

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-МЕТИЛТИО-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-6-[ $\alpha$ -ОКСИ(МЕТОКСИ)- $\beta, \beta, \beta$ -ТРИХЛОРЭТИЛ]АМИНО-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

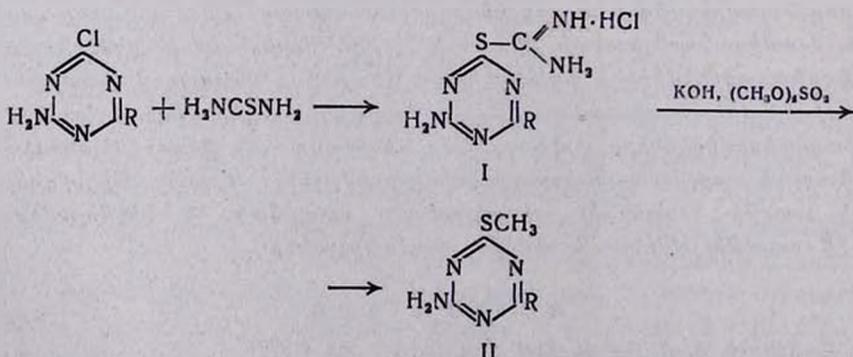
Поступило 10 XI 1970

Взаимодействием 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазинов с тио-мочевинной в присутствии следов соляной кислоты получены соответствующие соли тиурония. Их расщеплением и последующим метилированием образующихся 2-меркаптопроизводных синтезированы 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазины, с хлоралем дающие 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-( $\alpha$ -окси- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтил)амино-симм-триазины. Метилированием последних диметилсульфатом синтезированы 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-( $\alpha$ -метокси- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтил)амино-симм-триазины.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

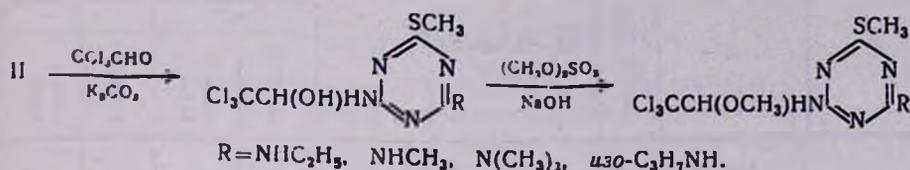
Ранее в нашей лаборатории в качестве пестицидов были получены  $\alpha$ -окси(алкокси) -  $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтиламинопроизводные симм-триазина [1, 2, 3]. Последние во втором положении триазинового кольца содержат аминогруппу или атом хлора. В развитие исследований было интересно получить аналогичные соединения с метилмеркаптогруппой, учитывая, что наличие последней в ряде случаев обеспечивает высокую активность и избирательность производных симм-триазина [4].

С целью синтеза намеченных соединений в качестве исходных веществ были получены 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазины по схеме:



$\text{R} = \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{NHCH}_3, \text{N(CH}_3)_2, \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$

Синтезированные соединения были конденсированы с хлоралем, что привело к получению 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-( $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил)амино-симм-триазинов. Последние под действием диметилсульфата гладко метилируются с образованием намеченных продуктов:



Выходы, температуры плавления и данные анализа промежуточных и целевых продуктов приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты испытаний синтезированных соединений на пестицидную активность будут сообщены отдельно.

После завершения синтеза и испытания упомянутых соединений в литературе [5] появился реферат о патенте на некоторые 2-метилтио-4-алкиламино-6-( $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил)амино-симм-триазины без каких либо указаний относительно их способов получения и физических констант.

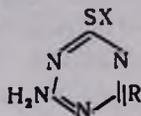
### Экспериментальная часть

**Хлористые S-[4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазин]-2-тиуронии.** К 0,83 г (0,0111 моля) тиомочевины в 15 мл ацетона прибавляют 0,06 мл концентрированной соляной кислоты, затем добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазина. Смесь при перемешивании кипятят в течение 4 часов и остаток отфильтровывают (табл. 1).

**2-Метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазины.** Смесь 0,01 моля хлористого S-[4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазин]-2-тиурония и 0,02 моля 50%-ного едкого кали при перемешивании кипятят на водяной бане в течение часа, после чего хорошо охлаждают и по каплям прибавляют 1,26 г (0,01 моля) диметилсульфата. Затем продолжают перемешивание в течение часа, прибавляют воду и оставляют на ночь. Выделившийся осадок отсасывают (табл. 1).

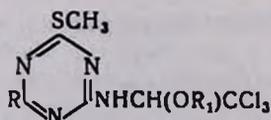
**2-Метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-( $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил)-амино-симм-триазины.** К смеси 0,04 моля 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазина и 0,7 г (0,005 моля) поташа при охлаждении водой прибавляют 25,5 г (1,6 моля) хлорала в 20 мл четыреххлористого углерода. Смесь нагревают на водяной бане в течение 6 часов. По окончании реакции выделившийся осадок отсасывают, тщательно промывают водой, затем высушенный на воздухе продукт обрабатывают кипящим гексаном и отфильтровывают (табл. 2).

Таблица 1



R	X	Выход, %	Молекулярная формула	Т. разл., °C	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	89,2	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>7</sub> S	150—152	39,31	39,27	13,20	12,82
CH <sub>3</sub> NH	.	86,4	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>7</sub> S	250—252	41,87	41,61	13,93	13,58
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	.	79,4	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>7</sub> S	218—220	39,65	39,27	12,45	12,82
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	.	80,3	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>7</sub> S	148—150	37,56	37,19	12,52	12,14
C <sub>2</sub> C <sub>5</sub> NH	CH <sub>3</sub>	64,8	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> S	117—119	38,13	37,83	17,00	17,29
CH <sub>3</sub> NH	.	80,0	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> S	175—177	40,70	40,81	18,59	18,71
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	.	76,4	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> S	203—205	37,60	37,83	17,67	17,29
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	.	64,7	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> S	113—115	37,49	37,17	16,28	16,08

Таблица 2



R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Молекулярная формула	Т. разл., °C	Анализ, %					
					N		S		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub> NH	H	76,0	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	162—163	21,85	21,97	9,67	10,04	33,79	33,43
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH	H	81,0	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	147—149	20,81	21,05	9,42	9,62	31,67	32,03
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	72,6	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	150—152	21,23	21,05	9,35	9,62	32,27	32,03
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	H	76,9	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	132—134	20,53	20,20	9,61	9,23	31,09	30,73
CH <sub>3</sub> NH	CH <sub>3</sub>	76,7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	106—108*	22,26	22,05	9,98	9,62	32,54	32,30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH	CH <sub>3</sub>	80,0	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	144—146*	20,04	20,20	9,61	9,23	30,60	30,73
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	74,9	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	100—102*	20,02	20,20	8,84	9,23	30,55	30,73
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	CH <sub>3</sub>	80,7	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> OS	125—126*	19,78	19,42	9,26	8,87	29,92	29,54

\* Т. пл.

2-Метилтио-4-алкил (диалкил) амино-6-(α-метокси-β,β,β-трихлорэтил)-амино-симм-триазины. К смеси 0,03 моля 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)амино-симм-триазины, 5 мл ацетона и 3,8 г (0,03 моля) диметилсульфата при охлаждении

и перемешивании по каплям прибавляют раствор 0,24 г (0,06 моля) едкого натра в 1,2 мл воды, перемешивают 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день прибавляют воду и выделившийся осадок отсасывают (табл. 2).

### ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՄԵՔԻԼՔԻՌՈՎ-ԱԼԻԼ (ԴԻԱԼԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-6-[ $\alpha$ -ՕՔՍԻ (ՄԵՔՕՔՍԻ)- $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -ՏՐԻՔԼՈՐԷՔԻԼ]-ԱՄԻՆԱ-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Զ. Զ. ՄԵՍՐՈՒՐՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

S-{4-Ալկիլ(դիսլկիլ) ամինա-6-ամինա-սիմ-տրիազինների}-թիոմիզա-նյոպթերի քլորաշրածնական աղերի ճեղքամաժր և հետագա մեթիլմաժր ստացված են 2-մեթիլթիո-4-ալկիլ(դիսլկիլ) ամինա-6-ամինա-սիմ-տրիազիններ, վերջիններիս և քլորալի փոխազդումաժր ստացված և քնութազրված են 2-մեթիլթիո-4-ալկիլ (դիսլկիլ) ամինա-6-( $\alpha$ -օքսի- $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -տրիքլորէթիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ: Սրանց մեթիլմաժր ստացված են 2-մեթիլթիո-4-ալկիլ(դիսլկիլ)ամինա-6-( $\alpha$ -մեթիլօքսի- $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -տրիքլորէթիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 218 (1964).
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм хим. ж., 19, 612 (1965).
3. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 123 (1967).
4. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельников, Химия в сельском хозяйстве, VI, I, 46 (1968).
5. Яп. пат. 371223[Р. Ж. Х., 4Н, 732 (1969)].