

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ СИММ-ТРИАЗИНА.

В. В. ДОВЛАТЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

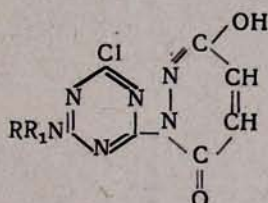
Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 19 II 1970

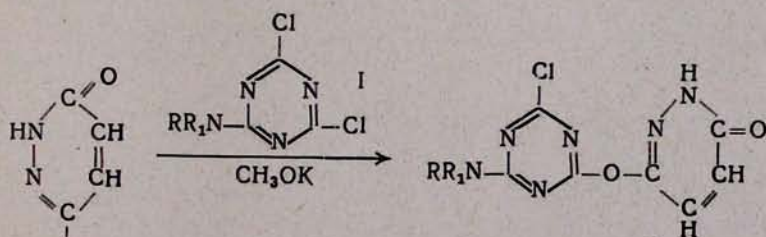
Взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с гидразидом малеиновой кислоты синтезированы 2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-4-(пиридазон-6'-ил-3)окси-симм-триазины; взаимодействием же 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с ацетилгидразином—2-хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазины, которые переведены в соответствующие соли тиурония. Расщеплением последних и последующим метилированием диметилсульфатом получены 2-метилтио-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.

Табл. 4, библи. ссылок 3.

В предыдущем сообщении [1] в качестве возможных гербицидов были описаны 2-хлор-4-(3-окси-пиридазон-6-ил)-симм-триазины:

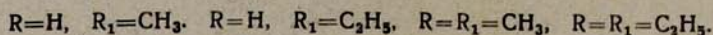
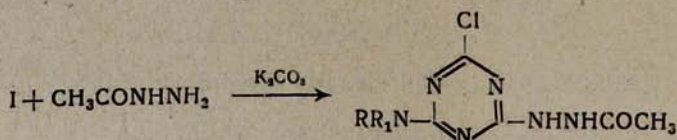


Синтез этих соединений был основан на конденсации 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с малеиновым ангидридом. Поскольку приведенные соединения являются одновременно и N-замещенными производными циклического гидразида малеиновой кислоты, было интересно получить O-замещенные производные того же гидразида. Таким образом, было намечено получить 2-хлор-6-алкил-(диалкил)амино-4-(пиридазон-6'-ил-3)окси-симм-триазины, синтез которых осуществлен по следующей схеме:



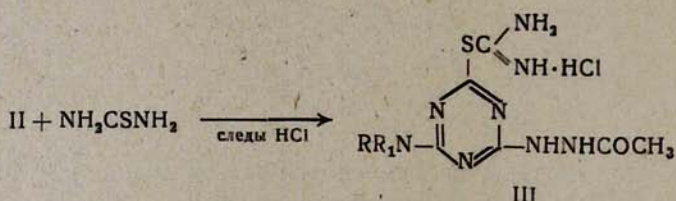
$R=H, R_1=CH_3, R=H, R_1=C_2H_5, R=R_1=CH_3, R=R_1=C_2H_5$

Вторым видоизменением структуры указанных выше соединений явилась замена их малеил-радикала ацетилгидразогруппой. С этой целью взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с ацетилгидразином в присутствии поташа были получены 2-хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины:

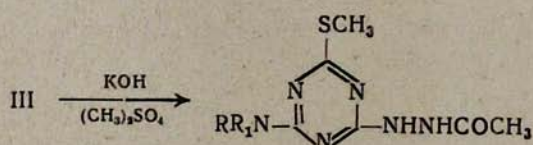


Строение полученных соединений было доказано на примере 2-хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-диметиламино-*симм*-триазина встречным синтезом—ацетилированием ранее описанного нами 2-хлор-4-гидразино-6-диметиламино-*симм*-триамина [1] уксусным ангидридом в сухом диоксане.

Как известно, замена атома хлора в 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-*симм*-триаминах на метилмеркаптогруппу приводит к получению гербицидов с избирательными свойствами, отличными от свойств хлорпроизводных (симетрин, прометрин) [2]. Поэтому 2-хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины были переведены в среде сухого ацетона в присутствии каталитических количеств соляной кислоты в соответствующие соли тиурония:



Расщеплением последних едким кали и последующим метилированием диметилсульфатом получены 2-метилтио-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины:



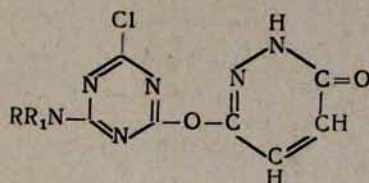
Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1—4.

Результаты испытаний гербицидной активности полученных соединений будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

2-Хлор-6-алкил(диалкил)-4-(пиридазон-6'-ил-3')окси-симм-триазины. К алкоголяту, приготовленному из 0,39 г (0,01 г-ат) калия и 15 мл абсолютного метанола, прибавляют 1,12 г (0,01 моля) гидразида маленовой кислоты. Смесь при перемешивании кипятят 2 часа и по охлаждении прибавляют 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Затем нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Отгоняют метанол (около 10 мл) и приливают холодной воды. Выделившийся осадок отсасывают и кипятят с бензолом (табл. 1).

Таблица 1

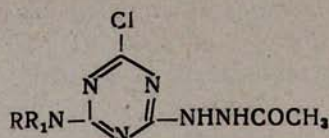


R	R ₁	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
H	CH ₃	182—183	82	C ₈ H ₇ ClN ₆ O ₂	33,31	33,00	13,60	13,94
H	C ₂ H ₅	165—166	75	C ₉ H ₉ ClN ₆ O ₂	31,65	31,28	12,90	13,22
CH ₃	CH ₃	222—223	78	C ₉ H ₉ ClN ₆ O ₂	30,88	31,28	13,55	13,22
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	146—148	80	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₆ O ₂	27,81	28,20	12,34	11,96

2-Хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. К смеси 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 5 мл диоксиана и 1,4 г (0,01 моля) углекислого калия, растворенного в 4 мл воды, при перемешивании порциями прибавляют 1,5 г (0,02 моля) ацетилгидразина. Затем нагревают при 45—47° в течение 2 часов и час при 58—60°. После охлаждения смесь выливают в 250 мл ледяной воды, выделившийся осадок отсасывают и перекристаллизовывают из 50—70%-ного этанола (табл. 2).

2-Хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-диметиламино-симм-триазин. Смесь 1,9 г (0,01 моля) 2-хлор-4-гидразино-6-диметиламино-симм-триазина, 1 г (0,01 моля) уксусного ангидрида и 5 мл сухого диоксиана перемешивают при 70—72° в течение 1 часа. После охлаждения приливают 20 мл ледяной воды и выпавший осадок отсасывают. Перекристаллизовывают из 60%-ного этанола. Выход 2,0 г (86,7%); т. разл. 207—208°. Найдено %: N 36,15; Cl 15,11. C₇H₁₁ClN₆O. Вычислено %: N 36,44; Cl 15,40. Т. разл. смешанной пробы вещества, полученного данным и вышеописанным способами, депрессии не дает.

Таблица 2

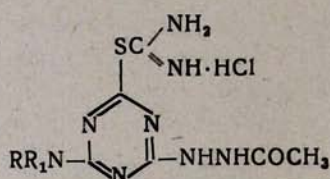


R	R ₁	Т. разл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	257—258	80	C ₉ H ₉ ClN ₆ O	38,50	38,79	16,65	16,39
H	C ₂ H ₅	217—218	82	C ₇ H ₁₁ ClN ₆ O	36,28	36,44	15,12	15,40
CH ₃	CH ₃	207—208	83	C ₇ H ₁₁ ClN ₆ O	36,70	36,44	15,72	15,40
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	180—181*	85	C ₉ H ₁₅ ClN ₆ O	32,25	32,49	13,40	13,73

* По литературным данным, т. пл. 172—175° [3].

Хлористые S-[4-(β-ацетилгидразино)-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]тиурунии. 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины растворяют в 10 мл абсолютного ацетона и добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и одну каплю концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3 часов. Выделившийся осадок отсасывают и промывают сухим ацетоном (табл. 3).

Таблица 3

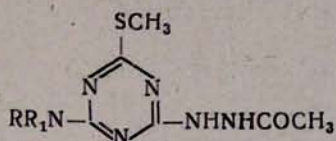


R	R ₁	Т. разл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %					
					N		Cl		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	174—175	90	C ₇ H ₁₃ ClN ₈ OS	38,00	38,28	12,45	12,20	10,94	11,28
H	C ₂ H ₅	163—164	92	C ₈ C ₁₅ ClN ₈ OS	36,35	36,54	11,65	11,58	10,68	10,44
CH ₃	CH ₃	181—182	92	C ₈ H ₁₅ ClN ₈ OS	36,45	36,54	11,45	11,58	10,10	10,44
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	158—160	93	C ₁₀ H ₁₉ ClN ₈ OS	33,15	33,48	10,15	10,61	9,65	9,26

2-Метилтио-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. 0,01 моля хлористого S-[4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]тиуруния и 1,2 г (0,02 моля) 20%-ного

водного раствора едкого кали при перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 2,52 г (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 100 мл холодной воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50—80%-ного этанола (табл. 4).

Таблица 4



R	R ₁	Т. пл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					S		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	182—184	70	C ₇ H ₁₃ N ₆ OS	36,52	36,84	13,86	14,03
H	C ₂ H ₅	184—186	72	C ₉ H ₁₄ N ₆ OS	35,01	34,71	13,33	13,22
CH ₃	CH ₃	190—191	75	C ₈ H ₁₄ N ₆ OS	35,19	34,71	13,58	13,22
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	140—141	75	C ₁₀ H ₁₈ N ₆ OS	30,82	31,11	12,12	11,85

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Լ. Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կալիումի ալկոհոլատի ներկայությամբ մալեինաթթվի հիդրազիդի և 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների փոխազդմամբ սինթեզված են 2-քլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-4-(պիրիդազոն-6'-իլ-3')օքսի-սիմ-տրիազիններ:

2,4-Դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները պոտաշի ներկայությամբ ացետիլհիդրազիդի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով սինթեզված են 2-քլոր-4-β-ացետիլհիդրազինա-6-ալկիլ(դիալկիլ)-ամինա-սիմ-տրիազիններ, որոնք վեր են ածվել համապատասխան թիոլոնինոմային աղերի: Վերջիններին քայքայմամբ ու հետագա մեթիլմամբ ստացված են 2-մեթիլթիո-4-(β-ացետիլհիդրազինա)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. Н. Н. Крашенинников, Г. В. Никитина, Химия в с/х, № 2, 32 (1968).
3. Швейц пат. 437322 (1967), [РЖ хим., 10361 (1961)]