

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-ЦИАНМЕТИЛОКСИ-4,6-БИС-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО-СИММ-ТРИАЗИНЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 29 V 1970

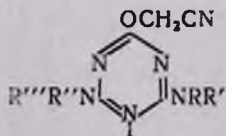
Действием цианметилирующей смеси (формальдегид и цианистый натрий) на хлористые траметил(4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2)аммонии получены 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Изучены их некоторые превращения, синтезированы соответствующие этиловые эфиры, амиды, кислоты и оксипроизводные.

Табл. 5, библиограф. ссылки 5.

Из числа возможных гербицидов на основе производных симм-триазина, содержащих циангруппу, в патентной литературе описаны 2,4-бис-алкил(диалкил)амино-6-хлор-симм-триазины [1,2].

Известно, что замена атома хлора в производных симм-триазина на алкоксильную группу зачастую приводит к усилению избирательности гербицидного действия препаратов (симетон, прометон, атратон) [3,4]. Например, препарат атратон рекомендован для применения в качестве избирательного гербицида в посевах льна, хлопчатника, гороха и некоторых овощей.

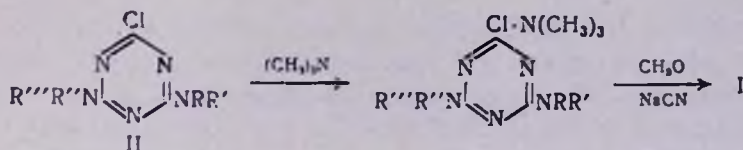
Исходя из этих данных, было интересно получить производные симм-триазина, в которых циангруппа сочеталась бы с эфирной функцией. В этой связи в качестве новых гербицидов нами синтезированы 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины с общей формулой I.



Известно, что замена подвижного атома хлора на цианметилокси-группу может быть легко осуществлена применением формальдегида и цианистого натрия или калия. Эти соединения в качестве цианметилирующей смеси успешно применяются, в частности, при превращении хлорангидридов кислот в соответствующие цианметиловые эфиры [5].

Опыты показали, что 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины, вопреки нашим ожиданиям, с цианметилирующей смесью практически не реагируют. С целью повышения подвижности атома хло-

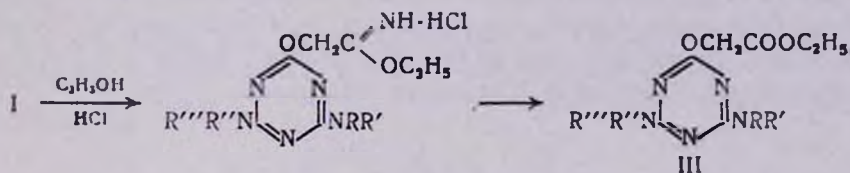
ра этих соединений последние под действием trimетиламина в среде эфира или диметилформамида были превращены в соответствующие четвертичные соли. Некоторые из этих солей указаны в патентной литературе [1], однако без приведения способов их получения и свойств. Было установлено, что эти соли в растворах чрезвычайно легко подвергаются ципанметилированию и с высокими выходами образуют ожидаемые продукты:



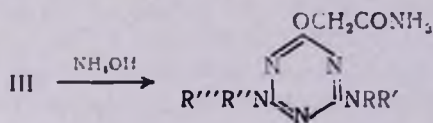
Строение полученных соединений было доказано ИК спектроскопически: найдены полосы поглощения при частотах, характерных для групп $\text{C} \equiv \text{N}$ (2250), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1190—1239 cm^{-1}).

Осуществлены некоторые превращения этих возможных гербицидов.

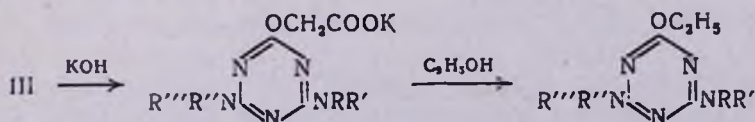
Действием спирта и хлористого водорода на эфирные растворы ципанметилоксипропионовых *симм*-триазина получены гидрохлориды иминоэтиловых эфиров, которые разлагаются водным раствором бикарбоната натрия в этиловые эфиры 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинил-2-оксиксусных кислот:



Последние при продолжительном стоянии с водным аммиаком при комнатной температуре переходят в амиды:



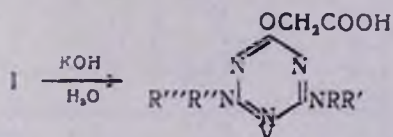
Под действием едкого кали на эфиры III в среде этилового спирта вместо ожидаемых кислот в результате переэтерификации образуются этоксипроизводные по схеме:



В связи с этим затруднением изучался также кислотный гидролиз соединений I, при котором следовало ожидать образования триазинилоксиуксусных кислот. Однако опыты показали, что под действием концентрированной соляной кислоты и при температуре кипящей водяной ба-

как 2-хлор-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазин в аналогичных условиях не реагирует.

Поскольку при кислотном гидролизе исходных цианметилоксипроизводных не образуются намеченные нами кислоты, был изучен их щелочной гидролиз. Было установлено, что при кратковременном действии 10%-ного водного раствора едкого кали при 100—110° цианметилоксипроизводные легко омыляются с образованием ожидаемых кислот:



Описанные соединения были испытаны в качестве средств корнеобразования черенков растения фасоли по методу Турецкой. Результаты испытаний показывают, что наиболее активным стимулятором в ряду синтезированных соединений является 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-оксиуксусная кислота. При применении 0,005%-ного водного раствора калиевой соли этой кислоты количество корней черенков фасоли в 2 раза увеличивается по сравнению с контрольным вариантом.

Испытаны также цианметилоксипроизводные симм-триазина. Данные наблюдений, проведенных над подопытными растениями, показывают, что в ряду 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазиннов наиболее фитотоксичным оказалось 4-этиламино-6-изопропиламинопроизводное. Последнее по гербицидной активности в отношении пшеницы и овсяга несколько уступает симазину, но в той же мере превосходит симетон. Фитотоксичность остальных препаратов этого ряда сравнительно слаба.

В противоположность указанным препаратам, 4-этиламино-6-изопропиламино-2-цианметилокси-симм-триазин стимулирует рост растений кукурузы: вес надземной массы, по сравнению с контролем (100%), составляет при дозе 3 кг/га 191,4, а при 5 кг/га 254,8%.

Экспериментальная часть

Хлористый триметил-(4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2)аммоний. К 10,3 г (0,04 моля) 2-хлор-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазина в 30 мл абсолютного эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 2,4 г (0,04 моля) триметиламина в 20 мл абсолютного эфира. Смесь оставляют на ночь, выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Выход 10,5 г (83,0%) хлористого триметил-(4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2)аммония с т. разл. 139°. Найдено %: N 26,72. $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{Cl}$. Вычислено %: N 26,54.

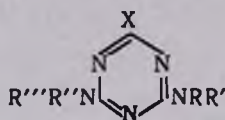
Аналогично получают другие хлористые триметил-(4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2)аммонии (табл. 1).

2-Цианметилокси-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазин. К цианметилирующей смеси, полученной из 1,5 г (0,03 моля) цианистого натрия и 2,25 г (0,03 моля) 40%-ного формалина в 2 мл воды при охлаждении и перемешивании по каплям прибавляют 8 г (0,025 моля) хлористого триметил-(4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2)аммония, растворенного в 8 мл воды. Реакционную смесь перемешивают еще 2 часа при комнатной

температуре, затем прибавляют 10 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 6,24 г (94,7%) ($R=R'=R''=R'''=C_2H_5$) с т. пл. 52°. Найдено %: N 30,60. $C_{13}H_{22}N_6O$. Вычислено %: N 30,21.

Аналогично получают другие соединения I (табл. 1).

Таблица 1



X	R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
								найденно	вычислено
$N(CH_3)_3Cl$	H	C_2H_5	H	C_2H_5	$C_{10}H_{21}N_6Cl$	70,0	182	32,15	32,24
$N(CH_3)_3Cl$	H	C_2H_5	H	<i>изо</i> - C_3H_7	$C_{11}H_{23}N_6Cl$	74,2	177	30,95	30,60
$N(CH_3)_3Cl$	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$C_{10}H_{21}N_6Cl$	70,0	168—170	32,29	32,24
$N(CH_3)_3Cl$	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	$C_{14}H_{29}N_6Cl$	83,0	139	26,72	26,54
OCH_2CN	H	C_2H_5	H	C_2H_5	$C_9H_{14}N_6O$	93,6	118—119	38,07	37,83
OCH_2CN	H	C_2H_5	H	<i>изо</i> - C_3H_7	$C_{10}H_{16}N_6O$	86,0	94—95	35,80	35,59
OCH_2CN	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$C_9H_{14}N_6O$	94,8	115—117	37,67	37,83
OCH_2CN	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	$C_{13}H_{22}N_6O$	94,7	52	30,60	30,21

Этиловый эфир 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-оксикусусной кислоты. Через смесь 1,11 г (0,004 моля) соединения I ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) и 0,28 г (0,006 моля) абсолютного этанола в 20 мл абсолютного эфира пропускают при охлаждении смесью лед—поваренная соль ток сухого хлористого водорода до насыщения. Оставляют на ночь, выпавший гидрохлорид иминоэтилового эфира 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-оксикусусной кислоты растворяют в воде и нейтрализуют содой. Выпавший этиловый эфир указанной кислоты отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 1,18 г (88,1%) III ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) с т. пл. 142°. Найдено %: N 25,50. $C_{11}H_{16}N_6O_2$. Вычислено %: N 26,02.

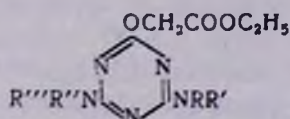
Аналогично получают другие соединения III (табл. 2).

Амид 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-оксикусусной кислоты. Смесь 0,38 г (0,0014 моля) соединения III ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) и 4 мл 25%-ной гидроокиси аммония оставляют при комнатной температуре на 12 часов. Осадок отсасывают и высушивают на воздухе. Выход 0,34 г (95,5%); т. пл. 167°. Найдено %: N 34,82. $C_9H_{16}N_6O_2$. Вычислено %: N 34,54.

Аналогично получают другие амиды кислот V (табл. 3).

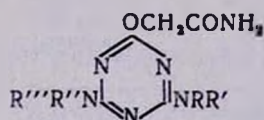
Действие спиртового едкого кали на соединения III. К 1,0 г (0,0037 моля) III ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) в 3 мл абсолютного эта-

Таблица 2



R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
							найдено	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O ₃	88,1	142	25,50	26,02
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₃	85,1	111	24,42	24,73
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O ₃	86,3	85	26,12	26,02
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ O ₃	86,1	66—8	21,73	21,53

Таблица 3



R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
							найдено	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₅ N ₃ O ₂	95,3	167	34,32	34,54
H	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O ₂	83,3	176	33,27	33,07
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₅ N ₃ O ₂	94,4	220	35,00	34,54
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ O ₂	93,4	100	28,80	28,57

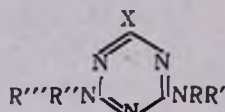
нола при охлаждении и перемешивании по каплям приливают 0,26 г (0,0046 моля) едкого кали в 3 мл абсолютного этанола. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 часов, отгоняют половину спирта, остаток растворяют в воде и подкисляют. Выход 0,6 г (75,6%) 2-этоксид-4,6-бис-этиламино-симм-триазина с т. пл. 118—120°. Найдено %: N 33,01. C₉H₁₇N₃O. Вычислено %: N 33,17.

2-Окси-4,6-бис-диэтиламино-симм-триазин. Смесь 2 г (0,007 моля) соединения I (R=R'=R''=R'''=C₂H₅) и 8 мл 35%-ной соляной кислоты нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 4 часов. По окончании реакции смесь упаривают почти досуха, добавляют 10 мл воды, отфильтровывают и фильтрат нейтрализуют содой, выпавший осадок отсасывают, высушивают на воздухе. Выход 1,6 г (93,5%) IV (R=R'=R''=R'''=C₂H₅); т. разл. 173—75°. Найдено %: N 29,14. C₁₁H₂₁N₅O. Вычислено %: N 29,28.

Аналогично получают другие соединения IV (табл. 4).

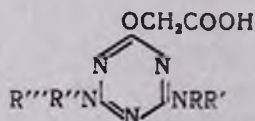
Взаимодействие соединений II с ацетатом калия. а) Смесь 20 г (0,1 моля) II ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$), 9,8 г (0,1 моля) ацетата калия и 60 мл диметилформамида нагревают при перемешивании при 155—160° в течение 16 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 14,8 г (80,0%) IV ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) с т. пл. >340°. Найдено %: N 38,72. $C_7H_{13}N_5O$. Вычислено %: N 38,25.

Таблица 4



Исходное вещество					2-Окси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-сим-м-триазин				
R	R'	R''	R'''	X	молекулярная формула	выход, %	т. разл., °C	анализ N, %	
								найденно	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	96,8	>340	38,00	38,23
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	84,6	>340	38,31	38,23
H	C ₂ H ₅	H	изо-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	96,0	>340	35,18	35,53
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ O	97,8	173	29,44	29,28
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	OCH ₂ CN	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	91,45	>340	38,44	38,23
H	C ₂ H ₅	H	изо-C ₃ H ₇	OCH ₂ CN	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	98,0	>340	35,31	35,53
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CN	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	79,2	260—63	38,80	38,23
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₂ CN	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ O	93,45	173	29,14	29,28

Таблица 5



R	R'	R''	R'''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
							найденно	вычислено
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₃	95,4	198—201	29,40	29,04
H	C ₂ H ₅	H	изо-C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₇ N ₅ O ₃	86,0	155	27,48	27,45
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₃	80,9	161	29,60	29,04
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₃ N ₅ O ₃	84,1	100—102	23,60	23,56

Аналогично получают IV ($R=R''=H$; $R'=C_2H_5$; $R'''=$ изо-C₃H₇) с выходом 76,0%; т. пл. >340°. Найдено %: N 35,55. $C_8H_{15}N_5O$. Вычислено %: N 35,53.

б) Смесь 4,0 г (0,02 моля) II ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$), 1,96 г (0,02 моля) ацетата калия и 25 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают при 130—140° в течение 8 часов. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 2,2 г (60,2%) IV ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) с. т. пл. >340°. Найдено %: N 38,71. $C_7H_{13}N_2O$. Вычислено %: N 38,25.

4,6-бис-Этиламино-симм-триазилил-2-оксиуксусная кислота. Смесь 2,22 г (0,01 моля) I ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) и 0,64 г (0,011 моля) едкого кали в 6,4 мл воды при перемешивании нагревают при 100—110° в течение 20 минут. По окончании реакции смесь экстрагируют эфиром, отделяют водный слой и путем подкисления (соляная кислота) pH раствора доводят до 4. Выпавший осадок V ($R=R''=H$; $R'=R'''=C_2H_5$) отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Аналогично получают соединения V (табл. 5).

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՑԻԱՆՄԵԹԻԼՕՔՍԻ-4,6-ԲԻՍ-ԱԼԿԻԼ (ԴԻԱԼԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Ե Վ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

4,6-բիս-Ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների 2-տրիմեթիլամոնիումային քլորիդների և ցիանմեթիլոզ խառնուրդի (ֆորմալդեհիդ և նատրիումի ցիանիդ) փոխազդմամբ ստացվել են 2-ցիանմեթիլօքսի-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները:

Ուսումնասիրվել են նրանց որոշ փոխարկումները, որոնց հետևանքով սինթեզվել ու բնութագրվել են համապատասխան էթիլային էսթերները, ամիդները, թթուները և օքսիածանցյալները:

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. № 981536, 27.01.65 г., РЖХ, 11 Н, 546 (1966)
2. W. L. Scudder, Rep. Fla. agric. Exp. Stn., 206 (1964), W. A. 14 (5) 1331 (1965).
3. H. Gysin, E. Knäsl, Advances in Pest. Control Research, 3, 289 (1960).
4. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельников, Химия в сельском хозяйстве, 1, 46 (1963).
5. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 465 (1963).