

## СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

### 2-ХЛОР(АЛКОКСИ, МЕТИЛМЕРКАПТО)-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-6- $\alpha$ -ЦИАН- $\alpha$ -МЕТИЛЭТИЛАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Ф. В. АВЕТИСЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

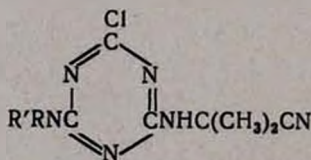
Поступило 27 XII 1971

В качестве возможных гербицидов синтезированы 2-хлор(алкокси, метилмеркапто)-4-алкил(диалкил)амино-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-симм-триазины. Взаимодействием  $\alpha$ -аминонитрила изомасляной кислоты с хлористым циануром получен 2,4-дихлор-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-симм-триазин, который под действием аминов переведен в 2-хлор-4-алкил(диалкил)-амино-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-симм-триазин. При взаимодействии последних с алкоголями натрия образуются алкоксипроизводные, а с тиомочевинной—соответствующие соли тиурония, расщеплением и последующим метилированием которых получены метилмеркаптопроизводные.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

В ряду 2-хлор-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинов избирательность гербицидного действия в значительной степени обусловлена природой углеводородного радикала у атома азота. Так, препараты атразина, пропазина, ипазина, содержащие изопропилный радикал, как правило, обладают более узким спектром действия, чем симазин, и поэтому могут быть применены для борьбы с сорняками в посевах культур, чувствительных к симазину [1,2,3]. Кроме того, указанные препараты благодаря сравнительно лучшей растворимости в воде по скорости гербицидного действия превосходят симазин.

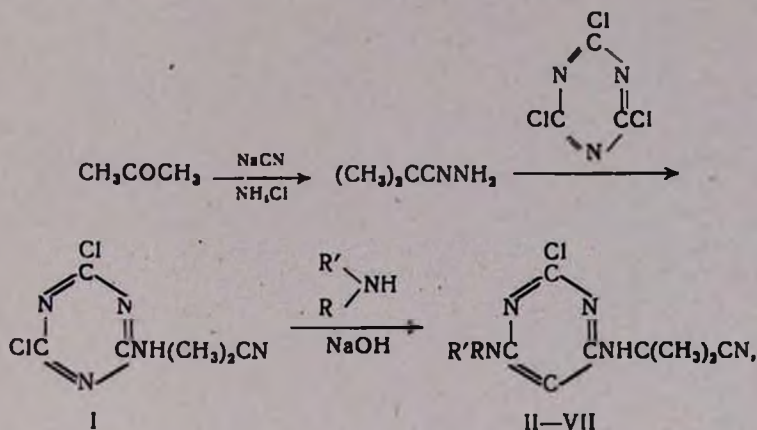
В настоящей статье описывается новый ряд производных симм-триазина, содержащих при атоме азота цианизопропилный радикал, что позволяет рассматривать их, как продукты замены атома водорода изопропилного радикала известных гербицидов (атразин, ипазин, пропазин и др.) на циангруппу:



Из числа указанного ряда соединений в литературе описан только 2-хлор-4,6 бис-цианметил-симм-триазин [4]; совершенно отсутствуют данные относительно синтеза и гербицидной активности цианалкилпроизводных, которые благодаря содержанию разветвленных углеводородных радикалов по аналогии с другими изопропиламино-симм-триазинами могли представлять определенный интерес в качестве гербицидов.

Необходимость синтеза соединений была вызвана еще и тем, что введение в молекулу органического соединения циангруппы зачастую приводит к усилению гербицидного действия или к повышению его избирательности [5—8].

Намеченные соединения были получены по схеме:



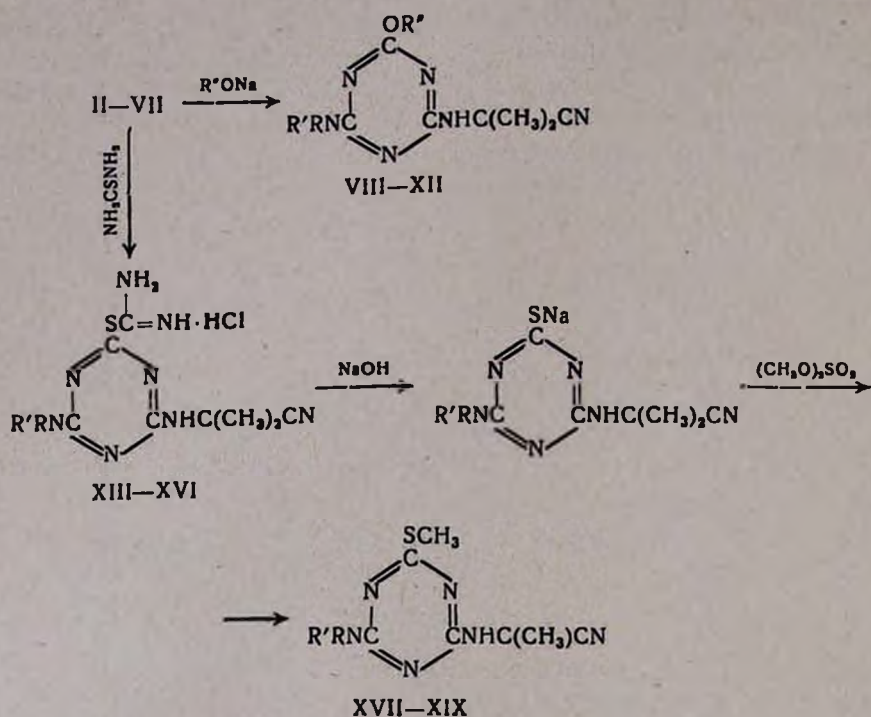
из которой видно, что синтез целевых продуктов осуществляется на основе вполне доступных соединений. Вместе с тем найдены условия, обеспечивающие высокий выход промежуточного 2,4-дихлор-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-*симм*-триазина и конечных 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-*симм*-триазинов.

На способ получения указанных соединений и результаты их испытаний нам было выдано авторское свидетельство № 291917 от 30 октября 1969 г. [9]. В том же году в литературе появился английский патент на те же соединения, в котором не приведены конкретные экспериментальные данные относительно способа их получения [10].

С целью получения новых аналогов известных препаратов атратона (2-метокси-4-этиламино-6-изопропиламино-*симм*-триазина) и прометрина (2-метилмеркапто-4-бис-изопропиламино-*симм*-триазина) был осуществлен синтез на основе полученных 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-*симм*-триазинов соответствующих 2-алкокси- и 2-метилмеркаптопроизводных.

Было установлено, что указанные соединения под действием алколюлятов натрия легко переходят в 2-алкоксипроизводные, а в среде ацетона с тиомочевинной образуют соответствующие соли тиурония. Последние под действием щелочи расщепляются в ожидаемые при этом меркаптиды, метилирование которых диметилсульфатом привело к получению 2-метилмеркапто-4-алкил(диалкил)амино-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метиламино-*симм*-триазинов:





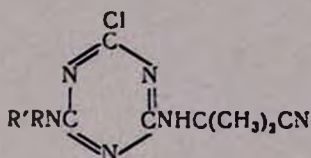
Результаты испытаний гербицидной активности синтезированных соединений будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

**2,4-Дихлор-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-симм-триазин (I).** К 3,6 г (0,02 моля) хлористого цианура, растворенного в 20 мл сухого ацетона, при перемешивании и охлаждении (смесь лед + поваренная соль) по каплям прибавляют 3,3 г (0,04 моля) нитрила аминоиэтомасляной кислоты [9]. Смесь перемешивают в течение 10 мин. а затем 30 мин. при комнатной температуре. По окончании реакции к смеси добавляют 200 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают. Выход 4,3 г (95%), т. пл. 207°. Найдено %: N 29,79; Cl 30,69.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_5$ . Вычислено %: N 30,01; Cl 31,19.

**2-Хлор-4-этиламино-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-симм-триазин (II-VII).** К смеси 2,3 г (0,01 моля) 2,4-дихлор-6- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтиламино-симм-триазина, 0,8 г (0,01 моля) гидрохлорида этиламина и 30 мл ацетона при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 0,8 г (0,02 моля) едкого натра, растворенного в 5 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане при 50—60° в течение 3 часов, прибавляют 200 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>6</sub> Cl	80,0	202	36,80	37,08	15,78	15,74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> Cl	97,0	160—61	35,00	34,88	15,48	15,03
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> Cl	95,5	190—92	32,72	33,00	14,31	13,94
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> Cl	90,0	125	34,68	34,88	14,77	15,03
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>6</sub> Cl	92,0	103	31,01	31,28	13,05	13,22
(CN)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C	H	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> Cl	70,0	161—62	35,06	34,89	12,35	12,70

**2-Метокси(этоксид)-4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазины (VIII—XII).** К алкополяту, полученному из 0,1л г-ат металлического натрия и 5 мл абсолютного метанола (этанола), прибавляют 0,005 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазина. Смесь при перемешивании кипятят 2 часа, отгоняют метанол и приливают 10 мл воды, экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сернокислым магнием и после удаления эфира остаток перекристаллизовывают из 30%-ного этанола (табл. 2).

**Хлористые s-[4-алкил(диалкил)амино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазин-2]-тиурония (XIII—XVI).** К 0,01л моля тиомочевины в 15 мл ацетона прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазина. Смесь при перемешивании кипятят в течение 4 часов и остаток опфильтровывают (табл. 2).

**2-Метилтио-4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазины (XVII—XIX).** Смесь 0,01 моля хлористого s-[4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазин-2]тиурония и 0,02 моля 50%-ного едкого натра при перемешивании кипятят на водяной бане в течение часа, после чего охлаждают, по каплям прибавляют 0,01 моля диметилсульфата, продолжают перемешивание в течение часа, затем прибавляют воду и оставляют на ночь. Выделившийся осадок отсасывают (табл. 2).

N  
R'NC

R	R'	X	Молекулярная формула
CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O
CH <sub>3</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> S
CH <sub>3</sub>	H	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>6</sub> S
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> S
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> S
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> S
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O

Примечание: \* Плавятся с разложением,

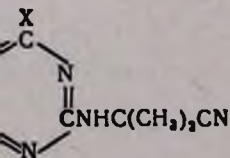


Таблица 2

Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %					
		N		Cl		S	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
80,0	89	37,55	37,83	—	—	—	—
60,3	206	35,46	35,29	—	—	13,59	13,44
97,4	235*	35,45	35,70	11,65	11,47	10,73	10,57
73,0	210	34,02	33,75	—	—	12,99	12,70
80,1	222*	35,32	35,35	11,73	11,21	10,39	10,11
96,3	200*	35,63	35,35	11,51	11,21	10,60	10,11
95,7	120—121	35,67	35,59	—	—	—	—
88,0	105—106	33,28	33,60	—	—	—	—
66,6	132—133	31,57	31,49	—	—	11,95	12,06
50,1	220—221*	33,80	33,89	—	—	11,10	10,74
97,4	85—86	33,35	33,60	—	—	—	—
95,9	121—122	32,34	32,06	—	—	—	—



## ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՔԼՈՐ(ԱԼԿՕՔՍԻ, ՄԵԹԻԼՄԵՐԿԱՊՏՈ) 4-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-6-Ձ-ՑԻԱՆ-Ձ-ՄԵԹԻԼԵԹԻԼԱՄԻՆԱ-ՍԻՎ-ՏՐԻԱԶՈԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ և Յ. Վ. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Որպես հնարավոր հերբիցիդներ սինթեզվել են 2-քլոր(ալկոքսի, մեթիլմերկապտո)-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-ձ-ցիան-ձ-մեթիլէթիլամինա-սիվ-տրիազիններ՝ իզոկարազաթիլի  $\alpha$ -ամինանիտրիլի և ցիանուր քլորիդի ռեակցիայով ստացված 2,4-դիքլոր-6-ձ-ցիան-ձ-մեթիլէթիլամինա-սիվ-տրիազինների և ամինների փոխազդմամբ: Ստացված 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-ձ-ցիան-ձ-մեթիլէթիլամինա-սիվ-տրիազինների և նատրիումի ալկահոլատների փոխազդմամբ գոյանում են ալկոքսի ածանցյալներ, իսկ թիոմիզանյութի հետ՝ համապատասխան թիուրոնիումային աղեր, որոնց ճեղքումով և հետագա մեթիլմամբ ստացվել են մեթիլմերկապտոածանցյալներ:

## SYNTHESIS OF PESTICIDES

2-CHLORO(ALKOXY, METHYLMERCAPTO)-4-ALKYL(DIALKYL)-AMINO-6- $\alpha$ -CYAN- $\alpha$ -METHYL-ETHYLAMINO-*symm*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and F. V. AVETISSIAN

As prospective herbicides 2-chloro(alkoxy, methylmercapto)-4-alkyl-(dialkyl)-amino-6- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -methylamino-*symm*-triazines have been prepared. The reaction of this compound with sodium alcoholate and thiourea has also been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 667—674.
2. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельникова, Химия в сельском хозяйстве, 1, 46 (1968).
3. H. Gysin, Knüsel, E. Advances in Pest. Research, 3, 289, (1960).
4. J. T. Thurston, S. R. Dubley, D. W. Kaiser and others. J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
5. W. L. Saudder, Rep. Fla. agric. Exp. Stn., 206 (1964), W. A. 14 (5) 1331 (1965). РЖБ 19, 55 (1965).
6. Англ. пат. № 981536, 27.01.65 г. РЖХ, 11Н, 546 (1966).
7. В. В. Довлатян, К. А. Элизаян, Арм. хим. ж., 10, 842 (1968).
8. В. В. Довлатян, К. А. Элизаян, Арм. хим. ж., 4, 354 (1971).
9. В. В. Довлатян, Ф. В. Аведисян, Авт. свид. № 291917 от 30/X 1969 г.
10. Англ. пат. 1, 132, 306 (1968) [С. А., 70, 37844 (1969)].