ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 4, 1967

УДК 547.496.2+632.954

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

XXII. ДИТИОКАРБАМАТЫ С АМИННОЙ ФУНКЦИЕЙ

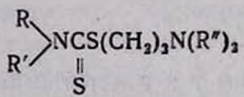
В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Показано, что диэтилдитнокарбамат натрия при 120° и в среде диметилформамида, реагируя с диметиламиноэтилхлоридом, образует ожидаемый продукт, между тем как фенилдитиокарбамат натрия в аналогичных условиях превращается, в основном, в дифенилтиомочевину. При комнатной температуре ожидаемый S-диэтиламиноэтил-N-фенил-дитиокарбамат получается с низкими выходами. Строение последнего доказано его встречным синтезом: взаимодействием диэтиламиноэтил-меркаптана с фенилизотиоцианатом.

Действием диэтиламиноэтилдитиокарбамата натрия, полученного взаимодействием диэтиламиноэтиламина со смесью сероуглерода и едкого натра, на 3-хлораллил- и 3-хлорбутен-2-илхлориды синтезированы также S-хлоралкенил-N,N′-диэтиламиноэтилдитиокарбаматы.

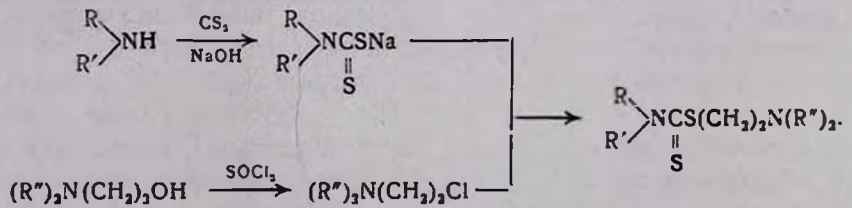
В предыдущих сообщениях [1] описан синтез новых производных карбаминовой кислоты, мочевины и тиомочевины, содержащих в спиртовом остатке диалкиламиноалкильный радикал.

В продолжение исследований, проведенных по синтезу и изучению возможных гербицидов с аминной функцией и приготовлению на их основе водорастворимых форм гербицидных препаратов, было интересно получить S-диалкиламиноалкил-N-арил- или N,N-диалкилдитиокарбаматы со следующей общей формулой:



$R=C_2H_5$, C_6H_5, 3-ClC_6H_4; $R'=H$, CH_3, C_2H_5; $R''=CH_3$, C_2H_5.

Синтез этих соединений намечалось осуществить по следующей схеме:



Было установлено, что N,N-диэтилдитиокарбамат натрия с диметиламиноэтилхлоридом в среде диметилформамида и при 120° сравни-

тельно гладко реагирует, давая S-диметиламиноэтил-N,N-диэтилдитиокарбамат, между тем как в аналогичных условиях N-фенилдитиокарбамат натрия, в основном, превращается в дифенилтиомочевину. Аномальное течение реакции, по-видимому, обусловлено наличием атома водорода у амидного азота, вследствие чего образующийся продукт реакции может подвергаться конденсации:

$$2C_6H_5NH\underset{\underset{S}{\|}}{C}S(CH_2)_2N(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5NH)_2C=S + \underset{\text{не выделен}}{[(C_2H_5)_2N(CH_2)_2S]_2C=S}.$$

Такому течению реакции в значительной степени способствует нагревание исходных веществ; если синтез осуществляется при комнатной температуре, то ожидаемый S-диэтиламиноэтил-N-фенилдитиокарбамат получается, однако, с низкими выходами (20%). Указанный карбамат был получен со сравнительно высоким выходом по следующей схеме:

$$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2Cl \longrightarrow (C_2H_5)_2N(CH_2)_2SC\begin{matrix}\nearrow NH\cdot HCl\\ \searrow NH_2\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5)_2N(CH_2)_2SH \xrightarrow{S=C=NC_6H_5} C_6H_5NH\underset{\underset{S}{\|}}{C}S(CH_2)_2N(C_2H_5)_2.$$

Было установлено, что если атом водорода, стоящий у амидного азота, заменяется на алкильный радикал, то указанная выше конденсация не имеет места; поэтому, например, N-фенил-N-метилдитиокарбамат натрия с диэтиламиноэтилхлоридом дает S-диэтиламиноэтил-N-фенил-N-метилдитиокарбамат:

$$C_6H_5(CH_3)N\underset{\underset{S}{\|}}{C}SNa + Cl(CH_2)_2N(C_2H_5)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NaCl + C_6H_5(CH_3)N\underset{\underset{S}{\|}}{C}S(CH_2)_2N(C_2H_5)_2.$$

Имея целью введения аминной функции в радикал, непосредственно связанный с атомом азота дитиокарбаминовой кислоты, и учитывая высокую гербицидную активность S-хлоралкенилдиалкилдитиокарбаматов [2], по указанной ниже схеме синтезированы S-3-хлорбутен-2-ил- и S-3-хлораллил-N,N-диэтиламиноэтилдитиокарбаматы:

$$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2NH_2 \xrightarrow[NaOH]{CS_2} (C_2H_5)_2N(CH_2)_2NH\underset{\underset{S}{\|}}{C}SNa \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{ClR} (C_2H_5)_2N(CH_2)_2NH\underset{\underset{S}{\|}}{C}SR$$

$$R = CH_2CH=CClCH_3,\quad CH_2CH=CHCl.$$

Результаты испытания гербицидной активности описанных в настоящей статье соединений будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Фенилдитиокарбамат натрия. К смеси 39 *г* (0,55 моля) сероуглерода и 54 *мл* 30%-ного едкого натра при перемешивании и охлаждении охладительной смесью в течение 30 минут приливают 37,2 *г* (0,43 моля) анилина. Смесь перемешивают еще 30 минут и оставляют на ночь. На следующий день выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона. Выход 76,4 *г* (93% теории), т. пл. 89—90°.

Фенилдитиокарбамат натрия впервые описан Делепином без указания температуры плавления [3]. Найдено %: N 7,47. $C_7H_6NS_2Na$. Вычислено %: N 7,32. Аналогичным образом был получен N-фенил-N-метилдитиокарбамат натрия с 90% выходом; т. пл. 135—136° (с разложением). Найдено %: N 7,13. $C_8H_8NS_2Na$. Вычислено %: N 6,80.

Диэтиламиноэтилдитиокарбамат натрия. К смеси 7,8 *г* (0,1 моля) сероуглерода и 20 *мл* 40%-ного едкого натра при перемешивании и охлаждении по каплям приливают 10,4 *г* (0,09 моля) диэтиламиноэтиламина и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси толуола и ацетона (3 : 1). Выход 11 *г* (50,1%), т. пл. 108—110°. Найдено %: N 12,76. $C_7H_{15}N_2S_2Na$. Вычислено %: N 13,08.

S-*Диметиламиноэтил*-N,N-*диэтилдитиокарбамат*. Смесь 10,7 *г* (0,1 моля) диметиламиноэтилхлорида, 17,1 *г* (0,1 моля) диэтилдитиокарбамата натрия и 20 *мл* диметилформамида перемешивают при 120—125° в течение 6—8 часов. Выпавший хлористый натрий отфильтровывают. Из фильтрата удаляют диметилформамид, остаток промывают водой, 2—3 раза экстрагируют эфиром, и соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 142—144°/1 *мм*. Выход 12,9 *г* (59%), d_4^{20} 1,0383; n_D^{20} 1,5588. MR_D найдено 68,39, вычислено 67,45. Найдено %: N 13,07. $C_9H_{20}N_2S_2$. Вычислено %: N 12,72. Хлоргидрат, т. пл. 120—121°, пикрат, т. пл. 145—147°.

Взаимодействие фенилдитиокарбамата с диэтиламиноэтилхлоридом. Смесь 19,1 *г* (0,1 моля) фенилдитиокарбамата натрия и 13,5 *г* (0,1 моля) диэтиламинэтилхлорида в 25 *мл* диметилформамида перемешивают при 120—125° в течение 6—8 часов. Выпавший хлористый натрий отфильтровывают, из фильтрата отгоняют диметилформамид, остаток промывают водой и экстрагируют эфиром. При этом выпадает нерастворимая в эфире дифенилтиомочевина. После отгонки эфира остается 7,8 *г* густой жидкости, из которой при стоянии выделяется еще некоторое количество дифенилтиомочевины с т. пл. 154°

(по данным литературы [4] т. пл. 154°). Общий выход 3,2 *г*. При перегонке в вакууме жидкая масса разлагается.

S-*Диэтиламиноэтил*-N-*фенилдитиокарбамат*: а) В круглодонную колбу с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 13,5 *г* (0,1 моля) фенилизотиоцианата, растворенного в 20 *мл* абсолютного бензола, и 13,3 *г* (0,1 моля) диэтиламиноэтилмеркаптана, растворенного в 20 *мл* абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме при 87—88°/3 *мм*. Выход 21,4 *г* (80%), т. пл. 64—65°. Найдено %: N 10,12. $C_{13}H_{20}N_2S_2$. Вычислено %: N 10,44. Хлоргидрат, т. пл. 146—147°.

Аналогичным образом был получен S-диэтиламиноэтил-N-3-хлорфенилдитиокарбамат. Выход 71,4%, т. кип. 105—110°/3 *мм*; d_4^{20} 1,2673; n_D^{20} 1,6363, MR_D найдено 85,60, вычислено 87,81. Найдено %: N 9,56. $C_{13}H_{19}N_2S_2Cl$. Вычислено %: N 9,25; пикрат, т. пл. 134—135°.

б) Смесь 19,1 *г* (0,1 моля) фенилдитиокарбамата натрия и 13,5 *г* (0,1 моля) диэтиламиноэтилхлорида в 25 *мл* диметилформамида перемешивают при комнатной температуре в течение 12—15 часов. Выпавший хлористый натрий отфильтровывают. К фильтрату добавляют 20 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 82—84°/2 *мм*, т. пл. 64—65°. Выход 5,8 *г* (21,8%). Хлоргидрат, т. пл. 146—147°.

S-*Диэтиламиноэтил*-N-*фенил*-N-*метилдитиокарбамат*. Смесь 10,2 *г* (0,05 моля) N-метил-N-фенилдитиокарбамата натрия и 6,8 *г* (0,05 моля) диэтиламиноэтилхлорида в 20 *мл* диметилформамида перемешивают при 120—125° в течение 6—8 часов. После охлаждения к реакционной смеси прибавляют 15 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 189—190°/2 *мм*. Выход 9,5 *г* (67,7%), т. пл. 28—29°. Найдено %: N 10,26. $C_{14}H_{24}N_2S_2$. Вычислено %: N 9,93. Хлоргидрат, т. пл. 154—155°, пикрат, т. пл. 89—90°.

S-*3-Хлорбутен-2-ил* - N - *диэтиламиноэтилдитиокарбамат*. К 10,7 *г* (0,05 моля) диэтиламиноэтилдитиокарбамата натрия, растворенного в 20 *мл* диметилформамида, маленькими порциями прибавляют 6,3 *г* (0,05 моля) 1,3-дихлорбутена. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12—15 часов. После охлаждения прибавляют 20 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 88—90°/3 *мм*. Выход 5,3 *г* (37,8%) n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 1,129. MR_D найдено 80,97, вычислено 81,76. Найдено %: N 10,26. $C_{11}H_{21}N_2S_2Cl$. Вычислено %: N 9,98.

Аналогичным образом был получен S-3-хлораллил-N-диэтиламиноэтилдитиокарбамат. Выход 39,8%, n_D^{20} 1,5557; d_4^{20} 1,1016, MR_D най-

дено 77,15, вычислено 77,73. Найдено %: N 10,87. $C_{10}H_{10}N_2S_2Cl$. Вычислено %: N 10,54.

Армянский сельскохозяйственный институт,
кафедра общей химии

Поступило 8 VI 1966

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXII. ԱՄԻՆԱՅԻՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՅՈՎ ԴԻԹԻՈԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Դիթիոկարբամատների խմբին պատկանող հնարավոր հերբիցիդների ստացման ժամանակ ցույց է տրված, որ նատրիումի դիէթիլդիթիոկարբամատը 120°-ում և դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում ռեակցիայի մեջ մտնելով դիմեթիլամինաէթիլքլորիդի հետ, տալիս է սպասվող պրոդուկտը, այնինչ նատրիումի ֆենիլդիթիոկարբամատը նույն պայմաններում հիմնականում փոխարկվում է դիֆենիլդիթիոմիզանյութի։ Սենյակային ջերմաստիճանում սպասվող S-դիէթիլամինաէթիլ-N-ֆենիլդիթիոկարբամատն ստացվում է ցածր ելքով։ Վերջինի կառուցվածքը հաստատված է նրա հանդիպական սինթեզով, ֆենիլիզոթիոցիանատի և դիէթիլամինաէթիլմերկապտանի փոխազդեցությամբ։

Ծծմբածխածնի և կծու նատրիումի խառնուրդի վրա դիէթիլամինաէթիլամինով ներգործելիս ստացված նատրիումի դիէթիլամինաէթիլդիթիոկարբամատը 3-քլորալիլ- և 3-քլորբուտեն-2-իլ-քլորիդների հետ առաջացնում է S-քլորալկենիլ-N,N-դիէթիլամինաէթիլդիթիոկարբամատներ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 304 (1965). Арм. хим. ж., 19, 774 (1966).
2. *M. W. Harman, J. J. D'Amico*, J. Am. Chem. Soc., 75, 4081 (1953).
3. *M. Delepine*. C. r., 144, 1126 (1907).
4. Словарь орг. соединений, том 3, ИЛ, Москва, 1949, стр. 748.