ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 5, 1973

УДК 542.91+632.936

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-ХЛОР-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-6-α-(МЕТИЛ- и КАРБОКСИМЕТИЛ)-ГИДРАЗИНО-*симм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

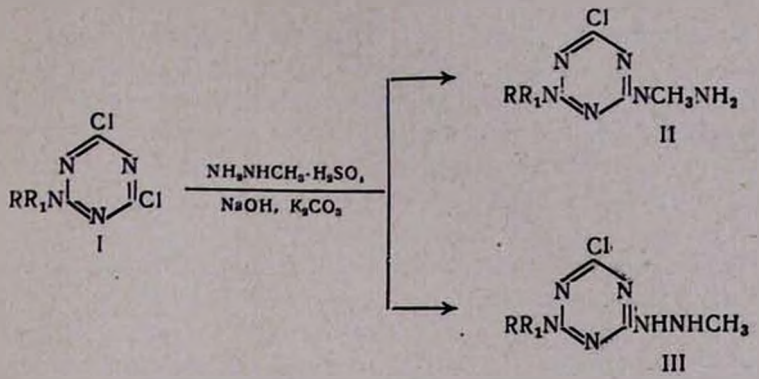
Поступило 14 VIII 1972

Взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с сульфатом метилгидразина синтезированы 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метилгидразино-*симм*-триазины, которые при нагревании были переведены во внутренние соли. Строение α-метилгидразинопроизводных подтверждено получением β-ацетилпрозводных и соответствующих бензальгидразонов. Установлено, что при конденсации 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с алкиловыми эфирами гидрохлоридов гидразиноуксусной кислоты образуются 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-β-карбоксиметилгидразино-*симм*-триазины.

Табл. 3, библ. ссылок 3.

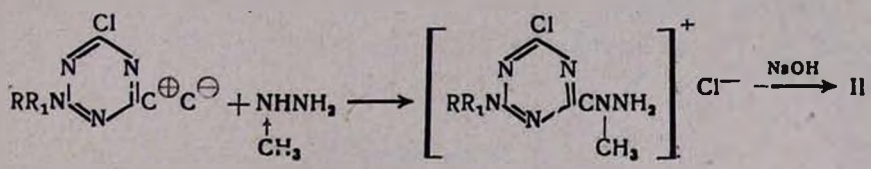
Испытанием на гербицидную активность ранее синтезированных 2-хлор-4-алкил (диалкил) амино-6-α-алкил-β-ацилгидразино-*симм*-триазинов [1,2] было установлено, что указанные соединения по характеру физиологической активности по отношению к растениям заметно отличаются от препаратов на основе *симм*-триазина. Гербицидная активность наиболее интересных представителей этого ряда соединений при их введении в почву в широком интервале времени обычно постепенно понижается, между тем как активность 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-алкил-β-ацилгидразино-*симм*-триазинов наоборот, повышается. Это навело на мысль, что указанные соединения в почве подвергаются деацетилированию с образованием 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-алкилгидразино-*симм*-триазинов, которые, по-видимому, обладают более высокой гербицидной активностью, чем соответствующие ацетильные производные. Данное предположение легло в основу синтеза α-алкилгидразинопроизводных *симм*-триазина, испытание которых на сравнительную гербицидную активность позволило бы подтвердить вышесказанное.

С этой целью в настоящей статье приведены результаты взаимодействия 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с сульфатом метилгидразина, являющегося одним из наиболее доступных представителей алкилгидразинов [3]. При этом следовало ожидать образование двух изомеров метилгидразинопроизводных:

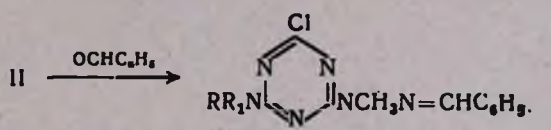


$R = H, CH_3, C_2H_5$; $R_1 = CH_3, C_2H_5$, *изо*-C_3H_7

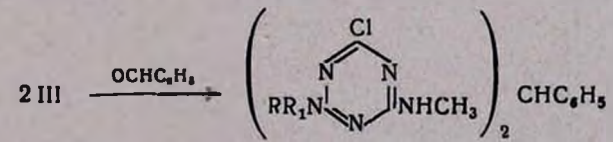
С учетом сравнительно повышенной нуклеофильности атома азота, непосредственно связанного с электродонорным метильным радикалом, следовало дать предпочтение протеканию реакции по образованию II.



С целью подтверждения этих соображений изучалась возможность превращения полученных соединений в бензальгидразоны. Так как исходное гидразинопроизводное содержит свободную NH_2 группу, то можно было ожидать образования бензальгидразона нормального строения:



Если же изучаемое соединение представляет собою α,β-дизамещенное производное гидразина, то естественно было допустить возможность конденсации двух молекул замещенного гидразина с одной молекулой бензальдегида с образованием бензилиденгидразинопроизводного:



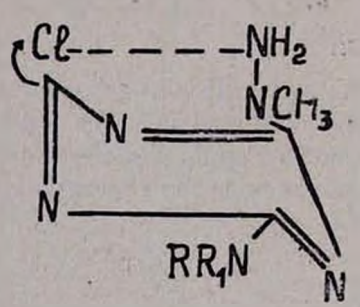
Данные элементного анализа подтверждают протекание реакции по первой схеме.

Что при взаимодействии 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с сульфатом метилгидразина образуются α-метилгидразино-

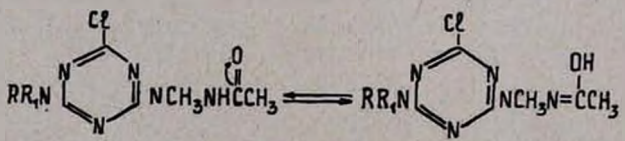
симм-триазины, было подтверждено также осуществлением их ацетилирования. Полученные при этом продукты оказались идентичными с ранее синтезированными 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метил-β-ацетилгидразино-*симм*-триазинами [1].

Дальнейшее изучение химических свойств полученных α-метилгидразинопроизводных показало, что при их умеренном нагревании в среде бензола при температуре кипящей водяной бани образуются продукты, резко отличающиеся по т. пл. от исходных соединений: т. пл. 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метилгидразино-*симм*-триазинов 66—94°, а после их нагревания в бензоле они разлагаются не плавясь при 225—285°, хотя по процентному содержанию азота и хлора эти соединения не отличаются друг от друга. Оба продукта образуют те же ацетильные производные и по данным масс-спектроскопии характеризуются одинаковым молекулярным весом. Следует также указать, что продукты с высокой т. разл., в отличие от низкоплавящихся, содержат титруемый хлор.

Все эти данные дают основание предполагать, что исходные соединения при нагревании переходят во внутренние соли, содержащие, по-видимому, Cl...N неустойчивую связь:



При переходе в ацетильные производные образование такой связи маловероятно вследствие конкурирующего электроакцепторного влияния амидного карбонила:

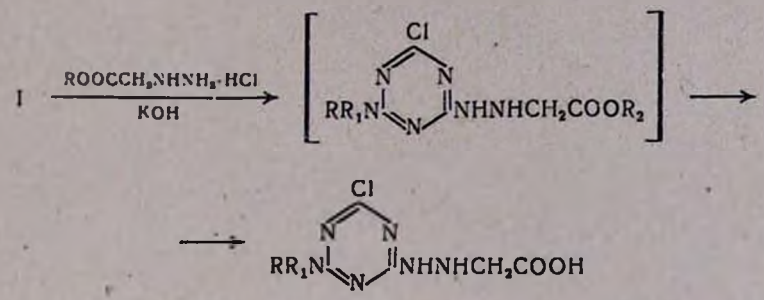


С этой точки зрения легко объяснить идентичность как низко, так и высокоплавящихся продуктов ацетилирования.

В качестве гербицидов с повышенной липофильностью было интересно получить 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-β-карбалкоксиметилгидразино-*симм*-триазины. С этой целью изучалось взаимодействие 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с алкиловыми эфирами гидрохлоридов гидразиноуксусной кислоты. Было установлено, что по-

лученные при этом соединения, в отличие от α-метилгидразино-*симм*-триазинов, с бензальдегидом не дают соответствующих гидразонов; следовательно, они представляют собою β-замещенные производные.

Выяснилось также, что наряду с основной реакцией происходит омыление образующихся эфирогидразинов по месту сложноэфирной группы:



R = H, CH_3, C_2H_5; $R_1 = CH_3$, C_2H_5, *изо*-C_3H_7; $R_2 = CH_3$, C_2H_5

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии (ν_{OH} в кислотах 1723 $см^{-1}$) и получением солей щелочных металлов.

Экспериментальная часть

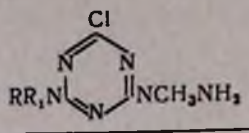
2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метилгидразино-симм-триазины. К смеси 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазина, 3,0 *г* (0,02 моля) сульфата метилгидразина и 4 *мл* диоксана при —10° прибавляют сначала 2,0 *г* (0,05 моля) едкого натра, затем 1,4 *г* (0,01 моля) поташа в виде 30%-ного водного раствора в течение 20 мин. Смесь, перемешивая, нагревают 2 часа при 48—50°, приливают 50 *мл* ледяной воды, выпавший осадок отсасывают и для очистки продукта его промывают гексаном.

2-Хлор-4-диметиламино-6-α-метилгидразино-симм-триазин получается по вышеуказанному методу, но без нагревания—после прибавления поташа смесь перемешивают при комнатной температуре 30 мин. (табл. 1).

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метил-β-бензальгидразино-симм-триазины. 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метилгидразино-*симм*-триазина растворяют в 25—30 *мл* 10%-ной соляной кислоты, добавляют 1,0 *г* (0,01 моля) бензальдегида. Образовавшийся осадок отфильтровывают через 2 часа, промывают водой, высушивают на воздухе, затем тщательно протирают эфиром и отфильтровывают (табл. 2).

Внутренние соли 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метилгидразино-симм-триазинов. Смесь 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-метилгидразино-*симм*-триазина и 10 *мл* бензола нагревают на кипящей водяной бане 3 часа. Выпавший осадок отсасывают. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

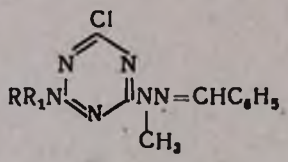
Таблица 1



R	R_1	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, % N найдено	N вычислено	Cl найдено	Cl вычислено	R_f*	Т. разл. внутренних солей, °С
H	CH_3	86,5	276—278**	$C_3H_5ClN_6$	44,03	44,32	18,42	18,83	0,58	284—285
H	*изо*-C_3H_7	81,4	86—88	$C_7H_{13}ClN_6$	38,34	38,79	16,10	16,32	0,37	279—280
CH_3	CH_3	80,0	68—70	$C_6H_{11}ClN_6$	41,54	41,48	17,12	17,45	0,55	225—227
C_2H_5	C_2H_5	75,5	92—94	$C_8H_{15}ClN_6$	36,11	36,44	15,02	15,40	0,45	280—281

* Носитель Al_2O_3 (акт. II), элюент: система ацетон—гексан, 1:8.
** Т. разложения.

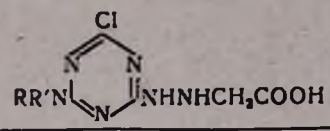
Таблица 2



R	R′	Выход, %	Т. разл., °С	Молекулярная формула	Анализ, % N вычислено	N найдено	Cl вычислено	Cl найдено
H	CH_3	87,7	224—225	$C_{12}H_{13}ClN_6$	30,30	29,95	12,81	13,04
H	C_2H_5	85,5	252—254	$C_{13}H_{15}ClN_6$	28,90	28,57	12,22	12,57
H	*изо*-C_3H_7	82,6	226—228	$C_{14}H_{17}ClN_6$	27,50	27,16	11,65	12,04
CH_3	CH_3	85,0	140—142	$C_{13}H_{15}ClN_6$	28,90	28,62	12,22	12,47

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-β-карбоксиметилгидразино-симм-триазины. К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазина, 0,01 моля гидрохлорида метилового (этилового) эфира гидразинуксусной кислоты и 5 *мл* 50%-ного диоксана при 0° прибавляют 1,8 *г* (0,03 моля) едкого кали. Смесь, перемешивая, нагревают 2 часа при 65—68°, подкисляют соляной кислотой; выпавший осадок отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из бензола (табл. 3).

Таблица 3



R	R′	Выход, %	Т. разл., °С	Молекулярная формула	Анализ, % N вычислено	Анализ, % N найдено	Анализ, % Cl вычислено	Анализ, % Cl найдено
H	CH_3	87,0	270—271	$C_6H_8ClN_6O_2$	35,98	36,12	14,90	15,26
H	C_2H_5	84,5	240—242	$C_7H_{11}ClN_6O_2$	34,25	34,03	14,11	14,40
H	*изо*-C_3H_7	80,0	235—237	$C_8H_{13}ClN_6O_2$	32,52	32,24	13,21	13,62
CH_3	CH_3	87,5	265—267	$C_7H_{11}ClN_6O_2$	34,35	34,03	14,71	14,40
C_2H_5	C_2H_5	85,0	232—234	$C_9H_{15}ClN_6O_2$	30,28	30,60	12,52	12,93

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-6-α-(ՄԵԹԻԼ- ԵՎ ԿԱՐԲՕՔՍԻՄԵԹԻԼ) ՀԻԴՐԱԶԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները մեթիլհիդրազինսուլֆատի հետ փոխազդելով առաջացնում են 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-α-մեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազիններ, որոնք տաքացնելիս փոխարկվում են ներքին աղերի։ α-Մեթիլհիդրազինատրիազինների կառուցվածքը հաստատված է β-ացետիլային ածանցյալների և համապատասխան հիդրազոնների գոյացմամբ։ Հաստատված է, որ 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները հիդրազինաքացախաթթվի ալկիլէսթերների հիդրոքլորիդների հետ կոնդենսելիս առաջացնում են 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-β-կարբօքսիմեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազիններ։

SYNTHESIS OF PESTICIDES.

2-CHLORO-4-ALKYL(DIALKYL)AMINO-6-α-(METHYL- AND CARBOXYMETHYL)-HYDRAZINO-S-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and N. Kh. KHACHATRIAN

The reaction of 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)amino-S-triazines with methylhydrazine leads to 2-chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6-α-methyl-hydrazino-S-triazines, the structure of which were established by the synthesis of β-acethylderivatives and the corresponding benzalhydrazones. Condensation of 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)amino-S-triazines with hydrochlorides of alkyl ethers of hydrazinoacetic acid produces 2-chloro-4-alkyl-(dyalkyl)amino-6-β-carboxymethylhydrazino-S-triazines.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян,* Арм. хим. ж., 25, 613 (1972).
2. *В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян,* Арм. хим. ж., 25, 697 (1972).
3. Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Изд. ИЛ, М., 1949, стр. 319.