

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՓԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №3-4, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (0.88.8)

2-ХЛОР(МЕТОКСИ, МЕТИЛТИО)-4-АЛКИЛАМИНО-6- $\alpha$ -  
АЛКИЛ- $\beta$ -АЦЕТИЛГИДРАЗИНО-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Т. А. ГОМКЦЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 25 XII 1998

Разработан новый подход к синтезу алкилированных гидразино-симм-триазинов, основанный на взаимодействии хлор-симм-триазинов с производными гидразина. Показано, что реакция 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразинами носит региоселективный характер, что приводит к образованию 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- $\beta$ -ацетилгидразино-симм-триазинов. Последние под действием метилата натрия переведены в метоксипроизводные, а тиомочевины — в соли тиурония, разложением и метилированием которых диметилсульфатом получены метилтиопроизводные.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

Среди изученных ранее гидразино-симм-триазинов [1,2] наибольший интерес в качестве гербицидов представляют  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразинопроизводные (I), полученные действием ацетилгидразина на хлор-симм-триазины с последующим моноалкилированием полученных продуктов. При этом, хотя и в небольших количествах, образуются и бис-алкилпроизводные, что в значительной степени затрудняет очистку целевых моноалкилированных соединений.

В настоящей работе описан новый подход к синтезу указанного ряда соединений, включающий применение  $\beta$ -алкилацетилгидразинов I, легко получаемых гидрированием  $\text{NaBH}_4$  гидразонов на основе ацетилгидразина [3]. Установлено, что соединения I в определенных условиях, аналогично метилгидразину [4], с 2,4-дихлор-6-алкиламино-симм-триазинами II реагируют региоселективно только по месту одного атома хлора, с образованием 2-хлор-4-алкиламино-6- $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино-симм-триазинов III.



IVa-e R = изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; IVж-м R = втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;  
 IVa, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; IVб, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVв, R = изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVг, R<sub>1</sub> = втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVд, R<sub>1</sub> = трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVе, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVж, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>;  
 IVз, R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVи, R<sub>1</sub> = изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVк, R<sub>1</sub> = трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVл, R<sub>1</sub> = втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>2</sub> = H; IVм, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H; V, VIa-д, R = изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; V, VIе-к, R = втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; Va, VIa, Ve, VIе, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; Vб, VIб, Vж, VIж, R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H; Vв, VIв, Vz, VIз, R<sub>1</sub> = изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sub>2</sub> = H; Vг, VIг, Ви, VIи, R<sub>1</sub> = втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>2</sub> = H; Vд, VIд, Vк, VIк, R<sub>1</sub> = трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>2</sub> = H.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе "Mercury-300", ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254" (ацетон-гексан, 1:2), проявление 2%AgNO<sub>3</sub>+2%БФС+4% лимонной кислоты.

**2-Хлор-4-алкиламино-6-(α-этил-β-ацетилгидразино)-симм-триазины IIIa,б.** К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкиламино-симм-триазина в 4 мл диоксана 10 мл воды и 0,7 г карбоната калия при 0°C прибавляют по каплям 0,01 моля 1-ацетил-2-этилгидразина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, затем продолжают перемешивание при 40°C 1 ч, при 48–50°C 3 ч. Приливают 50 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок (табл. 1).

**2-Хлор-4-алкиламино-6-(α-изопропил-β-ацетилгидразино)-симм-триазины IIIв-з.** К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкиламино-симм-триазина в 4 мл диоксана и 10 мл воды прибавляют 0,7 г карбоната калия, затем 1,2 г (0,01) 1-ацетил-2-изопропилгидразина. Смесь перемешивают при 45–50°C 1 ч, затем при 70–75°C 6 ч. Приливают 100 мл воды, отфильтровывают осадок (табл. 1). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1660 (C=O); 3300 (NH); 1530, 1580 (C=N).

Спектр ПМР IIIз (ДМСО), б,м.д.: 1,1д (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); 1,3–1,4м (9H, 3CH<sub>3</sub>, трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1,93с (3H,  $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ); 4,75м (1H, CH); 7,5м.с. (1H, NH); 9,7ш.с. (1H, NH).

**2-Хлор-4-алкиламино-6-(α-втор-бутил-β-ацетилгидразино)-симм-триазины IIIи-о.** К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкиламино-симм-триазина в 4 мл диоксана и 10 мл воды прибавляют 0,7 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0,01 моля 1-ацетил-2-втор-бутилгидразина. Перемешивают при 60–62°C 4 ч и при 75–78°C 6 ч. Приливают 100 мл воды и образовавшийся осадок отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1680 (C=O); 3280 (NH). Спектр ПМР IIIм (ДМСО), б,м.д.: 0,90г (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1,05д (3H, CH<sub>2</sub>CH); 1,15 и 1,18д (6H, 2CH<sub>3</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); 1,45м (2H, CH<sub>2</sub>); 1,93с (3H,  $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ); 4,00м (1H, CH, втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 4,00м (1H, CH, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); 7,8–7,85ш.с. (1H, NH); 9,55–9,7ш.с. (1H, NH). Спектр ПМР IIIо

2-Хлор-4-алкиламино-6- $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино-симм-триазины IIIa-o

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Брутто – формула	Найдено, %	
					Вычислено, %	
					N	Cl
I	II	III	IV	V	VI	VII
IIIa	50	148-150	0,57	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O	30,5	13,5
					30,8	13,02
IIIб	70	155-157	0,5	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> O	29,6	12,7
					29,8	12,3
IIIв	80	229-230	0,46	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>6</sub> O	32,3	13,8
					32,5	13,6
IIIг	74	153-154	0,4	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O	30,3	12,78
					30,8	13,02
IIIд	80	218-220	0,5	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> O	30,4	13,7
					30,8	13,02
IIIе	80	168-169	0,43	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> O	28,9	12,7
					29,3	12,3
IIIж	73	181-182	0,44	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>6</sub> O	27,3	11,8
					27,8	11,4

Таблица 1 (Продолжение)

I	II	III	IV	V	VI	VII
IIIз	80	186-187	0,55	$C_{12}H_{21}ClN_6O$	27,4	11,1
					27,8	11,4
IIIи	85	196-198	0,51	$C_{10}H_{17}ClN_6O$	30,82	13,6
					30,82	13,2
IIIк	92	144-145	0,32	$C_{11}H_{19}ClN_6O$	29,5	11,8
					29,8	12,3
IIIл	90	198-200	0,35	$C_{11}H_{19}ClN_6O$	29,0	12,7
					29,3	12,3
IIIм	92	163-165	0,33	$C_{12}H_{21}ClN_6O$	28,39	11,48
					28,0	11,8
IIIн	83	150-152	0,58	$C_{13}H_{23}ClN_6O$	27,4	11,6
					27,0	11,2
IIIо	90	167-169	0,42	$C_{13}H_{23}ClN_6O$	27,2	11,8
					27,0	11,2

2-Метокси-4-алкиламино-6- $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино-симм-триазины IVa-м

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Брутто-формула	Найдено, %
					Вычислено, %
I	II	III	IV	V	N
					VI
IVa	66	122-124	0,35	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,7
					31,3
IVб	70	168-170	0,4	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	30,8
					31,3
IVв	75	88-90	0,38	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	30,1
					29,7
IVг	70	84-86	0,5	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	28,8
					28,4
IVд	80	158-160	0,43	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	28,0
					28,4
IVе	75	62-63	0,45	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	33,2
					33,0
IVж	90	85-87	0,38	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,9
					29,7
IVз	85	131-133	0,4	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,5
					29,7
IVи	90	128-130	0,35	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	28,5
					28,3
IVк	85	152-154	0,52	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	27,4
					27,1
IVл	87	72-74	0,55	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	27,3
					27,1
IVм	80	146-148	0,41	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,7
					31,3

Таблица 3

Хлористые s-[2-алкиламино-4-α-алкил-β-ацетилгидразино-симм-триазинил-6]-тиуронии Va-к

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Брутто-формула	Найдено, %		
					Вычислено, %		
					N	S	Cl <sup>-</sup>
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Va	99	211-212	0,4	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>8</sub> ClOS	31,0	8,4	9,3
					30,72	8,77	9,73
Vб	80	192-194	0,37	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>8</sub> ClOS	31,1	8,3	9,4
					30,72	8,77	9,73
Vв	80	194-195	0,51	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>8</sub> ClOS	30,5	9,1	10,1
					30,9	8,8	9,8
Vг	84	204-205	0,45	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>8</sub> ClOS	29,5	8,9	8,8
					29,74	8,5	8,4
Vд	70	195-196	0,55	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>8</sub> ClOS	30,0	8,8	8,6
					29,74	8,5	8,2
Ve	80	224-225	0,38	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>8</sub> ClOS	30,7	8,5	9,5
					30,9	8,8	9,8
Vж	70	168-170	0,41	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>8</sub> ClOS	30,5	8,4	8,5
					30,9	8,8	8,4
Vз	80	183-184	0,43	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>8</sub> ClOS	29,5	8,1	9,8
					29,74	8,5	9,4
Ви	95	190-191	0,5	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N <sub>8</sub> ClOS	28,9	8,6	9,4
					28,6	9,1	8,2
Vк	90	191-192	0,39	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N <sub>8</sub> ClOS	28,8	8,6	8,5
					28,6	9,1	8,2

2-Метилтио-4-алкиламино-6- $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино-симм-триазины VIа-к

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Брутто-формула	Найдено, %	
					Вычислено, %	
					N	S
I	II	III	IV	V	VI	VII
VIа	80	112-114	0,38	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> OS	29,2	11,6
					29,57	11,26
VIб	80	143-144	0,45	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> OS	29,1	11,5
					29,57	11,26
VIв	85	96-98	0,4	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> OS	28,4	10,1
					28,18	10,67
VIг	99	87-89	0,47	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> OS	26,5	10,7
					26,92	10,25
VIд	90	—	0,45	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> OS	26,4	10,6
					26,92	10,25
VIе	95	98-100	0,43	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> OS	28,3	10,2
					28,18	10,67
VIж	70	120-121	0,44	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> OS	27,3	10,2
					26,92	10,25
VIз	91	70-72	0,56	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> OS	26,5	10,6
					26,92	10,25
VIи	75	80-82	0,54	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> OS	25,8	9,5
					25,7	9,8
VIк	70	112-113	0,50	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> OS	25,1	9,3
					25,7	9,8

(ДМСО), б,м.д: 0,85т (3Н,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , втор- $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,08д (3Н,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 1,3 и 1,4с (9Н, 3 $\text{CH}_3$ , трет- $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,5м (2Н,  $\text{CH}_2$ ); 1,92с (3Н,  $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{CH}_2}$ ); 4,6м (1Н, СН); 7,5-7,6ш.с. (1Н, NH); 9,65-9,70ш.с. (1Н, NH).

**2-Метокси-4-алкиламино-6-( $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино)-симм-триазины IVa-м.** К метилату, полученному из 0,23 г (0,01 г-ат) натрия и 10 мл метанола, прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-( $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино)-симм-триазина и 4 мл диоксана. Смесь при перемешивании кипятят 10-15 ч, отгоняют растворитель и к остатку приливают 20 мл воды и 2-3 капли уксусной кислоты до нейтральной реакции среды. Выпавший осадок отфильтровывают (табл. 2).

**Хлористые S-[2-алкиламино-4-( $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино)-симм-триазинил-6]-тиуронии Va-к.** Смесь 0,8 г (0,01 моля) тиомочевины, 10 мл диоксана и 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-( $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино)-симм-триазина перемешивают при 90-95°C 3-4 ч до полного образования соли.

Выпавший осадок отфильтровывают и промывают диоксаном (табл. 4).

**2-Метилтио-4-алкиламино-6-( $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино)-симм-триазины VIa-к.** 1,4 г (0,02 моля) едкого калия растворяют в 10мл воды, прибавляют тиурониевую соль 2-хлор-4-алкиламино-6-( $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилгидразино)-симм-триазина. Реакционную смесь перемешивают при 55-58°C 3-4 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры, по каплям прибавляют 1 мл (0,01 моля) диметилсульфата. На следующий день отфильтровывают осадок, при необходимости перемешивание продолжают в течение 1-2 ч при 58-60°C (табл. 3).

## 2-ԲԼՈՐ(ՄԵԹՕԲՍԻ, ՄԵԹԻԼԹԻՈ)՝4-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱՆ-6- $\alpha$ -ԱԼԿԻԼ- $\beta$ -ԱՑԵՏԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆԱՆ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԳՈՎԼԱԾՅԱՆ և Տ. Ա. ԳՈՄԿՑՅԱՆ

Մշակված է  $\alpha$ -ալկիլ- $\beta$ -ացետիլհիդրազինա-սիմ-տրիազինների սինթեզի նոր մոտեցում հիմնված քլոր-սիմ-տրիազինների և հիդրազինի ածանցյալների փոխազդման վրա: Ցույց է տրված, որ 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների ռեակցիան  $\alpha$ -ալկիլ- $\beta$ -ացետիլհիդրազինների հետ կրում է ռեգիոսելեկտիվ բնույթ, որը հանգեցնում է 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6- $\alpha$ -ալկիլ- $\beta$ -ացետիլհիդրազինա-սիմ-տրիազինների առաջացմանը: Վերջիններս նատրիումի մեթիլատի ազդեցությամբ փոխարկվել են մեթոքսի ածանցյալների, իսկ թիոմիդանյութի համապատասխան թիոլոոնիումային աղերի, որոնց քայքայմամբ և մեթիլմամբ դիմեթիլսուլֆատով ստացվել են մեթիլթիոհիդրազինա-սիմ-տրիազիններ:

## 2-CHLORO(METHOXY, METHYLTHIO)-4-ALKYLAMINO-6- $\alpha$ -ALKYL- $\beta$ -ACETHYLHYDRAZINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATYAN and T. A. GOMKTSYAN

A method of synthesis of 2-alkylated-hydrazino-s-triazines on the basis chloro-s-triazine and alkyl hydrazine has been worked out.

It has been shown that the interaction of 2,4-dichloro-6-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines with  $\alpha$ -alkyl- $\beta$ -acetylhydrazine results in 2-chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6- $\alpha$ -alkyl- $\beta$ -acetylhydrazino-s-triazines. The Later, by the action of sodium methoxide, result in corresponding methoxyl derivatives, and with thiourea – thiuronium salts. The obtained salts were decomposed and methylated with dimethylsulfate producing derivatives of methylthiohidrazino-s-triazines.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №2, с. 167
- [2] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // Арм. хим. ж., 1972, т. 25, №7, с. 614
- [3] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // А.с. 443591 (1973) (не подлежит публикации).
- [4] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // Арм. хим. ж., 1973, т. 26, №5, с. 406
- [5] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // Арм. хим. ж., 1972, т. 25, №6, с. 697