ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIII, № 8, 1980

УДК 542.91+632.938

ДЕЙСТВИЕ ИОДЦИАНА НА СОЛИ β-[2-ХЛОР(МЕТИЛТИО, МЕТОКСИ)-6-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-*симм*-ТРИАЗИНИЛ-4]ДИТИОКАРБАЗИНОВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

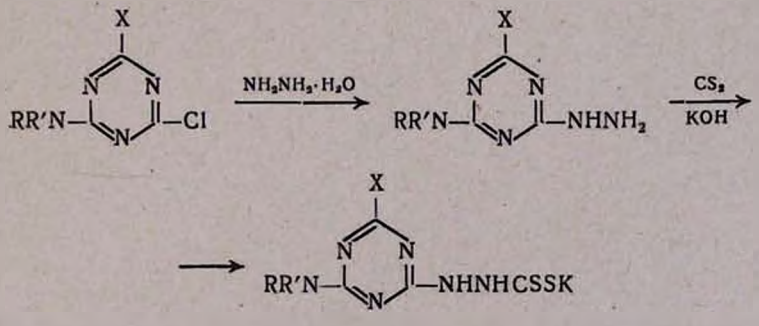
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Синтезированы β-[2-хлор(метилтио, метокси)-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинил-4]дитиокарбазинаты калия и аммония, образующие с иодцианом замещенные тиадиазолил-*симм*-триазины, гидрохлориды которых в воде дают соответствующие оксосоединения.

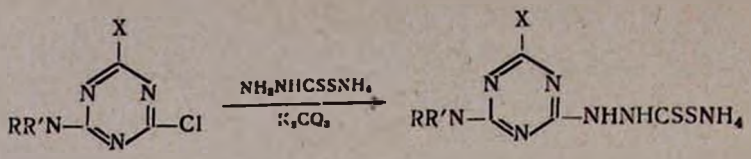
Табл. 4, библ. ссылок 1.

Ранее было установлено, что под действием иодциана на N-калий-гидразино-*симм*-триазины образуются оксадиазолил-*симм*-триазины [1]. Изучено аналогичное взаимодействие на примере солей *симм*-триазинил-дитиокарбазиновых кислот. Разработан общий способ получения калиевых солей указанных кислот, содержащих в положении 2 *симм*-триазинового кольца метоксильную или метилтиогруппы по схеме

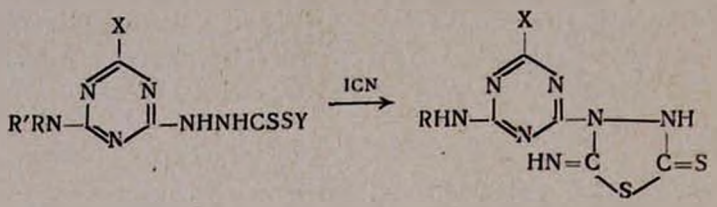


X=OCH_3, SCH_3; R=H; R′=C_2H_5, *изо*-C_3H_7; втор.-C_4H_9, трет.-C_4H_9

Было установлено, что указанная схема не применима к 2-хлор-*симм*-триазинам, подвергающимся гидролитическому расщеплению под действием гидразинов и щелочи. Поэтому аммониевые соли β-[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинил-4]дитиокарбазиновой кислоты были получены взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов с дитиокарбазинатом аммония.

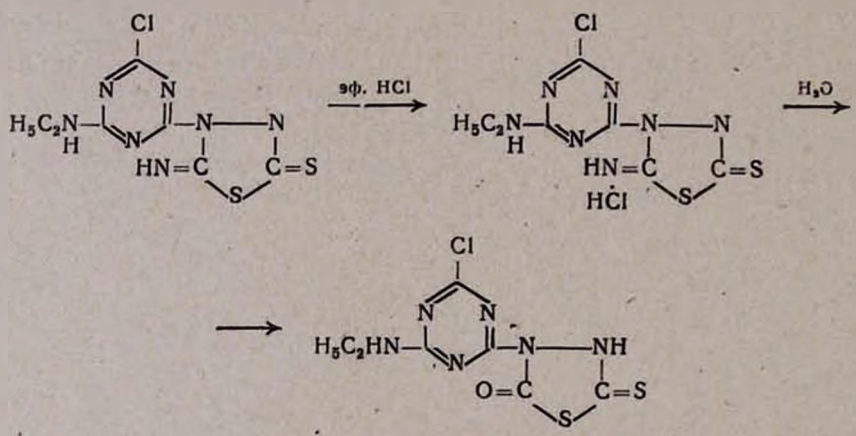


Полученные таким путем соли с иодцианом в диоксане или в спирте при 50—55° образуют 2-хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′имино-4′-тион-1′,3′,5′-тиадиазолил-1′]-*симм*-триазины.



X=Cl, SCH_3, OCH_3; Y=K, NH_4; R=H, CH_3;
R′=CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *изо*-C_4H_9, втор.-C_4H_9, трет.-C_4H_9

Наличие экзоциклической иминной группы в синтезированных соединениях было доказано на примере получения гидрохлорида 2-хлор-4-этиламино-6-[2′-имино-4′-тион-1′,3′,5′-тиадиазолил-1′]-*симм*-триазина и его гидролиза до соответствующего оксосоединения.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10, ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности; система растворителей—ацетон: гексан (2:8), проявитель 2% $AgNO_3$ и 0,4% бромфеноловый синий в УФ системе.

β-[*2-Хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4*]*дитиокарбазинаты аммония.* К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов, 15—20 *мл* абс. этанола, 0,05 моля углекислого калия, растворенного в 4 *мл* воды, при 0° добавляют 0,01 моля дитиокарбазината

аммония. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа, оставляют на ночь, приливают 10—12 *мл* воды и отфильтровывают. Промывают эфиром (табл. 1).

Таблица 1

β-[2-Хлор-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинил-4]дитиокарбазинаты аммония

R	R′	Т. разл., °C	Выход, %	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH_3	250—251	80	0,47	36,00	12,84	23,34	36,40	13,20	23,80
CH_3	CH_3	230—232	90	0,40	36,64	12,12	22,22	34,80	12,61	22,70
H	C_2H_5	238—240	80	0,35	35,00	12,80	22,40	34,80	12,61	22,70
C_2H_4	C_2H_5	170—171	85	0,37	34,00	11,50	22,80	33,80	11,10	22,20
H	*изо*-C_3H_7	208—210	80	0,47	33,00	12,00	22,00	35,05	11,90	21,50
H	*изо*-C_4H_9	154—155	80	0,41	30,90	11,78	20,00	31,60	11,40	20,60
H	втор-C_4H_9	204—206	75	0,43	30,80	11,00	20,23	31,60	11,40	20,60
H	трет-C_4H_9	270—271	89	0,45	31,64	11,00	21,00	31,60	11,40	20,60

2-Метилтио(метокси)-4-гидразино-6-алкиламино-симм-триазины. К 0,02 моля (85%) гидразингидрата в 15—20 *мл* спирта добавляют при 0° 0,01 моля 2-метилтио(метокси)-4-хлор-6-алкиламино-*симм*-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем 1 час при 60° и 2 часа при 75—80°. Приливают 10—15 *мл* воды, выделившийся осадок отсасывают и промывают бензолом (табл. 2).

Таблица 2

2-Метилтио(метокси)-4-гидразино-6-алкиламино-*симм*-триазины

X	R	R′	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
OCH_3	H	C_3H_7	152—154	85	46,0	—		45,6	—	
OCH_3	H	*изо*-C_3H_7	164—165	88	42,8	—		42,4	—	
OCH_3	H	*изо*-C_4H_9	154—155	90	39,4	—		39,6	—	
OCH_3	H	втор-C_4H_9	130—132	92	40,1	—		39,6	—	
SCH_3	H	C_2H_5	140—142	80	42,2	—	16,9	42,0	—	16,0
SCH_3	H	*изо*-C_3H_7	128—130	85	39,3	—	14,0	39,2	—	14,4
SCH_3	H	втор-C_4H_9	78—80	91	37,1	—	13,8	36,7	—	14,0
SCH_3	H	трет-C_4H_9	91—92	86	37,0	—	14,3	36,7	—	14,0

β-[*2-Метилтио(метокси)-6-алкиламино-симм-триазинил-4*]*дитиокарбазинаты калия.* К смеси 0,01 моля 2-метилтио(метокси)-4-гидразино-6-алкиламино-*симм*-триазина и 0,01 моля едкого кали, растворенного в 20 *мл* абс. этанола, при 0° и перемешивании прикапывают 0,02 мо-

ля сероуглерода. Смесь перемешивают 1 час, оставляют на ночь, выпавший осадок отсасывают и промывают эфиром (табл. 3).

Таблица 3

β-[2-Метилтио(метокси)-6-алкиламино)-*симм*-триазинил-4]дитиокарбазинат калия

X	R	R′	Т. разл., °С	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	S	N	S
OCH_3	H	C_3H_5	84—86	75	29,3	21,9	29,5	27,5
OCH_3	H	*изо*-C_4H_9	176—178	70	26,3	20,0	26,8	20,5
OCH_3	H	втор-C_4H_9	90—92	72	27,0	20,9	26,8	20,5
OCH_3	H	трет-C_4H_9	170—172	50	26,6	21,0	26,8	20,5
SCH_3	H	C_2H_5	230—232	72	28,5	32,5	28,0	32,0
SCH_3	H	*изо*-C_3H_7	228—230	68	27,1	38,2	26,9	37,7
SCH_3	H	втор-C_4H_9	78—80	60	26,0	29,7	25,7	29,1
SCH_3	H	трет-C_4H_9	84—86	55	25,2	28,8	25,7	29,1

Таблица 4

2-Хлор(метилтио, метокси-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-4′-тио-1′,3,5′-тиадиазолил-1′]-*симм*-триазины

X	R	R′	Т. разл., °С	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
Cl	H	CH_3	223—225	65	34,50	11,90	22,00	34,2	12,3	22,3
Cl	CH_3	CH_3	230—232	78	33,70	11,90	21,80	33,4	12,2	22,8
Cl	H	C_2H_5	193—195	80	33,50	12,30	22,3	33,4	12,2	22,08
Cl	H	*изо*-C_3H_7	135—136	70	32,80	11,74	21,4	32,1	11,6	21,01
Cl	H	втор-C_4H_9	230—231	75	31,35	11,58	20,51	30,7	11,1	20,07
Cl	H	*изо*-C_4H_9	115—116	60	31,55	10,90	20,22	30,7	11,1	20,9
OCH_3	H	C_2H_5	171—172	80	34,98	—	23,00	34,5	—	22,5
OCH_3	H	*изо*-C_3H_7	130—132	70	33,78	—	22,00	33,3	—	22,4
OCH_3	H	C_4H_9	140—142	60	32,15	—	21,7	32,7	—	21,4
SCH_3	H	C_2H_5	150—153	65	34,60	—	33,9	34,1	—	33,4
SCH_3	H	*изо*-C_3H_7	160—162	62	33,00	—	32,4	32,5	—	31,8
SCH_3	H	*изо*-C_4H_9	180—181	55	31,40	—	30,8	31,1	—	30,5
SCH_3	H	трет-C_4H_9	192—193	50	31,40	—	31,1	31,1	—	30,5
SCH_3	H	втор-C_4H_9	210—212	58	30,92	—	30,00	31,1	—	30,5

2-Хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-4′-тио-1′,3′,5′-тиадиазолил-1′]симм-триазины. К 0,01 моля β-[2-хлор(метилтио, метокси)-6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинил-4]дитиокарбазината калия или аммония в 10 *мл* диоксана или в спирте добавляют

0,01 моля иодциана при 0°. Нагревают 3—5 час. при 50—55°, приливают 20 *мл* воды и выделившийся осадок отфильтровывают. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1670 (C=N экз.), 1580 (C=N сопр.), 1630 (C=N цик.), 1530 (CS) (табл. 4).

Гидрохлорид 2-хлор-4-этиламино-6-[2′имино-4′тио-1′,3′,5′-тиадиазолил-1′]-симм-триазина. 0,01 моля 2-хлор-4-этиламино-6-[2′-имино-4′-тио-1′,3′,5′-тиадиазолил-1′]-*симм*-триазина растворяют в 20 *мл* абс. эфира, добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Промывают абс. эфиром, т. пл. 263—265°. Найдено %: Cl^- 11,2. $C_7H_8N_7ClS_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl^- 10,8.

Гидролиз гидрохлорида 2-хлор-4-этиламино-6-[2′-имино-4′-тио-1′,3′,5′-тиадиазолил-1′]-симм-триазина. 0,01 моля гидрохлорида 2-хлор-4-этиламино-6-[2′-имино-4′-тио-1′,3′,5′-тиазолил-1′]-*симм*-триазина растворяют в 5—6 *мл* воды и оставляют при комнатной температуре на 3—4 часа. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 2-хлор-4-этиламино-6-[2′-оксо-4′-тио-1′,3′,5′-тиадиазолил-1′]-*симм*-триазин с количественным выходом, т. разл. 298—300°. Найдено %: N 29,13; Cl 12,45. $C_7H_7N_6ClOS_2$. Вычислено %: N 28,8; Cl 12,2.

ՅՈԴՑԻԱՆԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ β[2–ՔԼՈՐ(ՄԵԹԻԼԹԻՈ–, ՄԵԹՕՔՍԻ) –6–ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆՆ–սիմ–ՏՐԻԱԶԻՆԻԼ–4]–ԴԻԹԻՈ–ԿԱՐԲԱԶԻՆԱԹԹՎԻ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Սինթեզվել է β[2-քլոր(մեթիլթիո, մեթօքսի)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա–սիմ–տրիազինիլ-4]-դիթիոկարբազինաթթվի կալիումական և ամոնիումային աղերը, որոնք յոդցիանի հետ առաջացնում են տեղակալված թիադիազոլիլ–սիմ–տրիազիններ, որոնց հիդրոքլորիդները ջրում առաջացնում են համապատասխան օքսոմիացություններ։

THE INTERACTION OF CYANOGEN IODIDE WITH SALTS OF β-[2-CHLORO(METHYLTHIO, METOXY)-6-ALKYL(DIALKYL-AMINO-5-TRIAZINYL-4]DITHIOCARBAZIC ACID

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

Potassium and ammonium salts of β-[2-chloro(methylthio, methoxy)-6-alkyl(dialkyl)amino-5-triazinyl-4]dithiocarbazic acid have been synthesized which with cyanogen iodide formed substituted thiodiazolyl-*s*-triazines. The hydrochlorides of the latter gave in aqueous solutions the corresponding oxoderivatives.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян*, Авт. свид. СССР № 521276, Бюлл. изобр., № 26, 1976.