

УДК 542.91+547.789.1+832.938

## СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

### СИНТЕЗ 1-ОКСО(1,1-ДИОКСО)-3-ХЛОР-4,4-ДИМЕТИЛ-1,2,5-ТИАДИАЗОЛА-Δ<sup>2</sup> И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

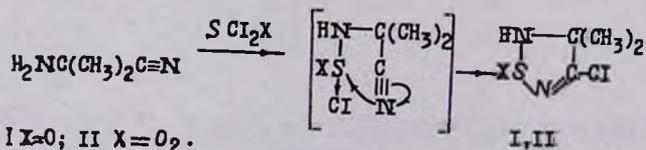
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 29 VII 1974

Взаимодействием хлористых тионила и сульфурила с аминоизобутиронитрилом синтезированы производные 1,2,5-тиадиазола-Δ<sup>2</sup> и изучены некоторые их превращения. Табл. 1, библиографические ссылки 7.

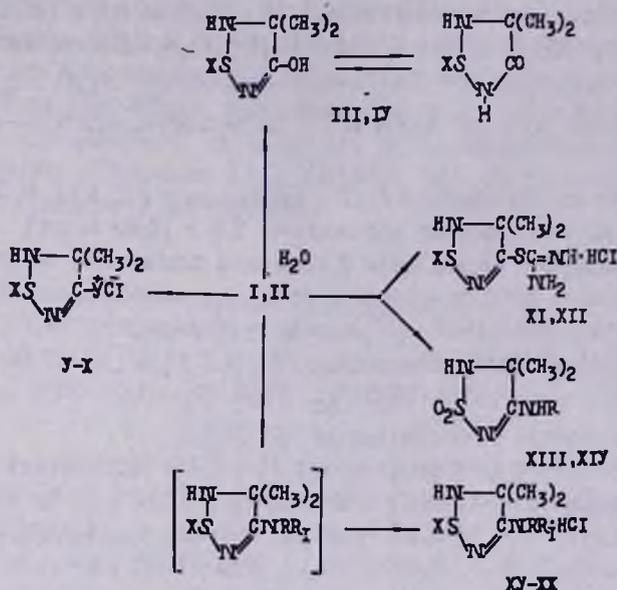
Известно, что хлористый тионил с первичными алифатическими и ароматическими аминами или их гидрохлоридами образует тиониламины [1,2]. Ароматические О-диамины, а также некоторые алкилендиамины под действием хлористых тионила и сульфурила подвергаются гетероциклизации с образованием производных тиадиазолов [3,4]. В литературе совершенно отсутствуют данные относительно взаимодействия этих хлоридов с аминонитрилами.

В развитие проведенных нами ранее исследований [5,6] было показано, что аминоизобутиронитрил с указанными хлоридами вместо ожидаемого тионилamina или сульфонамида [7] образует 1-оксо(1,1-диоксо)-3-хлор-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолы-Δ<sup>2</sup>.



Строение соединений I, II подтверждено как спектроскопически, так и их некоторыми превращениями.

Как и следовало ожидать, I и II легко гидролизуются с образованием окси-оксопроизводных III, IV и, аналогично описанным ранее хлороксатриазолам, легко реагируют с уротропином (V, VI), триалкиламинами (VII—X), тиомочевинной (XI, XII) и диалкил(арил) аминами. Из полученных соединений XIII, XIV представляют собой кристаллические продукты, а XV—XX идентифицированы в виде гидрохлоридов.



III, IV, X=O, O<sub>2</sub>, V, VI, X=O; O<sub>2</sub>. Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. VII, VIII, X=O; O<sub>2</sub>.

Y=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. IX, X, X=O; O<sub>2</sub>. Y=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N. XI, XII, X=O; O<sub>2</sub>.

XIII, XIV, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. XV, XVI, X=O; O<sub>2</sub>, R=R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

XVII-XX, X=O, O<sub>2</sub>, R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

### Экспериментальная часть

**1-Оксо-3-хлор-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-Δ<sup>2</sup> (I).** К 2,4 г (0,02 моля) тионилхлорида в 10 мл абс. эфира при -10—14° прикапывают 3,4 г (0,04 моля) аминоизобутиронитрила в 10 мл абс. эфира и перемешивают 1 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл абс. эфира. Из фильтрата под вакуумом удаляют не вошедшие в реакцию тионилхлорид и аминоизобутиронитрил. Выход 2,4 г (72,25%). Найдено %: Cl 20,87; N 17,31; S 19,14. C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>2</sub>OS. Вычислено %: Cl 21,35; N 16,83; S 19,20.

**1,1-Диоксо-3-хлор-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-Δ<sup>2</sup> (II).** Аналогично из 2,7 г (0,02 моля) сульфурилхлорида и 3,4 г (0,04 моля) аминоизобутиронитрила получают 2,5 г (69,7%) II, т. пл. 63—64° (с разлож.). Найдено %: Cl 19,04; N 15,37; S 18,2. C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено %: Cl 19,5; N 15,4; S 17,5. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: ν<sub>C=N</sub> 1620, ν<sub>SO</sub> 1170, 1175.

**1,3-Диоксо-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолидин (III).** 1 г (0,006 моля) I растворяют в 6 мл воды при охлаждении и перемешивают 1 час. Затем удаляют воду при комнатной температуре, остаток обрабатывают ацетоном и отфильтровывают. Выход 0,4 г (45,0%), т. пл. 70°. Найдено %: N 18,57; S 21,4. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено %: N 18,92; S 21,62. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: ν<sub>C=N</sub> 1618—1630, ν<sub>SO</sub> 1098, ν<sub>C=O</sub> 1670, ν<sub>NH</sub> 3190, ν<sub>OH</sub> 3330.

Аналогично из 1,8 г (0,01 моля) II получено 0,8 г (46,4%) IV; т. пл. 125°. Найдено %: N 17,08; S 19,5.  $C_4H_8N_2O_3S$ . Вычислено %: N 17,35; S 20,1. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{CO}$  1650—1665,  $\nu_{SO}$  1120,  $\nu_{C-N}$  1623,  $\nu_{NH}$  3185.  $R_f=0,49$ . ТСХ на  $Al_2O_3$ , II ст. активности, ацетон—гексан—вода, 6:3:1.

*Продукт присоединения I, II к уротропину (V, VI)*. К 3,3 г (0,02 моля) I в 10 мл хлороформа добавляют 2,8 г (0,02 моля) уротропина в 20 мл хлороформа. Оставляют 2 часа при комнатной температуре и отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл хлороформа. Выход V 4,7 г (76,3%), т. пл. 165—167° (с разлож.). Найдено %: Cl 11,83; N 27,74; S 10,02.  $C_{10}H_{19}ClN_6OS$ . Вычислено %: Cl 11,57; N 27,38; S 10,42. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C-N}$  1618—1633,  $\nu_{SO}$  1100.  $R_f=0,41$ . ТСХ на  $Al_2O_3$ , II ст. активности, ацетон—гексан—вода, 6:3:1.

Аналогично из 1,8 г (0,01 моля) II и 1,4 г (0,01 моля) уротропина в 15 мл хлороформа получен VI. Выход 2,4 г (73,5%); т. пл. 156° (с разлож.). Найдено %: Cl 10,62; N 26,34; S 10,23.  $C_{10}H_{19}ClN_6O_2S$ . Вычислено %: Cl 11,0; N 26,1; S 9,93.  $\nu_{C-N}$  1620—1630  $cm^{-1}$ .

*Хлористый триметил-1-оксо-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолил- $\Delta^2$ -3-аммоний (VII)*. К 1,7 г (0,01 моля) I в 10 мл абс. эфира при охлаждении ледяной водой постепенно прибавляют 0,6 г (0,01 моля) триметиламина в 10 мл абс. эфира. На следующий день быстро отфильтровывают и фильтр промывают 10 мл абс. эфира. Выход 1,7 г (75,2%).

Аналогично получены VIII—X (табл.).

*Хлористый S-[1,1-диоксо-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолил- $\Delta^2$ -3]тиуроний (XII)*. К 0,8 г (0,01 моля) тиомочевинны в 14 мл ацетона при охлаждении ледяной водой и перемешивании прикапывают 1,8 г (0,01 моля) II в 8 мл ацетона. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час, затем отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл ацетона. Выход 2,2 г (84,5%), т. пл. 134°. Найдено %: Cl 13,24; N 21,33; S 24,85.  $C_5H_{11}ClN_4O_2S_2$ . Вычислено %: Cl 13,70; N 21,61; S 24,72.  $R_f=0,35$ . ТСХ на  $Al_2O_3$ , II ст. активности, ацетон—гексан—вода, 6:3:1.

Аналогично из 2,4 г (0,014 моля) I и 1,1 г (0,014 моля) тиомочевинны в 30 мл ацетона получен XI. Выход 2,5 г (71,5%), т. пл. 150° (с разлож.). Найдено %: Cl 14,23; N 23,45; S 25,91.  $C_5H_{11}ClN_4OS_2$ . Вычислено %: Cl 14,6; N 23,10; S 26,4.

*1,1-Диоксо-3-фениламино-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазол- $\Delta^2$  (XIII)*. К 1,8 г (0,01 моля) II в 10 мл абс. эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 1,8 г (0,02 моля) анилина в 10 мл абс. эфира. Затем перемешивают 2 часа при комнатной температуре и добавляют воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получено 1,9 г (79,5%) XIII. Аналогично получен XIV (табл.).  $R_f=0,58$ . ТСХ на  $Al_2O_3$ , II ст. активности, ацетон—гексан, 4:1.

*Гидрохлорид 1-оксо-3-диэтиламино-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазола- $\Delta^2$  (XV)*. К 1,7 г (0,01 моля) I в 10 мл абс. эфира при охлаждении льдом и перемешивании прикапывают 1,5 г (0,02 моля) диэтиламина в 10 мл абс.

эфира. Затем перемешивают 2 часа при комнатной температуре и отфильтровывают. Фильтр промывают 10 мл абс. эфира и под вакуумом удаляют эфир и не вошедший в реакцию диэтиламин. К остатку, разбавленному 10 мл абс. эфира, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мути. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получено 1,9 г (80,0%) XV. Гидрохлориды XVI—XX (табл.) получены этим же способом.

Таблица 1

Производные триазазола

Соединения	X	Y	Выход, %	R <sub>f</sub> **	Т. пл., °С	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						Cl	N	S	Cl	N	S
VII	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCI	74,2	0,80	115—116	15,22	—	14,70	15,7	18,6	14,2
VIII	O <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCI	75,4	—	65*	15,0	17,54	—	14,65	17,36	13,25
IX	O	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NCI	70,8	—	92*	13,3	—	11,43	13,25	15,68	11,95
X	O <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NCI	69,5	0,43	126	12,74	14,58	11,76	12,50	14,8	11,3
XIII	O <sub>2</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79,5	0,80	82	—	17,32	13,51	—	17,57	13,38
XIV	O <sub>2</sub>	NH(O-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	46,7	0,58	60	—	15,80	11,46	12,95	15,32	11,66
XV	O	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -HCl	80,0	0,50	110—111	14,38	17,52	13,71	14,85	17,58	13,41
XVI	O <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -HCl	81,0	0,75	104	14,30	—	12,07	13,88	16,45	12,52
XVII	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -HCl	84,7	0,38	115—116*	13,38	16,43	12,30	13,66	16,15	12,32
XVIII	O <sub>2</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -HCl	83,5	0,40	98*	12,35	15,61	—	12,8	15,2	11,6
XIX	O	NH(O-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )HCl	86,5	0,83	154—155	23,80	—	11,32	24,15	14,26	10,86
XX	O <sub>2</sub>	NH(O-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )HCl	78,4	—	150	22,62	—	10,70	22,9	13,55	10,32

\* Плавится с разложением

\*\* ТСХ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II ст. активности: а) ацетон—гексан—вода (6:3:1) VII, X XV, XVII, XVIII; б) ацетон—гексан (1:9) XVI, XIX.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

1-ՕՐՍՈ (1,1-ԴԻՕՐՍՈ)-3-ՔԼՈՐ-4,4-ԴԻՄԵԹԻԼ-1,2,5-ԹԻԱԳԻԿՈՒՄԵՐ-Δ<sup>2</sup>-Ի  
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Ե Ռ. Ս. ՄԻՐՁՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թիրոնիլ և սուլֆուրիլ քլորիդների ռեակցիան ամինա-իզոբութիրանիտրիլի հետ: Կատարվել են ստացված 1-օրսո (1,1-դիօրսո)-3-քլոր-4,4 դիմեթիլ-1,2,5-թիագիպոլ -Δ<sup>2</sup>-ի հիդրոլիզը և նրա մի քանի փոխարկումները:

Արդյունքում ստացվել ու բնութագրվել են 1,3- դիօրսո (1,1,3-տրիօրսո) - 4,4-դիմեթիլ-1,2,5-թիագոլիդինը, ուրոտրոպինային և թիրոնիտումային աղերը, տրիակլիլարիլամինային միացությունները և նրանց հիդրոլորիդները:

## SYNTHESIS OF PESTICIDES

THE SYNTHESIS OF 1-OXO(1,1-DIOXO)-3-CHLORO-4,4-DIMETHYL-1,2,5-THIADIAZOLE- $\Delta^2$  AND ITS TRANSFORMATIONS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reactions of thionyl and sulphuril chlorides with aminolizobuthionitrile and the transformations of the reaction products 1-oxo(1,1-dioxo)-3-chloro-4,4-dimethyl-1,2,5-thiadiazole- $\Delta^2$  have been studied. The resulting products 1,3-dioxo(1,1,3-threoxo)-4,4-dimethyl-1,2,5-thiadiazolidine, urothropine and thlurontume salts, alkyl-, arylaminoproducts and their hydrochlorides have been isolated and characterized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Klamann, C. Sass, M. Zelenka, Ber., 92, 1910 (1959); [C. A., 54, 1385 (1960)].
2. A. Michaelis, R. Herz, Ber., 27, 745 (1891).
3. V. G. Pestn, A. M. Khaletskii, Chi-Chun Chao, ЖОХ, 27, 1570 (1957); [C. A., 52, 3790 (1958)].
4. S. Melamed, W. Z. Croxal, Пат. США, 2,624,729; [C. A., 47, 11256 (1953)].
5. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 233 (1975).
6. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 311 (1975).
7. Wohz, Koch, Ber., 43, 3298 (1910).