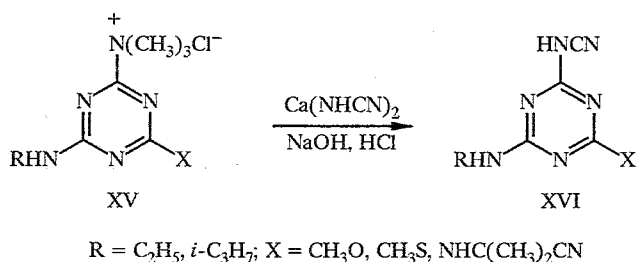


R, R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> = алкил; R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = алкил

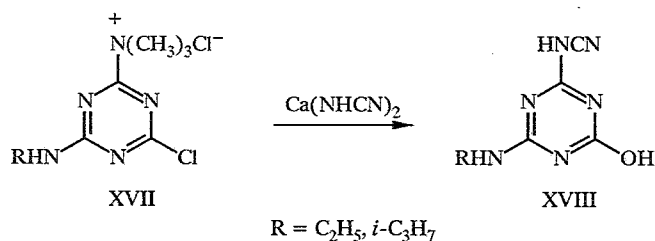
Соли типа XIII с алкиламинным радикалом легче переходят в соединения XIV, чем соли, содержащие диалкиламиногруппу. Это, по-видимому, следует объяснить амин-иминной таутомерией, характерной для триазинов, имеющих в своем составе как минимум одну алкиламиногруппу. Вследствие подхода аниона  $\text{NCN}^-$  к иминной форме и образования водородной связи между нуклеофилом и субстратом цианаминирование происходит легче, чем в случае неспособных к указанной таутомерии диалкиламинопроизводных [23]:



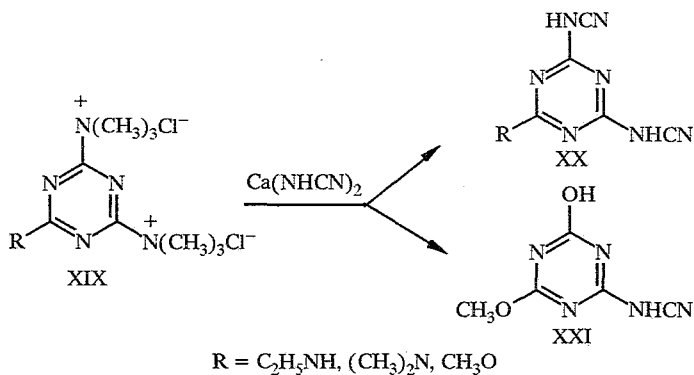
Легкость, с которой соли XIII вступают в цианаминирование, позволяет осуществлять синтез цианаминно-*сим*-триазинов при комнатной и даже более низкой температуре. Поэтому, несмотря на сильнощелочную реакцию, создаваемую в результате выделения триметиламина и применения для обработки кальциевых солей едкого натра, указанный метод получения цианаминно-*сим*-триазинов может быть успешно использован для солей XV, содержащих чувствительные к щелочным агентам метокси-, метилтио- и цианалкиламиногруппы [28, 29]:



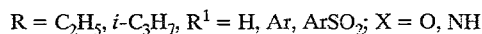
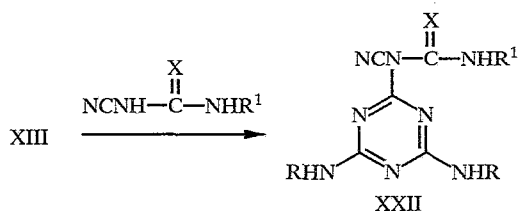
Исключение составляют соли типа XVII (X = Cl). Под влиянием сильно электроноакцепторного аммониевого катиона ковалентная связь C—Cl в данных солях более полярна, чем в обычных монохлортриаминах. Поэтому в условиях реакции цианирования указанные соли подвергаются как цианаминированию, так и гидролизу с образованием 2-оксипроизводных XVIII [28]:



Негладко протекает также цианаминирование бисаммониевых солей XIX. Ожидаемые при этом соединения XX образуются с низкими выходами, а метоксианалог превращается в 2-окси-4-метокси-6-цианаминно-*сим*-триазин (XXI) [29]:



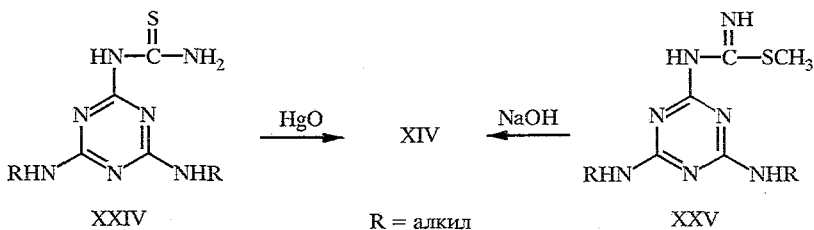
Реакции солей типа XIII с функциональными производными цианамидов, содержащими второй конкурентный NH-кислотный центр или аминный остаток, протекают строго региоселективно исключительно по группе NH цианамидного фрагмента. Именно так взаимодействуют соли XIII с циангуанидином, цианмочевинной и их производными, что приводит к образованию N-сим-триазинил-N-циангуанидинов и -мочевин XXII [30]:



Общий подход к синтезу цианамино-сим-триазинов с применением солей типа XIII может быть успешно распространен и на получение N-алкилцианаминотриазинов, как это показано в работе [31] на примере синтеза 2,4-бисди-метиламино-6-N-метил-N-цианамино-сим-триазина (XXIII).



Превращение сим-триазинилтиомочевин XXIV и -изотиомочевин XXV в цианаминотриазины [29] следует также рассматривать как способ их получения:



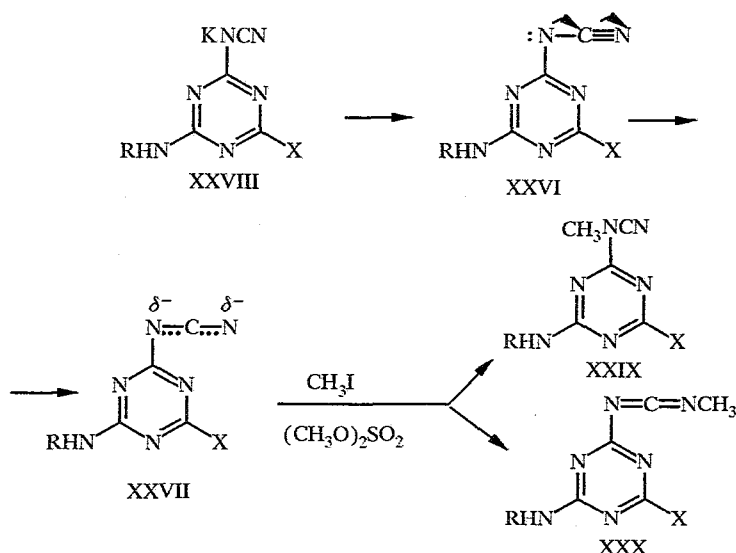
## 2. РЕАКЦИИ ЦИАНАМИНО-СИМ-ТРИАЗИНОВ

Наличие в молекулах цианаминотриазинов цианаминной группы определяет их специфические химические свойства, характерные, как и следовало ожидать, для NH-кислот и нитрилов в отдельности, хотя многие превращения данного ряда соединений, особенно реакции их гетероциклизации, протекают по указанным двум реакционным центрам как ступенчато, так и одновременно.

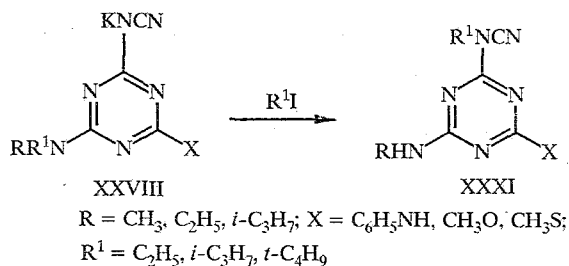
### 2.1. N-Метилирование, алкилирование и ацилирование

Будучи NH-кислотами, цианамино-сим-триазины легко растворяются в водных и спиртовых растворах щелочей. В ацетоне под действием порошкообразных едкого кали и натра, а также поташа образуются кристаллические, вполне устойчивые на воздухе и в водных растворах соли. Из числа N-металлированных соединений практический интерес и широкое синтетическое применение приобрели, в частности, их N-калийпроизводные, для которых характерны легкость образования и высокая нуклеофильность. Именно этим обусловлено успешное осуществление синтезов многих N-замещенных производных цианамино-сим-триазинов, основанных на взаимодействии этих солей с алкилирующими агентами.

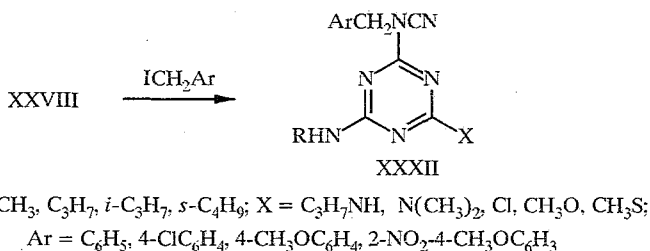
N-Метилирование калийцианаминотриазинов иодистым метилом и диметилсульфатом [32—35] в ацетоне количественно приводит к ожидаемым N-метилциано-сим-триазином XXIX. В водной и даже водно-ацетонной среде выходы соединений XXIX заметно снижаются ввиду образования изомерных N-метилкарбодиимидо-сим-триазинов XXX. Это следует объяснить диссоциацией солей XXVIII с образованием цианаминанионов, которые за счет делокализации отрицательного заряда стабилизируются в карбодиаминоанионы. Последние, будучи амбидентными, метилируются как по одному, так и по другому атому азота [35]:



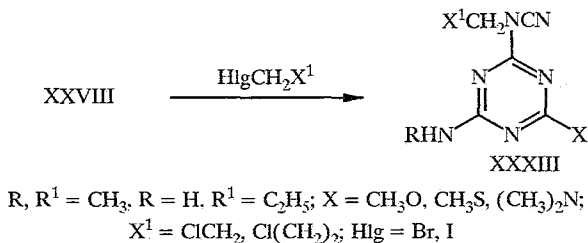
Роль воды в образовании соединений XXX подтверждена данными ИК спектроскопии, согласно которым соли типа XXVIII в водных растворах содержат только карбодиимидную, а в кристаллическом состоянии — цианаминную группы. Оптимальными условиями алкилирования калийцианамино-сим-триазинов является взаимодействие с иод- и бромалкилами в ацетоне. Установлено также ускоряющее действие на реакцию алкилирования каталитических количеств пиридина и ДМФА [35]:



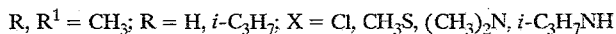
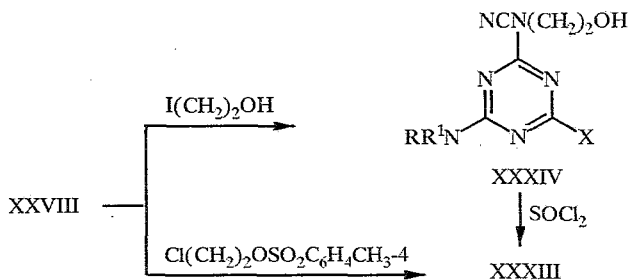
Под действием аралкилиодидов, полученных в ацетоне из хлорметилпроизводных обменной реакцией Финкельштейна, соли XXVIII практически количественно образуют N-арилметил-N-цианамино-сим-триазины XXXII [36]:



Региоселективный характер реакции иод- и отчасти бромпроизводных с солями XXVIII лег в основу успешного осуществления их хлоралкилирования в ДМФА в присутствии каталитических количеств катамина АБ [37]:

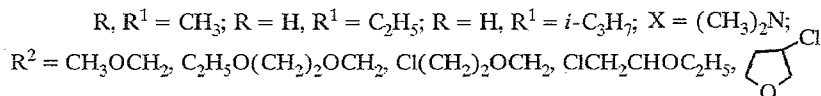
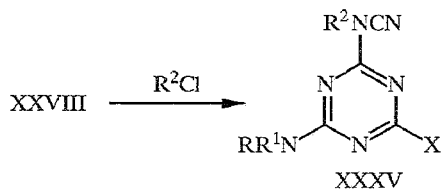


N-Циано-N-2-хлорэтиламино-сим-триазины синтезированы также с применением в качестве алкилирующего агента 2-хлорэтилтозилата и путем хлорирования хлористым тиоилом N-циано-N-2-оксиэтиламино-сим-триазинов XXXIV, полученных реакцией солей XXVIII с иодгидрином [38]:

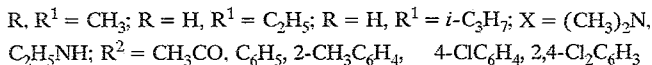
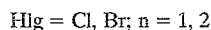
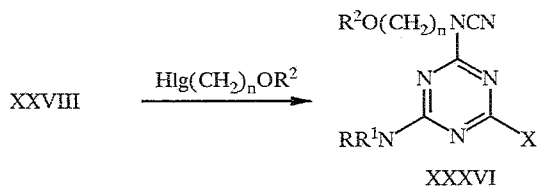


Показано, что монохлорметилалкилэфиры чрезвычайно легко реагируют с солями XXVIII с образованием нормальных продуктов алкилирования — N-алкоксиалкилпроизводных XXXV. Высокой региоселективностью отличаются аналогичные реакции с участием бисэлектрофилов — 1,2-дихлордиэтилового эфира и 2,3-дихлортетрагидрофурана [38, 39]:

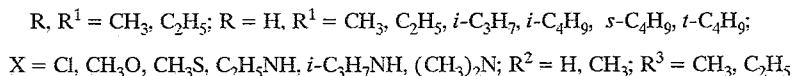
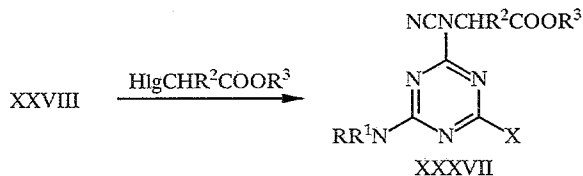




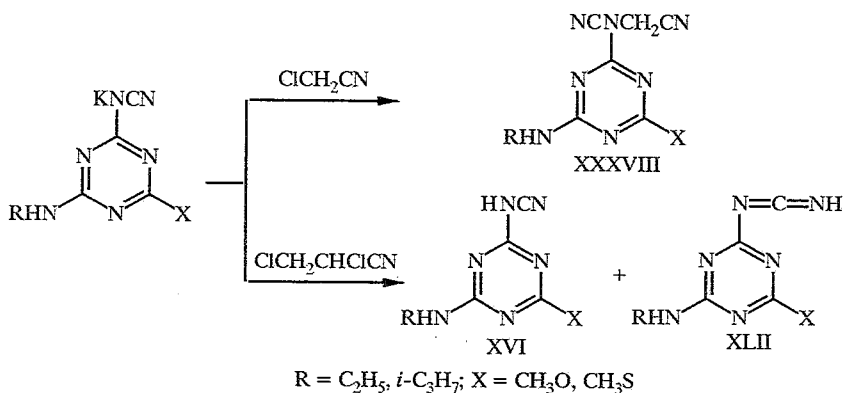
В то время как  $\alpha$ -хлорэфиры реагируют с калийцианаминотриазинами в ацетоне при комнатной температуре, их  $\beta$ -аналоги взаимодействуют в более жестких условиях в ДМФА, при повышенной температуре и в условиях межфазного катализа или в присутствии иодистого натрия [38, 39]:



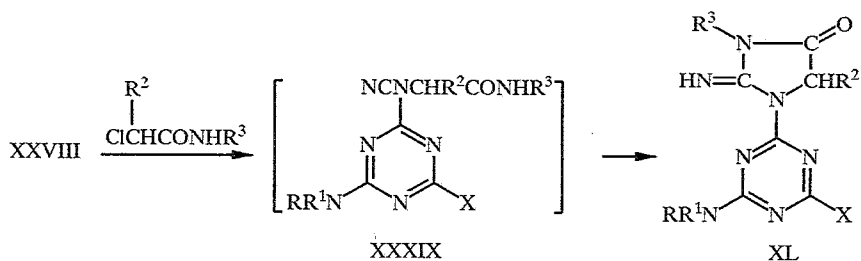
Эфиры хлоруксусной, пропионовой и броммалоновой кислот оказались весьма реакционноспособными по отношению к цианаминотриазинам. В работах [40—43] указаны условия этого процесса, приводящего к образованию производных аминокислот *сим*-триазинового ряда XXXVII:



Калиевые соли цианаминотриазиннов нормально реагируют с хлорацетонитрилом, образуя N-циано-N-цианометилпроизводные XXXVIII. При реакции с  $\alpha, \beta$ -дихлоракрилонитрилом соли XXVIII выступают в роли дегидрохлорирующих агентов, превращаясь при этом в смесь цианамино- и карбодиимидных производных [40]:

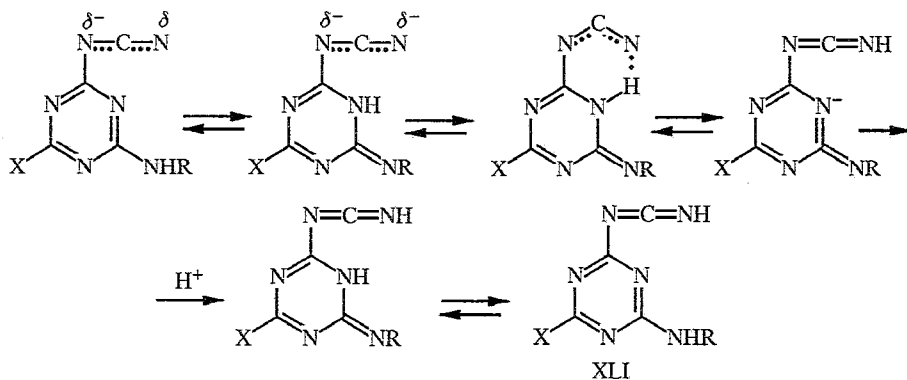


Реакция солей XXVIII с N-замещенными амидами галогенкарбоновых кислот сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием циклических гуанидинов XL [44, 45]:



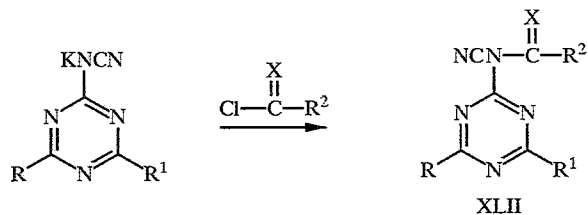
$R = H, R^1 = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, s-C_4H_9, t-C_4H_9, C_6H_5CH_2; X = Cl, CH_3O, CH_3S, C_2H_5NH, (CH_3)_2N;$   
 $R^2 = H, CH_3; R^3 = CH_2COOCH_3, CH_2COOC_2H_5, Ar$

При ацилировании солей XXVIII по Шоттен—Бауману вместо ожидаемых N-ацилцианаминотриазинов образуются смеси изомерных цианамино- и карбодиимидо-сим-триазинов [46]. Вероятно, при этом хлорангидрид играет роль донора соляной кислоты, под действием которой соли XXVIII превращаются в указанные смеси. При пропускании углекислого газа через водные растворы солей XXVIII при низкой температуре образуются только карбодиимидопроизводные XLI, исключительно из солей, содержащих алкиламиногруппу, что следует объяснить переносом водородносвязанного протона из этой группы к карбодиимидному иону и последующим протонированием образующегося при этом аниона по схеме:



$R = C_2H_5, i-C_3H_7, s-C_4H_9, t-C_4H_9; X = CH_3O, CH_3S, C_2H_5NH, i-C_3H_7NH$

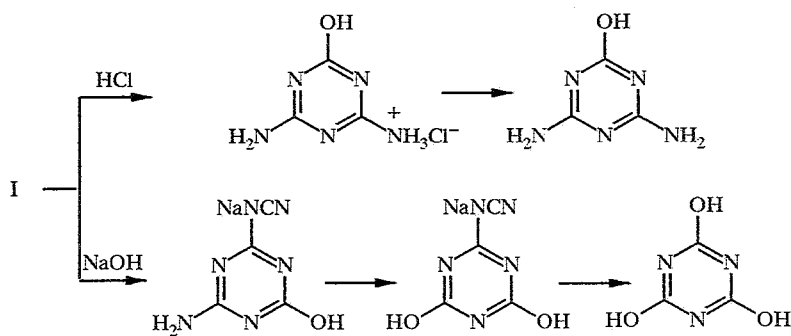
Поэтому соли XXVIII, содержащие диалкиламино-, метокси-, метилтиогруппы, ацилируются нормально и образуют N-ацилпроизводные XLII [47, 48]:



R = CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; R<sup>1</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, CH<sub>3</sub>O; R<sup>2</sup> = ArOCH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; X = O, S

## 2.2. Действие кислот и оснований

При действии соляной кислоты и водных растворов едкого натра соединение I гидролизуется по следующей схеме [13]:

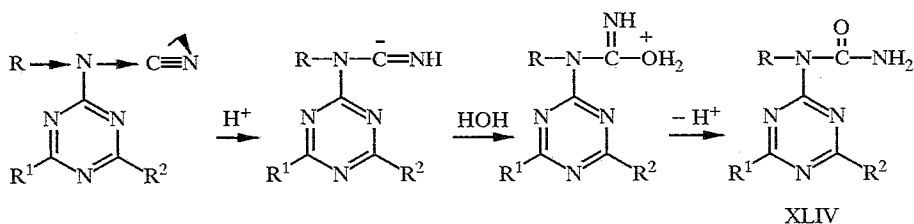


Под действием 100% серной кислоты 2-цианамино-4,6-дихлор-сим-триазин превращается в уреидопроизводное XLIII [49]:



Цианаминотриазины типа XII, XIV, XVI растворяются в концентрированной соляной кислоте с сохранением цианогруппы. В аналогичных условиях N-алкил (алкенил) замещенные соединения XXIX, XXXI превращаются в гидрохлориды N-алкил (алкенил) триазирилмочевин XLIV.

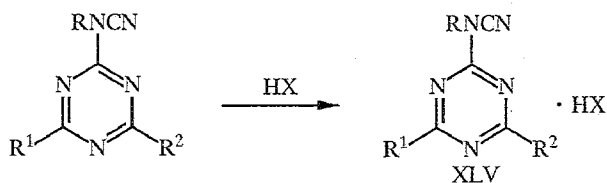
Легкость гидролиза цианогруппы в указанных соединениях следует объяснить ее повышенной поляризуемостью под влиянием электронодонорного углеводородного радикала [50]:



R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = алкиламино, диалкиламино;

R<sup>2</sup> = Cl, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>S

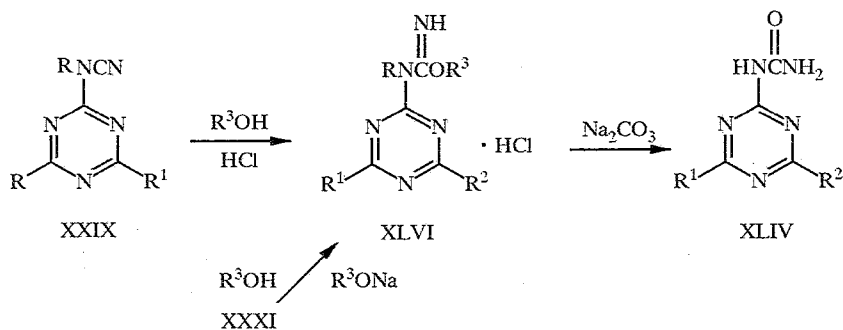
При действии неорганических и органических кислот на производные цианаминотриазин в апротонных растворителях образуются соли XLV, в которых триазиновый компонент выступает как однокислотное основание [29]:



X = Cl, HSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, SCN, CH<sub>3</sub>COO, CH<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>COO;

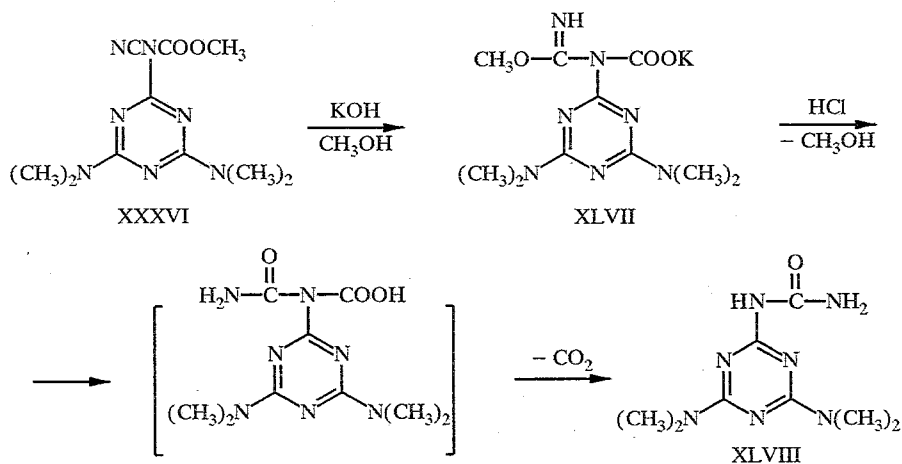
R = алкил, алкенил, алкинил; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = алкил(диалкил)амино

Производные XXIX, XXXI в присутствии хлористого водорода присоединяют элементы спирта с образованием гидрохлоридов N-сим-триазирил-О-алкилизомочевин XLVI, которые в присутствии воды или под действием воды превращаются в производные мочевин XLIV [51]:

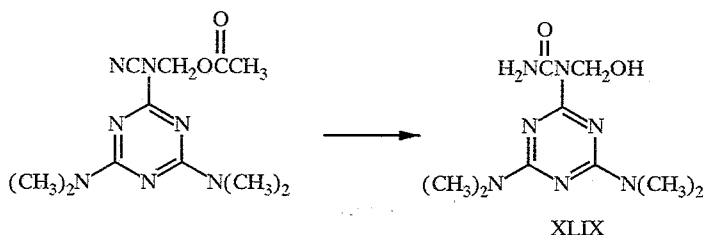


Соединения XLVI получены также при обработке хлористым водородом продуктов взаимодействия цианаминосоединений со спиртами в присутствии алколюлятов натрия [52].

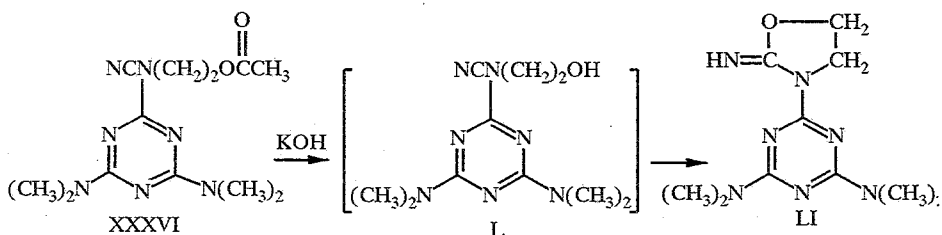
При наличии в молекулах цианаминотриазин сложноеэфирной функции гидролиз протекает по двум реакционным центрам и приводит к образованию N,N-дизамещенных мочевин или продуктов их внутримолекулярной циклизации. Так, под действием спиртового едкого кали соединения XLII превращаются в калиевые соли N-карбоксии-N-сим-триазирил-О-метилизомочевин XLVII, которые представляют собой нестойкие в кислой среде иминоэфиры и производные карбаминной кислоты, отщепляющие под действием соляной кислоты метанол и углекислый газ с переходом в производные мочевин XLVIII [51]:



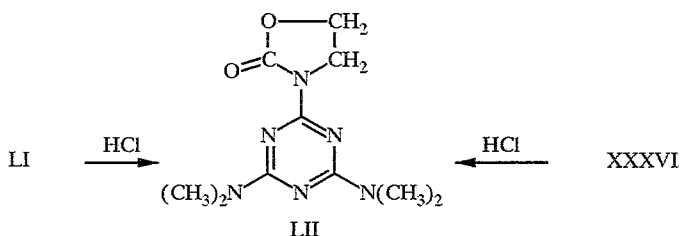
В условиях как кислотного, так и щелочного гидролиза 2,4-бисдиметил-амино-*N*-цианамино-*сис*-триазин образует производное *N*-оксиметилмочевины XLIX [39]:



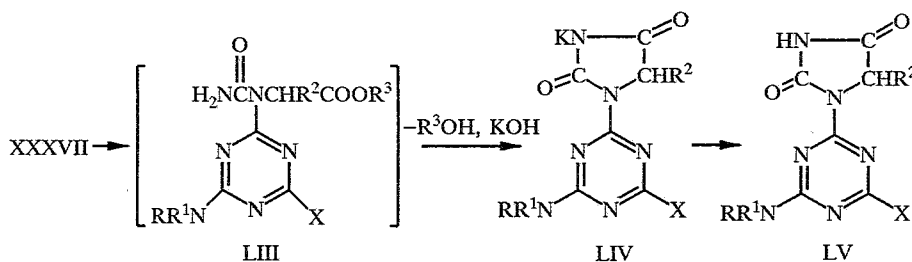
Несколько неожиданным оказался результат щелочного гидролиза соединения XXXVI ( $R = R^1 = \text{CH}_3$ ,  $X = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{CO}$ ). Вместо ожидаемого *N*-циано-*N*-оксиэтиламинопроизводного L был получен продукт его внутримолекулярной циклизации LI [39]:



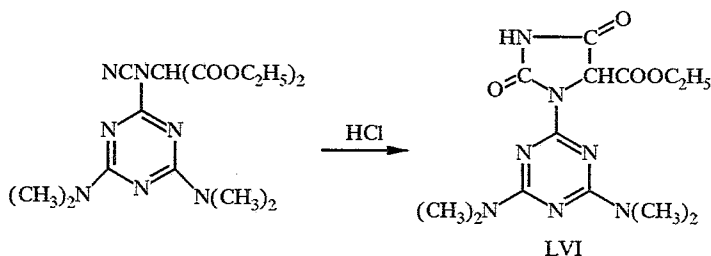
Образующееся при гидролизе соляной кислотой соединение LII идентично продукту солянокислой обработки соединения XXXVI:



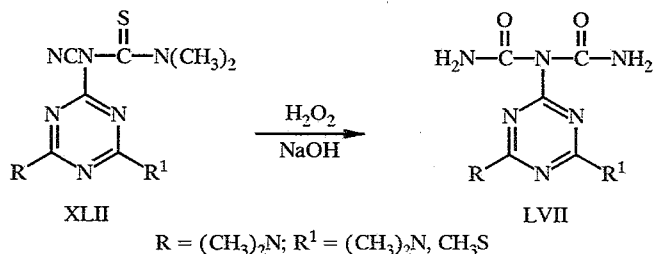
Щелочной гидролиз соединений XXXVII приводит к неожиданному образованию имидазолидинового цикла. Вероятно, при этом в качестве интермедиатов реакции образуются соединения LIII, которые, выделяя спирт, превращаются в *N*-калийгидантоинил-*сис*-триазины LIV, переходящие при подкислении в свободные основания LV [40—43]:



Другой представитель этого ряда соединения — *N*-циано-*N*-*сис*-триазинил-малоновый эфир в кислой среде подвергается гетероциклизации с участием одной карбоксильной группы с образованием соединения LVI [43]:

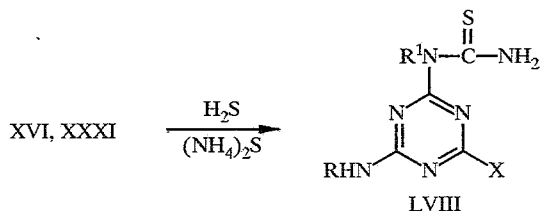


При обессеривании производных *сим*-триазилиотиомочевины XLII ( $R = (CH_3)_2N$ ,  $R^1 = (CH_3)_2N, CH_3S$ ) перекисью водорода в присутствии щелочи образуются *сим*-триазилилбиураты LVII [47, 51]:



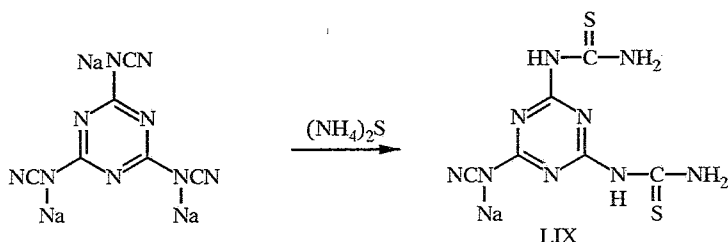
Поскольку при этом наряду с заменой серы на кислород идет гидролиз цианогруппы до карбамидной, представляло интерес изучение поведения цианаминотриазинов и их *N*-алкилпроизводных в условиях реакции Радишевского. В результате был разработан препаративный способ получения *сим*-триазилиомочевин, обеспечивающий более высокие выходы, чем при обычном щелочном гидролизе [53].

Цианогруппы соединений XVI, XXXI присоединяют сероводород в присутствии сульфида аммония с образованием *сим*-триазилиотиомочевин LVIII [29]:



Цианаминотриазины с сульфидом аммония реагируют легче, чем *N*-алкилпроизводные. Наличие в триазинном кольце метокси(метил)группы в значительной степени облегчает присоединение сероводорода к цианогруппе. Так, взаимодействие соединения XXXI ( $R, R^1 =$  алкил,  $X = CH_3O, CH_3S$ ) протекает даже при комнатной температуре [29].

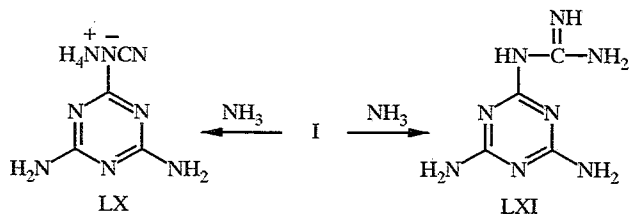
Натриевая соль трисцианамино-*сим*-триазина при взаимодействии с сульфидом аммония образует натриевую соль 2,4-бистиоуреидо-6-цианамино-*сим*-триазина (LIX):



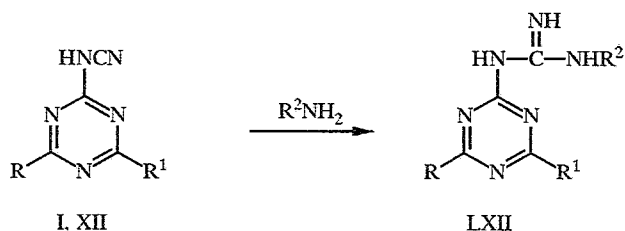
Тиолиз различных цианамино-*сим*-триазинов может быть успешно осуществлен также под действием смеси сероводорода и аммиака [54, 55].

### 2.3. Действие аммиака, аминов, гидразина и их производных

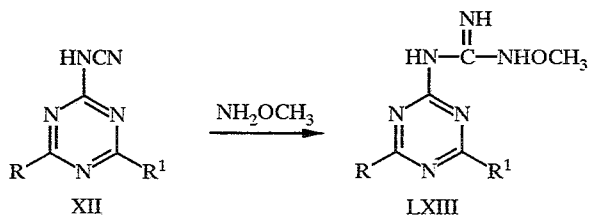
Цианометиламин I под действием водного аммиака превращается в соль аммония LX, а газообразного аммиака — в 2,4-диамино-*сим*-триазинил-6-гуанидин (LXI) [13]:



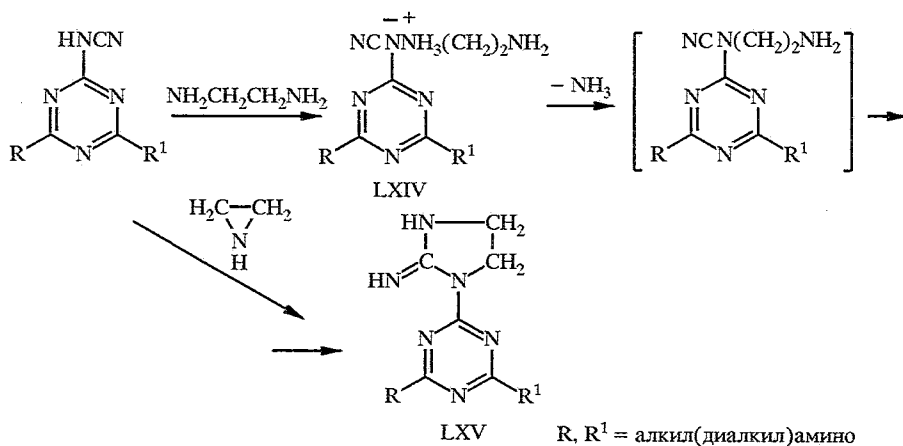
Соединения I и XII ( $R, R^1 = \text{CH}_3$ ;  $R, R^1 = \text{CH}_3\text{O}$ ) с первичными алкил-, циклоалкил- и ариламинами образуют  $N, N'$ -дизамещенные гуанидины LXII [54]:



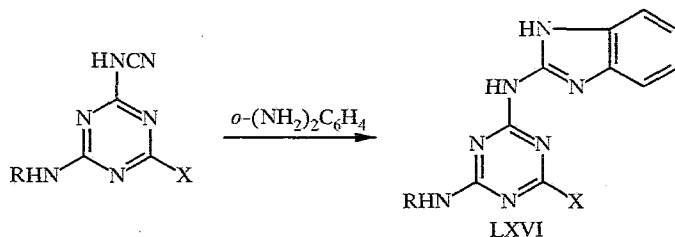
Описан синтез  $N$ -*сим*-триазинил- $N$ -метоксигуанидинов LXIII, основанный на взаимодействии цианамино-*сим*-триазинов с метоксиамином [55, 56]:



Этилендиамин реагирует с цианамино-*сим*-триазином как однокислотное основание. Полученные при этом 2-аминоэтиламмониевые соли LXIV при нагревании выделяют аммиак и образующиеся продукты  $N$ -2-аминоэтилирования сразу же циклизуются в иминоимидазолидинил-*сим*-триазины LXV, образующиеся также при аминоэтилировании этиленимином [57]:

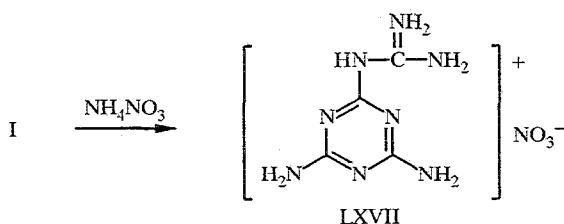


При использовании солянокислого *o*-фенилендиамин образуются бензимидазоллил-*сим*-триазины LXVI [58]:

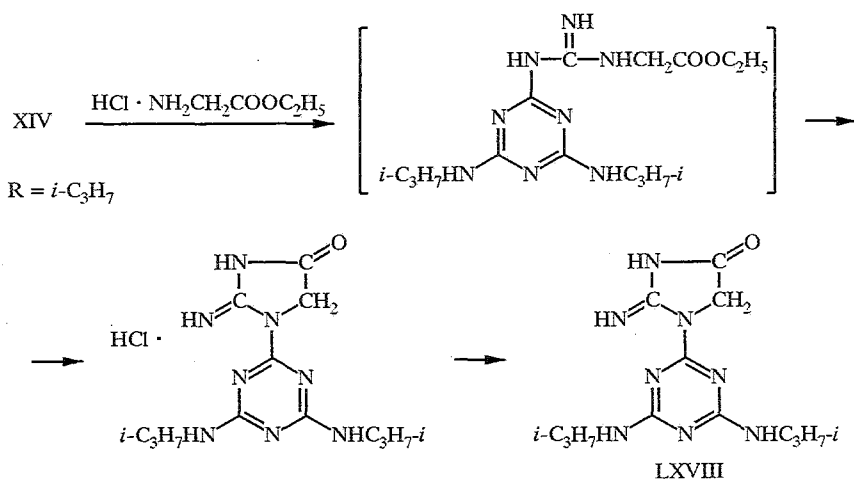


R = алкил, X = алкиламино, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>S

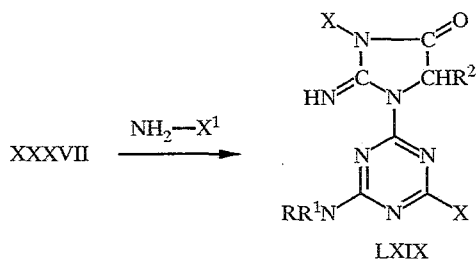
Соли аммония и аминов также способны взаимодействовать с цианаминно-*сим*-триазином. Так, при сплавлении нитрата аммония с цианомеламином получен нитрат гуанидинотриазина LXVII [13]:



Соединение XIV с гидрохлоридом этилового эфира глицина образует гидрохлорид имидазолидинил-*сим*-триазина, переведенный в свободное основание LXVIII [58]:



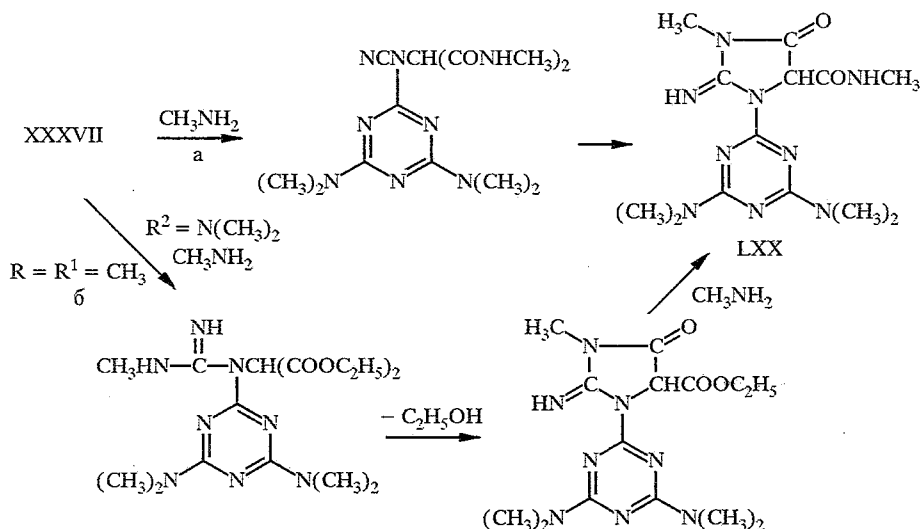
Соединение XXXVII при действии аммиака, аминов и гидразина циклизуется в полностью замещенные имидазолидинил-*сим*-триазины LXIX [42, 59—61]:



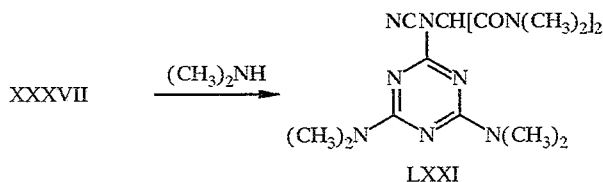
R, R<sup>1</sup> = алкил, R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>; X = диалкиламино, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>S; X<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>



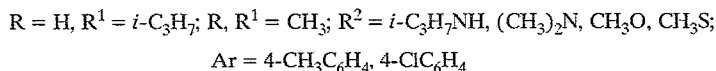
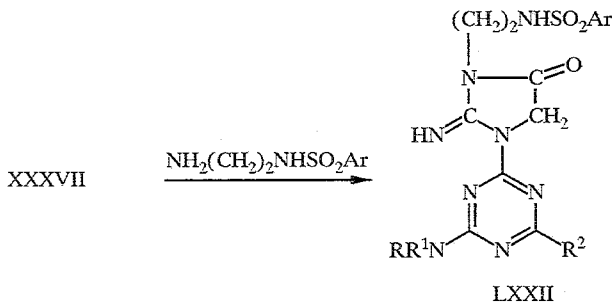
Механизм образования соединений LXX изучен на примере взаимодействия N-циано-N-сим-триазиламиномалонового эфира с метиламином, которое может протекать по одной из нижеследующих схем:



При аминоллизе соединения XXXVII диметиламином получен неспособный к циклизации диметиламид LXXI с открытой цепью, что подтверждает образование соединений LXX по схеме а [60]:

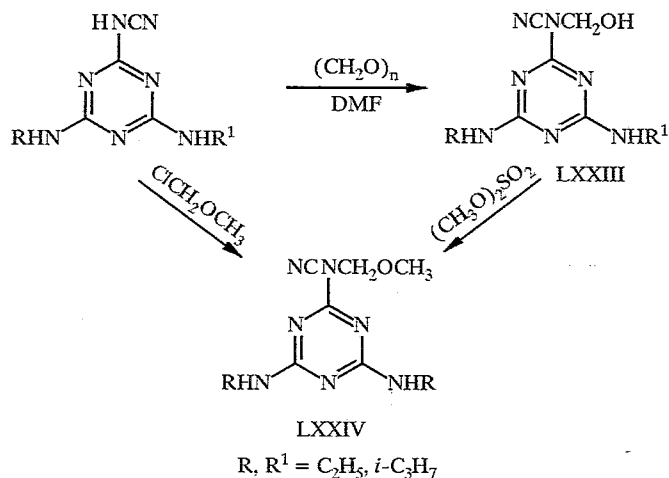


Взаимодействие эфиров XXXVII с 2-аминоэтилсульфонамидами приводит к образованию имидазолинил-сим-триазинов LXXII [58]:

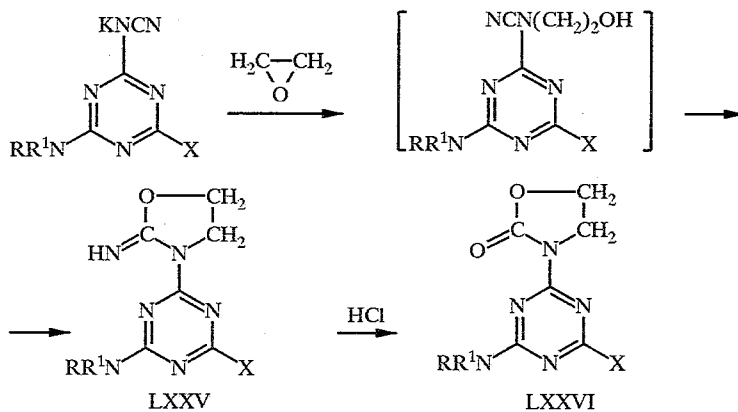


#### 2.4. Присоединение к альдегидам, окисям и изоцианатам

Производные триазина, содержащие несколько нуклеофильных центров NH в виде цианомино- и алкиламиногруппы, под действием параформальдегида подвергаются региоселективному оксиметилированию с образованием N-циано-N-оксиметиламино-сим-триазинов LXXIII, строение которых подтверждено их O-метилированием, причем полученные соединения оказались идентичными продуктам N-метоксиметилирования LXXIV калиевых солей соответствующих цианомино-сим-триазинов [38].

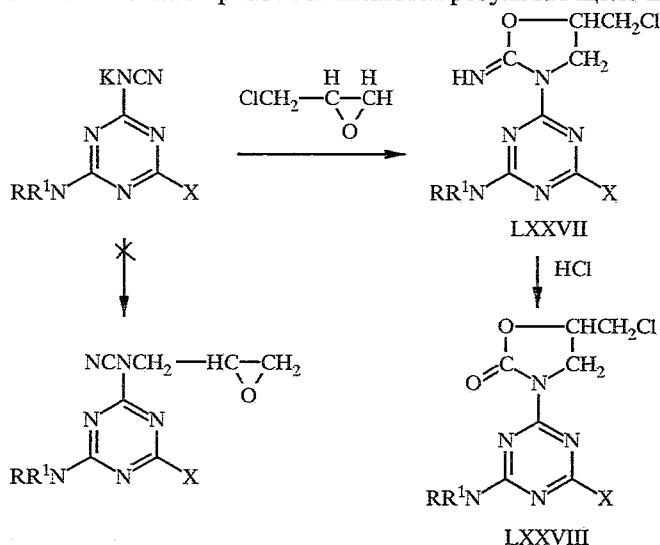


Калиевые соли цианамино-*сим*-триазинов с окисью этилена образуют иминооксиэтилидинил-*сим*-триазины LXXV, гидролизующиеся под действием соляной кислоты в оксипроизводные LXXVI [62]:



$R, R^1 = CH_3; R = H, R^1 = CH_3, i-C_3H_7, s-C_4H_9; X = Cl, CH_3O, CH_3S, C_2H_5NH, i-C_3H_7NH$

Косвенным доказательством образования промежуточных N-циано-N-2-оксиэтиламино-*сим*-триазинов является результат щелочного гидролиза

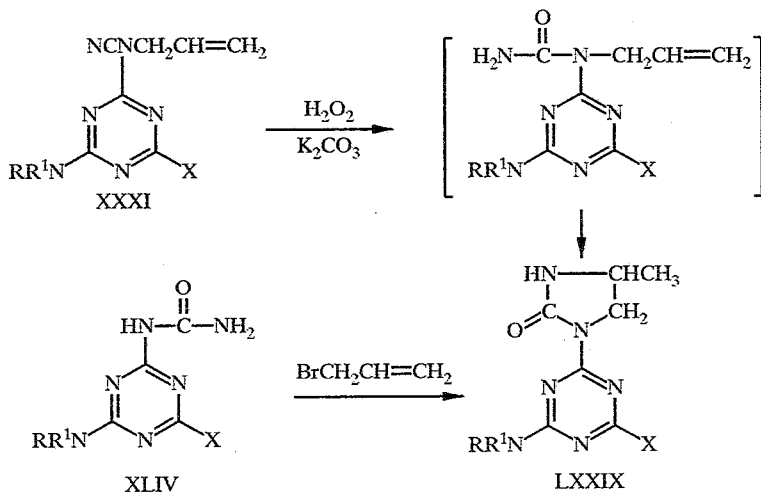


$R, R^1 = CH_3; R = H, R^1 = CH_3, i-C_3H_7, s-C_4H_9; X = Cl, CH_3O, CH_3S, C_2H_5NH, i-C_3H_7NH$

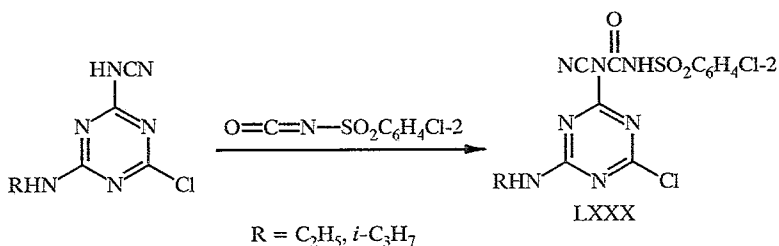
N-циано-N-2-ацетоксиамино-*сим*-триазинов XXXVI, приводящего также к образованию соединений LXXV [39].

Эпихлоргидрин с калиевыми солями цианаминотриазинов реагирует не как галогенпроизводное, а аналогично окиси этилена с образованием иминохлорметилтоксазолидинил-*сим*-триазинов LXXVII, которые в кислой среде легко переходят в соединения LXXVIII [62].

При окислении N-циано-N-аллиламино-*сим*-триазинов перекисью водорода в присутствии поташа вместо ожидаемых N-циано-N-эпоксипропиламино-*сим*-триазинов получены имидазолидинил-*сим*-триазины LXXIX. Предполагается первоначальное образование N-аллил-N-*сим*-триазинилмочевин и их дальнейшая циклизация, что подтверждается специальными опытами по аллилированию *сим*-триазинилмочевин [63]:



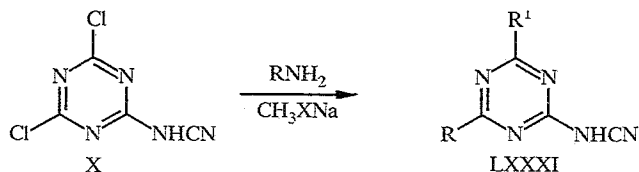
Высокой региоселективностью отличаются также реакции присоединения цианаминотриазинов к изоцианатам. Установлено, что 2-хлор-4-алкиламино-6-цианамино-*сим*-триазины под действием 2-хлорбензосульфилцианата реагируют по цианогруппе с образованием производных N-цианомочевины LXXX [53]:



## 2.5. Прочие реакции цианамино-*сим*-триазинов

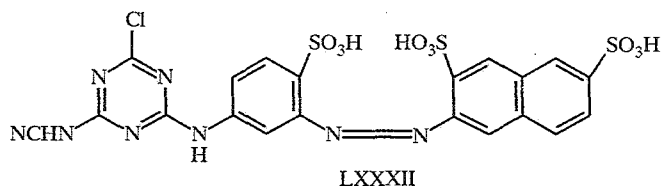
Известны реакции замещенных цианамино-*сим*-триазинов, идущие по другим заместителям в ядре без затрагивания цианаминогруппы. В этом отношении определенный синтетический интерес представляют хлорпроизводные и соответствующие четвертичные аммониевые соли.

Сравнительно доступный 2,4-дихлор-6-цианамино-*сим*-триазин (VIII) легко реагирует с различными нуклеофилами. Так, при действии алкиламинов образуются 2-хлор-4-алкиламино-6-цианамино-*сим*-триазины. Обработка соединения X метилатом и метилмеркаптидом натрия приводит к образованию моно- и диметокси- и метилтиопродуктов LXXXI [16, 64].

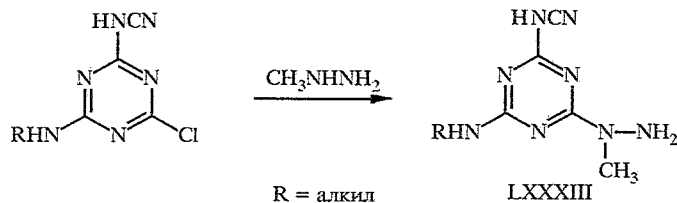


X = O, S; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH, CH<sub>3</sub>O; R<sup>1</sup> = Cl, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>S

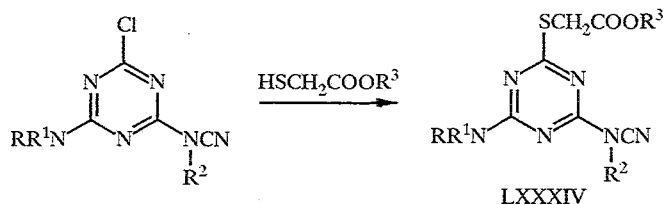
Описано применение того же 2,4-дихлорпроизводного для синтеза замещенного азосоединения LXXXII, используемого в производстве полиамидных волокон.



Несмотря на чувствительность цианамино-*сим*-триазинов к гидразину и его производным, 2-хлор-4-алкиламино-6-цианамино-*сим*-триазины образуют только продукты замещения атома хлора на метилгидразинную группу [36]:

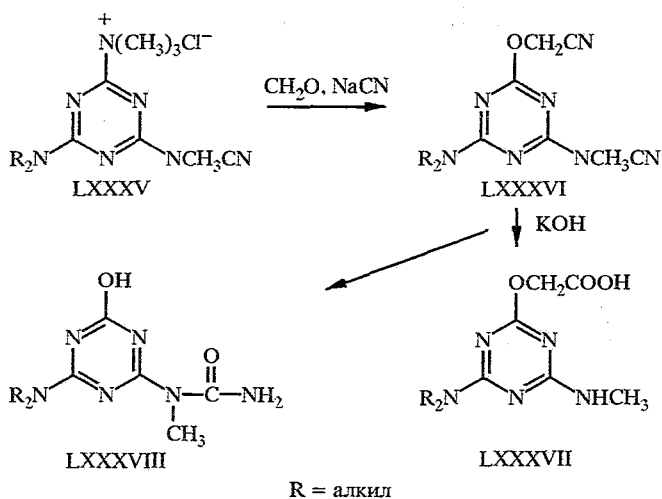
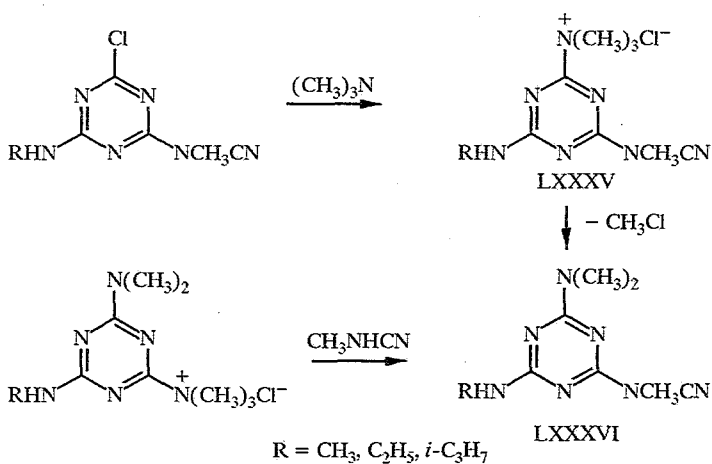


Взаимодействием хлорпроизводных цианаминотриазинов с эфирами тиогликолевой кислоты синтезированы карбалкоксиметилтиотриазины LXXXIV [65]:

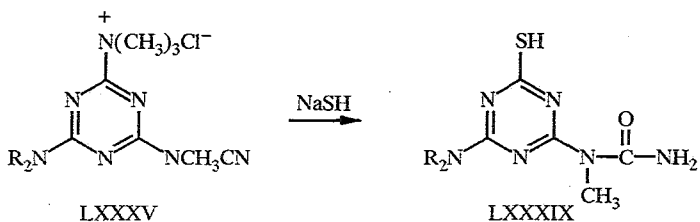


R = H, R<sup>1</sup> = алкил; R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>; R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

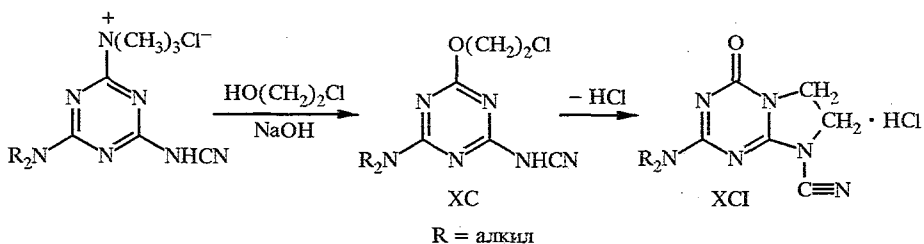
Действие газообразного триметиламина на такие хлорпроизводные не затрагивает цианаминогруппу и приводит к образованию соответствующих солей, в ряду которых хлориды триметил(4-алкиламино-6-N-метил-N-цианамино-*сим*-триазинил-2)аммония LXXXV неустойчивы и даже при комнатной температуре элиминируют хлористый метил с образованием 2-диметил-4-алкиламино-6-N-метил-N-цианамино-*сим*-триазинов LXXXVI, строение которых подтверждено встречным синтезом. При наличии диалкиламиногруппы соли этого ряда LXXXV приобретают определенную стабильность и вступают в реакции с функционально замещенными спиртами. Действием цианометилирующей смеси на указанные соли образуются цианометилкситриазины LXXXVI, при попытке превращения которых в соответствующие кислоты получены продукты гидролиза различной глубины (LXXXVII, LXXXVIII).



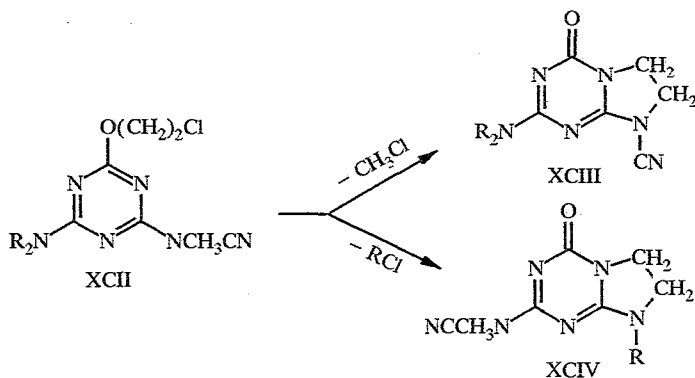
Не удалось также избежать гидролиза *N*-метилцианаминогруппы указанных солей при действии гидросульфида натрия в водном растворе [66]:



При действии этиленхлоргидрина на соли в водной среде при низкой температуре и в присутствии щелочи получены хлорэтоксидицианамино-*сим*-триазины XC, которые по аналогии с родственными 2-хлорэтоксиди-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-*сим*-триазидами [67] при нагревании в толуоле перегруппировываются с образованием имидазо-*сим*-триазинов. При этом 2-диалкиламино-4-хлорэтоксиди-6-цианамино-*сим*-триазины подвергаются дегидрохлорированию и переходят в гидрохлориды имидазо-*сим*-триазинов XCI [68]:



Между тем, в аналогичных условиях 2-диалкиламино-4-хлорэтоксиг-6-N-метил-N-цианаминосим-триазины XCII элиминируют хлористый алкил с образованием смеси двух имидазо-сим-триазинов (XCIII и XCIV) [69]:



Практическая значимость цианаминосим-триазинов, как видно из данного обзора, определяется в первую очередь их применением в качестве доступных исходных веществ для синтеза производных сим-триазинов, не имеющих конкурентоспособных методов синтеза. К числу этих соединений следует отнести в частности уреидо-, тиоуреидо-, гуанидино- и гетарил-сим-триазины.

Производные цианаминотриазинов представляют также самостоятельный интерес в качестве пестицидов. В этом отношении особое значение приобрели 2-N-алкилцианамино-4,6-бисалкил-сим-триазины, из которых 2-N-метил-N-цианамино-4,6-бисизопропиламино-сим-триазин и его сульфат под названием метазин и сульфазин, соответственно, рекомендованы для широкого применения в сельском хозяйстве для борьбы с сорняками картофеля, кукурузы, подсолнечника, хлопчатника, моркови [29, 70—79].

Высокой гербицидной активностью и селективностью по отношению к ряду культур обладают производные 2-N-метил-N-цианамино-4-алкиламино-6-метоксиметиламино-, 2-N-метоксиметил-N-цианамино-4,6-бисизопропиламино-, 2-метокси-N-втор-бутиламино-6-N-бензил-N-цианаминосим-триазины, а также N-(2-хлорфенилсульфонил)-N-циано-N-(4-этиламино-6-алкиламино-сим-триазинил-2)мочевины [51, 53, 80].

Многие производные проявляют выраженную фунгицидную активность. Из них следует особо отметить 2-цианамино(метилцианамино)-4-алкил(диалкил)амино-6-карбометоксиметилтио-, 2-N-метоксиметил-N-цианамино-4-диметиламино(метилтио)-6-диметиламино-, 2-метилтио-4-диметиламино-6-N-карбометокси-N-цианаминосим-триазины [51, 53, 80].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н. Н. // Защита растений. — 1965. — № 1. — С. 53.
2. Березовский М. Я. // Защита растений. — 1960. — № 4. — С. 34.
3. Шипинов Н. А., Чесалин Г. А. // Защита растений. — 1960. — № 4. — С. 37.
4. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. — М.: Химия, 1974. — 655 с.
5. Pat. 2510981 US / Kaiser B. H., Redmon B. C. // C. A. — 1950. — Vol. 44. — 9990.
6. Pat. 1112985 Ger. Offen / Strassberger L., Wendlberger G. // C. A. — 1962. — Vol. 56. — 4782.
7. Pat. 3641827 Ger. Offen / Krebs A. // C. A. — 1988. — Vol. 109. — 149570.
8. Suyama T., Odo K. // Juki Josei Kagaku Kyokai Shi. — 1976. — Vol. 34. — P. 417; C. A. — 1977. — Vol. 86. — 55393.
9. Pat. 7339946 Japan / Oto K., Eiichi J. // C. A. — 1974. — Vol. 80. — 133487.
10. Pat. 1052567 Brit. / Lonza Ltd. // C. A. — 1967. — Vol. 66. — 55525.
11. Pat. 3507750 Ger. Offen / Fauss R., Riebel H. // C. A. — 1986. — Vol. 105. — 226663.
12. Pat. 58131972 Japan / Hitachi // C. A. — 1984. — Vol. 100. — 7362.
13. Bieling H., Radichel M., Wenzel G., Beyer H. // J. prakt. Chem. — 1965. — Bd 28. — S. 325.
14. Pat. 2524638 Ger. Offen / Kitging R., Smith N. // C. A. — 1976. — Vol. 85. — 134285.
15. Pat. 4801709 US / Riebel H. J. // C. A. — 1989. — Vol. 111. — 78034.
16. Pat. 3515287 Ger. Offen / Riebel H. J. // C. A. — 1987. — Vol. 106. — 102325.
17. Pat. 226082 Ger. Offen / Hintermaier H., Moier U., Obinger M. // C. A. — 1974. — Vol. 81. — 91582.
18. Freiberg R., Bulka E. // J. prakt. Chem. — 1985. — Bd 397. — S. 417.
19. Pat. 3611198 Ger. Offen / Riebel H. J., Fauss R., Krebs A. // C. A. — 1988. — Vol. 108. — 21933.
20. Pat. 200064 Eur. / Riebel H. J., Fauss R., Krebs A. // C. A. — 1987. — Vol. 106. — 50262.
21. Pat. 1172684 Ger. Offen / Schulz H., Schwartze W. // C. A. — 1964. — Vol. 61. — 10692.
22. Довлатян В. В., Элиазян К. А. // Арм. хим. журн. — 1971. — Т. 24. — С. 354.
23. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1979. — Т. 32. — С. 569.
24. А. с. 468497 СССР / В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян // Б. И. — 1979. — № 5. — С. 236.
25. Pat. 625794 Swiss / Dovlatyan V. V., Khachatryan L. A. // C. A. — 1979. — Vol. 90. — 186981.
26. Pat. 2653834 Ger. Offen / Dovlatyan V. V., Khachatryan L. A. // C. A. — 1979. — Vol. 90. — 104019.
27. Pat. 7871089 Japan Kokai / Dovlatyan V. V., Khachatryan L. A. // C. A. — 1979. — Vol. 90. — 6424.
28. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1979. — Т. 32. — С. 492.
29. Хачатрян Л. А. // Дис. ... канд. хим. наук. — Ереван, 1983.
30. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Казарян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1988. — Т. 41. — С. 292.
31. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А. // Арм. хим. журн. — 1980. — Т. 33. — С. 247.
32. А. с. 448716 СССР / Довлатян В. В., Амбарцумян Э. А., Хачатрян Л. А., Багразян С. Г. // Б. И. — 1979. — № 5. — С. 237.
33. Pat. 2657944 Ger. Offen / Dovlatyan V. V., Ambartsumyan E. N., Khachatryan L. A., Bagrazyan S. G. // C. A. — 1979. — Vol. 90. — 67719.
34. Pat. 605854 Swiss / Dovlatyan V. V., Ambartsumyan E. N., Khachatryan L. A., Bagrazyan S. G. // C. A. — 1979. — Vol. 90. — 67719.
35. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1980. — Т. 33. — С. 311.
36. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1982. — Т. 35. — С. 478.
37. Амбарцумян Э. Н., Амазасян Г. С., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 668.
38. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1983. — Т. 36. — С. 404.
39. Амазасян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 710.
40. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1982. — Т. 35. — С. 322.
41. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Амазасян Г. С. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 267.
42. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1987. — Т. 40. — С. 714.
43. Амазасян Г. С. // Дис. ... канд. хим. наук. — Ереван, 1982.
44. Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1989. — Т. 42. — С. 518.

45. Амазаспян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1992. — Т. 45. — С. 84.
46. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1980. — Т. 33. — С. 755.
47. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1987. — Т. 40. — С. 652.
48. Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 460.
49. Pat. 2263853 Ger. Offen / Petitpierre J. C., Ackerman H. // С. А. — 1973. — Vol. 79. — 2293.
50. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1982. — Т. 35. — С. 684.
51. Гюльбудагян Л. Л. // Дис. ... канд. хим. наук. — Ереван, 1985.
52. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1982. — Т. 35. — С. 799.
53. Казарян Э. Н. // Дис. ... канд. хим. наук. — Ереван, 1991.
54. Freiberg R., Bulka E. // J. prakt. Chem. — 1987. — Bd 329. — S. 259.
55. Pat. 3517821 Ger. Offen / Diehr H., Fest Ch., Kirsten R., Kluth J., Müller K. // С. А. — 1986. — Vol. 105. — 42850.
56. Pat. 3517842 Ger. Offen / Diehr H., Fest Ch., Kirsten R. // С. А. — 1986. — Vol. 105. — 153076.
57. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. М. // ХГС. — 1993. — № 6. — С. 818.
58. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С. // ХГС. — 1996. — № 1. — С. 84.
59. Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1989. — Т. 42. — С. 192.
60. Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — Т. 43. — С. 529.
61. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л., Амазаспян Г. С. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1114.
62. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1983. — Т. 36. — С. 399.
63. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1984. — № 6. — С. 847.
64. Pat. 3507749 Ger. Offen / Fauss R., Riebel H. J. // С. А. — 1986. — Vol. 105. — 226664.
65. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А. // Арм. хим. журн. — 1980. — Т. 33. — С. 947.
66. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А. // Арм. хим. журн. — 1981. — Т. 34. — С. 310.
67. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. // ХГС. — 1977. — № 2. — С. 262.
68. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А. // Арм. хим. журн. — 1981. — Т. 34. — С. 567.
69. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1980. — № 11. — С. 1558.
70. Справочник по пестицидам / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, С. Р. Белан, Т. Н. Палова. — М.: Химия, 1985. — С. 66.
71. Березовский М. Я., Хачатрян А. Р. // Химия в с. х. — 1980. — № 11. — С. 35.
72. Березовский М. Я., Жукова П. С., Ширко Т. С. // Химия в с. х. — 1980. — № 11. — С. 20.
73. Березовский М. Я., Хачатрян А. Р., Папоян Т. З., Тарханян Г. К. // Химия в с. х. — 1981. — № 7. — С. 30.
74. Березовский М. Я., Хачатрян А. Р., Папоян Т. З., Тарханян Г. К. // Химия в с. х. — 1983. — № 1. — С. 32.
75. Березовский М. Я., Хачатрян А. Р. // Химия в с. х. — 1983. — № 10. — С. 31.
76. Средства защиты растений — дефоменты, десиканты и регуляторы роста // Защита растений. — 1992. — № 4. — С. 31.
77. Крайцев А. А., Гольшин Н. Я. // Препараты для защиты растений. — М.: Колос, 1984. — С. 141.
78. Фисюнов А. В. // Справочник по борьбе с сорняками. — М.: Колос, 1984. — С. 143.
79. Мельников Н. Н. // Пестициды. — М.: Химия, 1987. — С. 646.
80. Пивазян В. А. // Дис. ... канд. хим. наук. — Ереван, 1991.