

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

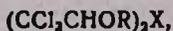
XXI. БИС-N,N'-(α -АЛКОКСИ- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛ)МОЧЕВИНЫ И
 2-АМИНО-4,6-БИС-(α -АЛКОКСИ- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛАМИНО)-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Д. А. КОСТАНЯН

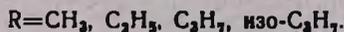
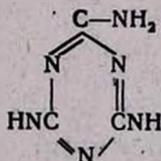
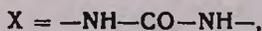
В качестве возможных гербицидов, содержащих α -алкокси- β,β,β -трихлорэтильные группы, синтезированы описываемые впервые бис-N,N'-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил)-мочевины и 2-амино-4,6-бис-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиламино)-симм-триазины. Действием пятихлористого фосфора на дихлоральмочевину и дихлоральмеламин получены соответствующие хлориды, которые в виде пиридиниевых солей легко конденсируются со спиртами и образуют вышеуказанные соединения. Строение последних доказано на примере дихлоральмочевины непосредственным O-метилированием диметилсульфатом.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что α,β,β,β -тетрахлорэтиловые амиды карбоновых кислот, конденсируясь со спиртами, образуют α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды. Одновременно было показано, что указанные тетрахламирамы, благодаря содержанию в своем составе подвижного атома хлора, стоящего у α -углерода, обладают высокой реакционной способностью и поэтому могут быть применены в различных синтезах пестицидных препаратов.

С целью изучения соединений, содержащих в качестве токсической группы α -алкокси- β,β,β -трихлорэтильные радикалы и являющихся структурными аналогами дихлоральмочевины и ранее синтезированного одним из нас [2] дихлоральмеламина, получены бис-N,N'-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил)мочевины и 2-амино-4,6-бис-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиламино)-симм-триазины:

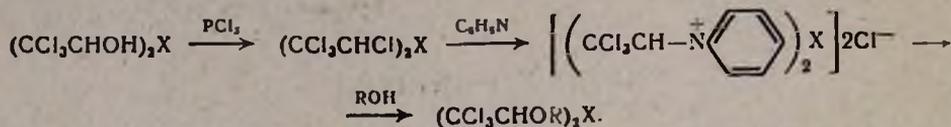


где

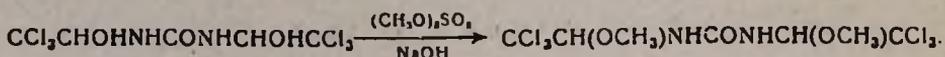


Прежде всего изучалась возможность получения α -хлораминов из соответствующих α -оксипроизводных, содержащих несколько спиртовых функций. Было установлено, что аналогично монооксиамидам,
 3*

дихлоральмочевина, а также дихлорамеламин в ранее установленных условиях [1], под действием пятихлористого фосфора дают ожидаемые бис- α,β,β,β -тетрахлориды, которые непосредственно или в виде пиридиниевых солей реагируют со спиртами, давая намеченные амиды:



Строение полученных соединений было доказано на примере дихлоральмочевины O-метилированием посредством диметилсульфата.



Выходы, температуры плавления полученных соединений и данные анализов приведены в таблице. Результаты испытания гербицидной активности описанных в настоящей статье конечных и промежуточных продуктов будут сообщены дополнительно.

Экспериментальная часть

бис-N,N'-(α,β,β,β -Тетрахлорэтил)мочевина. К смеси 20 мл сухого эфира, 33,5 г (0,1 моля) дихлоральмочевины при перемешивании и охлаждении охлаждающей смесью добавляют 43,78 г (0,21 моля) пятихлористого фосфора. Смесь перемешивают в течение двух часов и оставляют на ночь. На следующий день смесь охлаждают охлаждающей смесью, и выпавший осадок отфильтровывают, высушивают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Выход 35 г (89,2% теории), т. пл. 206°.

2-Амино-4,6-бис-(α,β,β,β -тетрахлорэтиламино)-симм-триазин. К смеси 40 мл сухого эфира, 42,1 г (0,1 моля) дихлоральмеламина при перемешивании и охлаждении охлаждающей смесью добавляют 43,78 г (0,21 моля) пятихлористого фосфора. Спустя 30 минут удаляют охлаждающую смесь, реакционную смесь перемешивают в течение 3 часов и оставляют на ночь. На следующий день содержимое колбы отфильтровывают от незначительной мути и хлорид осаждают *n*-гептаном. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход 42 г (92% теории), т. пл. 250—252°.

Пиридиниевая соль 2-амино-4,6-бис-(α,β,β,β -тетрахлорэтиламино)-симм-триазина. К 13,64 г (0,03 моля) хлорида постепенно добавляют сухой эфир до полного растворения и при перемешивании добавляют 4,8 г (0,06 моля) сухого пиридина; смесь оставляют на ночь. На следующий день осадок быстро отфильтровывают, промывают сухим эфиром и высушивают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Выход 17 г (92,2% теории), т. пл. 138—139°.

бис-N,N'-(α -Алкокси- β,β,β -трихлорэтил)мочевины. К 15 мл спирта при охлаждении холодной водой и перемешивании добавляют 4,2 г

1	$\text{Cl}_3\text{CROHCNHCONHCHORCCl}_3$	CH_3
2		C_2H_5
3		C_3H_7
4		ИЗО- C_3H_7
5		CH_3
6		C_2H_5
7		C_3H_7
8		ИЗО- C_3H_7

Таблица

Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ N в %	
			найдено	вычислено
$C_7H_{10}O_3N_2Cl_6$	93,00	216—217	7,72	7,31
$C_9H_{14}O_3N_2Cl_6$	90,9	202—201	7,12	6,81
$C_{11}H_{18}O_3N_2Cl_6$	88,83	163—164	6,72	6,37
$C_{11}H_{18}O_3N_2Cl_6$	68,33	169—161	6,61	6,37
$C_9H_{12}O_2N_6Cl_6$	82,00	192—193	18,36	18,70
$C_{11}H_{16}O_2N_6Cl_6$	82,5	149—150	17,46	17,19
$C_{13}H_{20}O_2N_6Cl_6$	72,1	134—135	16,19	16,63
$C_{13}H_{20}O_2N_6Cl_6$	73,00	219—220	16,21	16,63

(0,01 моля) хлорида, 1,7 г (0,022 моля) пиридина, и смесь оставляют на ночь. На следующий день обрабатывают водой, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают до постоянного веса.

2-Амино-4,6-бис-(α -алкокси- β , β , β -трихлорэтиламино)-симм-триазины. К 10 мл спирта при охлаждении холодной водой и перемешивании добавляют 5,2 г пиридиниевой соли 2-амино-4,6-бис-(α , β , β , β -тетрахлорэтиламино)симм-триазина, и смесь оставляют на ночь. На следующий день обрабатывают водой, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают при 50° до постоянного веса.

О-Метилирование дихлоральмочевины. К смеси 25 мл ацетона, 7,1 г (0,02 моля) дихлоральмочевины, 5 г (0,04 моля) диметилсульфата при перемешивании и охлаждении охладительной смесью по каплям прибавляют раствор 1,8 г едкого натра в 8 мл воды. Охлаждение и перемешивание продолжают еще 2 часа и смесь оставляют на ночь. На следующий день прибавляют 50 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают, несколько раз промывают водой и высушивают до постоянного веса при 70°. Выход 6 г (76,6% теории), т. пл. 216—217°; т. пл. смешанной пробы депрессии не дает. Найдено %: N 7,43. $C_7H_{10}O_3N_2Cl_6$. Вычислено %: N 7,31.

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 2 III 1966

ՀԵՐԲԻՑԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

XXI. ԲԻՍ-N,N'-(α -ԱԼԿՕՔՍԻ- β , β , β -ՏՐԻԽԼՈՐԷՔԻԼ) ՄԻԶԱՆՑՈՒԹԵՐ ԵՎ
2-ԱՄԻՆԱ-4,6-ԲԻՍ-(α -ԱԼԿՕՔՍԻ- β , β , β -ՏՐԻԽԼՈՐԷՔԻԼ.ՍՄԻՆԱ)-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Ե Ղ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

α -Ալկոքսի- β , β , β -տրիքլորէթիլալին խմբակցութիւն պարունակող հնարավոր հերբիցիդների ստացման նպատակով սինթեզել ենք գրականութիւն մեջ չնկարագրված բիս-N,N'-(α -ալկոքսի- β , β , β -տրիքլորէթիլ)միզանլութեր և 2-ամինա-4,6-բիս(α -ալկոքսի- β , β , β -տրիքլորէթիլամինա)-սիմ-տրիազիններ:

Դիքլորամիզանլութի և դիքլորամիլամինի վրա ֆոսֆորի պենտաքլորիդով ներգործելով ստացել ենք համապատասխան քլորիդներ, որոնց ուղղակի կամ պիրիդինիումի աղերի ձևով սպիրտների հետ հեշտութիւմբ ռեակցիալի մեջ մտցնելով վեր ենք ածել սպասվող ամիդները:

Ստացված նյութերի կառուցվածքը հաստատված է դիքլորամիզանլութի Օ-մեթիլման օրինակի վրա: Ելքերը, հալման շեմաստիճանները և անալիզի տվյալները բերված են աղյուսակում: Սինթեզված բոլոր նյութերի հերբիցիդալին ակտիվութիւն փորձարկման տվյալները կհրատարակվեն առանձին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 8 (1966).
2. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 218 (1964).