

## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ $\alpha$ -МЕТИЛГИДРАЗИНО- СИММ-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

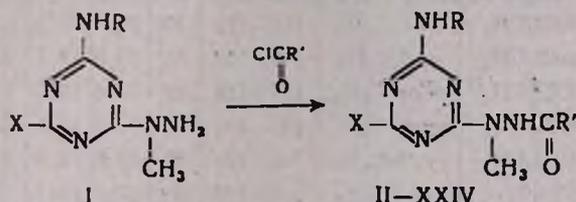
Поступило 6 VII 1982

Осуществлена конденсация 2-метокси(метилтио)-4-алкиламико-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов с хлорангидридами 2,4-дихлорфеноксиуксусной, галогенкарбоновых кислот и хлоругольным эфиром.

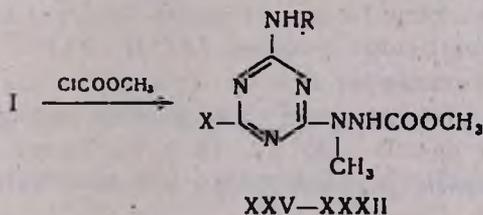
Табл. 3, библиограф. ссылок 3.

Известно, что 2,4-дихлорфеноксиуксусная и галогенкарбоновые кислоты проявляют высокую гербицидную активность [1]. В продолжение исследований по гидразино-симм-триаминам [2] и с целью получения новых рядов физиологически активных соединений нами изучено взаимодействие ранее синтезированных  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов I с хлорангидридами вышеуказанных кислот.

Установлено, что соединения I с хлорангидридами галогенкарбоновых кислот реагируют в присутствии триэтиламина в бензоле, а с хлорангидридом 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты—при более высокой температуре в толуоле, образуя ожидаемые гидразиды II—XXIV.



Интересно было осуществить взаимодействие соединений I с хлоругольным эфиром, что должно было привести к продуктам, содержащим карбаматные фрагменты, наличие которых, как известно, придает соединениям высокую селективную гербицидную активность [3]. Установлено, что в сравнительно мягких условиях I реагирует с хлоругольным эфиром с образованием триазинов XXV—XXXII.



### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Индивидуальность контролировалась ТСХ на «Silufol-254», элюент—

ацетон : гексан (1 : 2), проявление 2% AgNO<sub>3</sub> + 0,4% бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты.

2-Метокси(метилтио)-4-алкиламино-6-[α-метил-β-(α,α-дихлорпропионил, хлорацетил, трихлорацетил)гидразино]-симм-триазины (II—XVII). К смеси 0,01 моля I, 10 мл абс. бензола, 0,01 моля триэтиламина при 0° прикапывают 0,011 моля хлорангидрида галогенкарбоновой кислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч, затем кипятят на водяной бане 8—10 ч. После удаления растворителя приливают гексан, выпавший осадок отсасывают, промывают разбавленным раствором NaHCO<sub>3</sub>, водой и после высушивания эфиром. ИК спектр,

$\nu, \text{см}^{-1}$ : 1620  $\left( \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)$  (табл. 1).

Таблица 1

6-(α-Метил-β-ацилгидразино)-симм-триазины (II—XVII)

Соедине- ние	X	R'	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
II	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	170—172	85	26,3	21,6	—	26,0	21,9	
III	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	117—119	88	24,4	21,4	—	24,9	21,1	
IV	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	110—112	82	24,3	20,0		23,9	20,2	
V	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	196—198	74	24,1	20,5		23,9	20,2	
VI	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	119—121	78	24,2	20,6		23,9	20,2	
VII	SCl <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	111—113	70	24,4	21,3	9,9	24,7	20,9	9,4
VIII	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	147—149	85	23,5	19,7	9,3	23,8	20,0	9,0
IX	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	133—135	81	22,4	19,0	8,4	22,8	19,3	8,7
X	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	193—194	75	23,2	19,1	8,9	22,8	19,3	8,7
XI	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	118—120	80	22,6	19,0	8,8	22,8	19,3	8,7
XII	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	142—144	66	27,7	12,1	—	27,7	11,7	—
XIII	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	106—108	60	28,0	17,8	15,9	27,6	17,3	15,4
XIV	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	143—145	87	24,2	31,5	9,8	24,5	31,0	9,4
XV	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub>	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	118—120	60	23,0	29,0	—	22,6	28,7	—
XVI	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	117—118	75	23,1	29,9	9,1	23,4	29,6	8,9
XVII	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	119—120	70	22,9	28,1	8,0	22,5	28,0	8,4

2-Метокси(метилтио)-4-алкиламино-6-[α-метил-β-(2,4-дихлорфеноксиацетил)гидразино]-симм-триазины (XVIII—XXIV). К смеси 0,01 моля I, 0,011 моля триэтиламина и 10 мл сухого толуола при 5° прикапывают 0,01 моля хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксисульфусной кислоты. Смесь нагревают при 95—100° 12—14 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают разбавленным раствором NaHCO<sub>3</sub>, затем водой.

ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1620  $\left( \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)$  (табл. 2).

2-Метокси(метилтио)-4-алкиламино-6-(α-метил-β-карбметоксигидразино)-симм-триазины (XXV—XXXII). Смесь 0,01 моля I, 0,011 моля

триэтиламина и 20 мл абс. бензола охлаждают и при 0° прикапывают 0,012 моля хлоругольного эфира. Перемешивают при комнатной температуре 1 ч, затем нагревают на водяной бане 2 ч. Выпаривают растворитель, приливают 15—20 мл воды, осадок отфильтровывают и промывают водой. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1760 ( $\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ) табл. 3).

Таблица 2

6-[ $\alpha$ -Метил- $\beta$ -(2,4-дихлорфеноксинацетил)гидразино]-*с.и.м.*-триазины (XVIII—XXIV)

Соединение	R'	X	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
XVIII	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{OCH}_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	138—140	80	20,5	17,3		20,2	17,1	
XIX	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{OCH}_3$	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	116—117	88	19,8	16,8		19,5	16,3	
XX	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{OCH}_3$	<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	72—74	70	19,7	16,6		19,5	16,3	
XXI	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{OCH}_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	156—159	78	19,7	15,8		19,5	16,3	
XXII	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{SCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	177—178	85	19,8	16,8	7,4	20,1	17,0	7,6
XXIII	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{SCH}_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	128—130	93	19,0	19,0	7,7	19,4	19,5	7,4
XXIV	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{SCH}_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	150—151	94	18,6	16,3	7,5	18,8	15,9	7,2

Таблица 3

6-( $\alpha$ -Метил- $\beta$ -карбметоксигидразино)-*с.и.м.*-триазины (XXV—XXXII)

Соединение	X	R	Т. пл., °C	Выход, %	$R_f$	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
XXV	$\text{OCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	98—100	80	0,49	33,1		32,8	
XXVI	$\text{OCH}_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	57—59	81	0,51	30,8		31,1	
XXVII	$\text{OCH}_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	107—108	80	0,44	29,3		29,6	
XXVIII	$\text{OCH}_3$	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	густой сироп	65	0,48	30,0		29,6	
XXIX	$\text{OCH}_3$	<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	146—148	80	0,55	29,3		29,6	
XXX	$\text{SCH}_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	190—191	69	0,62	29,6	10,81	29,4	11,2
XXXI	$\text{SCH}_3$	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	56—58	80	0,58	28,4	10,18	28,0	10,6
XXXII	$\text{SCH}_3$	<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	122—124	80	0,47	27,3	10,18	28,0	10,6

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ՀԻՄՆՎԱՍ  $\alpha$ -ՄԵԹԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՑՅԱՆ Լ. Ն. Խ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Իրականացված է 2-մեթոքսի(մեթիլթիո)-4-ալկիլամինա-6-( $\alpha$ -մեթիլ հիդրաքինա)-սիմ-տրիազինների կոնդենսումը հալոգենկարբոնա-, արիլ քացա-իաթթուների քլորանհիդրիդների և քլորածխաթթվի մեթիլ եթերի հետ:

# SYNTHESIS BASED ON $\alpha$ -METHYLHYDRAZINO-*s*-TRIAZINE DERIVATIVES

V. V. DOVLATIAN, T. A. GOMKTSIAN and N. Kh. KHACHATRIAN

The condensation of 2-methoxy(methylthio)-4-alkylamino-6-( $\alpha$ -methylhydrazino)-*s*-triazines with halogen(aryl)carboxylic acid chlorides and methyl chloroformate has been realized.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Мельников, Химия и технология пестицидов, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 271.
2. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 167 (1971).
3. В. В. Довлатян, А. Г. Авакян, Э. Н. Амбарцумян, А. Г. Оганесян, Л. Л. Гюльбу-дагян, Авт. свид. СССР № 743996 (1980), Бюлл. изобр. № 24 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 730—734 (1983 г.)

УДК 547.853.5.07

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### V. СИНТЕЗ И ЦИКЛИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 3,7-ДИАЦИЛ-3,7- ДИАЗАБИЦИКЛО[3,3,1]-НОНАНОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЫН и Г. Л. АРУТЮНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1981

Раскрытием 1,3-диазаадамантанового кольца уксусным ангидридом, хлорангидридами карбоновых кислот и *p*-толуолсульфокислоты получены различные 3,7-диазабицикло[3,3,1]нонаны. 3,7-бис(Бромацетил)производное последнего внутримолекулярной циклизацией с бензиламином превращено в трициклическое соединение.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

В продолжение ранее начатой работы по синтезу и биологическому изучению производных 3,7-диазабицикло[3,3,1]нонана [1] в настоящем сообщении приводится синтез новых 3,7-диацил-3,7-диазабицикло[3,3,1]-нонанов и продукта циклизации 3,7-бис(бромацетил)производного в трициклическое соединение.

3,7-Диацил-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонаны получены раскрытием 1,3-диазаадамантанового кольца хлорангидридами и ангидридами кислот [2, 3]. Так, 5,7-дифенил-1,3-диазаадамантан-6-он (I) [2] взаимодействием с хлорангидридами фталилглицина, *p*-нитробензойной или бромуксусной кислот превращен в 3,7-бис(фталилглицил)-(II), 3,7-бис(*p*-нитробензоил)-(III) и 3,7-бис(бромацетил)-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонан-9-оны (IV).