

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

К ВОПРОСУ СИНТЕЗА ТИОКАРБАМОИЛТИОПРОИЗВОДНЫХ *СИММ*-ТРИАЗИНА

В. В. ДОВЛАТЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 22 II 1970

Взаимодействием хлористого цианура с диалкилдитиокарбаматами натрия синтезированы 2,4,6-*трис*-диалкилтиокарбамоилтио-*симм*-триазины. Получены также 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино- или 2-хлор-4-метокси-6-диалкилтиокарбамоилтио-*симм*-триазины, синтез которых осуществлен взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино- или 2,4-дихлор-6-метокси-*симм*-триазинов с диалкилдитиокарбаматами натрия.

Взаимодействием 2-хлор-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с алкил(диалкил)дитиокарбаматами натрия синтезированы 2-алкил(диалкил)тиокарбамоилтио-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины.

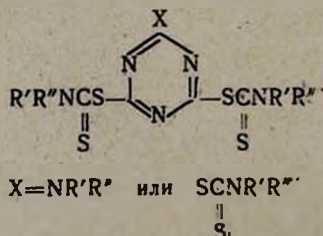
Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Из числа производных *симм*-триазина в качестве фунгицидов практическое применение нашел препарат «Дирен», получаемый на основе 2,4-дихлор-О-хлорфениламино-*симм*-триазина [1].

Ввиду наличия диалкилдитиокарбаминальной группировки в молекулах высокоактивных фунгицидов (цинеба, ТМТД) [2] представлял определенный интерес синтез тиокарбамоилтиопроизводных *симм*-триазина.

С целью синтеза этих соединений в качестве исходных хлоридов применены три типа хлорпроизводных *симм*-триазина: хлористый цианур, 2,4-дихлораалкиламино-*симм*-триазины и 2-хлор-*бис*-алкиламино-*симм*-триазины.

Взаимодействие хлористого цианура с алкил- или диалкилдитиокарбаматами натрия впервые изучалось Ортнером и другими [3]. Ими было установлено, что при действии на хлористый цианур солями дитиокарбаминальной кислоты, в зависимости от природы катиона соли и радикала, стоявшего у атома азота, образуются или продукты аномального замещения: 2-диалкиламино-4,6-*бис*-диалкилтиокарбамоилтио-*симм*-триазины, или ожидаемые *трис*-замещенные производные:



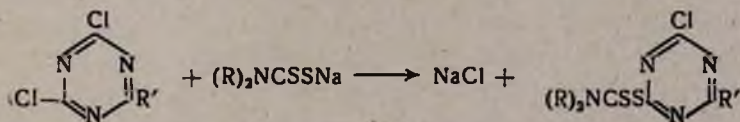
Первое течение реакции авторы объясняют гидролизом дитиокарбамата натрия, который превращается в щелочь, сероуглерод и амин. Под действием этой смеси один атом хлора хлористого цианура замещается на аминогруппу, а остальные два атома реагируют нормально. Если же применяется соль дитиокарбаминовой кислоты, образованная из слабого основания, то преобладает второе течение реакции. Наличие арил-, алкил- или гидроарилрадикалов также способствует образованию продуктов нормального замещения. Авторы указывают, что в ряде случаев эти два типа соединений образуются одновременно.

В дальнейшем Д'Амико и Герман [4] также описали некоторые диалкилдитиокарбамоилтио-*симм*-триазины, полученные в основном по предложенному Ортнером способу. Вместе с тем показали, что если вместо натриевых солей дитиокарбаминовой кислоты применяются калиевые, то образуются *трис*-2,4,6-диалкилдитиокарбамоилтио-*симм*-триазины, выходы которых, однако, составляют 31,4—39,5%.

При взаимодействии солей дитиокарбаминовой кислоты с хлористым циануром следовало ожидать также образования моно- и бис-диалкилдитиокарбамоилтиопроизводных.

Располагая этими данными и учитывая склонность хлористого цианура реагировать с дитиокарбаматами в различных направлениях, мы предпочли более детально изучить это взаимодействие, что, возможно, привело бы к получению *трис*-замещенных производных с хорошими выходами.

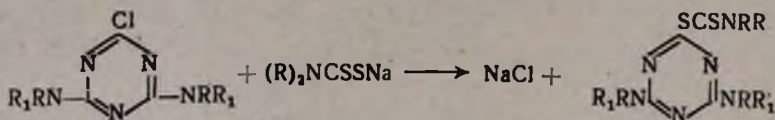
В результате многочисленных опытов было установлено, что если процесс ведется в основном при сравнительно низкой температуре (-10°) и при осторожном, ступенчатом повышении температуры реакционной смеси, а также с применением избытка соли дитиокарбаминовой кислоты, то основные продукты реакции, вопреки данным литературы, получаются с почти количественными выходами (91—95% теории). Однако, как выяснилось в дальнейшем, в указанных выше условиях 2,4-дихлор-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазины с диалкилдитиокарбаматами натрия практически не реагируют. Между тем, при продолжительном нагревании их смеси в среде уксусона лишь один атом хлора замещается на диалкилдитиокарбамоилтиогруппу, что привело к получению 2-хлор-4-алкил (диалкил) амино-6-диалкилдитиокарбаматов.



Специальными опытами было показано, что атом хлора, находящийся в во втором положении *симм*-триазинового кольца полученных соединений, к действию диалкилдитиокарбаматов натрия довольно стоек; поэтому в указанных условиях практически исключается образование продуктов полного замещения.

2-Хлор-4,6-бис-алкиламино (диалкиламино)-*симм*-триазины, в отличие от хлористого цианура и 2,4-дихлор-6-алкиламино (диалкиламино)-*симм*-триазинов, в среде уксусона с алкил (диалкил) дитиокарбаматами натрия практически не реагируют. В связи с этим возникла необходимость более детального изучения влияния среды, температуры, продол-

жительности взаимодействия реагирующих компонентов и их соотношения на скорость реакции, а также на выход целевых продуктов. В результате многочисленных опытов было установлено, что алкил(диалкил)дитиокарбаматы натрия с 2-хлор-4,6-бис-алкиламино(диалкиламино)-симм-триазины реагируют только в среде диметилформамида; оптимальной температурой и продолжительностью реакции, обеспечивающей наиболее высокий выход продуктов реакции, являются 120° и 4—5 часов, соответственно.



Результаты испытаний фунгицидной и гербицидной активности перечисленных соединений будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

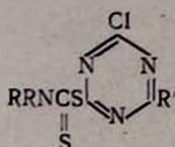
2,4,6-трис-Диметилтиокарбамоилтио-симм-триазин. К 62 г (0,33 моля) диметилдитиокарбамата натрия с т. пл. 115° в 200 мл ацетона при —10° и энергичном перемешивании по каплям прибавляют раствор 18,4 г (0,1 моля) хлористого цианура (т. пл. 146—47°) в 100 мл ацетона. Смесь перемешивают в течение часа, затем при комнатной температуре еще час. По истечении указанного времени, смесь кипятят на водяной бане в течение 1 часа, затем охлаждают ледяной водой, выпавший осадок отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 40—42 г (91,3—95%), т. пл. 174°. Найдено %: N 19,07; S 43,45. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}_6$. Вычислено %: N 19,17; S 43,83.

Аналогичным образом получен 2,4,6-трис-диэтилтиокарбамоилтио-симм-триазин с выходом 90%; т. пл. 135—36°; по литературным данным, 136—37° [4].

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино- или 2-хлор-4-метокси-6-диалкилтиокарбамоилтио-симм-триазины. К смеси 0,2 моля 2,6-дихлор-4-алкил(диалкил)амино- или алкокси-симм-триазина с 50 мл безводного ацетона прибавляют 0,2 моля диалкилдитиокарбамата натрия. Смесь при постоянном перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Затем охлаждают, отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия и после удаления из фильтрата ацетона остаток растворяют в эфире. Эфирный экстракт промывают водой и высушивают над сернокислым натрием. Выходы, данные анализа и т. пл. полученных соединений приведены в таблице 1.

2-Алкил(диалкил)тиокарбамоилтио-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Смесь 0,01 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и 0,012 моля алкил(диалкил)дитиокарбамата натрия, растворенного в 10 мл диметилформамида, при температуре масляной бани 120° перемешивают 5 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 30 мл воды и отсасывают.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	NHCH ₃	79,8	165—167 (с разл.)	C ₇ H ₁₀ ClN ₅ S ₂	24,66	24,28	26,88	26,56
.	N(CH ₃) ₂	75,8	162—163	C ₈ H ₁₂ ClN ₅ S ₂	24,46	23,06	25,55	25,22
.	NHC ₂ H ₅	83,9	128—129	C ₈ H ₁₂ ClN ₅ S ₂	23,44	23,06	25,66	25,22
.	N(C ₂ H ₅) ₂ *	73,3	—	C ₁₀ H ₁₆ ClN ₅ S ₂	21,12	20,75	23,26	22,91
.	OCH ₃	60,6	134—136	C ₇ H ₉ ClN ₄ OS ₂	24,58	24,19	21,53	21,17
C ₂ H ₅	NHCH ₃	82,7	120—121	C ₉ H ₁₄ ClN ₅ S ₂	22,32	21,95	24,12	24,01
.	N(CH ₃) ₂	83,3	86—88	C ₁₀ H ₁₆ ClN ₅ S ₂	22,15	20,75	23,05	22,91
.	NHC ₂ H ₅	82,5	96—98	C ₁₀ H ₁₆ ClN ₅ S ₂	21,13	20,75	23,20	22,91
.	N(C ₂ H ₅) ₂ **	81,6	—	C ₁₂ H ₂₀ ClN ₅ S ₂	21,13	20,75	21,38	20,98
.	OCH ₃ ***	73,3	75—78	C ₉ H ₁₃ ClN ₄ OS ₂	19,57	19,19	19,40	19,14
.					22,29	21,88		

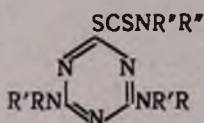
$$\ast \quad n_D^{20} = 1.5408, \quad d_4^{20} = 1.1243$$
$$** \quad n_D^{20} = 1,5530, \quad d_4^{20} = 1,1445$$

*** Т. пл. 78—79° [5].

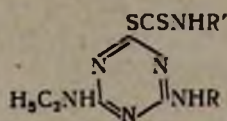
жидкости, разлагающиеся при перегонке
в вакууме.

Выходы, данные анализа и т. пл. полученных соединений приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
						S		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	66,8	138—139	C ₁₅ H ₂₂ N ₆ S ₂	20,74	20,38	27,08	26,75
H	CH ₃	C ₂ H ₅	66,4	190—191	C ₁₀ H ₁₈ N ₆ S ₂	22,06	22,37	29,60	29,37
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	68,4	120—121	C ₁₂ H ₂₂ N ₆ S ₂	20,71	20,38	27,05	26,75
H	C ₂ H ₅	CH ₃	62,9	266—268	C ₁₀ H ₁₈ N ₆ S ₂	22,78	22,37	29,72	29,37
H	CH ₃	CH ₃	63,1	не пл.	C ₈ H ₁₄ N ₆ S ₂	25,20	24,85	32,82	32,62



R	R ₁	Выход, %	Т. разл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	CH ₃	73,5	261—262	C ₉ H ₁₆ N ₆ S ₂	23,89	23,52	31,21	30,88
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	73,4	268—269	C ₁₀ H ₁₈ N ₆ S ₂	22,77	22,37	29,74	29,37
C ₂ H ₅		92,8	256—258	C ₁₄ H ₁₈ N ₆ S ₂	19,55	19,16	25,52	25,14
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	75,1	254—255	C ₁₀ H ₁₈ N ₆ S ₂	22,00	22,37	29,50	29,37
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	73,3	161—163	C ₁₁ H ₂₀ N ₆ S ₂	21,73	21,33	28,22	28,00
изо-C ₃ H ₇		91,9	246—248	C ₁₅ H ₂₀ N ₆ S ₂	18,77	18,39	24,42	24,13

ՊԵՏԻՑԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ԹԻՈԿԱՐԱՆՄՈՒԹԻՈԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԱԼԱԹՅԱՆ և Զ. Հ. ՄԵՇԲՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցիանուրի քլորիդի և նատրիումի դիալկիլդիթիոկարբամատների փոխազդմամբ սինթեզված և բնութագրված են 2,4,6-տրիս-դիալկիլթիոկարբամատիլթիո-սիմ-տրիազինները:

2,6-Դիքլոր-4-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա- կամ ալկոքսի-սիմ-տրիազինների և նատրիումի դիալկիլդիթիոկարբամատների փոխազդմամբ ստացված են նաև 2-քլոր-4-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա- կամ ալկոքսի-6-դիալկիլթիոկարբամատիլթիո-սիմ-տրիազինները:

2-Քլոր-4,6-բիս-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների և նատրիումի ալկիլ(երկալկիլ)դիթիոկարբամատների փոխազդմամբ սինթեզված են 2-ալկիլ(երկալկիլ)թիոկարբամատիլթիո-4,6-բիս-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США. 2720480 (1956). [С. А. 13101 (1956)].
2. Н. Г. Берим, Химия защиты растений. Госизсельхозлит, Ленинград, 1966.
3. А. Карумидзе, Основы хим. защиты растений, Госизсельхозлит, Москва, 1960, стр. 154.
4. L. Orthner, Leverkusen, J. Cs. Werk. M. Bögemann, Пат. США, 2061520 (1936): [С. А. 32, 706 (1937)].
5. J. J. D'Amico, M. W. Harman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5345 (1956).
6. Брит. пат. 908352 (1962); [С. А. 59, 11535 (1963)].