

**$\beta$ -N-СИММ-ТРИАЗИНИЛАМИНОЭТИЛДИТИОКАРБАМАТЫ**

К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 13 XI 1992

Синтезированы  $\beta$ -N-симм-триазиныламиноэтилдитиокарбаты триалкиламмония цинка и осуществлены их некоторые превращения.

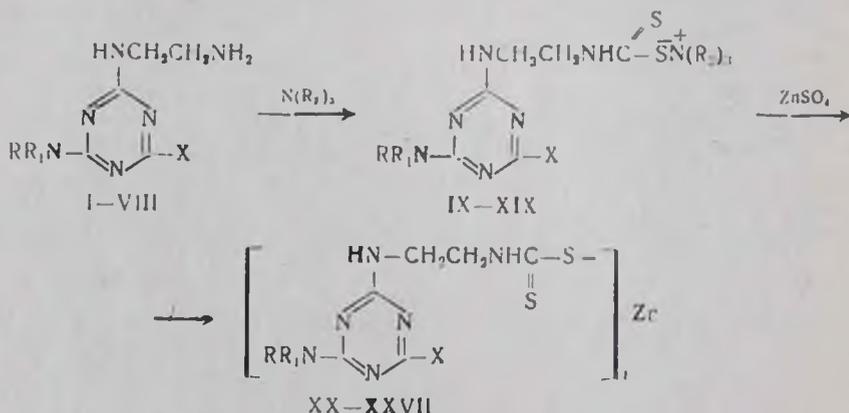
Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Известно, что на основе этилендиамина получен ряд дитиокарбаматов, некоторые из которых рекомендованы к массовому применению в сельском хозяйстве в качестве высокоактивных фунгицидов [1—3].

Поскольку триазиновое кольцо является одним из важнейших структурных фрагментов новых пестицидных препаратов, в том числе и фунгицидов, представляли определенный интерес синтез и изучение N-симм-триазиныламиноэтилдитиокарбаматов. Способ получения необходимых исходных  $\beta$ -симм-триазиныламиноэтиламинов I—VIII был описан нами ранее и основан на взаимодействии четвертичных аммониевых солей симм-триазинового ряда с этилендиамином [4]. В той же работе было показано, что полученные таким образом амины по месту первичной аминогруппы вступают в реакции с арилсульфохлоридами и изоцианатами.

В настоящей работе установлено, что в отличие от этилендиамина, амины I—VIII под действием водного раствора едкого натра и сероуглерода не образуют соответствующих дитиокарбаматов, что, по видимому, следует объяснить неустойчивостью их солей в водной среде.

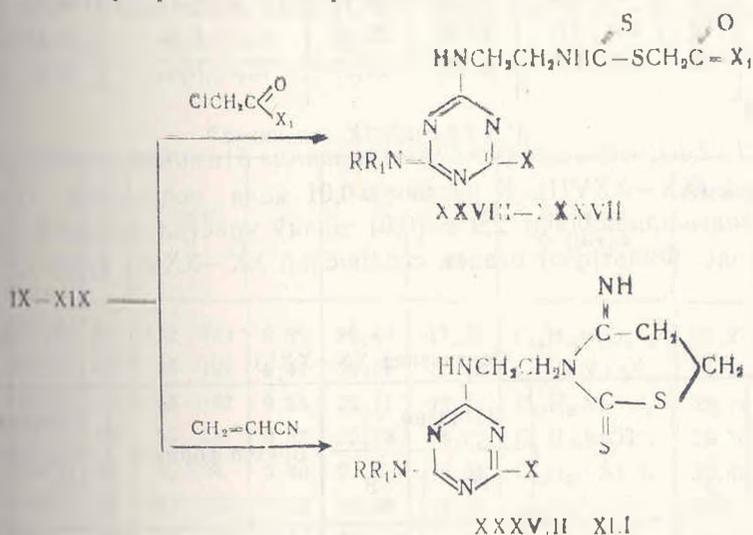
В подтверждение сказанному, соединения I—VIII в среде абсолютного бензола под действием третичного амина и сероуглерода легко и с хорошими выходами переходят в ожидаемые дитиокарбаты триалкиламмония IX—XIX. Последние были переведены в не растворимые в воде цинковые дитиокарбаты XX—XXVII.



I, IX, XX.  $R=R_1=CH_3$ ,  $X=OCH_3$ ; II, X, XXI.  $R=R_1=CH_3$ ,  $X=SCH_3$ ;  
 III, XI, XXII.  $R=R_1=CH_3$ ,  $X=N(CH_3)_2$ ; IV, XII, XXIII.  $R=R_1=C_2H_5$ ,  $X=N(C_2H_5)_2$ ;  
 V, XIII, XXIV.  $R=H$ ,  $R_1=C_2H_5$ ,  $X=NHC_2H_5$ ; VI, XIV, XXV.  $R=H$ ,  $R_1=iso-C_3H_7$ ,  
 $X=NHC_2H_5$ ; VII, XV, XXVI.  $R=H$ ,  $R_1=C_2H_5$ ,  $X=OCH_3$ ;  
 VIII, XVI, XXVII.  $R=H$ ,  $R_1=C_2H_5$ ,  $X=SCH_3$ ; XVIII.  $R=R_1=CH_3$ ,  $X=N(CH_3)_2$ ;  
 XIX.  $R=R_1=CH_3$ ,  $X=N(CH_3)_2$ ;  
 IX—XVI.  $R_2=CH_3$ ; XVII—XIX.  $R_2=C_2H_5$ .

Известно, что в ряде случаев наличие остатка уксусной кислоты придает соединениям высокую физиологическую активность, поэтому нами было изучено взаимодействие карбаматов IX—XIX с производными монохлоруксусной кислоты.

Установлено, что если амид и эфир указанной кислоты образуют ожидаемые S-карбонметокси (амидо)метилдитиокарбаматы, то акрилонитрил вместо ожидаемых S-цианэтилдитиокарбаматов дает продукты их внутримолекулярного иминирования.



XXVIII, XXXIII, XXXVII.  $R=R_1=CH_3$ ,  $X=N(CH_3)_2$ ;  
 XXIX, XXXIV, XXXIX.  $R=R_1=CH_3$ ,  $X=OCH_3$ ; XXX, XXXV, XL.  $R=R_1=CH_3$ ,  
 $X=SCH_3$ ; XXXI, XXXVI.  $R=H$ ,  $R_1=C_2H_5$ ,  $X=NH-iso-C_3H_7$ ;  
 XXXII, XXXVII, XLI.  $R=H$ ,  $R_1=iso-C_3H_7$ ,  $X=OCH_3$ .

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. Индивидуальность веществ проверяли методом ТСХ на пластинках «Silufol UV254», элюен-ацетон-гексан, проявление раствором 0,4% бром-фенола синего.

$\beta$ -N-(2,4-Дизамещенные-симм-триазинил-6)аминоэтилдитиокарбаматы триалкиламмония (IX—XIX). К суспензии 0,025 моля соединения 1—VIII в 5 мл абс. бензола при 0° и перемешивании по порциям добавляют 0,031 моля триалкиламина в 5 мл абс. бензола, затем 2,3 г (0,031 моля) сероуглерода. Реакционную смесь оставляют при 20—25° на 4 ч, фильтруют и получают соединения IX—XIX (табл. 1).

## Соединения IX—XIX

Соедине- ние	Выход, %	Т. пла, °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
IX	80	78—80	28,47	18,12	$C_{12}H_{12}N_7OS_2$	28,24	18,44
X	77	107—108	26,87	26,81	$C_{12}H_{12}N_7S_3$	27,00	26,45
XI	83	116—118	30,54	17,32	$C_{13}H_{12}N_8S_2$	30,85	17,63
XII	77	103—105	27,01	15,61	$C_{17}H_{12}N_8S_2$	26,73	15,27
XIII	83	60—62	31,23	17,84	$C_{11}H_{12}N_8S_1$	30,75	17,63
XIV	85	48—50	26,11	15,03	$C_{11}H_{10}N_8S_2$	25,87	14,78
XV	80	50—52	28,02	18,76	$C_{12}H_{12}N_7OS_2$	28,24	18,44
XVI	95	95—97	27,31	26,06	$C_{12}H_{12}N_7S_3$	27,00	26,45
XVII	85	43—45	21,59	16,17	$C_{10}H_{13}N_7OS_2$	24,32	15,88
XVIII	80	115—117	23,96	23,32	$C_{15}H_{11}N_7S_3$	24,20	23,70
XIX	90	215—217	27,49	16,27	$C_{11}H_{11}N_8S_2$	27,86	15,92

$\beta$ -N-(2,4-Дизамещенные-симм-триазинил-6)аминоэтилдитиокарбаматы цинка (XX—XXVII). К раствору 0,01 моля соединения IX—XIX в 20 мл воды прибавляют 2,9 г (0,01 моля) кристаллического сернокислого цинка. Фильтруют осадок соединений XX—XXVII (табл. 2).

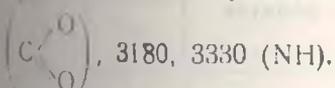
Таблица 2

## Соединения XX—XXVII

Соедине- ние	Выход, %	Т. пла, °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
XX	98	148—150	26,51	19,74	$C_{18}H_{30}N_{12}O_2S_4Zn$	26,29	20,03
XXI	86	161—163	25,40	28,94	$C_{18}H_{20}N_{12}S_6Zn$	25,04	28,61
XXII	95	213—215	29,76	19,48	$C_{20}H_{30}N_{14}S_4Zn$	29,47	19,25
XXIII	56	125—127	25,39	16,81	$C_8H_{12}N_{14}S_4Zn$	25,23	16,47
XXIV	72	153—155	29,69	19,57	$C_{20}H_{30}N_{14}S_4Zn$	29,47	19,25
XXV	69	160—162	24,97	16,08	$C_{22}H_{40}N_{14}S_4Zn$	25,23	16,47
XXVI	96	148—150	26,44	19,69	$C_{18}H_{20}N_{12}O_2S_4Zn$	26,29	20,03
XXVII	68	136—138	25,37	29,01	$C_{18}H_{30}N_{12}S_6Zn$	25,04	28,61

$\beta$ -N-(2,4-Дизамещенные-симм-триазинил-6)аминоэтил-s-карбонметоксиметилдитиокарбаматы (XXVIII—XXXII). Соединение XXVIII (R = R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). К суспензии 4 г (0,01 моля) соединения XIX в 10 мл воды при 0° и перемешивании прибавляют по каплям 1,1 г (0,01 моля) метилхлорацетата. Реакционную смесь перемешивают при

70—25° 3 ч., приливают 10 мл воды и фильтруют соединение XXVIII. Выход 3,3 г (89%), т. пл. 132—134° (50% этанол). Найдено, %: N 26,02; S 17,39.  $C_{13}H_{23}N_7O_2S_2$ . Вычислено, %: N 26,27; S 17,15. R<sub>f</sub> 0,39. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1540, 1560, 1580 (C=N сопр.), 1740



Соединения XXIX—XXXII получены аналогично.

$\beta$ -N-(2,4-Дизамещенные-симм триазирил-6)аминоэтил-S-карбонамидо-метилдитиокарбаматы (XXVIII—XXXVII). Соединение XXXIII (R = R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Аналогично предыдущему описанию из 4 г (0,01 моля) соединения XIX и 0,94 г (0,01 моля) хлорацетамида получают 3,1 г (86%) соединения XXXIII, т. пл. 197—199°. Найдено, %: N 31,43; S 18,09.  $C_{12}H_{22}N_8OS_2$ . Вычислено, %: N 31,28; S 17,87. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1540, 1550, 1570 (C=N сопр.), 1670 (C=O амид), 3290, 3410 (NH).

Таблица 3

Соединения XXVIII—XXXVII

Соединение	X <sub>1</sub>	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					C	H		N	S
XXVIII	OCH <sub>3</sub>	89	132—134	0,39	26,40	17,38	$C_{13}H_{23}N_7O_2S_2$	26,27	17,16
XXIX	OCH <sub>3</sub>	85	196—197	0,41	23,51	17,49	$C_{12}H_{20}N_6O_3S_2$	23,33	17,77
XX	OCH <sub>3</sub>	50	165—167	0,55	22,11	25,34	$C_{12}H_{20}N_6O_2S_3$	22,34	25,53
XXXI	OCH <sub>3</sub>	89	53—55	0,53	25,63	16,82	$C_{14}H_{25}N_7O_2S_2$	25,32	16,54
XXXII	OCH <sub>3</sub>	86	52—54	0,40	22,67	16,91	$C_{13}H_{22}N_4O_3S_2$	22,46	17,11
XXXIII	NH <sub>2</sub>	86	197—199	0,38	30,98	18,20	$C_{12}H_{22}N_8OS_2$	31,28	17,88
XXXIV	NH <sub>2</sub>	89	125—127	0,52	28,32	18,21	$C_{11}H_{19}N_7O_2S_2$	28,41	18,55
XXXV	NH <sub>2</sub>	88	128—130	0,44	26,84	27,00	$C_{11}H_{19}N_7OS_3$	27,15	26,59
XXXVI	NH <sub>2</sub>	82	79—81	0,40	27,60	17,57	$C_{12}H_{24}N_7OS_3$	27,37	17,88
XXXVII	NH <sub>2</sub>	69	70—72	0,37	27,58	18,17	$C_{12}H_{21}N_7O_2S_2$	27,30	17,83

2-Тио-3-[N(2,4-бис-диметиламино-симм-триазирил-6)]-4-иминотиазин (XXXVIII). 2 г (0,005 моля) соединения XIX в 10 мл акрилонитрила при перемешивании нагревают при 55—60° 3 ч. Отгоняют избыток акрилонитрила, к остатку приливают 10 мл воды и фильтруют соединение XXXVIII. Выход 1,5 г (86%), т. пл. 246—248°. Найдено, %: N 31,82; S 18,37.  $C_{13}H_{22}N_8S_2$ . Вычислено, %: N 31,64; S 18,08. R<sub>f</sub> 0,38 (ацетон-гексан, 10:13), ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1520, 1540, 1560 (C=N сопр.), 1630 (C=NH), 3160 (NH), M<sup>+</sup> 354 (—86).

Физико-химические характеристики соединений этого ряда приведены в табл. 4.

## Соединения XXXIX—XLI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
XXXIX	93	185—187	0,50	28,91	18,94	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	28,74	18,76
XL	90	242—245	0,40	27,26	27,10	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	27,45	26,89
XLI	70	178—180	0,42	27,89	18,31	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>3</sub>	27,61	18,02

$\beta$ -N-SYM-TRIAZINILAMINOETHYLDITHIOCARBAMATES

Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Սինթեզվել են տրիազինիլամինների և ցինկի  $\beta$ -N-սիմ-տրիազինիլամինալթիլդիթիոկարբամատները և իրականացվել են նրանց որոշ փոխարկումները:

$\beta$ -N-SYM-TRIAZINILAMINOETHYLDITHIOCARBAMATES

K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and V. V. DOVLATIAN

The synthesis of trialkblamino and Zinc salts of N-sym-triazinil amino-ethylthio carbamates has been carried out and some of their transformations have been realized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н., Белобризов Ю. И.—Хим. пром., 1966, с. 569.
2. Мельников Н. Н., Соколова Е. М.—Хим. пром., 1967, с. 652
3. Андреева Е. И., Мельников Н. Н.—В сб. «Химические средства защиты растений», М. ВНИИХСЗР, 1970, вып. 1, с. 135.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. М.—ХГС, 1993, № 6 (312), с. 818.