

24. Пат. 4-7313 (1946), США *Huebner Ch. F.* — С. А., 1940, в. 93, 95265d.
25. Заявка 5915236 (1964), Япония/С. А., 1965, в. 102, 1765 l.
26. Заявка 3, 316 (1979), Европа/*Huebner Ch. F.* — С. А., 1980, в. 92, 41965m.
27. Пат. 4212808 (1980), США *Gschwend S. W., Huebner Ch. F.* — РЖХ, 1981, 50144.
28. Пат. 4499100 (1985), США *Kluge A. F., Clark P. D.* — С. А., 1985, в. 103, 22601u.
29. Пат. 4393349 (1982), США/*Huebner Ch. F.* — С. А., 1982, в. 95, 142867u.
30. *Clark R. D., Kurz L. J.* — *Heterocycles*, 1965, в. 23, № 8, p. 2005.
31. *Proletti G., Corsano S.* — *J. Heterocycl. Chem.*, 1981, в. 18, № 2, p. 415.
32. *Su T. L., Schul I., Hanser K.* — *Chem. Ber.*, 1977, В. 110, s. 3867.
33. Пат. 205161 (1983), ГДР/*Meinhold H.* — С. А., 1964, в. 101, 72738y.
34. Заявка 6048983 (1985), Япония/С. А., 1985, в. 103, 54085v.
35. *Minclone E., Sirna A.* — *J. Org. Chem.*, 1981, в. 46, № 5, p. 1010.
36. *Lattl* — *Tetrah.*, 1970, в. 25, № 24, p. 5765.
37. *Gotthard H., Blum J.* — *Chem. Ber.*, 1985, в. 118, № 5, p. 2079.
38. *Соколовски А. В.* — ХГС, 1986, № 4, с. 565.
39. *Runade A. C.* — *Chem. Indian*, 1978, в. 7, p. 24 С. А., 1978, в. 89, 103419v.
40. *Petragnani N., Brocksom T.* — *Farm. Ed. Sci.*, 1977, в. 32, p. 512.
41. *Chapleo Ch. B., Davis I. A.* — *J. Heterocycl. Chem.*, 1984, в. 21, № 1, p. 77.
42. *Katritzky A. R., Sewell M. J.* — *Tetrah.*, 1966, в. 22, № 3, p. 931.
43. *Вартанян С. О., Авакян А. О., Енгоян А. П., Маркарян Э. А.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 438.
44. *Roshull V., Salimbeni A.* — *Gazz. Chim. Ital.*, 1977, в. 107, № 5-6, p. 271.
45. *Salimbeni A., Manghisi E.* — *J. Heterocycl. Chem.*, 1980, в. 17, № 3, p. 489.
46. *Finch N.* — *J. Org. Chem.*, 1977, в. 42, № 24, p. 2933.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 187-191 (1989 г.)

УДК 547.491.9.07(088.8)

## СИНТЕЗ $\alpha$ -МЕТИЛГИДРАЗИНО-симм-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

Разработан метод синтеза  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов. Получены их соли с неорганическими и органическими кислотами.

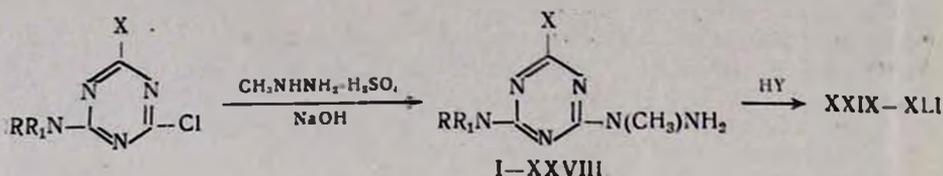
Табл. 2, библиографические ссылки 4.

Ввиду высокой физиологической активности производных гидразина [1, 2] было интересно получить малоизученные производные симм-триазина, содержащие  $\alpha$ -метилгидразиновую группу. В этой связи изучалось взаимодействие 2-алкокси(алкилтио)-4-алкил (арил, аллил)-амино-6-хлор-симм-триазинов с метилгидразином.

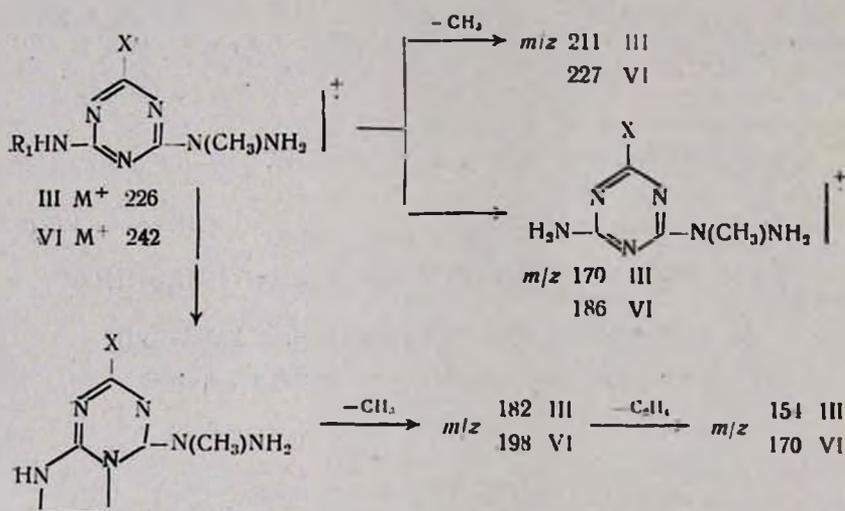
Известно, что алкокси-симм-триазины под действием гидразина подвергаются гидразинольфу [3]. Поэтому при осуществлении этой реакции можно было ожидать образования продуктов замещения как по месту атома хлора, так и алкоксигруппы. При этом не исключалась также конденсация исходного хлортриамина с образующимися  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинами.

С целью обеспечения однозначного протекания реакции в сторону образования  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триамина нами разработан метод,

сущность которого заключается в следующем: в водно-диоксановой среде к сульфату метилгидразина в присутствии щелочи прибавляется хлортриазин с ступенчатым повышением температуры реакционной смеси. Было установлено, что при изменении порядка добавления реагирующих веществ и при ведении процесса при повышенных температурах выходы целевых продуктов значительно снижаются, что свидетельствует о протекании вышеуказанных реакций.



Строение полученных соединений подтверждено данными масс-спектрографии. Распады соединений I—XXVIII при электронном ударе являются общими, что можно представить на примере соединений III, VI.



Учитывая высокую гербицидную активность солей 2,4,6-триалкиламино-симм-триазинов [4], было целесообразным полученные  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазины перевести в соли органических и неорганических кислот.

Синтез указанных солей XXIX—XLI осуществлен взаимодействием соответствующих органических и неорганических кислот с  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинами в различных средах (эфир, бензол, четыреххлористый углерод).

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе MX-1303 с прямым вводом образца. Индивидуальность соединений контролировалась ТСХ на «Silufol-254», проявление 2%  $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$  БФС + 0,4% лимонной кислоты.

2-Аллокси(алкилтио)-4-алкиламино-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазины (I—XXVI). 1,8 г (0,012 моля) сульфата метилгидразина растворяют в 5 мл воды и при перемешивании прикапывают 1,4 г (0,034 моля) едкого натра, растворенного в 10 мл воды, добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-аллокси(алкилтио)-6-алкиламино-симм-триазина и 2 мл диоксана. Смесь нагревают при 60° 1 ч, затем при 70—75° 3 ч. Приливают 20—30 мл воды и осадок отсасывают (октан), при необходимости экстрагируют эфиром. После удаления эфира аддукт реакции перегоняют под вакуумом. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1540, 1570, 1600 (C=Nсопр.), 3340(NH) (табл. 1).

Таблица 1

$\alpha$ -Метилгидразино-симм-триазины I—XXVIII

Соединение	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найденно, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	N			
I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	90	117—118	0,39	42,1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O	42,4		
II	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	80	104—105	0,36	39,3	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O	39,6		
III	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	85	113—114	0,42	36,9	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O	37,1		
IV	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	87	119—120	0,47	39,5	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> S	39,2		
V	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	86	103—104	0,53	36,5	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	36,8		
VI	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	90	72—74	0,48	35,1	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S	34,7		
VII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	90	100—101	0,52	34,4	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S	34,7		
VIII	CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	70	72—75	0,58	39,6	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O	40,0		
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	80	149—150	0,49	34,3	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O	34,1		
X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	96	125—127	0,50	32,0	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O	32,3		
XI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	67	142—145	0,45	32,3	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> S	32,0		
XII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	SCH <sub>3</sub>	90	119—121	0,44	30,0	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	30,4		
XIII	<i>п</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCH <sub>3</sub>	90	166—168	0,38	29,6	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>6</sub> O	29,9		
XIV	<i>м</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCH <sub>3</sub>	64	146—149	0,57	32,5	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O	32,3		
XV	<i>о</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCH <sub>3</sub>	50	137—139	0,37	32,0	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O	32,3		
XVI	<i>п</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCH <sub>3</sub>	57	159—166	0,54	32,6	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O	32,3		
XVII	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	90	176—178	0,47	26,4	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O	26,7		
XVIII	<i>п</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SCH <sub>3</sub>	99	165—167	0,62	28,1	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>6</sub> S	28,4		
XIX	<i>к</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SCH <sub>3</sub>	90	150—152	0,53	30,1	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	30,4		
XX	<i>о</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SCH <sub>3</sub>	75	114—116	0,66	30,6	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	30,4		
XXI	<i>п</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SCH <sub>3</sub>	60	179—181	0,64	30,7	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	30,4		
XXII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82	117—119	0,48	39,2	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O	39,6		
XXIII	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	112—114	0,32	37,5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O	37,1		
XXIV	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	75—76	0,67	35,3	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O	35,0		
XXV	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71	65—66	0,40	33,3	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O	33,0		
XXVI	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71	густ. слип	—	33,4	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O	33,0		
XXVII	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	90	120—122	0,42	46,2	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub>	46,1		
XXVIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH	90	56—57	0,51	46,7	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub>	46,4		

Примечание: I—XXI, XXVIII — R<sub>1</sub> = H; XXVII — R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>.

Соли  $\alpha$ -метилгидразино-сим.м-триазинов XXIX—XLI

Таблица

Соединение	R	X	Y	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
						N	Cl	S		N	Cl	S
XXIX	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	Cl	98	228—229	33,5	14,7	—	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · HCl	32,1	13,6	—
XXX	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	Cl	96	175—176	30,4	12,8	11,1	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · HCl	30,2	12,4	11,5
XXXI	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub> COO	85	112—113	21,1	27,7	—	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · CCl <sub>3</sub> COOH	21,5	27,4	—
XXXII	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub> COO	88	142—143	20,4	26,6	7,4	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CCl <sub>3</sub> COOH	20,9	26,2	7,9
XXXIII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub> COO	90	102—103	20,5	26,6	7,4	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CCl <sub>3</sub> COOH	20,9	26,2	7,9
XXXIV	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub> COO	83	87—88	21,0	26,5	7,5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CCl <sub>3</sub> COOH	20,9	26,2	7,9
XXXV	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COO	70	130—131	22,5	16,1	—	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COOH	22,8	16,6	—
XXXVI	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COO	80	148—150	21,5	15,3	8,6	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COOH	21,8	15,7	8,3
XXXVII	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	HSO <sub>4</sub>	93	105—107	25,5	—	9,4	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,9	—	9,9
XXXVIII	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	HSO <sub>4</sub>	98	76—77	25,4	—	9,5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,9	—	9,9
XXXIX	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	HSO <sub>4</sub>	94	118—120	24,3	—	19,5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,7	—	15,1
XL	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	HSO <sub>4</sub>	94	106—108	24,3	—	19,6	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,7	—	15,1
XLI	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	HSO <sub>4</sub>	98	75—76	24,4	—	19,5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,7	—	15,1

2,4-бис-Алкил(диалкил)амино-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазины (XXVII—XXVIII) получают аналогично описанному методу, только нагревание смеси продолжают еще 2 ч при 85—90° (табл. 1).

Гидрохлориды 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов (XXIX, XXX). 0,01 Моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина растворяют в 10 мл абс. эфира и при 0° прикапывают эфирный раствор хлористого водорода до pH=4. Осадок отсасывают, промывают абс. эфиром и сушат в эксикаторе (табл. 2).

Трихлорацетаты 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразинов-симм-триазинов (XXXI—XXXIV). К эфирному раствору 0,01 моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина прикапывают 1,8 г (0,011 моля) трихлоруксусной кислоты в 5 мл эфира. Смесь оставляют на ночь и выпавший осадок отсасывают (табл. 2).

$\alpha, \alpha$ -Дихлорпропионаты 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов (XXXV—XXXVI). 0,1 Моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина растворяют в 10 мл четыреххлористого углерода, прибавляют 1,6 г (0,011 моля)  $\alpha, \alpha$ -дихлорпропионовой кислоты и оставляют на ночь. Удаляют растворитель, прибавляют 10 мл гексана и осадок отсасывают (табл. 2).

Сульфаты 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов (XXXVII—XLI). К смеси 0,01 моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина и 10 мл абс. бензола при 0° прикапывают 1,0 г (0,01 моля) серной кислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч и выпавший осадок отсасывают (табл. 2).

$\alpha$ -ՄԵԹԻԼԶԻԴՐԱԶԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

Մշակված է  $\alpha$ -մեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազինների նոր ածանցյալների ստացման եղանակ, Հաստատված է, որ  $\alpha$ -մեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազինները օրգանական և անօրգանական թթուների հետ հեշտուժյամբ առաջացնում են աղեր:

## SYNTHESIS OF $\alpha$ -METHYLHYDRAZINO-S-TRIAZINES

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

A method of preparation of  $\alpha$ -methylhydrazino-s-triazines has been elaborated. It has been established that the synthesised s-triazine derivatives after treatment with organic and inorganic acids form salts.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 886147 (1953), ФРГ/Зьюкел Е., Гаррис В. — РЖХ, 1955, 3, 4170П.
2. Мельников Н. Н., Бискаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 613.
3. D'Atello G. F., Mallavarapu I. X. — Makromol. Chem., 1960, v. 37, p. 25. — С. А., 1960, v. 54, 16914.
4. Пат. 620373 (1961), Бельгия/И. А. Гейги—С. А., 1963, v. 59, 5179.