

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ГИДРАЗИНО-6-R-1,2,4-ТРИАЗИН-3(2H)-ОНОВ

Синтезированы монопроизводные по гидразиновой группе 1,2,4-триазинов при взаимодействии карбонильных соединений, изоцианатов, арилсульфохлоридов с 5-гидразино-6-R-1,2,4-триазин-3(2H)-онами в различных средах. Приведены условия реакций. Установлено, что производные гидразинотриазинов проявляют нематрицидную активность.

Известно [1], что производные гидразино-1,2,4-триазинов проявляют биологическую активность. Среди них выделяются арилсульфонилпроизводные гидразинов, для которых характерна фунгицидная и бактерицидная активности. В связи с этим целесообразен поиск новых производных гидразинотриазинов путем взаимодействия 5-гидразино-6-R-1,2,4-триазин-3(2H)-онов с карбонильными соединениями, алкил- и арилизотиоцианатами, изотиоцианатами, арилсульфохлоридами.

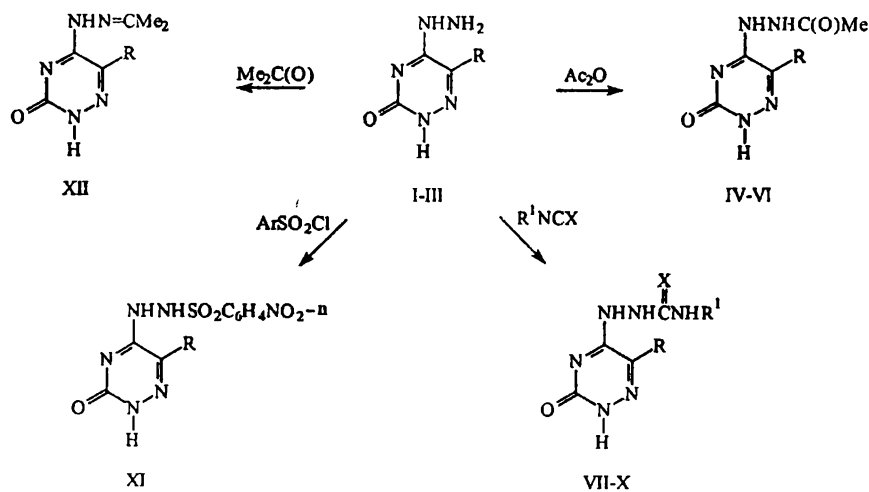
В настоящей работе проведены реакции получения монозамещенных 5-гидразино-1,2,4-триазин-3(2H)-онов при действии на 5-гидразино-6-R-5-гидразино-1,2,4-триазин-3(2H)-онов различными агентами с целью получения новых производных 1,2,4-триазин, обладающих пестицидными свойствами.

В качестве исходных соединений были взяты 5-гидразино-1,2,4-триазин-3(2H)-он (I), 5-гидразино-6-трет-бутил-1,2,4-триазин-3(2H)-он (II) и 5-гидразино-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-он (III). Соединения I—III получены замещением тиоксогруппы на гидразиновую при действии 64 %-го гидразингидрата в полярном растворителе на 6-

R-1,2,4-триазин-3(2H)-он-5(4H)-тионы. Характеристики и свойства соединений I, III ($T_{пл}=300$ °C (I); $T_{пл}=270$ °C (разл.) (III)) соответствовали описанным в работе [2]. Состав и строение соединения II подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

При ацилировании уксусным ангидридом в среде безводного пиридина 5-гидразино-6-R-1,2,4-триазин-3(2H)-онов выделены 5-ацетгидразидо-6-R-1,2,4-триазин-3(2H)-оны (IV—VI). Замыкания цикла по $N_{(4)}$ триазинового кольца с образованием замещенных 1,2,4-триазоло-[4,3-d]-1,2,4-триазинов, как это наблюдается при действии карбоновых кислот на 5-гидразино-6-R-1,2,4-триазин-3(2H)-оны в сероуглероде [3], не происходит. Ацилирование соединений I—III уксусным ангидридом в безводном бензоле в присутствии катализатора (триэтиламина) или без катализатора резко снижает выход продуктов реакции до 10—15 % и их выделение затруднено смолообразованием (схема).

1-(2,3-Дигидро-3-оксо-1,2,4-триазинил-5)-4-R-семикарбазиды (VII—VIII) с неплохими выходами (68 и 71 %) получены при нагревании соединения I в безводном бензоле с метилизотио-



R = H (I, IV, VII—XI), Bu-*t* (II, V); Ph (III, VI, XII); R¹ = Me (VII), C₆H₁₁ (VIII), CH₂=CH=CH₂ (IX), Ph (X); X = O (VII, VIII), S (IX, X).

натом или циклогексидиоцианатом. При проведении реакции соединения I с фенилизотиоцианатом в бензоле не удалось выделить конечный продукт, поэтому реакцию проводили в безводном пиридине при нагревании и получили 1-(2,3-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазинил-5)-4-фенилтиосемикарбазид (X). Проведение реакции соединения I с аллилотиоцианатом требует полярного растворителя (спирта) и повышения температуры, так как проведение реакции в бензоле сильно снижает выход 1-(2,3-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазинил-5)-4-аллилтиосемикарбазида (IX) с 72 % (спирт) до 26 % (бензол), а выделение соединения IX при проведении реакции в безводном пиридине затруднено смолообразованием.

При нагревании *n*-нитробензолсульфохлорида с соединением I в среде безводного пиридина был выделен *N*-(*n*-нитробензолсульфонил)-*N'*-(2,3-ди-гидро-3-оксо-1,2,4-триазинил-5)гидразин (XI) с выходом 15 %. Замена пиридина на бензол с параллельным повышением температуры и введением основного катализатора (триэтиламина) позволила повысить выход соединения XI до 61 %. При кипячении 5-гидразино-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-она с ацетоном в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты выделен (2,3-дигидро-3-оксо-6-фенил-1,2,4-триазинил-5)гидразон-2-пропанола (XII).

Соединения IV—XII представляют собой кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Состав и строение синтезированных соединений IV—XII были подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах синтезированных соединений присутствуют характеристические полосы поглощения триазинового кольца при 1100, 990, 885 см^{-1} , а также при 3020 — 3320 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям N—H. Сохраняется полоса поглощения при 1620—1680 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Кроме того, наблюдаются характеристические полосы поглощения функциональных групп заместителей в гидразиновом остатке. Так, характеристические полосы поглощения тиоксогруппы для соединений IX, X находятся при 1200 (IX) и 1210 см^{-1} (X), карбонильной группы — при 1720 см^{-1} для соединений VII, VIII. Полосы поглощения при 1350 и 1145 см^{-1} относят к асимметричным и симметричным колебаниям связи SO в *N*-(*n*-нитробензолсульфонил)-*N'*-(2,3-дигидро-3-оксо-1,2,4- триазинил-5) гидразине.

Синтезированные соединения проявляют нематическую активность против рисового афеленхоида и стеблевой нематоды картофеля, а

также фунгицидную активность против мучнистой росы огурцов. Так, для соединения XI подавление развития мучнистой росы огурцов составило 99 %, для соединения VII — 99.5 % (эталон: каратан — 99.4 %). Введение заместителя в положение 6 триазинового кольца (фенильного, *трет*-бутильного) вызывает падение фунгицидной активности до нуля. Соединение VI проявляет активность против стеблевой нематоды картофеля и смертность нематод через 5 сут составила 35.9 % (эталон: гетерофос 45.5 %, карбатион — 44.6 %). Для соединений IV, V обнаружена активность против рисового афеленхоида, и смертность нематод через 7 сут составила 8.1 и 17.2 % по сравнению с эталоном карбатионом 34.1 %. С учетом приведенных данных целесообразно продолжать поиск новых производных в ряду гидразино-1,2,4-триазинов.

ИК-спектры сняты на приборе "UR-10" в таблетках КВг. Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254". Характеристики соединений IV—XII приведены в таблице.

5-Гидразино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазин-3(2H)-он (II). При интенсивном перемешивании в течение 20—25 мин добавили 0.012 моль 64 %-го гидразингидрата к раствору 0.04 моль 6-*трет*-бутил-1,2,4-триазин-3(2H)-он-5(H)-тиона в 150 мл пропилового спирта. Перемешивали при комнатной температуре 20 ч. Осадок отфильтровывали, сушили на воздухе. Очистку проводили перекристаллизацией из изопропилового спирта.

5-Ацетгидразидо-6-*R*-1,2,4-триазин-3(2H)-он (IV-VI). Растворяли 0.03 моль 5-гидразино-6-*R*-1,2,4-триазин-3(2H)-она (I—III) в 50 мл безводного пиридина и при интенсивном перемешивании добавляли 0.031 моль уксусного ангидрида. Реакционную смесь кипятили 3 ч. Охлаждали, разбавляли водой (1:10). Осадок отфильтровывали, сушили на воздухе. Соединения IV, VI перекристаллизовывали из изопропилового спирта, соединение V очищали пересаживанием из изопропилового спирта водой (1:3).

1-[2,3-Дигидро-3-оксо-1,2,4-триазинил-5]-4-*R*-семикарбазид (VII, VIII). К суспензии 0.01 моль 5-гидразино-1,2,4-триазин-3(2H)-она (I) в 50 мл безводного бензола при интенсивном перемешивании прикапали 0.011 моль метилизоцианата или циклогексидиоцианата. Перемешивали реакционную смесь 5 ч 30 мин — 6 ч при 50 — 60 °С, затем охлаждали и выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе. Очистку производили перекристаллизацией из изопропилового спирта (так же и во всех остальных случаях).

Соединение	$T_{пл}^a$, °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено			Выход, %
		C	H	N		C	H	N	
II	150 ^a	45.6	7.2	38.9	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	45.89	7.15	38.23	40 ^b
IV	245	35.3	4.1	41.6	C ₅ H ₇ N ₅ O ₂	35.51	4.17	41.40	55 ^b
V	274	47.8	6.6	31.8	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₂	47.99	6.71	31.69	45 ^b
VI	251—252	53.9	4.4	28.4	C ₁₁ H ₁₁ N ₅ O ₂	53.87	4.52	28.56	50 ^b
VII	263—264	47.4	6.2	33.1	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ O ₂	47.61	6.39	33.31	71 ^Г
VIII	300—302	32.4	4.3	45.8	C ₅ H ₈ N ₆ O ₂	32.61	4.38	45.63	68 ^Г
IX	241—242	37.2	4.1	37.1	C ₇ H ₉ N ₆ OS	37.32	4.03	37.31	72 ^Г
X	242—243	45.6	3.7	32.2	C ₁₀ H ₁₀ N ₆ OS	45.79	3.84	32.04	74 ^Г
XI	118—120	34.7	2.5	26.7	C ₉ H ₈ N ₆ O ₅ S	34.61	2.58	26.91	61 ^Г
XII	247—248	59.1	5.2	28.5	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O	59.25	5.38	28.79	51 ^А

^a С разложением; ^b элюент гексан:ацетон; ^А бензол:хлор:ацетон = 8:4:1; ^Г 4:2:1; ^А гексан:ацетон = 7:1.

1-[2,3-Дигидро-3-оксо-1,2,4-триазинил-5]-4-*R*-тиосемикарбазид (IX, X). К суспензии 0.02 моль 5-гидразино-1,2,4-триазин-3(2H)-она (I) в 50 мл изопропилового спирта при интенсивном перемешивании прикапали 0.021 моль аллилизотиоцианата (в случае фенилизотиоцианата реакцию проводили в 50 мл безводного пиридина). Реакционную смесь кипятили 3 ч 30 мин — 4 ч (или перемешивали 4 ч при 60 — 70 °C), фильтровали горячей. Фильтрат охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе.

N-(*n*-Нитробензолсульфонил)-*N'*-(2,3-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазинил-5) гидразин (XI). 0.03 моль 5-гидразино-1,2,4-триазин-3(2H)-она (I) и 0.03 моль *n*-нитробензолсульфохлаорида кипятили в 30 мл безводного бензола и 2 мл триэтиламина 3 ч—3 ч 30 мин. Охлаждали реакционную смесь, выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе.

(2,3-Дигидро-3-оксо-6-фенил-1,2,4-триазинил-5)

гидразон-2-пропанола (XII). К суспензии 0.03 моль соединения I в 100 мл пропилового спирта при интенсивном перемешивании прикапали 0.6 моль ацетона и 3 капли уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 6 ч. Охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе.

РЕЗЮМЕ. При взаємодії карбонільних сполук, ізоціанатів, ізотиоціанатів арилсульфохлоридів із 5-гідразино-6-*R*-1,2,4-триазин-3(2H)-онами одержані 5-гідразино похідні 1,2,4-триазинів, які виявляють нематичидну активність.

SUMMARY. The reaction of 5-hydrazine-6-*R*-1,2,4-triazin-3(2H)-ones with carbonyl compounds, isocyanates, isothiozianates, arylsulfochlorides brought forth 5-hydrazine derivatives 1,2,4-triazines, what demonstrated nematocidic activity.

1. Миронович Л. М., Промісненков В. К. // Итоги науки и техники. Сер. орган. химия. -М.: ВИНТИ, 1990. -22. -С. 3—267.
2. Libermann D., Jacquier R. // Bull. Soc. Chim. Fr. -1961. -№ 2. -P. 383—386.
3. Dauris J., Follet M. // Ibid. -1975. -№ 3-4. -P. 857—863.