ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 3, 1973

УДК 539.196.3+547.495.497+547.497.1+547.239.2

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ *симм*-ГИДРАЗИНО-*бис*-ДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЗАМЕЩЕННЫХ ДИТИОКАРБАЗИНОВЫХ КИСЛОТ С ХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОМ

В. В. ДОВЛАТЯН и Ф. В. АВЕТИСЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

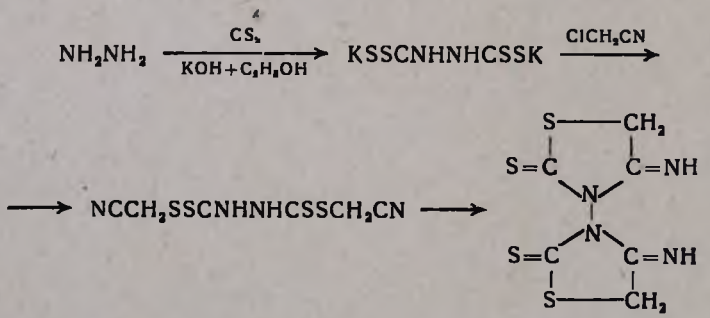
Поступило 22 VI 1972

Показано, что *симм*-гидразино-*бис*-дитиокарбонат калия с хлорацетонитрилом образует соответствующий *симм*-гидразино-*бис*-цианметилдитиокарбонат, между тем как β-моно- и β,β-дизамещенные дитиокарбазинаты калия или триэтиламмония в аналогичных условиях превращаются в производные тиазолидина-1,3.

Библ. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии солей N-монозамещенных дитиокарбаминовой кислоты с хлорацетонитрилом имеет место реакция гетероциклизации с образованием 3-алкил(арил)-4-иминотиазолидин-1,3-тионов-2. В аналогичных условиях, как и следовало ожидать, этилен-*бис*-дитиокарбамат натрия превращается в соответствующее производное *бис*-тиазолидинтиона симметричного строения.

Было естественно полагать, что при распространении указанной реакции на *симм*-гидразино-*бис*-дитиокарбонат калия можно было получить *симм*-гидразино-*бис*-цианметилдитиокарбонат, внутримолекулярная циклизация которого привела бы к образованию двухядерной гетероциклической системы, содержащей непосредственно связанные тиазолидиновые кольца.

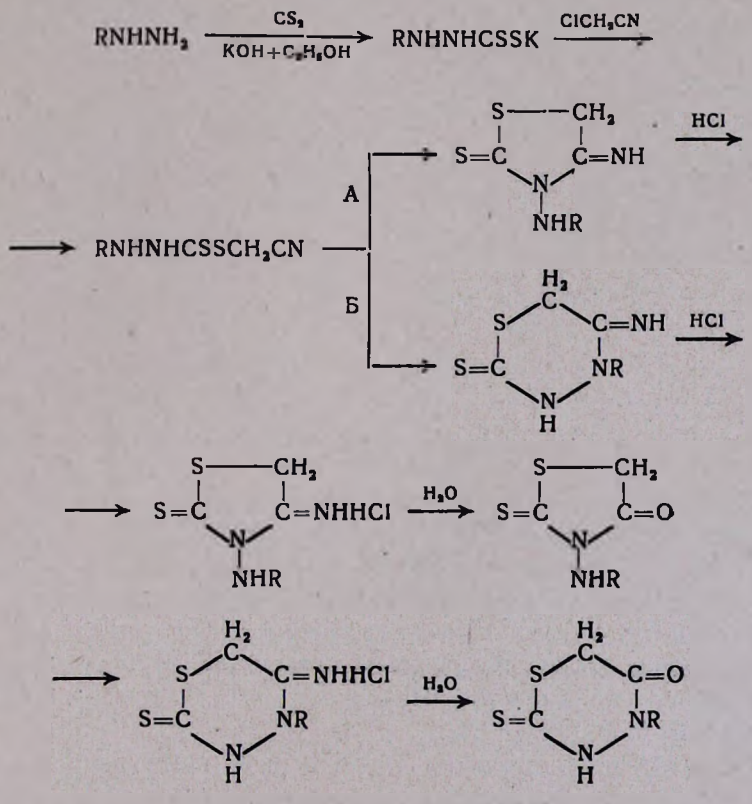


Опыты показали, что вопреки нашим ожиданиям, образующийся при осуществлении вышеприведенной схемы промежуточный *бис*-цианметил-*бис*-дитиокарбонат, в противоположность другим цианметилкарбаматам [1,2] и ранее изученным нами дитиокарбаматам, не подвергается

циклизации как при нагревании, так и при продолжительном воздействии хлористого водорода. Тем не менее представляло интерес вовлечение в сферу гетероциклизации солей аналогичного строения N-монозамещенных дитиокарбазинатов, легко получаемых при взаимодействии N-монозамещенных производных гидразина со смесью сероуглерода и щелочи или триэтиламина.

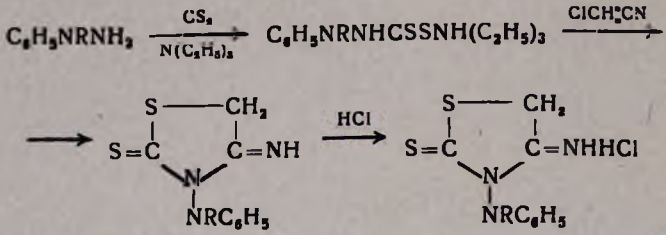
Показано, что β-фенил, β-бензоил и β-ацетилдитиокарбазинаты калия или триэтиламмония в довольно мягких условиях с хлорацетонитрилом дают продукты, не содержащие по данным ИК спектроскопии циан группу, но имеют отчетливое поглощение в области 1582—1640 $см^{-1}$, характерное для иминогруппы. Наличие последней в синтезированных соединениях было подтверждено также получением соответствующих гидрохлоридов, которые по аналогии с другими гидрохлоридами иминопроизводных оксазолидина и тиазолидина под действием воды расщепляются с превращением в ожидаемые оксопроизводные.

С учетом наличия двух подвижных атомов водорода в исходных дитиокарбазинатах можно было ожидать образование как шестичленного, так и пятичленного циклов согласно одной из нижеуказанных схем:

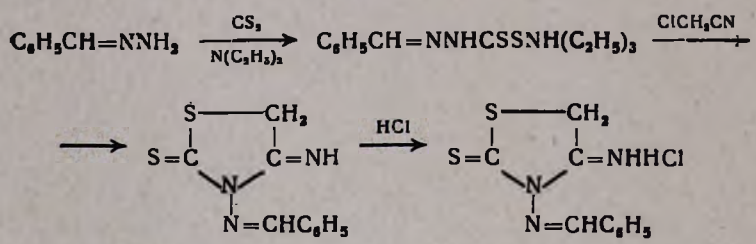


Выбор между схемами А и Б был сделан на основании следующих данных. Полученное из фенилгидразина конечное оксопроизводное по

своим свойствам оказалось идентичным с 3-фениламино-4-оксотиазолидин-1,3-тионом-2, описанным в [3] и полученным путем нагревания *бис*-карбоксиметилового эфира тетратиоугольной кислоты с гидрохлоридом фенилгидразина в присутствии соды. Это указывает на содержание пятичленных циклов в полученных соединениях и, следовательно, на вероятность протекания реакции по схеме А. Данный вывод был подкреплен в дальнейшем новыми опытами, проведенными с производными гидразина, не содержащими атом водорода у β-атома азота. В качестве удобных в этом отношении объектов были взяты β-фенил-β-алкилгидразины и бензалгидразон. Опыты показали, что полученные из этих соединений дитиокарбазинаты триэтиламмония с хлорацетонитрилом также образуют циклические продукты, родственные по ИК спектроскопии вышеуказанным производным тиазолидина-1,3.



$R = CH_3,\ C_2H_5$



Экспериментальная часть

симм-Гидразино-бис-дитиокарбонат калия. 5,6 *г* (0,1 моля) едкого кали растворяют в 20 *мл* абс. этанола, при сильном охлаждении (лед+соль) добавляют 1,6 *г* (0,05 моля) гидразина, затем 7,6 *г* (0,1 моля) сероуглерода. Смесь перемешивают при охлаждении 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день реакционную массу нагревают 3 часа при 50°. Добавляют 30 *мл* эфира и осадок отфильтровывают. Выход 10,7 *г* (82,3%), т. пл. выше 300°. Найдено %: N 10,87; S 50,00. $C_2H_2N_2S_4K_2$. Вычислено %: N 10,77; S 49,22.

β-Фенилдитиокарбазинат калия. 2,8 *г* (0,05 моля) едкого кали растворяют в 15 *мл* абс. этилового спирта, при сильном охлаждении (лед+соль) добавляют 5,4 *г* (0,05 моля) фенилгидразина, затем 3,8 *г* (0,05 моля) сероуглерода. Смесь перемешивают при охлаждении 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 20 *мл* эфира и осадок от-

фильтровывают. Выход 9,1 *г* (82,7%), т. пл. 140—141° (с разложением). Найдено %: N 12,36; S 29,07. $C_7H_7N_2S_2K$. Вычислено %: N 12,61; S 28,82.

Аналогично получены следующие дитиокарбазинаты. *β-Ацетилдитиокарбазинат калия.* Выход 85,0%, т. пл. 78—79 (с разл.). Найдено %: N 15,03; S 33,65. $C_3H_5N_2S_2OK$. Вычислено %: N 14,89; S 34,04. *β-Бензоилдитиокарбазинат калия.* Выход 90,0%, т. пл. 302—303° (с разлож.). Найдено %: N 11,35; S 24,97. $C_8H_7N_2S_2OK$. Вычислено %: N 11,20; S 25,60.

бис-Цианметилдитиокарбонат. К суспензии 2,6 *г* (0,01 моля) *симм*-гидразино-*бис*-дитиокарбоната калия в 7 *мл* этилового спирта при перемешивании и охлаждении (лед + соль) прибавляют 1,5 *г* (0,02 моля) хлорацетонитрила, после чего смесь перемешивают 1 час, а затем при комнатной температуре 30 мин. Добавляют 30 *мл* воды и осадок отфильтровывают. Выход 2 *г* (76,5%), т. пл. 120—121°. Найдено %: N 21,39; S 49,09. $C_6H_6N_4S_4$. Вычислено %: N 21,37; S 48,85. $\nu_{C\equiv N}$ 2250, ν_{NH} 3260, $\nu_{C=S}$ 1520 *см*$^{-1}$.

3-Фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. К суспензии 2,2 *г* (0,01 моля) β-фенилдитиокарбазината калия в 7 *мл* этилового спирта при перемешивании и охлаждении (лед + соль) прибавляют 0,75 *г* (0,01 моля) хлорацетонитрила, после чего продолжают перемешивание в течение часа, а затем добавляют 30 *мл* воды и выпавший осадок отфильтровывают. Выход 2,1 *г* (90,4%), т. пл. 78—79° (50% этанола). Найдено %: N 19,22; S 28,76. $C_9H_9N_3S_2$. Вычислено %: N 18,83; S 28,69. $\nu_{C_6H_5}$ 1596, $\nu_{C=N}$ 1630, ν_{NH} 3190 *см*$^{-1}$. $\nu_{C\equiv N}$ отсутствует.

Аналогично получены следующие иминотиазолидины. *3-Ацетиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2.* Выход 54,4%, т. пл. 145—146° (с разл.). Найдено %: N 22,53; S 34,01. $C_5H_7N_3S_2O$. Вычислено %: N 22,22; S 33,86. $\nu_{C=O}$ 1670, $\nu_{C=N}$ 1640, $\nu_{C=S}$ 1500, ν_{NH} 3200 *см*$^{-1}$. $\nu_{C\equiv N}$ отсутствует. *3-Бензоиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2.* Выход 90,0%, т. пл. 130—131° (50% этанола). Найдено %: N 17,65; S 26,10. $C_{10}H_9N_3S_2O$. Вычислено %: N 17,52; S 25,50. $R_f^* = 0{,}42$. $\nu_{C=N}$ 1582, $\nu_{C=O}$ 1634, ν_{NH} 3133 *см*$^{-1}$. $\nu_{C\equiv N}$ отсутствует.

3-Бензоиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. К 1,36 *г* (0,01 моля) бензоилгидразина, 1 *г* (0,01 моля) триэтиламина в 4 *мл* воды при охлаждении льдом добавляют 0,9 *г* (0,012 моля) сероуглерода и оставляют на ночь. На следующий день раствор несколько раз экстрагируют эфиром, удаляют эфирный слой, а к раствору при охлаждении (лед + соль) добавляют 0,75 *г* (0,01 моля) хлорацетонитрила, перемешивают при комнатной температуре 30 мин., добавляют 50 *мл* воды и осадок отфильтровывают. Выход 2,4 *г* (95,5%), т. пл. 132—133° (50% этанола).

Аналогично получены следующие иминотиазолидины. *3-N-Метил-N-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2.* Выход 87,5%, т. пл. 65—66°. Найдено %: N 17,85; S 27,12, 26,61. $C_{10}H_{11}N_3S_2$. Вычислено %: N 17,72; S 27,00. $\nu_{C_6H_5}$ 1579, $\nu_{C=N}$ 1650 *см*$^{-1}$. $\nu_{C\equiv N}$ отсутствует.

3-N-Этил-N-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. Выход 89,9%, т. пл. 85—86°. Найдено %: N 17,00, S 25,83. $C_{11}H_{13}N_3S_2$. Вычислено %: N 16,73; S 25,49. $\nu_{C_6H_5}$ 1570, $\nu_{C=N}$ 1650 *см*$^{-1}$. ν_{C-N} отсутствует. *3-Бензиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2.* Выход 93,6%, т. пл. 110—112°. Найдено %: N 17,57; S 26,91, 27,10. $C_{10}H_9N_3S_2$. Вычислено %: N 17,87; S 27,23. $\nu_{C_6H_5}$ 1611, $\nu_{C=N}$ 1658 *см*$^{-1}$. ν_{C-N} отсутствует.

Гидрохлорид 3-ацетиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. 0,3 *г* (0,0013 моля) 3-ацетиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2 растворяют в 4 *мл* ацетона, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мути. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают абс. эфиром и высушивают на воздухе. Выход 0,35 *г* (95,5%), т. пл. 195—96° (с разл.). Найдено %: N 18,98; S 28,58; Cl 16,29. $C_5H_8ClN_3S_2O$. Вычислено %: N 18,64; S 28,38; Cl 15,74.

Аналогично получены следующие гидрохлориды. *Гидрохлорид 3-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2.* Выход 96,5 %, т. пл. 160—161° (с разл.). Найдено %: N 16,26; S 24,27; Cl 13,77. $C_9H_{10}ClN_3S_2$. Вычислено %: N 16,18; S 24,62; Cl 13,69. *Гидрохлорид 3-N-метил-N-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2.* Выход 97,5%, т. пл. 149—150° (с разл.). Найдено %: N 15,57; Cl 12,63; S 23,65. $C_{10}H_{12}ClN_3S_2$. Вычислено %: N 15,35; Cl 12,97; S 23,40. *Гидрохлорид 3-N-этил-N-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2.* Выход 97,8 %, т. пл. 130—131°. Найдено %: N 14,75; Cl 12,51; S 23,07. $C_{11}H_{14}ClN_3S_2$. Вычислено %: N 14,60; Cl 12,34; S 22,64.

3-Ацетиламино-4-оксотиазолидин-1,3-тион-2. 0,2 *г* (0,001 моля) гидрохлорида 3-ацетиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2 растворяют в 3 *мл* воды и оставляют на ночь. На следующий день смесь экстрагируют эфиром, эфирные экстракты высушивают и удаляют растворитель при комнатной температуре. Выход 0,15 *г* (78,9%), т. пл. 128—129°. Найдено %: N 14,91; S 33,89. $C_5H_6N_2O_2S_2$. Вычислено %: N 14,73; S 33,69. *Аналогично получен 3-фениламино-4-оксотиазолидин-1,3-тион-2.* Выход 76,3%, т. пл. 134—135°, по данным [3] т. пл. 133,5—134°. Найдено %: N 12,37; S 28,60. $C_9H_8H_2S_2O$. Вычислено %: N 12,51; S 28,57.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

սիմ-ՀԻԴՐԱԶԻՆԱ-բիս-ԴԻՔԻՈԿԱՐԲՈՆԱԹԹՎԻ ԱՂԵՐԻ, ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԴԻՔԻՈԿԱՐԲԱԶԻՆԱԹԹՎԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Յ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Յույց է տրված, որ կալիումի սիմ-հիդրազինա-բիս-դիքիոկարբոնատը քլորացետոնիտրիլի հետ առաջացնում է համապատասխան սիմ-հիդրազինա-բիս-ցիանմեթիլդիքիոկարբոնատ, մինչդեռ β-մոնո- և β,β-երկտեղակալված

---

* Носитель Al_2O_3 (акт. II) элюент—система—ацетон—гексан 1 : 1,5

դիթիոկարբազինաթթվի կալիումական կամ տրիէթիլամոնիումային աղերը նույն պայմաններում փոխարկվում են թիազոլիդին-1,3-ի ածանցյալների։

SYNTHESIS OF PESTICIDES

INTERREACTION OF *symm*-HYDROZINO-*bis*-THIOCARBONATES AND SUBSTITUTED DITHIOCARBAZINIC ACIDS WITH CHLOROACETONITRILE

V. V. DOVLATIAN and F. V. AVETISSIAN

It has been shown that the reaction of potassium *symm*-hydrozino-*-bis*-dithiocarbonate with chloroacetonitrile leads to the corresponding *symm*-hydrazino-*bis*-cyanomethyldithiocarbonate, while potassium or triethylammonium salts of β-mono- or, β,β-disubstituted dithiocarbazinic acids produce 1,3-tiazolidine derivatives.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян*, Арм. хим. ж., 23, 173 (1970).
2. *В. В. Довлатян, Э. В. Амбарцумян*, Арм. хим. ж., 23, 295 (1970).
3. Beilst IV, 26—27, 311.