

УДК 547.876.

2-β-АЦИЛ(КАРБАМОИЛ)ОКСИЭТИЛОКСИ(ЭТИЛТИО)-
 4,6-бис-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-симм-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Г. АГАДЖАНЫН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

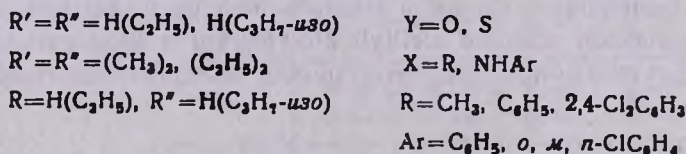
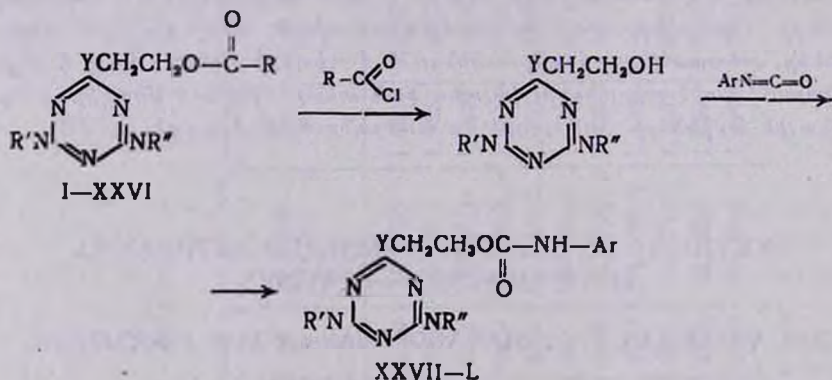
Поступило 12 V 1974

Синтезированы 2-β-ацил(карбамоил)оксиэтилокси(этилтио)-4,6-бис-алкил(диалкил)-амино-симм-триазины.

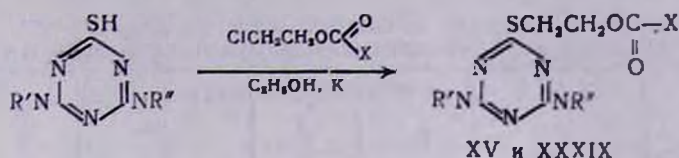
Табл. 4, библи. ссылок 5.

Сложные эфиры физиологически активных карбоновых кислот, содержащих в качестве спиртового компонента замещенные симм-триазины, мало изучены [1,2].

Настоящее сообщение посвящено синтезу и изучению 2-β-ацил(карбамоил)оксиэтилокси(этилтио)-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов по схеме



Некоторые 2-β-ацил(карбамоил)оксиэтилтио-4,6-бис-алкиламино-симм-триазины синтезированы также взаимодействием β-хлорэтилацетата и β-хлорэтил-N-арилкарбамата с 2-тио-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинами по схеме



Строение полученных соединений доказано ИК спектроскопически. Найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп: $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1190, 1239, $\nu_{\text{C=O}}$ 1735, ν_{NH} 3200 см^{-1} .

По данным предварительных испытаний, полученные соединения обладают гербицидной активностью, которая резко усиливается при добавлении 5—10% активаторов (симазина, атразина). При норме расхода 1 кг/га по действующему началу некоторые из полученных соединений вызывают в течение 7 дней полную гибель растений горчицы белой, щирцы обыкновенной и овса.

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена ТСХ на окиси алюминия II степени активности (ацетон: гексан=20:80 или 10:90), проявитель— пары йода.

2-β-Ацетилоксиэтилокси-4,6-бис-этиламино-симм-триазин (I). а) К смеси 7 г (0,1 моля) пиридина, 22,7 г (0,1 моля) 2-β-оксиэтилокси-4,6-бис-этиламино-симм-триазина [3] в 50 мл абс. бензола при охлаждении и перемешивании прикапывают 8 г (0,1 моля) хлористого ацетила. После 4 час. нагревания к реакционной смеси добавляют 15 мл воды, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают водой и затем высушивают над б/в сернокислым магнием. После удаления растворителя получают 23,2 г (86,1%) I. Найдено %: N 25,67. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено %: N 26,02. Т. пл. 80—82° (70% этанол).

Аналогично получены другие 2-β-ацилоксиэтилокси (этилтио)-4,6-бис-алкил (диалкил)амино-симм-триазины (табл. 1,2). б) К этилату калия, полученному из 0,78 г (0,2 г-ат) калия и 8 мл абс. этанола, прибавляют 4 г (0,02 моля) 2-тио-4,6-бис-этиламино-симм-триазина и после 30 мин. перемешивания при комнатной температуре полностью отгоняют спирт. К полученному меркаптиду приливают 10 мл ДМФ, 2,5 г (0,02 моля) β-хлорэтилацетата с т. кип. 139—141° [4], смесь нагревают при 140° 4 часа. По окончании реакции приливают 20 мл воды и отсасывают выпавший осадок 2-β-ацетилоксиэтилтио-4,6-бис-этиламино-симм-триазина (XV) с выходом 2,5 г (87,7%), т. пл. 80—82° (гексан). Найдено %: N 24,66; S 11,58. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: N 24,56; S 11,22.

Аналогично получены другие 2-β-ацилоксиэтилтио-4,6-бис-алкил (диалкил)амино-симм-триазины, физико-химические константы которых совпадают с константами эфиров, полученных вышеописанным способом.

Таблица 1

2-β-Ацилоксиэтилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины I—XIV

R'	R''	R	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
					найдено	вычислено
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	CH ₃	86,1	80—82	25,67	26,02
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₇	.	84,8	89—90	24,41	24,73
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	89,2	58—60	25,94	26,02
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	92,3	200°/2 мм	21,42	21,53
NHC ₂ H ₇	NHC ₂ H ₇	.	86,5	92—94	23,66	23,56
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	84,6	143—145	21,45	21,14
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₇	.	90,0	166—167	20,47	20,17
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	84,5	105—107	21,01	21,14
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	67,2	235°/5 мм	18,21	18,08
NHC ₂ H ₇	NHC ₂ H ₇	.	83,7	133—135	19,67	19,49
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	2,4-Д	93,0	94—96	16,41	16,27
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₇	.	79,7	98—99	15,92	15,79
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	93,0	104—105	16,21	16,27
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	86,4	сироп	14,79	14,40

Таблица 2

2-β-Ацилоксиэтилтио-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины XV—XXVI

R'	R''	R	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %					
					найдено			вычислено		
					N	S	Cl	N	S	Cl
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	CH ₃	87,7	80—82	24,66	11,58	—	24,56	11,22	—
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₇	.	80,1	76—78	23,61	11,07	—	23,41	10,70	—
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	97,0	82—83	25,11	11,36	—	24,56	11,22	—
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	68,0	203—205/2 мм	20,82	9,69	—	20,52	9,38	—
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	97,7	83—84	20,64	9,60	—	20,17	9,22	—
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₇	.	82,3	91—92	19,68	8,61	—	19,39	8,86	—
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	97,6	79—80	19,69	9,46	—	20,17	9,22	—
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	94,0	63—65	16,94	8,18	—	17,36	7,94	—
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	2,4-Д	67,2	148—149	15,64	7,01	15,46	15,69	7,17	15,91
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₇	.	73,1	104—105	15,44	6,49	15,82	15,21	6,95	15,43
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	94,1	75—77	16,01	7,51	16,23	15,69	7,17	15,91
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	..	91,6	65—67	14,38	6,02	14,36	13,94	6,37	14,14

2-β-Фенилкарбамоилоксиэтилокси-4,6-бис-этиламино-симм-триазин (XXVII). а) К 1,2 г (0,01 моля) фенилизоцианата, растворенного в 5 мл абс. бензола, приливают маленькими порциями 2,27 г (0,01 моля) 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-оксиэтанола и прикапывают 2 капли

пиридина. На следующий день выпавший осадок XXVII отсасывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 3 г (88,2%), т. пл. 146—147°. Найдено %: N 24,17. $C_{16}H_{22}N_6O_3$. Вычислено %: N 24,27.

Таблица 3

2-β-Арилкарбамилоксиэтилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины XXVII—XXXVIII

R	R'	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
					найдено	вычислено
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	88,2	146—147	24,17	24,27
NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	.	93,3	104—106	22,89	23,33
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	88,4	139—140	24,46	24,27
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	89,5	76—78	20,61	20,99
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	3-ClC ₆ H ₄	93,7	122—124	22,45	22,07
NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	.	86,2	78—80	21,36	21,29
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	85,8	113—114	21,69	22,07
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	91,3	119—121	19,12	19,24
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	3-ClC ₆ H ₄	83,3	124—125	22,40	22,07
NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	.	91,6	113—115	21,14	21,29
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	83,5	168—170	22,37	22,07
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	82,1	123—125	19,44	19,24

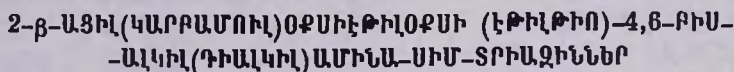
Таблица 4

2-β-Арилкарбамилэтилокситио-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины XXXIX—L

R	R'	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
					найдено			вычислено		
					N	S	Cl	N	S	Cl
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	82,8	99—101	23,46	9,00	—	23,20	8,83	—
NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	.	81,0	90—91	22,57	8,87	—	22,34	8,51	—
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	66,0	116—117	23,39	8,61	—	23,20	8,83	—
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	71,4	95—97	20,27	7,44	—	30,09	7,65	—
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	3-ClC ₆ H ₄	95,4	87—89	20,79	8,53	8,59	21,18	8,07	8,95
NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	.	90,2	74—75	20,67	8,27	8,21	20,46	7,79	8,64
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	90,8	81—85	21,39	8,46	9,19	21,18	8,07	8,95
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	70,4	75—77	19,00	7,43	8,11	18,56	7,07	7,84
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	80,8	102—103	21,57	8,19	9,21	21,18	8,07	7,95
NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	.	94,2	67—69	20,71	7,84	8,85	20,46	7,79	8,64
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	.	70,6	187—189	21,50	8,32	9,34	21,18	8,07	8,95
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	.	50,0	126—128	18,79	7,44	8,17	18,56	7,07	7,84

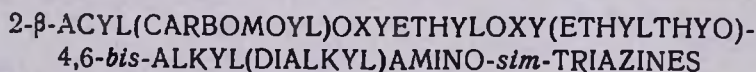
б) Смесь 1,1 г (0,005 моля) β -хлорэтил-N-фенилкарбамата с т. пл. 47—49° [5], 2,4 г (0,01 моля) меркаптида калия, 4,6-бис-этиламино-симм-триазиныла-2 в 20 мл ДМФ нагревают при 145—150° 5 час. Затем приливают 40 мл воды, выделившееся масло экстрагируют и сушат над б/в сернокислым магнием. После отгонки растворителя густой сироп протирают петролевым эфиром или гексаном и отсасывают 3 г (82,8%) 2- β -фенилкарбамоилоксиэтилтио-4,6-бис-этиламино-симм-триазина (XXXIX) с т. пл. 99—101°. Найдено %: N 23,46; S 9,00. $C_{16}H_{22}N_6O_2S$. Вычислено %: N 23,20; S 8,83.

Аналогично получены и другие 2- β -арилкарбамоилоксиэтилокси (или этилтио)-4,6-бис-алкил (диалкил) амино-симм-триазины, физико-химические константы которых приведены в табл. 3,4.



Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՂԱԶՆՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

β [4,6-բիս-Ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-օքսի(թիո)]-էթա-նոլները և կարբոնական թթուների քլորանհիդրիդների կամ արիլիզոցիանատ-ների փոխազդեցությամբ ստացվել են 2- β -ացիլ(կարբամոիլ)օքսիէթիլօքսի(է-թիլթիո)-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները:



V. V. DOVLATIAN, L. H. AGHAJANIAN and K. A. ELIAZIAN

2- β -acyl (carbomoyl) oxyethyloxy (ethylthyo) - 4,6-*bis*-alkyl (dialkyl)-amino-*sim*-triazines has been prepared by the interaction of β [4,6-*bis*-alkyl(dialkyl)amino-*sim*-triazinyl-2-oxy(thyo)ethanols and chloroanhyd-ryds of carbonic acids or arylisocyanates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
2. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Арм. хим. ж., 24, 264 (1971).
3. В. В. Довлатян, Л. Г. Агаджанян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 27, 238 (1974).
4. Справочник химика, М., 1964, стр. 1132.
5. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков. Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., 1962, стр. 465.