

СИНТЕЗ СЕМИКАРБАЗИДО-*с.м.м.*-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

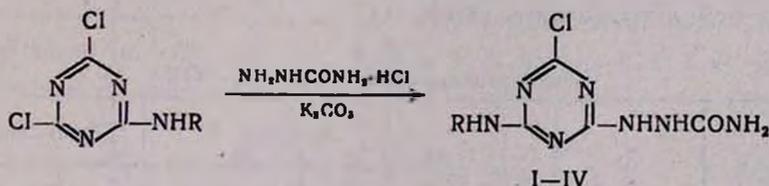
Поступило 22 IV 1982

Разработан метод получения семикарбазидо-*с.м.м.*-триазинов, содержащих атом хлора, и получен новый ряд замещенных семикарбазидо-*с.м.м.*-триазинов.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

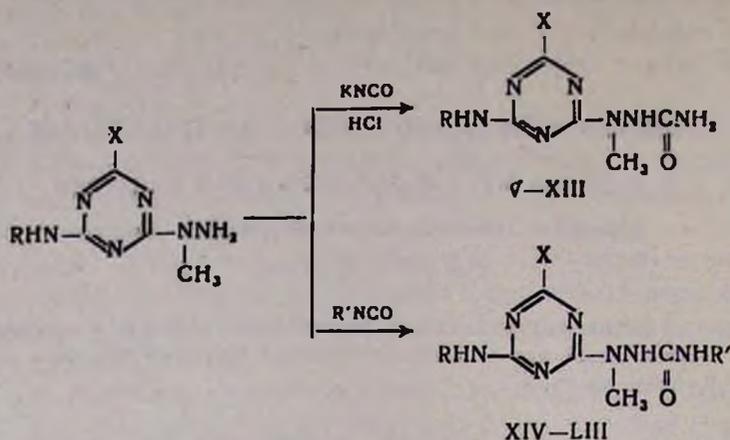
Семикарбазидо-*с.м.м.*-триазины, являющиеся β-карбамоилзамещенными производными ранее синтезированных гидразино-*с.м.м.*-триазинов [1], могут представлять определенный интерес в качестве физиологически активных веществ.

Из указанных соединений в литературе описаны лишь некоторые [2]. Принимая во внимание, что наличие одного атома хлора в *с.м.м.*-триазиновых препаратах обеспечивает высокую гербицидную активность, нами в первую очередь изучено взаимодействие 2,4-дихлор-6-алкиламино-*с.м.м.*-триазинов с семикарбазидом. При этом найдены оптимальные условия для образования 2-хлор-4-алкиламино-6-семикарбазидо-*с.м.м.*-триазинов.



Поскольку введение углеводородных радикалов в молекулу ацилгидразино-*с.м.м.*-триазинов приводит к резкому повышению гербицидной активности [3, 4], было интересно получить замещенные в семикарбазидном фрагменте производные.

Было установлено, что взаимодействием α-метилгидразино-*с.м.м.*-триазинов со смесью цианата калия и соляной кислоты легко могут быть получены замещенные в положении 1 производные семикарбазида V—XIII. 1,4-Дизамещенные производные XIV—LIII гладко образуются при реакции тех же гидразино-*с.м.м.*-триазинов с арилизоцианатами.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле, индивидуальность соединений определена методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан (1:2), проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ бромфенолавого синего + 0,4% лимонной кислоты.

2-Хлор-4-алкиламино-6-семикарбазидо-симм-триазины (I—IV). К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкиламино-симм-триазина, 0,01 моля гидрoхлорида семикарбазидо и 10 мл этанола при 0° прикапывают 0,01 моля K_2CO_3 (40% раствор). При перемешивании нагревают при 40° 2—3 ч. После уларивания растворителя прибавляют 15 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают (табл. 1).

Таблица 1

Семикарбазидо-симм-триазины I—XIII

Соединение	X	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
I	Cl	C_2H_5	87	236—238 (с разл.)	42,45	15,81	—	42,14	15,33	—
II	Cl	<i>изо</i> - C_3H_7	71	264—265 (с разл.)	40,30	15,02	—	39,92	14,46	—
III	Cl	<i>изо</i> - C_4H_9	77	255—256 (с разл.)	38,01	14,05	—	37,76	13,68	—
IV	Cl	<i>трет</i> - C_4H_9	82	269—270 (с разл.)	38,13	14,05	—	37,76	12,68	—
V	OCH_3	C_2H_5	86	183—185	40,21	—	—	40,66	—	—
VI	OCH_3	<i>изо</i> - C_4H_9	88	165—167	36,81	—	—	36,30	—	—
VII	OCH_3	<i>втор</i> - C_4H_9	85	130—131	36,89	—	—	36,30	—	—
VIII	OCH_3	<i>трет</i> - C_4H_9	89	122—124	36,72	—	—	36,30	—	—
IX	SCH_3	C_2H_5	80	184—185	38,54	—	12,88	38,13	—	12,45
X	SCH_3	<i>изо</i> - C_3H_7	86	177—179	36,54	—	12,01	36,16	—	11,80
XI	SCH_3	<i>изо</i> - C_4H_9	79	156—158	34,63	—	11,71	34,38	—	11,22
XII	SCH_3	<i>втор</i> - C_4H_9	75	152—155	34,68	—	11,65	34,38	—	11,22
XIII	SCH_3	<i>трет</i> - C_4H_9	77	180—182	34,59	—	11,30	34,38	—	11,22

6-(1'-Метил-4'-арил)семикарбазидо-сим.ч-триазины XIV—XLIV

Соединение	X	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
							N	Cl	S	N	Cl	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
XIV	Cl	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	52	119—121 с разл.	0,5	25,01	19,03	—	25,52	18,48	—
XV	Cl	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	75	142—143 с разл.	0,52	25,81	18,12	—	25,52	18,48	—
XVI	Cl	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	70	188—189 с разл.	0,45	25,12	18,01	—	25,52	18,48	—
XVII	OCH ₃	C ₂ H ₅	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	84	186—187	0,46	28,33	10,45	—	27,88	10,09	—
XVIII	OCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	92	176—179	0,32	25,21	9,82	—	25,82	9,35	—
XIX	OCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	90	155—157	0,41	26,13	9,71	—	25,82	9,35	—
XX	OCH ₃	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	94	209—210	0,38	25,25	9,01	—	25,82	9,35	—
XXI	SCH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	86	183—185	0,55	25,01	9,62	8,81	25,68	9,30	8,38
XXII	SCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	85	136—138	0,40	25,01	9,33	8,42	24,77	8,97	8,09
XXIII	SCH ₁	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	88	78—80	0,41	24,42	8,71	8,62	24,77	8,97	8,09
XXIV	SCH ₃	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	80	203—204	0,41	24,21	8,45	8,61	24,77	8,97	8,09
XXV	OCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>м</i> -ClC ₆ H ₄	85	83—85	0,30	26,15	9,82	—	25,82	9,35	—
XXVI	OCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>м</i> -ClC ₆ H ₄	86	78—79	0,35	25,45	9,73	—	25,82	9,35	—
XXVII	SCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>м</i> -ClC ₆ H ₄	80	68—70	0,35	24,91	8,41	8,31	24,77	8,97	8,09
XXVIII	SCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>м</i> -ClC ₆ H ₄	90	102—104	0,30	24,35	8,52	8,61	24,77	8,97	8,09
XXIX	OCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	80	174—176	0,40	24,03	17,51	—	23,67	17,14	—
XXX	OCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	82	98—100	0,37	23,15	17,51	—	23,67	17,14	—

1	2	3	4
XXXI	SCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃
XXXII	SCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃
XXXIII	OCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>о</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XXXIV	OCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>о</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XXXV	OCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>μ</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XXXVI	OCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>μ</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XXXVII	OCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XXXVIII	OCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XXXIX	SCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>о</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XL	SCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>о</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XLI	SCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>μ</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XLII	SCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>μ</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XLIII	SCH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
XLIV	SCH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄

Таблица 2 (продолжение)

5	6	7	8	9	10	11	12	13
80	89—91	0,41	22,54	16,91	7,15	22,79	16,51	7,44
80	143—145	0,38	22,61	17,04	7,81	22,79	16,51	7,44
84	182—183	0,30	27,52	—	—	27,26	—	—
80	165—167	0,33	27,73	—	—	27,26	—	—
95	164—166	0,32	27,64	—	—	27,26	—	—
90	72—74	0,30	27,63	—	—	27,26	—	—
90	170—172	0,40	27,54	—	—	27,26	—	—
95	62—64	0,36	27,65	—	—	27,26	—	—
84	157—158	0,31	26,15	—	8,01	26,09	—	8,52
94	176—178	0,36	26,32	—	8,32	26,09	—	8,52
91	83—85	0,35	26,63	—	8,83	26,09	—	8,52
85	109—102	0,45	26,56	—	8,86	26,09	—	8,52
90	156—157	0,44	26,55	—	8,91	26,09	—	8,52
98	102—105	0,38	26,69	—	8,08	26,09	—	8,52

Таблица 3

6-(1'-Метил-4'-фенил)семикарбазидо-сим-триазины XLV—LIII

Соедине- ние	X	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
						C	H	N	Cl	S	C	H	N	Cl	S
XLV	Cl	<i>втор</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	98	110—111	51,15	5,09	28,31	10,61	—	51,50	5,72	28,04	10,15	—
XLVI	Cl	<i>изо</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	92	196—198	51,90	5,15	28,50	10,58	—	51,50	5,72	28,04	10,15	—
XLXII	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	84	205—206	52,19	5,90	30,35	—	—	52,99	5,99	30,91	—	—
XLVIII	OCH ₃	<i>втор</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	94	136—137	55,15	6,30	28,80	—	—	55,65	6,66	28,40	—	—
XLIX	OCH ₃	<i>трет</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	88	82—84	55,96	6,40	28,05	—	—	55,65	6,66	28,40	—	—
L	OCH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	86	184—185	56,01	7,31	28,84	—	—	55,65	6,66	28,40	—	—
LI	SCH ₃	<i>втор</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	79	93—94	53,61	6,92	28,91	—	8,3	53,18	6,37	27,14	—	8,86
LII	SCH ₃	<i>трет</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	88	92—93	53,70	6,85	27,64	—	8,4	53,18	6,37	27,14	—	8,96
LIII	SCH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	83	182—183	53,58	5,90	27,85	—	9,3	55,18	6,37	27,14	—	9,96

2-Метокси(метилтио)-4-алкиламино-6-(1'-метилсемикарбазидо)-симм-триазины (V—XIII). К смеси 0,01 моля 2-метокси(метилтио)-4-алкиламино-6- α -метилгидразино-симм-триазина и 10 мл воды прикапывают 0,01 моля конц. соляной кислоты, затем медленно прибавляют 0,011 моля цианата калия. Оставляют на ночь, выпавший осадок отсасывают и промывают водой. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1665 (C=O); 1540, 1570, 1600 (C=N_{сопр.}); 3200, 3270, 3370 (NH) (табл. 1),

2-Хлор(метокси, метилтио)-4-алкиламино-6-(1'-метил-4-арил)семикарбазидо-симм-триазины (XIV—XLIV). К смеси 0,01 моля 2-хлор(метокси, метилтио)-4-алкиламино-6- α -метилгидразино-симм-триазина и 10 мл абс. бензола прикапывают 0,01 моля арилизотиоцианата и при перемешивании нагревают на водяной бане 3—5 ч. Растворитель упаривают, прибавляют 20 мл гексана и выпавший осадок отсасывают, промывают водой (табл. 2).

2-Хлор(метокси, метилтио)-4-алкиламино-6-(1'-метил-4'-фенилсемикарбазидо)-симм-триазины (XLV—LIII). Смесь 0,01 моля 2-хлор(метокси, метилтио)-4-алкиламино-6- α -метилгидразино-симм-триазина в 10 мл абс. бензола и 1,2 г (0,01 моля) фенилизотиоцианата перемешивают при комнатной температуре 3 ч и оставляют на ночь. Растворитель удаляют, прибавляют 20 мл гексана, выпавший осадок отсасывают. Для очистки промывают эфиром или кипятят с водой (табл. 3).

ՍԵՄԻԿԱՐԲԱԶԻԴՆԵՐԻ ԱՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՏԻԱՆ Ե Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Աշակված է տրիազինային օղակում քլորի ատոմ պարունակող սեմիկարբազիդա-սիմ-տրիազինների ստացման եղանակ: Մինթեզված է տեղակալված սեմիկարբազիդա-սիմ-տրիազինների նոր շարք:

SYNTHESIS OF SEMICARBAZIDO-s-TRIAZINES

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

A method of preparing semicarbazido-s-triazines containing a chlorine atom in the triazine ring has been elaborated. A new series of substituted semicarbazido-s-triazines has been synthesised.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 167 (1971).
2. H. Itaru, K. Takashi, S. Voshiji, Kagyo Kagaku Zasshi, 72(2), 593 (1969); С. А., 74, 87928 (1971).
3. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 613 (1972).
4. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 697 (1972).