

УДК: 54.291+632.938

ХИМИЯ ПЕСТИЦИДОВ

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕННИТРИЛОВ С *смм*-ТРИАЗИНИЛДИТИОКАРБАЗИНАМИ

В. В. ДОВЛЯТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

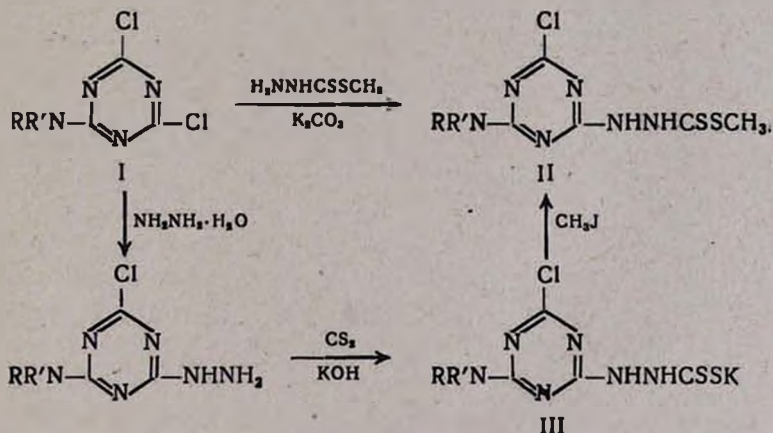
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 5 X 1977

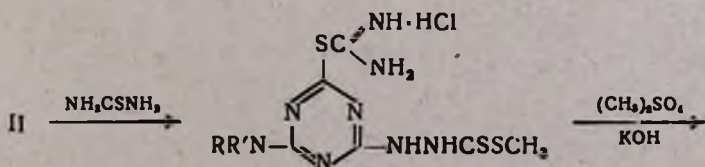
Описан синтез S-метил-N-*смм*-триазинилдитиокарбазинатов и изучено их взаимодействие с йодцианом и хлорацетонитрилом. Показано, что при этом образуются тиадизолил- и тиадизинил-*смм*-триазины.

Табл. 3, библи. ссылок 3.

Легкость, с которой ацетил-N-калийгидразино-*смм*-триазины под действием галогеннитрилов образуют оксадизолил- или оксадизинил-*смм*-триазины [1, 2], дала возможность изучить эту реакцию на примере S-метил-N-калий-*смм*-триазинилдитиокарбазинатов, полученных по следующей схеме:



Учитывая, что замена атома хлора в *смм*-триазинах на метилтиогруппу зачастую приводит к усилению избирательности их гербицидного действия, представлялось интересным получить 2-метилтиопроизводные в качестве исходных дитиокарбазинатов.



Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на UR-10. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности: проявитель—2% AgNO_3 +0,4% бромфеноловый синий, просматривалась в УФ системе (ацетон-гексан, 4:1).

Метилловые эфиры β -[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-4]дитиокарбазиновых кислот. А. К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 0,005 моля углекислого калия в 4 мл воды и 7 мл диоксана при 0° прикапывают 0,01 моля метилового эфира дитиокарбазиновой кислоты в 10—15 мл диоксана. Смесь перемешивают полчаса при 0°, 3 часа при комнатной температуре, затем оставляют на ночь. Приливают 100 мл воды, выделившийся осадок отсасывают и перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1:2).

Б. К 0,01 моля калиевых солей β -[2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-триазилил-6]дитиокарбазиновых кислот [3] в 25 мл ацетона при 0° прикапывают 0,011 моля йодистого метила. Смесь перемешивают 1 час при комнатной температуре, затем при 30—40° до полного растворения осадка (3—5 часа). Приливают 25—30 мл воды. Выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из 50% этанола.

Метилловые эфиры β -[2-метилтио-6-алкиламино-симм-триазилил-4]-дитиокарбазиновой кислоты. А. К 0,01 моля 2-метилтио-4-хлор-6-алкиламино-симм-триазина в 10 мл диоксана прибавляют 0,005 моля углекислого калия в 4 мл воды. При перемешивании порциями прибавляют 0,01 моля метилового эфира дитиокарбазиновой кислоты. Смесь нагревают при 65—76° 5 час. После охлаждения приливают 20 мл воды и осадок отсасывают.

Б. 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины растворяют в 10 мл абс. ацетона и добавляют 0,01 моля метилового эфира β -[2-хлор-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазилил-4]дитиокарбазиновой кислоты. Смесь нагревают на водяной бане 3 часа, 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 прикапывают 2,6 г (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 50 мл воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают (табл. 1).

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',3'-тиадиазолил-3']-симм-триазин. В колбу с мешалкой, охлаждаемую смесью льда с водой, приливают 10—15 мл ацетона, 0,11 моля едкого кали и 0,01 моля метилового эфира β -[2-хлор(метилтио)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-4]дитиокарбазиновой кислоты. Смесь перемешивают 1 час, отгоняют ацетон, приливают 10—15 мл воды и при 0°—5° добавляют 0,01 моля йодциана. Выделившийся осадок отсасывают, промывают водой. ИК спектр, см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{N}$ экз.), 1580 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 1609 ($\text{C}=\text{N}$ пят. цикла) (табл. 2).

Таблица 1

S-Метил-N-симм-триазинилдитиокарбазинат

R	R'	X	Т. разл., °C	Выход, %	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH ₃	Cl	103—105	70	0,94	32,00	13,05	23,92	31,70	13,42	24,10
CH ₃	CH ₃	Cl	135—137	70	0,85	30,10	13,20	23,50	29,90	12,70	22,90
H	C ₂ H ₅	Cl	120—122	86	0,97	30,00	13,00	23,45	29,90	12,70	22,90
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	121—123	90	0,97	28,80	11,50	21,80	28,32	11,80	21,58
H	изо-C ₃ H ₇	Cl	133—134	69	0,47	27,40	11,32	21,87	27,60	12,13	21,81
H	C ₂ H ₅	SCH ₃	78—80	75	0,45	28,40	—	33,33	28,90	—	33,10
H	изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	101—102	60	0,52	28,00	—	32,00	27,60	—	31,60
CH ₃	CH ₃	SCH ₃	144—145	80	0,72	29,20	—	33,10	29,00	—	32,60

Таблица 2

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метилтио-
Δ^{4,5}-1',3',4'-тиадиазолил-3']-симм-триазин

R	R'	X	Т. разл., °C	Выход, %	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH ₃	Cl	195—196	83	0,87	34,00	11,70	21,00	33,80	12,20	22,10
CH ₃	CH ₃	Cl	85—87	80	0,92	32,00	12,00	19,80	32,30	12,09	21,08
H	C ₂ H ₅	Cl	149—151	70	0,76	32,50	12,12	21,50	32,30	12,09	21,08
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	175—176	70	0,90	30,00	10,90	18,64	29,30	10,60	19,10
H	изо-C ₃ H ₇	Cl	166—168	70	0,71	31,00	11,70	19,80	30,80	11,10	20,10
H	C ₂ H ₅	SCH ₃	128—130	65	0,95	31,50	—	31,00	31,10	—	30,50

Таблица 3

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-6'-метилтио-
Δ^{5,6}-1',4',5'-тиадиазинил-4']-симм-триазин

R	R'	X	Выход, %	Т. разл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH ₃	Cl	70	168—170	0,95	32,40	12,00	22,22	32,29	11,70	21,80
CH ₃	CH ₃	Cl	72	157—158	0,90	31,30	11,33	20,40	30,90	11,20	20,20
H	C ₂ H ₅	Cl	70	123—125	0,93	30,92	11,03	20,58	31,10	11,20	20,20
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	80	114—116	0,85	30,30	10,95	18,80	30,10	10,24	18,50
H	изо-C ₃ H ₇	Cl	75	99—101	0,95	29,00	10,94	18,03	29,50	10,70	19,10
H	C ₂ H ₅	SCH ₃	85	69—70	0,90	30,00	—	29,00	29,80	—	29,50
H	изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	80	88—90	0,92	28,85	—	28,35	28,50	—	28,00

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-6'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',4',5'-тиадиазинил-4']-симм-триазин. Получают аналогично предыдущему, только взамен йодциана добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Осадок отфильтровывают. ИК спектр, см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{N}$ экз.), 1580 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 1609 ($\text{C}=\text{N}$ шест. цикл) (табл. 3).

Гидрохлориды тиadiaзолил- и тиadiaзинил-симм-триазинов. 0,01 моля вышеуказанных тиadiaзолов и тиadiaзинов растворяют в 20 мл ацетона и добавляют эфирный раствор хлористого водорода, затем отфильтровывают выпавшие кристаллы. Промывают абс. эфиром.

Гидролиз гидрохлоридов тиadiaзолил- и тиadiaзинил-симм-триазинов. 0,001 моля гидрохлорида 2-хлор-4-изопропиламино-6-[2'-имино-5'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-тиадиазолил-3']-симм-триазина растворяют в 6 мл воды и оставляют при комнатной температуре 5—6 час. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 2-хлор-4-изопропиламино-6-[2'-оксо-5'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-тиадиазолил-3']-симм-триазин с т. разл. 270—272°. Найдено %: N 25,8; Cl 16,85. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{S}_2\text{N}_6\text{ClO}$. Вычислено %: N 25,4; Cl 17,3. ИК спектр, см^{-1} : 1620 ($\text{C}=\text{O}$).

2-Хлор-4-диметиламино-6-[2'-оксо-6'-метилтио- $\Delta^{5,8}$ -1',4',5'-тиадиазинил-4']-симм-триазин получен аналогично. Т. разл. 290—292°. Найдено %: N 27,00; Cl 10,75. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено %: N 26,3; Cl 11,1.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ՀԱՆՈՐԳԵՆՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԴԻԹԻՈԿԱՐԲԱԶԻՆԱՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ և Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳԻԱՆ

Նկարագրված է S-մեթիլ-N-սիմ-տրիազինիլդիթիոկարբազինատների սինթեզը և ուսումնասիրված է նրանց փոխազդեցությունը յոդցիանի և քլորապետոնիտրիլի հետ:

Ցույց է տրված, որ առաջանում են տիադիազոլիլ-և տիադիազինիլ-սիմ-տրիազիններ:

SYNTHESIS OF PESTICIDES

REACTIONS OF HALONITRILES WITH ESTERS OF s-TRIAZINYLDITHIOCARBAZIC ACID

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

Synthesis of the S-methyl ester of N-s-triazinyldithiocarbazic acid and its interaction with iodine cyanide and chloracetonitrile has been described. It has been shown that thiodiazolyl and thiodiazinyl-s-triazines are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. 521276, Бюлл. изобр. № 26, 1976 г.
2. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. 526143, Бюлл. изобр. № 16, 1977 г.
3. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 174 (1971).