

УДК 542.91+632.938

2-ХЛОР(МЕТИЛТИО, МЕТОКСИ)-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)-
 АМИНО-6-[2'-ИМИНО-5'-ТИОН-1',4'-ТИАЗОЛИЛ-1']АМИНО-
симм-ТРИАЗИНЫ И ИХ N-АЛКИЛПРОИЗВОДНЫЕ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

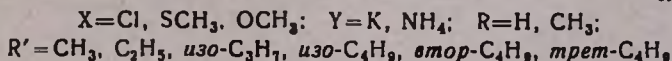
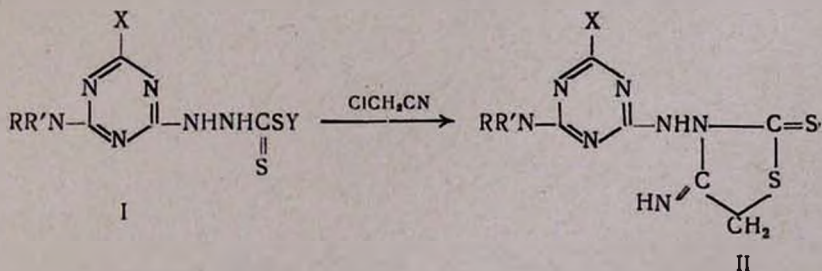
Армянской сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 19 XII 1979

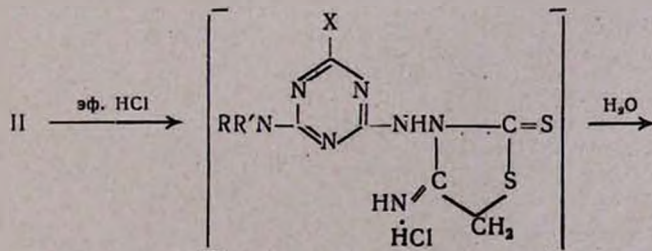
Показано, что *симм*-триазинилдитиокарбазинаты калия или аммония с хлорацетонитрилом образуют 2-хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']амино-*симм*-триазины. Алкилированием их N-калийпроизводных получены соответствующие N-алкилпроизводные.

Табл. 4, библи. ссылок 3.

В продолжение ранее проводимых исследований [1] установлено, что при взаимодействии солей *симм*-триазинилдитиокарбазинатов с хлорацетонитрилом образуется не шестичленное, а пятичленное тиазолидино-вое кольцо, что полностью соответствует литературным данным [2].



Гидрохлориды полученных соединений под действием влаги разлагаются с образованием соответствующих оксосоединений III.



2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']-амино-симм-триазины. К 0,01 моля β-[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4]-дитиокарбазината аммония или калия [3] в 10 мл этиловом спирте при 0° добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Нагревают 5 час. при 55—60°, приливают 20 мл воды и выделившийся осадок отсасывают (табл. 1).

Таблица 1

2-Хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']амино-симм-триазины (II)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выхвд, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
Cl	CH ₃	CH ₃	210—212	85	32,6	11,6	21,6	32,1	11,2	21,1
Cl	H	C ₂ H ₅	220—222	86	32,6	10,7	20,8	32,1	11,2	21,1
Cl	H	изо-C ₃ H ₇	195—196	85	29,9	10,9	21,0	30,7	11,1	20,2
Cl	H	втор-C ₄ H ₉	169—170	60	29,0	11,1	20,2	29,4	10,6	19,8
Cl	H	изо-C ₄ H ₉	210—211	70	30,0	11,0	20,0	29,4	10,6	19,8
Cl	H	трет-C ₄ H ₉	218—219	80	28,9	10,2	19,5	29,4	10,6	19,8
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	163—164	60	33,4	—	21,6	33,0	—	21,4
OCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	93—94	63	31,5	—	19,7	31,3	—	19,3
OCH ₃	H	изо-C ₄ H ₉	88—90	55	30,9	—	18,9	31,3	—	19,3
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	158—159	70	30,8	—	31,0	31,2	—	30,5
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	66—68	65	29,6	—	28,4	29,8	—	28,0
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	78—80	60	30,3	—	29,5	30,0	—	29,0

2-Метилтио(метокси)-4-алкиламино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']амино-симм-триазины. К 0,01 моля β-[2-метилтио(метокси)-6-алкиламино-симм-триазинил-4]-дитиокарбазината калия в 10 мл этилового спирта добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Смесь нагревают при 55—60° 3—4 часа, приливают 15—20 мл воды и выделившийся осадок отсасывают (табл. 1).

Калиевая соль β-[2-метилтио(метокси)-6-алкиламино-симм-триазинил-4]-N-метилдитиокарбазинозой кислоты. К смеси 0,01 моля 2-метилтио(метокси)-4-α-метилгидразино-6-алкиламино-симм-триазина и 0,01 моля едкого кали, растворенной в 20 мл абс. этанола, при 0° и перемешивании прикапывают 0,01 моля сероуглерода. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час, оставляют на ночь. Выпавший осадок отсасывают, промывают эфиром; (табл. 2).

2-Хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-метил-N-(2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1')амино-симм-триазины. А. К раствору, приготовленному из 0,8 г (0,011 моля) едкого кали и 0,6 мл воды, прибавляют 5—6 мл ацетона и 0,01 моля 2-хлор-(метилтио, метокси)-4-ал-

кил (диалкил)амино-6-N-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']-симм-триазины. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, прибавляют 0,011 моля диметилсульфата, нагревают 3—4 часа при 30—35°, приливают 10—15 мл воды и выпавший осадок отсасывают.

Таблица 2

Калиевые соли β-[2-метилтио(метоксн)-6-(алкиламино)-симм-триазилил-4]-N-метилдитиокарбазиновой кислоты (VI)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	S	N	S
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	190—192	73	27,0	21,1	26,6	20,5
OCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	202—204	75	25,2	20,0	25,7	19,6
OCH ₃	H	изо-C ₄ H ₉	170—172	66	24,3	18,5	24,7	18,8
OCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	175—176	70	25,2	19,3	24,7	18,8
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	172—174	72	26,0	28,5	25,6	28,6
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	189—190	70	24,9	28,3	24,5	28,0
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	158—160	60	23,1	27,4	23,6	26,9
SCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	78—80	60	24,1	26,4	23,6	26,9

Таблица 3

2-Хлор(метилтио, метоксн)-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-метил-N-(2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1')]амино-симм-триазины (VII)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Cl	S	C	H	Cl	S
Cl	H	CH ₃	105—106	60	31,7	3,5	12,00	20,7	31,2	3,0	11,7	21,0
Cl	CH ₃	CH ₃	133—135	65	33,8	4,0	10,74	21,0	34,0	3,8	11,2	20,0
Cl	H	C ₂ H ₅	155—158	60	33,9	3,5	11,5	21,2	34,0	3,8	11,2	20,6
Cl	H	изо-C ₃ H ₇	115—116	65	36,7	4,0	11,00	19,6	36,1	3,9	10,6	19,2
Cl	H	втор-C ₄ H ₉	105—107	62	38,8	4,0	11,00	19,0	38,2	4,5	10,2	18,5
Cl	H	трет-C ₄ H ₉	130—131	70	37,5	4,1	9,7	18,1	38,2	4,5	10,2	18,5
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	105—106	63	38,0	5,0	—	20,0	38,3	4,7	—	20,4
OCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	124—126	60	41,0	4,8	—	19,4	40,3	5,2	—	19,5
OCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	93—94	55	42,8	5,9	—	19,2	42,2	5,5	—	18,7
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	90—92	60	36,8	5,0	—	28,8	36,4	4,5	—	29,2
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	99—101	75	40,0	5,7	—	28,0	40,5	5,0	—	27,9
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	77—80	70	39,0	3,8	—	27,1	39,4	3,2	—	27,6
OCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	101—102	72	42,8	6,0	—	18,5	42,2	5,5	—	18,7

Б. К 0,01 моля N-метил-β-[2-хлор-метилтио(метокси)-6-алкилами-
но-симм-триазилил-4-]-дитиокарбазината калия в 5 мл этилового спирта
добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Смесь оставляют при комнат-
ной температуре на 3 часа, приливают 8—10 мл воды и отсасывают
(табл. 3).

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-этил-N-(2'-имино-5'-тион-1',4'-
тиазолил-1')]амино-симм-триазины. К раствору, приготовленному из 0,8 г
(0,011 моля) едкого кали и 0,6 мл воды, прибавляют 5—6 мл ацетона и
0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[N(2'-амино-5'-тион-1',4'-тиа-
золил-1')-симм-триазина. Смесь перемешивают при комнатной темпер-
туре 3 часа, прибавляют 0,01 моля иодистого этила, нагревают 3—4 часа
при 35—40°, приливают 10—15 мл воды и выделившийся осадок отфиль-
тровывают (табл. 4).

Таблица 4

2-Хлор-(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-этил-N-
(2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1')]амино-симм-триазины (VIII)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Cl	S	C	H	Cl	S
Cl	H	CH ₃	96—98	50	33,9	4,0	11,9	20,5	34,0	3,7	11,1	20,1
Cl	CH ₃	CH ₃	115—116	55	35,6	4,5	10,0	20,1	36,2	4,2	10,7	19,2
Cl	H	C ₂ H ₅	140—143	53	36,3	3,0	11,1	19,5	36,2	4,2	10,7	19,2
Cl	H	изо-C ₃ H ₇	170—172	60	38,5	5,0	10,6	18,0	38,2	4,6	10,0	18,5
Cl	H	втор-C ₄ H ₉	65—66	58	40,8	6,0	10,1	18,1	40,3	5,2	9,8	17,7
Cl	H	трет-C ₄ H ₉	143—145	50	40,5	5,8	16,7	18,2	40,3	5,2	9,8	17,7

2-ՔԼՈՐ(ՄԵԹԻԼԹԻՈ, ՄԵԹՕՔՍԻ)-4-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-6-
[2'-ԻՄԻՆՈ-5'-ԹԻՈՆ-1',4'-ԹԻԱԶՈԼԻԼ-1']ԱՄԻՆԱ-սիմ-ՏՐԻԱ-
ԶԻՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ N-ԱԼԿԻԼԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Ե Ռ. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ սիմ-տրիազինիլ-դիթիոկարբազինաթթվի կալիումա-
կան կամ ամոնիումային աղերը քլորացետոնիտրիլի հետ առաջացնում են
2-քլոր(մեթիլթիո, մեթօքսի)-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-N-[2'-իմինո-5'-թի-
ոն-1',4'-թիազոլիլ-1']-սիմ-տրիազիններ:

Ստացված միացությունների N-կալիումական ածանցյալների ալկիլու-
մից ստացվում են համապատասխան N-ալկիլածանցյալները: Ստացված միա-
ցությունների կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակաց սինթեզով:

2-CHLORO(METHYLTHIO, METHOXY)-4-ALKYL(DIALKYL)-
AMINO-6-[2'-IMINO-5'-THIONE-1',4'-THIAZOLYL-1']AMINO-
s-TRIAZINES AND THEIR N-ALKYLDERIVATIVES

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

It has been shown that potassium or ammonium salts of S-triazinyl-dithiocarbazic acid form. The title compounds with chloroacetonitrile. Alkylation of their N-potassium salts leads to the corresponding N-alkyl derivatives. The structure of the resulting compounds has been established by authentic samples.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. СССР, 526143; Бюлл. изобр. № 15, 1977.
2. Л. А. Яновская, Современные теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 185.
3. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 33, 655 (1980).