

## СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

## 4,6-бис-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-СИММ-ТРИАЗИНИЛ-2-МЕРКАПТО-УКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. О. ЧАКРЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван).

Поступило 22 IV 1970

Синтезированы и охарактеризованы 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты. Синтез указанных кислот осуществлен действием смеси хлоруксусной кислоты и едкого натра на хлористые S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-тиуронии и омылением соответствующих этиловых эфиров синтезированных взаимодействием этилтиогликолята с 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазином или 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазином и последующим аминированием полученных 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусноэтиловых эфиров.

Табл. 6, библиографические ссылки 7.

Замена атома хлора в 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазилах, являющихся наиболее активными из числа изученных к настоящему времени производных симм-триазина, другими функциями приводит к получению гербицидов с иными избирательными свойствами.

Определенный интерес представляют соединения, содержащие метилмеркаптогруппу (симетрин, прометрин). Например, прометрин (2-метилтио-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин), проявляя узкую избирательную активность, поглощается листьями и корнями растений с большой скоростью и поэтому оказывает лишь кратковременное фитотоксическое действие при введении в почву, чем отличается от большинства других гербицидных производных симм-триазина [1].

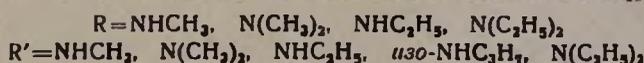
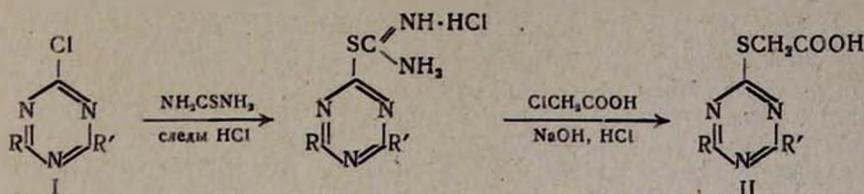
Известны также многочисленные производные уксусной кислоты (2,4-Д, гетероауксин), являющиеся гербицидами или стимуляторами роста и развития растений [2].

Исходя из этих данных и в развитие исследований, проведенных по синтезу водорастворимых пестицидных препаратов [3,4], нами синтезированы 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты [5]. Для получения указанных кислот 2-хлор-4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины превращены в соответствующие тиурониевые соли [6]; при этом нами было установлено каталитическое действие соляной кислоты на реакцию их образования [7]; каталитические количества соляной кислоты резко ускоряют образование аддуктов, а в некоторых случаях последние могут быть получены только в присутствии следов соляной кислоты.

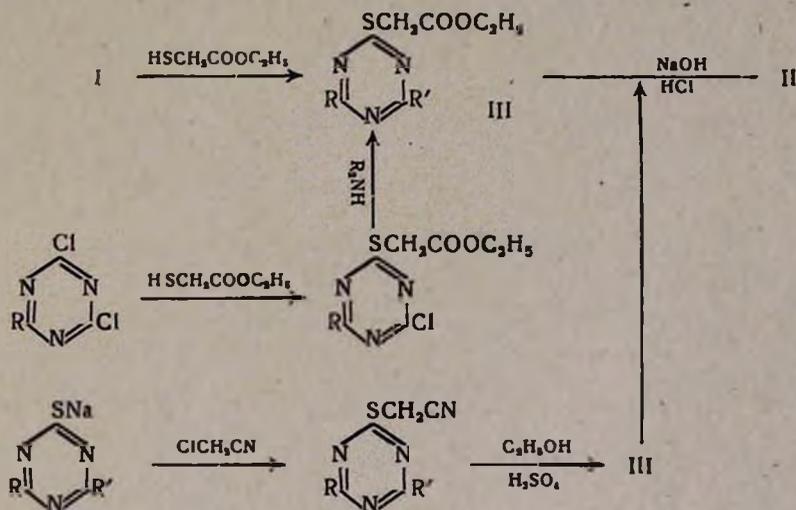
Выделенные в свободном состоянии хлористые S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-тиуронии как исходные вещества, необ-

ходимые для синтеза целевых продуктов, также могут представлять интерес в качестве физиологически активных соединений.

Установлено, что при действии смеси хлоруксусной кислоты и едкого натра на указанные соли тиурония образуются натриевые соли 4,6-бис-алкил (диалкил) амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот, которые при подкислении соляной кислотой переходят в свободные кислоты:



Строение полученных кислот доказано встречным синтезом:



Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблицах 3—6.

По предварительным испытаниям, натриевые соли полученных кислот при умеренных нормах расхода, в отличие от родственных соединений (симетрин, прометрин), не обладают гербицидной активностью.

Некоторое исключение составляет этиловый эфир 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты, который при введении в почву при норме расхода 5—10 кг/га на 50% подавляет рост однолетних сорняков (просо куриное, гумай, щетинники), не влияя на рост и развитие культурных злаков.

Более детальное изучение синтезированных соединений показало, что их некоторые представители могут быть отнесены к числу высокоактивных ростовых веществ. В этом отношении следует отметить высокую активность натриевых солей 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил- и 4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот.

В таблице 1 приводятся результаты испытания соединений на корнеобразование черенков фасоли (Г. С. Асрибаян, проблемная лаборатория Арм. СХИ).

Таблица 1

П р е п а р а т ы	Концентрация раствора, %	Время обработки, часы	Количество	
			корней	корневых бугорков
Контроль (вода)	—	5,5	29,8	4,1
Индолилуксусная кислота	0,005	5,5	148,1	16,8
Натриевая соль 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты	0,005	5,5	123,5	13,9
Натриевая соль 4-этиламино-6-изопропил-амино-2-меркаптоуксусной кислоты	0,005	5,5	84,3	11,4

Препараты испытывались также в полевых условиях на посевах помидоров. Результаты испытания приведены в таблице 2.

Полученные данные показывают, что варианты с натриевой солью 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты по раннему и общему урожаю превосходят контрольный и варианты гибберелловой и индолилуксусной кислот.

Таблица 2

Влияние препаратов на ранний и общий урожай помидора

П р е п а р а т ы	Урожай с одного куста	
	ранний	общий
Контроль (вода)	0,44*/72,8	22,08/1940
Гибберелловая кислота	0,62/76,8	18,14/1637,6
Индолилуксусная кислота	0,85/121,0	19,0/1836,3
Натриевая соль 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты	0,60/127,1	20,6/2066,6
Натриевая соль 4-этиламино-6-изопропил-амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты	0,84/126,0	18,98/1749,7

\* В числителе—количество, в знаменателе — вес плодов.

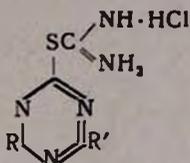
### Экспериментальная часть

*Хлористые S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-тиуро-ний.* К 4,18 г (0,055 моля) тиомочевины, растворенной в 75 мл ацетона, прибавляют 0,3 мл концентрированной соляной кислоты, спустя 10—15 минут добавляют 0,05 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь при энергичном перемешивании кипятят на водяной бане в течение 4 часов и осадок отсасывают, промывают маленькими порциями ацетона (табл. 3).

*4,6-бис-Алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты.* К смеси 0,02 моля хлористого S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-

симм-триазинил-2-тиурония, 0,04 моля монохлоруксусной кислоты и 30 мл этанола по каплям прибавляют 0,15 моля едкого натра в 60 мл 50%-ного этанола. Реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение 2 часов, отгоняют этанол, остаток при охлаждении льдом осторожно подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH=6—5. Выделившуюся кислоту отсасывают и перекристаллизовывают (табл. 4).

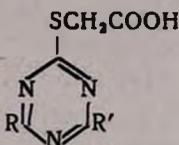
Таблица 3



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. разл., °C	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> SCI	88,4	263	13,00	12,82	38,99	39,27
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> SCI	99,0	228	11,74	11,53	35,55	35,31
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>7</sub> SCI	86,6	137—138	11,65	11,53	34,98	35,31
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> *	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> SCI	75,0	175—176	11,48	10,97	33,50	33,61
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>7</sub> SCI	95,2	188—190	9,85	9,59	28,91	29,35

\* Гигроскопичный.

Таблица 4

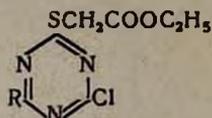


R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	69,7	> 350	13,48	13,97	30,25	30,56
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	68,0	215 <sup>1</sup>	12,41	12,45	27,38	27,23
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	86,0	197—198 <sup>2</sup>	12,69	12,45	27,32	27,23
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	77,7	89—91 <sup>3</sup>	12,17	11,80	25,54	25,83
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	80,6	122—124 <sup>4</sup>	10,46	10,22	22,48	22,36

<sup>1</sup> Из этилацетата, <sup>2</sup> из этанола, <sup>3</sup> из толуола, <sup>4</sup> из октана.

*Этиловые эфиры 4-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот.* Смесь 2,4 г (0,02 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты, 1,58 г (0,02 моля) пиридина и 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина оставляют при комнатной температуре в течение 8 дней, время от времени встряхивая. Затем прибавляют воду и образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из метанола (табл. 5).

Таблица 5

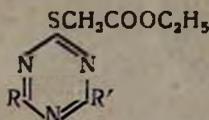


R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
				S		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	50,0	79—81	11,81	12,19	21,07	21,33
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	54,4	122—123	11,85	11,57	19,76	20,25
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	50,0	70—71	11,78	11,57	20,13	20,25
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	95,5	94—95	10,80	10,50	18,43	18,39

*Этиловые эфиры 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот.* а). Смесь 2,4 г (0,02 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты, 8 мл пиридина и 0,02 моля 2-хлор-4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина оставляют при комнатной температуре в течение 4 дней. Если исходный триазин не растворяется, смесь нагревают на водяной бане в течение 3 часов, прибавляют воды, выделившиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола или гексана (табл. 6). б). К смеси 7,5 ммоль этилового эфира 4-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты, 18,7 ммоль диалкиламина и 5 мл воды при перемешивании и нагревании на водяной бане в течение 2 часов, прибавляют насыщенный раствор 0,84 г (0,1 моля) бикарбоната натрия. После охлаждения образовавшийся продукт экстрагируют эфиром, высушивают безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток кристаллизуется.

*2-Цианметилтио-4,6-бис-этиламино-симм-триазин.* К раствору 5,4 г (0,02 моля) хлористого S-4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-тиурония в 20 мл метанола при перемешивании по каплям прибавляют 2,24 г (0,04 моля) едкого кали в 3 мл воды, кипятят 15 минут, прибавляют по каплям последовательно 3 г (0,03 моля) хлорацетонитрила и 1,12 г (0,02 моля) едкого кали в 10 мл воды. Смесь нагревают 1 час при 60°. Выделившийся осадок отсасывают. Выход 4,4 г (93,6%); т. пл. 157—58° (50% этанол). Найдено %: N 35,19; S 12,97. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>S. Вычислено %: N 35,25; S 13,44.

Таблица 6



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	70,0	140—141	12,90	12,45	27,50	27,23
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	75,0	112	11,82	11,22	24,90	24,56
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	89,3	120—121	11,73	11,22	24,88	24,56
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	82,7	74—76	11,20	10,70	23,31	23,41
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	90,0	44	9,08	9,38	20,84	20,52

Аналогичным образом получен 2-цианметилтио-4-этиламино-6-изо-пропиламино-симм-триазин. Выход 80,0%; т. пл. 143—44° (50% этанол). Найдено %: N 33,01; S 12,98. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>S. Вычислено %: N 33,33; S 12,69.

*Этиловый эфир 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты.* Смесь 2,4 г (0,01 моля) 2-цианметилтио-4,6-бис-этиламино-симм-триазина, 8 мл этанола и 0,5 г серной кислоты кипятят в течение 6 часов, отгоняют спирт, остаток при растирании с водой кристаллизуется. Выход 1,5 г (51,7%); т. пл. 120—21° (50% этанол).

*Омыление этиловых эфиров 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот.* 0,67 г (0,012 моля) едкого кали растворяют в 10 мл абсолютного этанола, прибавляют 0,01 моля этилового эфира 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты, смесь кипятят на водяной бане в течение 4 часов. После отгонки спирта остаток растворяют в воде и подкисляют концентрированным раствором соляной кислоты.

### ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ) և սիմ-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտուկսուսային էթիլ էսթրի

Վ. Վ. ԴՈՎԼԹՅԱՆ, Թ. Օ. ԶԱՔՐՅԱՆ և Ջ.Զ. ՄԵՐՈՒՐՅԱՆ

### Ա մ փ ն փ ն ւ մ

Սինթեզված և բնութագրված են 4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտաքաջախաթթուներ:

Հիշյալ թթուներն ստացվել են ընդհանուր թթվա-և նատրիումի հիդրօքսիդի հետ ընդհանուր ճանաչման S-[4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2]-թիոմիզանյութերի փոխազդմամբ, ինչպես նաև 4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ) ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտաքաջախաթթուների էսթրային էսթրներն-

րի օճառացմամբ, 4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապ-տաքացախաթթունների էթիլային էսթերները սինթեզվել են՝ ա) 2- քլոր-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների և էթիլթիոզիկոլատի փոխազդմամբ, բ) 2,4-դիքլոր-6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների և էթիլթիոզիկոլատի փոխազդմամբ և ստացված պրոդուկտների ամինացմամբ, գ) 2-մերկապտա-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների ցիան-մեթիլմամբ և ստացված պրոդուկտների հիդրոլիզով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельникова, Химия в сельском хозяйстве, 6, 1, 46 (1968).
2. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, Москва, 1962, стр. 331, 589.
3. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 18, 304 (1965).
4. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 19, 774 (1966).
5. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Авт. свид. ССР № 245792; Булл. изобрет. 20 (1969).
6. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Авт. свид. СССР № 244338 (1969).
7. В. В. Довлатян, Дж. А. Мецбурян, Заявка о выдаче авт. свид. № 1247234/23—4 (1968).