

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

1. БРОМИРОВАНИЕ, КАРБМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ И ЦИАНИРОВАНИЕ
 N-КАЛИЙГИДРАЗИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

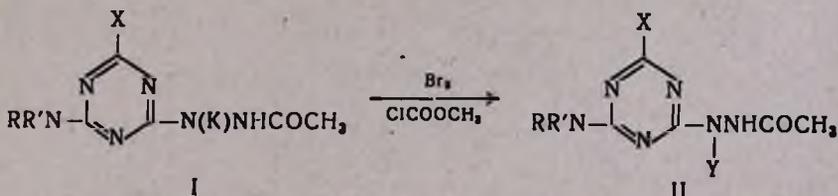
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 V 1977

Показано, что при бромировании и карбметоксилировании хлоругольным эфиром N-калийгидразино-симм-триазинов образуются N-бром(карбметокси)гидразино-симм-триазины, а при цианировании с йодцианом — замещенные оксадиазолил-симм-триазины.

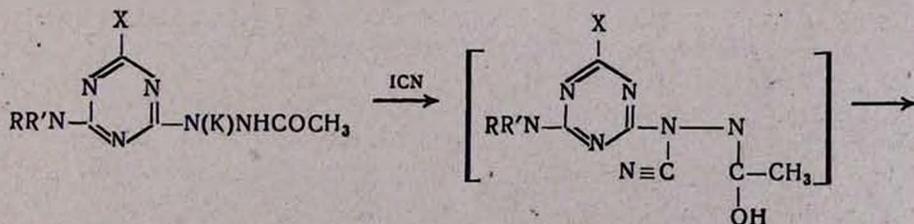
Табл. 3, библи. ссылок 2.

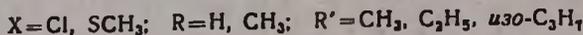
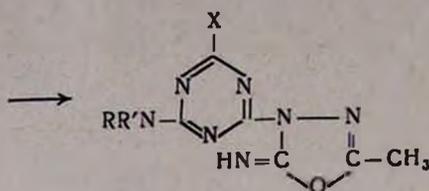
В поисках новых потенциально активных соединений в качестве гербицидов мы предприняли исследования их по бромированию и карбметоксилированию хлоругольным эфиром, N-калийгидразино-симм-триазинов (I), которые, как известно, легко алкилируются галоидными алкилами и диметилсульфатом. В результате были получены ожидаемые бром- и карбметоксигидразино-симм-триазины.



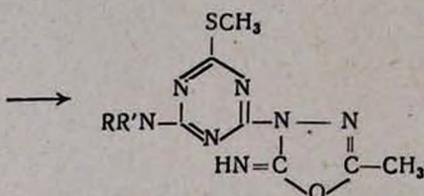
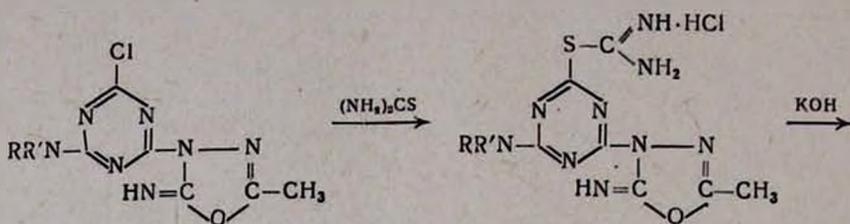
X = Cl, SCH₃; Y = Br; COOCH₃; R = H, CH₃, C₂H₅; R' = CH₃; C₂H₅, *изо*-C₃H₇.

При цианировании солей I йодцианом вместо циангидразино-симм-триазинов образуются продукты их внутримолекулярной циклизации — 2-хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'имино-5'-метил-Δ^{4,5}-1',3',4'-оксадиазолил-3']-симм-триазины

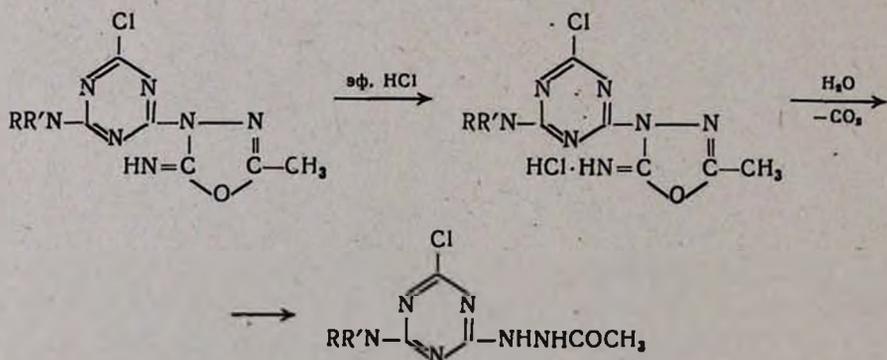




Те же 2-метилтипрозные производные получены также по схеме



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии. Полученные оксадиазолил-симм-триазины по месту экзоциклической иминной группы дают соответствующие гидрохлориды, расщепляющиеся в воде до исходных гидразино-симм-триазинов.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре ИК-10. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, система растворителей — ацетон—вода (98:2), проявитель—2% AgNO_3 + 0,4% бромфенолового синего в УФ системе.

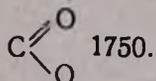
2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[α -бром- β -ацетилгидразино]-симм-триазины. К раствору 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)-6-[α -аллий- β -ацетилгидразино]-симм-триазина в 20 мл воды при охлаждении ледяной водой добавляют 10 г измельченного льда и при энергичном перемешивании 0,01 моля брома, перемешивают 10—15 мин. и быстро отсасывают, промывают водой, высушивают в эксикаторе над едким натром (табл. 1).

Таблица 1

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[α -бром- β -ацетилгидразино]-симм-триазины

R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	Br	N	Cl	Br
H	CH ₃	148—150	83	0,60	28,80	13,39	25,80	28,42	12,13	27,03
H	C ₂ H ₅	150—152	82	0,72	27,60	11,39	25,40	27,14	11,13	25,84
CH ₃	CH ₃	123—124	81	0,70	26,80	11,40	26,30	27,14	11,13	25,84
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	71—72	85	0,65	24,50	10,22	24,01	24,86	10,51	23,70
H	изо-C ₃ H ₇	98—99	80	0,56	25,66	10,45	25,00	25,96	10,97	24,72

2-Хлор-4-алкиламино-6-[α -карбметокси- β -ацетилгидразино]-симм-триазины. К раствору 0,01 моля гидрата окиси калия в 0,6 мл воды приливают 5—6 мл ацетона и 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-[β -ацетилгидразино]-симм-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем перегоняют ацетон и осадок растворяют в 10 мл воды и при -5° добавляют 0,011 моля хлоругольного эфира. Снова перемешивают при комнатной температуре, образовавшиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси бензол—октан (1:1). ИК спектр ν , см^{-1} : $\text{C}=\text{N}_{\text{вкз}}$ 1670,



Получены: 2-хлор-4-этиламино-6-[α -карбметокси- β -ацетилгидразино]-симм-триазин, т. разл. $81-82^\circ$, выход 74%. Найдено %: N 29,30; Cl 12,00. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_6\text{ClO}_3$. Вычислено %: N 29,1; Cl 12,3.

2-Хлор-4-изопропиламино-6-[α -карбметокси- β -ацетилгидразино]-симм-триазин, т. разл. $64-65^\circ$, выход 70%. Найдено %: N 27,3; Cl 11,46. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{ClO}_3$. Вычислено %: N 27; Cl 11,7.

2-Метилтио-4-алкиламино-6-[α -карбметокси- β -ацетилгидразино]-симм-триазины. К раствору 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины в 10 мл абс. ацетона добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-[α -карбметокси- β -ацетилгидразино]-симм-триазина. Смесь нагревают на водяной бане 3 часа, затем перегоняют ацетон и добавляют 1,2 г (0,02 моля) 2% водного раствора едкого кали. При перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, охлаждают до комнатной температуры и прика-

пывают 2,52 г (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 50 мл воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают.

Получены: 2-метилтио-4-этиламино-6-[α -карбметокси- β -ацетилгидразино]-симм-триазин, т. разл. 102—103°, выход 60%. Найдено %: N 28,20; S 11,00. $C_{10}H_{16}N_6SO_3$. Вычислено %: N 28,00; S 10,7.

2-Метилтио-4-изопропиламино-6-[α -карбметокси- β -ацетилгидразино]-симм-триазин, т. разл. 78—79°, выход 65%. Найдено %: N 27,70; S 10,80. $C_{11}H_{18}N_6SO_3$. Вычислено %: N 26,7; S 10,19.

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4',5'}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3']-симм-триазины. К 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[α -калий- β -ацетилгидразино]-симм-триазина в 15—20 мл воды прибавляют 1,53 г (0,01 моля) йодциана. Смесь перемешивают 1 час при -5° , затем 1 час при комнатной температуре. Выпавший осадок отсасывают, промывают водой и сушат. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $C=N_{звз}$ 1670, $C=N_{сопр}$ 1580, $C=N_{пятыч}$ 1630.

Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4',5'}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3']-симм-триазины

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
Cl	H	CH ₃	247—248	53	0,54	40,11	15,55	—	40,58	14,8	—
Cl	CH ₃	CH ₃	193—195	60	0,58	37,95	14,00	—	38,35	13,8	—
Cl	H	C ₂ H ₅	209—212	79	0,64	37,90	14,40	—	38,35	13,8	—
Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	170—171	70	0,74	34,45	13,00	—	34,50	17,50	—
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	179—180	63	0,56	36,56	—	11,97	36,70	—	12,00
SCH ₃	H	изо-C ₂ H ₇	110—112	60	0,24	34,4	—	12,0	34,8	—	11,3

2-Хлор-4-изопропиламино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4',5'}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3']-симм-триазин. К раствору 0,8 г (0,011 моля) едкого кали в 0,6 мл воды при перемешивании прибавляют 5—6 мл ацетона и 2,7 г (0,01 моля) 2-хлор-4-изопропиламино-6-[β -ацетилгидразино]-симм-триазина. Продолжают перемешивание в течение 2 час. при комнатной температуре. К смеси прибавляют 1,53 г (0,01 моля) йодциана. Далее реакцию проводят как описано в предыдущем опыте. Получен 2-хлор-4-изопропиламино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4',5'}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3']-симм-триазин, т. разл. 70—72°, выход 5%. Найдено %: N 36,50; Cl 13,13. $C_9H_{12}N_7ClO$. Вычислено %: N 36,70; Cl 12,00. R_f 0,60.

Хлористый S-4-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')-алкиламино-симм-триазилил-2']тиуроний. К раствору 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины в 10 мл абс. ацетона добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')-симм-триазина. Смесь нагревают на водяной бане 3 часа. Выделившийся осадок отсасывают и промывают сухим ацетоном. Получены: хлористый S-4-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')этиламино-5-симм-триазилил-2']тиуроний, т. разл. 179—180°. Найдено %: N 38,20; Cl 10,6; S 10,00. $C_9H_{15}N_9SOCl$. Вычислено %: N 38,00; Cl 10,7; S 9,6.

Хлористый S-4-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')-изопропиламино-симм-триазилил-2']тиуроний, т. разл. 136—137°. Найдено %: N 36,6; Cl 10,3; S 9,00. $C_{10}H_{17}N_9SOCl$. Вычислено %: N 36,4; Cl 10,9; S 9,2.

2-Метилтио-4-алкиламино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')]-симм-триазины. а) 0,01 моля 4-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')алкиламино-симм-триазилил-2']тиурония и 1,2 г (0,02 моля) 20% водного раствора едкого кали при перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 2,52 г (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 100 мл холодной воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают.

б) К раствору, приготовленному из 0,11 моля гидрата окиси калия и 0,6 мл воды, прибавляют 5—6 мл ацетона и 0,01 моля 2-метилтио-4-алкиламино-6- β -ацетилгидразино-симм-триазина. Перемешивают при комнатной температуре 2 часа. Отфильтровывают при -5° , прибавляют 10 мл воды и 0,01 моля йодциана. Смесь перемешивают при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отсасывают и промывают водой.

Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Гидрохлориды 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')]-симм-триазинов. К 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')-симм-триазина в 20 мл ацетона добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 3).

Гидролиз гидрохлоридов 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')]-симм-триазинов. К 10—15 мл воды прибавляют 0,01 моля гидрохлорида 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метил- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-оксадиазолил-3')-симм-триазина. Смесь оставляют на ночь или кипятят 2—3 мин. Остаток отфильтровывают.

Таблица 3

Гидрохлориды 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метил-
-3',4'-оксадиазолил-3']-симм-триазинов

R	R'	Т. разл., °С	Выход, %	Анализ, %	
				Cl ⁻	
				найдено	вычислено
H	CH ₃	275-176	100	12,5	12,7
CH ₃	CH ₃	183-185	100	11,6	12,1
H	C ₂ H ₅	235-236	90	11,8	12,1
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	230-232	90	11,6	11,1
H	изо-C ₃ H ₇	244-245	92	12,0	11,6

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

1. ԿԱԼԻՈՒՄԶԻԴՐԱԶԻՆԱ-ԱԻՄԱ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ,
ԿԱՐԲՄԵՏՕՄԻԼԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՑԻԱՆԱՑՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Լ Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է N-կալիումհիդրազինա-սիմմ-տրիազինների փոխազդեցությունը բրոմի, քլորածխածնի էսթերի և յոդջիանի հետ: Ցույց է տրվել, որ արդյունքում գոյանում են համապատասխանաբար N-բրոմ(կարբոմեթօքսի)հիդրազինա-սիմմ-տրիազիններ և տեղակալված օքսադիազոլիլ-սիմմ-տրիազիններ:

SYNTHESIS OF PESTICIDES

I. BROMINATION, CARBOMETHOXYLATION AND CYANIDATION
OF N-POTASSIUM-HYDRAZINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

The interaction of N-potassium-hydrazino-s-triazines with bromine, methyl chloroformate and cyanogen iodide has been investigated. It was shown that N-bromo(carbomethoxy)-hydrazino-s triazines and oxadiazolyl-s-triazines are formed, correspondingly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, И. Х. Хачатрян, Арм. хям. ж., 25, 614 (1972).
2. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. № 521276, Бюлл. изобр., 26, 1976 г.