

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

XXIX. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
 2-ХЛОР-4-ГИДРАЗИНО-6-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 20 I 1970

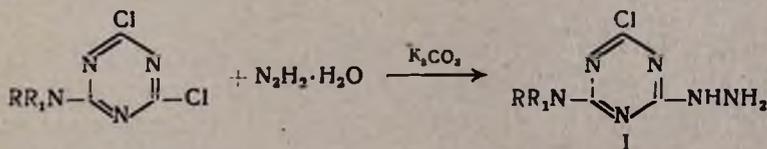
2,4-Дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины взаимодействуют с гидразид-гидратом с образованием 2-хлор-4-гидразино-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазинов. Взаимодействием гидразинотриазинов с сероуглеродом получены калиевые соли β-[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-4]дитиокарбазиновых кислот, а конденсацией с маленновым ангидридом—2-хлор-4-маленгидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Последние превращены в соответствующие хлористые тиуроны, расщеплением которых и последующим метилированием диметилсульфатом получены 2-метилтио-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Конденсацией последних с маленновым ангидридом получены 2-метилтио-4-маленгидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.

Табл. 6, библиограф. ссылок 8.

Гидразид малеиновой кислоты (ГМК) является одним из эффективных регуляторов роста растений [1] и гербицидом в борьбе с сорняками в плодовых садах [2] или в предвсходной обработке посевов корнеплодов [3].

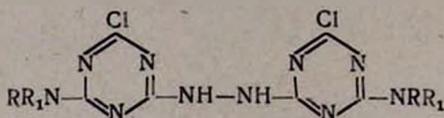
В печати появилось много работ по синтезу и изучению в качестве физиологически активных агентов 2-гидразино-4,6-бис(алкил-, арил- и диалкил-, диариламино)-симм-триазинов [5,6]. Несмотря на это, в литературе отсутствуют данные относительно замещенных производных симм-триазина, содержащих остаток гидразина и атом хлора. Между тем в ряду гербицидов с симм-триазиновым кольцом наиболее активными являются 2-хлор-бис-алкиламино-симм-триазины.

Исходя из этих данных, было интересно синтезировать новые гидразинопроводные симм-триазина, содержащие в положении 2 атом хлора. В связи с этим изучалась реакция 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с гидразингидратом. Установлено, что в присутствии поташа при низкой температуре реакция происходит за счет одного атома хлора с образованием 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинов:



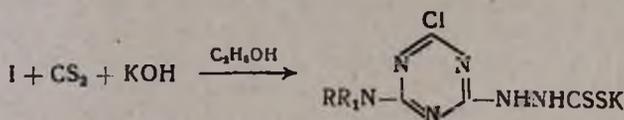
R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R=R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

При этом следовало ожидать также образование *симм*{бис-(2-хлор-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазилил-4)гидразинов:

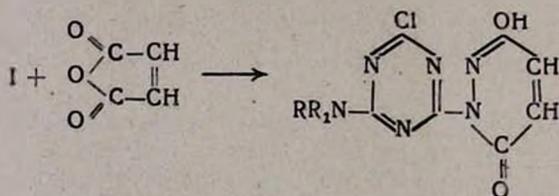


Однако в условиях наших опытов бис-триазилилпроизводное образуется лишь в незначительных количествах (5—10% теории). Наличие первичной аминной группы в полученных продуктах было доказано осуществлением указанных ниже превращений, которые к тому же привели к соединениям потенциально интересным с физиологической точки зрения.

Так, 2-хлор-4-гидразино-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазины под действием сероуглерода в присутствии спиртового раствора едкого кали превращаются в калиевые соли β-[2-хлор-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазилил-4]дитиокарбазиновых кислот:



Нами изучалась также конденсация ангидрида малеиновой кислоты с гидразино-*симм*-триазинами. При конденсации образуются N-замещенные производные 3-оксипиридазина-6,

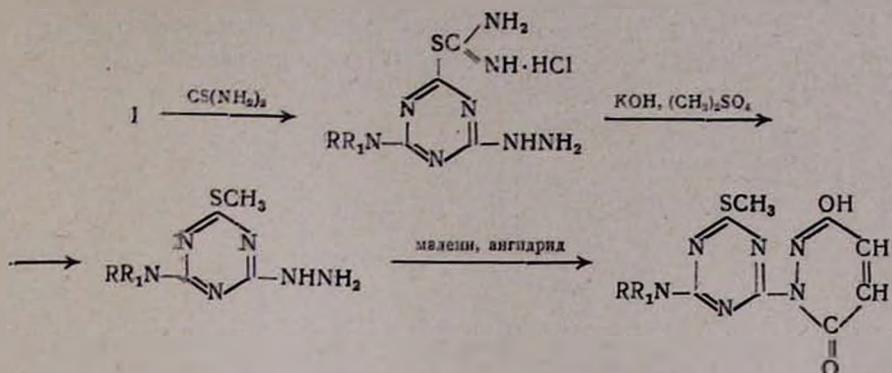


строение которых подтверждено ИК спектроскопически. В ИК спектрах полученных соединений найдены полосы поглощения при частотах, характерных для следующих групп:  $\nu_{\text{C=O}}$  1650,  $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5}$  C—C 1560,  $\nu_{\text{OH}}$

3120—3300  $\text{cm}^{-1}$ .

В ряду гербицидов этого ряда особый интерес представляют соединения, содержащие метилмеркапто группу, наличие которой обеспечивает высокую избирательность гербицидных препаратов. Например, препарат прометрин, имеющий меньшую остаточную токсичность, чем это свойственно другим триазиновым гербицидам, является средством борьбы с сорняками в посевах крупносеменных культур, более чувствительных к симазину—гороха, нута и чяны [8].

С учетом этих данных осуществлением указанной ниже схемы синтезированы 2-метилмеркапто-4-гидразино-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазины и продукты их конденсации с ангидридом малеиновой кислоты:

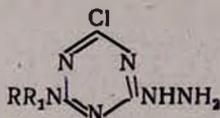


Результаты испытаний гербицидной активности полученных соединений будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

**2-Хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.** К смеси 1,4 г (0,02 моля) 85%-ного гидразингидрата, 0,01 моля углекислого калия, растворенного в 4 мл воды и 7 мл диоксана, при 0° и перемешивании порциями прибавляют 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь перемешивают при 0° полчаса, при комнатной температуре 3 часа и еще 1 час при 40—42°. Приливают 100 мл воды и выделившийся осадок отсасывают. Сырой продукт очищают кипячением с бензолом (табл. 1).

Таблица 1

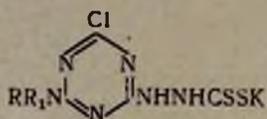


R	R'	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	308—310	83,5	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>6</sub>	48,34	48,13	20,50	20,24
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	291—292	85,5	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>6</sub>	44,35	44,56	18,55	18,83
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	304—305	85,2	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>6</sub>	44,70	44,56	18,60	18,83
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	310—375	82,7	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	38,92	38,79	16,61	16,39

**Калиевые соли β-[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4] дитиокарбазиновых кислот.** К смеси 0,02 моля 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и 0,02 моля едкого кали, растворенного в 20 мл абсолютного этанола, при 0° и перемешивании прикапывают 0,03 моля сероуглерода. Смесь перемешивают при комнатной

температуре 1 час, затем нагревают при 45—47° в течение 4 часов. Выпавший осадок отсасывают и промывают этанолом (табл. 2).

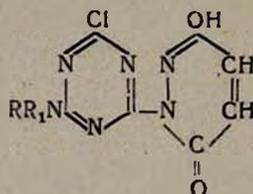
Таблица 2



R	R'	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	280—282	80,5	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	28,64	28,42	11,45	11,09
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	270—271	81,2	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	27,45	27,76	10,51	10,88
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	295—296	82,5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	22,93	27,76	11,25	10,88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	192—194	82,2	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	25,66	25,41	9,55	9,68

2-Хлор-4-малеингидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Смесь 0,01 моля 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 0,011 моля ангидрида малеиновой кислоты и 10 мл абсолютного бензола при перемешивании нагревают при 50—52° в течение 2 часов. Полученный продукт отсасывают и кипятят с эфиром (табл. 3).

Таблица 3

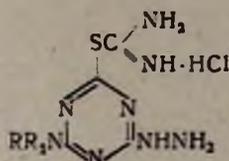


R	R <sub>1</sub>	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					C		H	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	280—282	90	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	33,09	32,69	13,67	13,94
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	271—272	92	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,12	31,28	13,62	13,22
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	145—146	92	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,64	31,28	13,57	13,22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	255—256	90	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	28,60	28,33	11,63	11,97

Хлористые-S-[4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]тиурунии. 0,01 моля тиомочевины растворяют в 10 мл абсолютного этанола и добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь нагревают на водяной бане 4—6 часов. От-

гоняют этанол (5—7 мл) и к остатку приливают 100 мл абсолютного эфира. Выделившиеся кристаллы отсасывают и промывают сухим эфиром (табл. 4).

Таблица 4

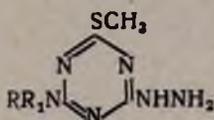


R	R <sub>1</sub>	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					N		Cl		S	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	CH <sub>3</sub>	210—212	94	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>6</sub> S	44,97	44,71	14,14	14,09	13,69	13,31
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100—102	95	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> S	42,63	42,34	13,15	13,42	11,70	12,09
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	264—265	94	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> S	42,60	42,34	13,80	13,42	12,43	12,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	109—110	95	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> S	38,01	38,28	12,44	12,13	11,31	10,94

**2-Метилтио-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.**

Смесь 0,01 моля хлористого-S-[4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2]тиурония и 0,02 моля водного раствора едкого кали при перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 0,02 моля диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 10 мл холодной воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50—80%-ного этанола (табл. 5).

Таблица 5

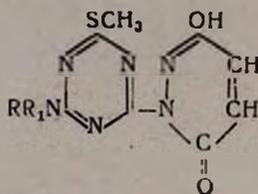


R	R'	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		S	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	CH <sub>3</sub>	238—240	82	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> S	45,50	45,16	17,01	17,25
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	234—236	85	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> S	41,64	42,00	15,65	16,00
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	228—230	83	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> S	41,72	42,00	15,60	16,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92—93*	85	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	36,59	36,84	13,70	14,03

\* Т. пл.

2-Метилтио-4-малеингидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Получены аналогично 2-хлор-4-малеингидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинам (табл. 6).

Таблица 6



R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	265—266	80	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	31,25	31,57	12,41	12,03
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	660—262	82	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	30,38	30,00	11,68	11,42
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	236—258	80	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	30,40	30,00	11,15	11,42
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160—162	80	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	27,58	27,27	10,55	10,32

### ՊԵՍԻՑԻԿՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXIX. 2-ՔԼՈՐ-4-ՀԻԴՐԱԶԻՆԱ-6-ԱԼԿԻԼ(ԵՐԿԱԼԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Ե Ն. Խ. ԽԱԶՍՏՐՅԱՆ

### Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Ուսումնասիրված է 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիա-լիններին պոտաշի ներկայությամբ 2-քլոր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ) ամինա-սիմ-տրիազինների ստացումը: Ստացված հիդրազինատրիազիններին և ծծմբածխածնի փոխազդմամբ, սպիրտային կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ սինթեզված են β-(2-քլոր-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-4)դիթիոկարբազինաթթվի կալիումական աղեր: Հիդրազինատրիազինների և մալեինաթթվի անհիդրիդի կոնդենսմամբ ստացված են 2-քլոր-4-մալեինհիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ: 2-քլոր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները վեր են ածվել թիուրոնիումային աղերի, որոնց քայքայումով ու հետագա մեթիլումով ստացված են 2-մեթիլթիուր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ: Վերջինների և մալեինաթթվի անհիդրիդի փոխազդմամբ սինթեզված են 2-մեթիլթիուր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, Хим. пром., № 3, 32 (1958).
2. Англ. пат. 800703. [С. А. 53, 5302 (1959)].
3. Э. Э. Дункель, А. К. Эглитс, Изв. АН Латв. ССР, № 11, 57 (1954).
4. G. F. D'Alello, R. H. Becker, J. Org. Chem., 25, 202 (1960).
5. J. R. Gelgy A., G. Fr., 1,343,927 [С. А., 60, 8047а,с (1964)].
6. G. F. D'Alello, L. X. Mallevarri, Macromol. Chem., 37, 25 (1960) [С. А., 54, 16914с (1960)].
7. Н. Н. Крашенников, Г. В. Никитина, Химия в с. х., № 2, 32 (1968).
8. Н. И. Германцева, Химия в с. х., № 7, 52 (1969).