

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-МЕТИЛМЕРКАПТО(АЛКОКСИ)-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-6- α -КАРБ- АЛКОКСИ- α -МЕТИЛЭТИЛАМИНО-*смм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Ф. В. АВЕТИСЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

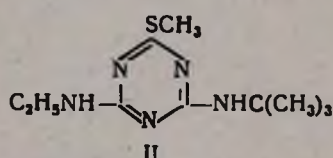
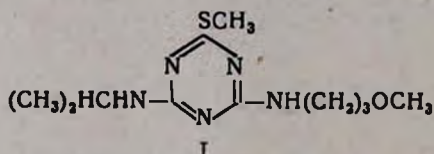
Поступило 27 XII 1971

Гидрохлориды алкиловых эфиров α -аминоизомасляной кислоты под действием хлористого цинкура и в присутствии щелочи образуют 2,4-дихлор-6- α -карбалкокси- α -метил-этиламино-*смм*-триазины. Последние при взаимодействии с аминами в присутствии щелочи дают 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -карбалкокси- α -метилэтиламино-*смм*-триазины.

Полученные соединения через промежуточные соли тнурония превращены в 2-метилмеркапто-, а под действием алкоголятов натрия в 2-алкоксипроизводные.

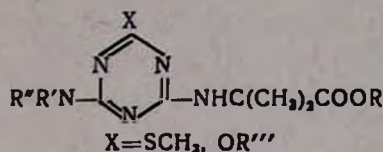
Табл. 2, библ. ссылок 5.

Среди производных *смм*-триамина, синтезированных в качестве селективных гербицидов, выделяются 2-метилмеркапто-4,6-*бис*-алкиламино-*смм*-триазины. За последние годы особенно широко рекомендуются гербициды на основе 2-метилмеркапто-4-изопропиламино-6-(3-метоксипропиламино)-*смм*-триамина (I) и 2-метил-4-этиламино-6-*трет*-бутиламино-*смм*-триамина (II).

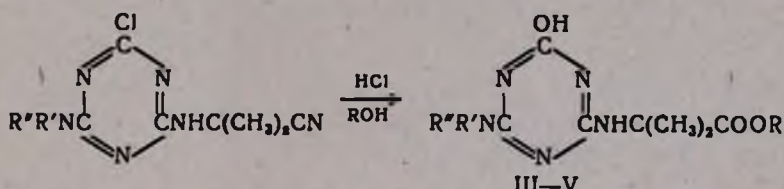


Препараты гезаран и гезаран-2079 в качестве одного из основных действующих веществ содержат 2-метилмеркапто-4-изопропил-6-(3-метоксипропил)амино-*смм*-триазин. Указанные препараты, а также 2-метилмеркапто-4-этиламино-6-*трет*-бутиламино-*смм*-триазин испытываются для борьбы с двудольными сорняками в посевах культурных злаков (1—3).

Как видно из приведенных формул, основными структурными элементами перечисленных гербицидов являются липофильная метоксильная группа и разветвленная углеродная цепь. С учетом этих структурных особенностей были бы закономерны поиски гербицидов узкоизбирательного действия среди 2-метилмеркапто(алкокси)-4-алкил(диалкил)амино-6- α -карбалкокси- α -метилэтиламино-*смм*-триазинов:

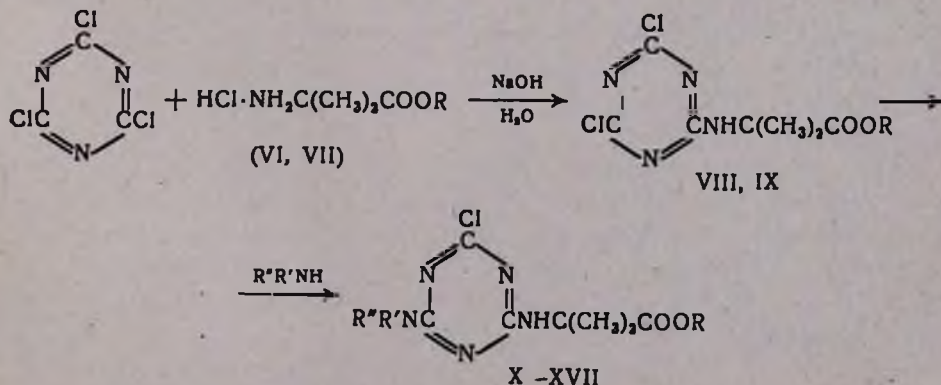


Под действием смеси соляной кислоты (или хлористого водорода) и спирта на синтезированные ранее 2-хлор-4-алкиламино-6- α -метил- α -цианэтиламино-*симм*-триазины [4] следовало ожидать образование 2-хлор-4-алкиламино-6- α -карбалкоксистиламино-*симм*-триазинов. Однако опыты показали, что образующиеся при этом продукты не содержат хлора и, по данным элементного анализа и ИК спектроскопии, представляют собой 2-окси-4-алкиламино-6- α -карбалкокси- α -метилэтиламино-*симм*-триазины. Следовательно, при обычном способе превращения циангруппы в карбалкоксистильную наряду с алкоголизом исходных продуктов по месту циангруппы имеет место также их гидролиз за счет подвижного атома хлора:

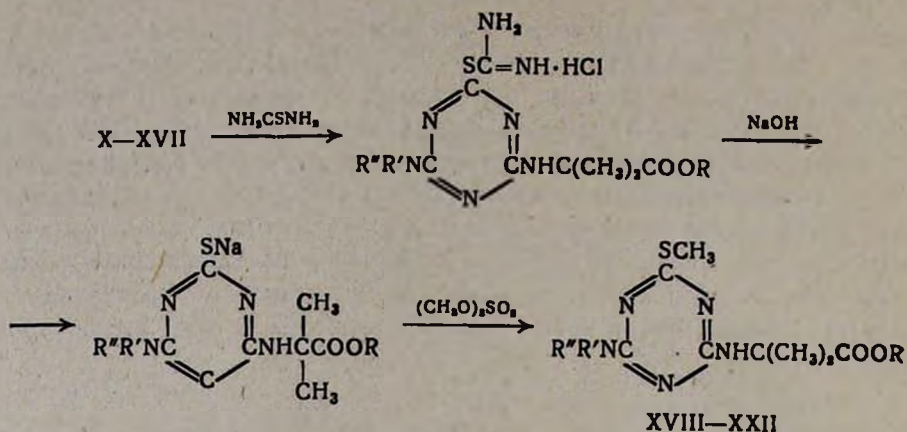


В этой связи изучалась возможность получения намеченных соединений с применением гидрохлоридов алкиловых эфиров α -аминоизомасляной кислоты (VI, VII, $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), полученных под действием хлористого водорода на спиртовой раствор гидрохлорида нитрила α -аминоизомасляной кислоты.

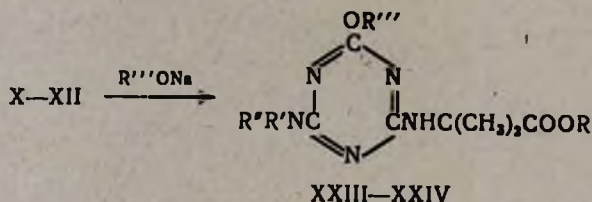
При конденсации указанных гидрохлоридов с хлористым циануром в среде ацетона при низкой температуре и под действием водной щелочи были получены 2,4-дихлор-6-карбалкокси- α -метилэтиламино-*симм*-триазины (VIII—IX), которые под действием гидрохлоридов алкиламинов в присутствии акцепторов хлористого водорода образуют ожидаемые 2-хлор-4-алкиламино-6- α -карбалкокси- α -метилэтиламино-*симм*-триазины по схеме:



Полученные таким образом соединения с тиомочевинной образуют соответствующие соли тиурония. Последние, без выделения в отдельности, под действием щелочи превращаются в меркаптиды, метилированием которых диметилсульфатом были получены целевые продукты:



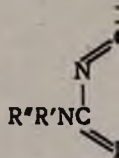
Одновременно было установлено, что 2-хлор-4-алкил(диалкил)-амино-симм-триазины под действием алкоголятов натрия превращаются в ожидаемые 2-алкоксипроизводные:



Экспериментальная часть

2-Окси-4-алкиламино-6-α-карбалкокси-α-метилэтиламино-симм-триазины (III—V). Через смесь 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазина и 4 мл метанола (этанол) пропускают сухой хлористый водород до полного насыщения и смесь кипятят на водяной бане в течение 4 часов. Затем отгоняют спирт, остаток растворяют в воде, раствор отсасывают и фильтрат нейтрализуют. Выпавший осадок отсасывают и высушивают на воздухе. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

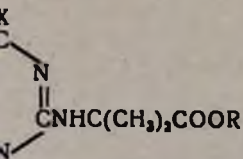
Гидрохлориды алкиловых эфиров α-аминоизомасляной кислоты (VI—VII). 8,4 г (0,1 моля) нитрила α-аминоизомасляной кислоты растворяют в абсолютном эфире и при охлаждении ледяной водой добавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения выделения мутн. Спустя 2—3 часа отфильтровывают выпавший осадок и высушивают на воздухе. Выход 12 г (100%), т. пл. 146° [5].



X	R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %
OH	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₁₇ N ₅ O ₃	64,0
OH	CH ₃	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ O ₃	89,9
OH	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₁ N ₅ O ₃	71,4
SCH ₃	CH ₃	H	H	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₃ S	78,3
SCH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₁₀ H ₁₇ N ₅ O ₃ S	90,2
SCH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ O ₃ S	80,6
SCH ₃	CH ₃	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₁ N ₅ O ₃ S	90,0
SCH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₁ N ₅ O ₃ S	80,1
SCH ₃	C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₃ N ₅ O ₃ S	90,3
OCH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ O ₃	69,9
OCH ₃	CH ₃	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₁ N ₅ O ₃	70,1

• Разложение.

Таблица 1



Т. пл., °C	А н а л и з, %							
	N		S		C		H	
	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
204*	27,67	27,45	—	—	—	—	—	—
214—215*	25,86	26,02	—	—	49,20	49,07	7,05	7,06
210*	24,35	24,73	—	—	50,80	50,88	7,50	7,42
186—187	27,47	27,23	12,71	12,45	—	—	—	—
180	25,93	25,83	12,41	11,80	—	—	—	—
129—130	25,00	24,54	12,01	11,22	—	—	—	—
62—63	23,48	23,41	11,28	10,70	—	—	—	—
76—77	23,65	23,41	11,30	10,70	—	—	—	—
94—95	22,11	22,36	10,75	10,22	—	—	—	—
146—147	25,85	26,02	—	—	—	—	—	—
110—111	24,51	24,73	—	—	—	—	—	—

Через смесь 12 г (0,1 моля) гидрохлорида нитрила α -аминоизомасляной кислоты и 48 г метанола пропускают сухой хлористый водород до полного насыщения и смесь кипятят на водяной бане в течение 2 часов, охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают выпавший хлористый аммоний, фильтрат оставляют в холодильнике 20—24 часа и еще раз отфильтровывают. После удаления спирта в слабом вакууме остаток несколько раз обрабатывают абсолютным эфиром, затем сухим ацетоном. Выпавший осадок гидрохлорида метилового эфира α -аминоизомасляной кислоты отсасывают и высушивают на воздухе. Выход 10 г (70%), т. пл. 180—81° (по данным литературы [5], т. пл. 183°).

Аналогично получен гидрохлорид этилового эфира α -аминоизомасляной кислоты. Выход 75%, т. пл. 133°.

2,4-Дихлор-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазины (VIII—IX). К смеси 3,7 г (0,02 моля) хлористого цианура и 3 г (0,02 моля) гидрохлорида метилового эфира α -аминоизомасляной кислоты в 10 мл ацетона при —5° медленно, по каплям добавляют 1,6 г (0,04 моля) едкого натра, растворенного в 8 мл воды. Смесь перемешивают в течение часа, затем при комнатной температуре 15 минут, после чего выливают в 150 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 4,6 г (80,3%), т. пл. 116—17°. Найдено %: N 21,50; Cl 27,01. $C_8H_{10}Cl_2N_4O_2$. Вычислено %: N 21,43; Cl 26,79.

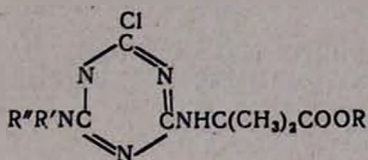
Аналогично получен 2,4-дихлор-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазин. Выход 80%, т. пл. 87—88°. Найдено %: N 20,45; Cl 25,76. $C_8H_{12}Cl_2N_4O_2$. Вычислено %: N 20,117; Cl 25,44.

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазины (X—XVII). К смеси 0,02 моля 2,4-дихлор-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазина в 15 мл ацетона, 0,02 моля гидрохлорида амина при охлаждении ледяной водой добавляют 0,04 моля едкого натра, растворенного в 7 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3 часов при 50—60° и затем вливают в 200 мл воды; выпавший осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе. Константы полученных соединений приведены в табл. 2.

2-Метокси-4-алкиламино-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазины (XXIII, XXIV). К алкоголяту, полученному из 0,005 г-ат натрия и 5 мл абс. метанола, прибавляют 0,005 моля 2-хлор-4-алкиламино-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазина. Смесь при перемешивании кипятят 2 часа, отгоняют метанол, приливают 10 мл воды, экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сернокислым магнием и после удаления эфира выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из 35%-ного этанола (табл. 1).

2-Метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазины (XVIII—XXII). К раствору 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -метил- α -карбалкоксииэтиламино-симм-триазина в 30 мл метилового спирта при перемешивании добавляют 0,012 моля тиомочевины. Смесь нагревают при температуре кипения метанола в течение 3 часов. Затем охлаждают до 50° и при перемешивании добавляют

Таблица 2



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
						N		Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	H	C ₈ H ₁₂ ClN ₅ O ₂	70,4	179—180	24,47	24,44	14,73	14,46
C ₂ H ₅	H	H	C ₉ H ₁₄ ClN ₅ O ₂	80,9	163—164	27,29	27,00	14,09	13,68
CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₁₆ ClN ₅ O ₂	96,6	182—183	25,75	25,59	12,63	12,98
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₈ ClN ₅ O ₂	89,0	119	24,15	24,34	12,06	12,31
CH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₁₈ ClN ₅ O ₂	97,1	166—167	24,70	24,35	14,63	14,34
C ₂ H ₅	H	изо-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₁₈ ClN ₅ O ₂	87,0	133	23,39	23,22	11,91	11,77
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₀ ClN ₅ O ₂	90,2	110—111	24,90	23,22	12,05	11,77
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₂ ClN ₅ O ₂	90,3	46—47	22,33	22,53	11,21	11,25

0,02 моля едкого натра, растворенного в 3 мл воды. Смесь кипятят еще час, охлаждают до 50—55° и при этой температуре добавляют 0,012 моля диалкилсульфата, после чего реакционную смесь кипятят час, охлаждают до 25° и добавлением холодной воды осаждают продукт, который отфильтровывают, высушивают в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՄԵԹԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱ (ԱԿՈՓՄԻ) — 4-ԱԼԿԻԼ (ԴԻԱԼԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-6-ԿԱՐԲԱԿՈՓՄԻ-α-ՄԵԹԻԼԷԹԻԼԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Յ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

α-Ամինադիդակտադաթթվի նիտրիլի քլորաջածնական աղի ալկահոլիզով սինթեզված են α-ամինադիդակտադաթթվի ալկիլալին էսթերների քլորաջածնական աղեր, որոնք հիմքի ներկայությամբ ցիանուրի քլորիդի հետ փոխազդելիս առաջացնում են 2,4-դիքլոր-6-α-կարբալկոքսի-α-մեթիլէթիլամինա-սիմ-տրիազիններ: Վերջիններս հիմքի ներկայությամբ ամինների հետ փոխազդելիս առաջացնում են 2-քլոր-4-α-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-α-կարբալկոքսի-α-մեթիլէթիլամինա-սիմ-տրիազիններ:

Ստացված միացությունները նատրիումի ալկահոլատի հետ փոխազդմամբ վերածվել են ալկոքսի ածանցյալների, իսկ թիոմիզանյութի հետ համապատասխան թիուրոնիոմալին աղերի, որոնց ճեղքմամբ և հետագա մեթիլմամբ ստացվել են 2-մերկապտաածանցյալներ:

PESTICIDE SYNTHESIS

2-METHYLMERCAPTO(ALKOXY)-4-ALKYL(DIALKYL)AMINO-6-
 α -CARBALKOXY- α -METHYLETHYLAMINO-*symm*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and F. V. AVETISSIAN

By the interaction of α -aminoisobutyric ester hydrochlorides with cyanuric chloride 2,4-dichloro-6- α -carbalkoxy- α -methylethylamino-*symm*-triazines have been prepared. Reaction of the latter with amines produces 2-chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6- α -carbalkoxy- α -methylethylamino-*symm*-triazines. Interaction of these substituted triazines with thiourea and alcoholates leads correspondingly to 2-methylmercapto- and 2-alkoxy derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия пестицидов и регуляторов растений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 667.
2. Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, Химия в сельском хозяйстве, 1, 46 (1968).
3. H. Gysin, E. Knüsel, Advances in Pest. Control Research, 73, 2981 (1960).
4. В. В. Довлатян, Ф. В. Аветисян, Арм. хим. ж., 25, 880 (1972).
5. Словарь орг. ссзд. ИЛ, М., 1, 1949, стр. 91.