

АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 2-(4-МЕТИЛ-6-АРИЛОКСИПИРИМИДИНИЛ-2-ОКСИ) АЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН,
Э. А. КАЗАРЯН и А.П. ЕНГОЯН**

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

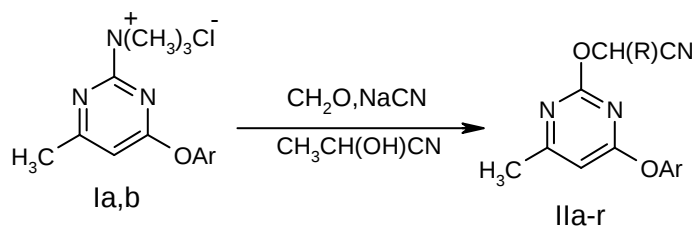
Поступило 15 III 2002

Действием смеси формальдегида и цианистого натрия, а также нитрила молочной кислоты на хлориды триметил[4-метил-6-арилоксипиримидинил-2]аммония получены нитрилы 2-(4-метил-6-арилоксипиримидинил-2-окси)алканкарбоновых кислот, превращенные с помощью реакции Пиннера в соответствующие алкиловые эфиры.

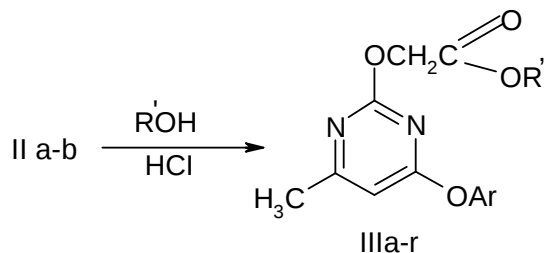
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Известно, что гербициды на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), в частности, ее соли и эфиры, действуют на двудольные сорняки, не нарушая при этом нормальный рост и развитие злаков [1-4]. Между тем, гетерилоксипропионовые кислоты проявляют избирательное действие по сравнению с препаратами типа 2,4-Д, поэтому некоторые из них – фузилад – бутиловый эфир 2-[4-(5-трифторметилпиридил-2-окси)фенокси]-пропионовой кислоты, футоре – этиловый эфир 2-[4-(6-хлорбензоксазолил-2-окси)фенокси]-пропионовой кислоты и многие другие успешно применяют для борьбы со злаковыми сорняками в посевах двудольных культур (соя, сахарная свекла, подсолнечник) [5].

Настоящая работа посвящена синтезу производных арилоксипиримидинилоксиалканкарбоновых кислот, которые в отличие от перечисленных препаратов имеют обратное расположение циклических систем. С этой целью хлориды триметил [4-метил-6-арилоксипиримидинил-2] аммония [6] I а,б введены во взаимодействие с цианметилирующей смесью или нитрилом молочной кислоты и получены нитрилы 2-(4-метил-6-арилоксипиримидинил-2-окси)алканкарбоновых кислот II а-г.



I и II а. Ar= C₆H₅ б. Ar=2,4-Cl₂C₆H₃ II а, б. R=H II в,г. R=CH₃



Значения R' и Ar приведены в таблице.

Было установлено, что в условиях реакции Пиннера из соединений II а, б получают соответствующие алкиловые эфиры III а-г, строение которых установлено ИК и ЯМР ¹H спектрами.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H на спектрометре "Mercury-300" в ДМСО- d₆. ТСХ проводилась на пластинках "Силуфол УФ-254" в системе ацетон- гексан (1:2), проявление 2% AgNO₃ + 2% БФС+ 4% лимонной кислоты.

Хлориды триметил (4-метил-6-арилоксипиримидинил-2) аммония I а,б получают по ранее описанному способу [6]. Выход Ia 84 %, т. пл. 158-160 (С (разл.) Ib 88 %, т. пл. 138-140(С (разл.).

Нитрилы (4-метил-6-арилоксипиримидинил-2-окси) уксусной кислоты II а,б [7]. К цианметилирующей смеси, полученной из 0,54 г (0,011 моля) NaCN и 1 мл (0,012 моля) 36% формалина при 0(С, порциями добавляют 0,01 моля Ia или Ib. Смесь перемешивают 30 мин при 0°(С, затем 1 ч при 15-20 °С, далее приливают 15 мл ледяной воды и фильтруют соединения II а,б. Получают II а с выходом 87%, т. пл. 50-52(С (из эфира), R_f 0,38. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2240 (CN), 1600,1570 (C=N, C=C), 1210,1180 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,2 с (3H, CH₃); 4,45с (2H, OCH₂); 6,2с (1H, 5-H); 7,05-7,45 м (5H, Ph). Найдено, %: С 64,27; Н 4,80; N 17,61; C₁₃H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: С 64,73; Н 4,56; N 17,43. Ib с выходом 89 %, т. пл. 64-66(С (эфир), R_f 0,34. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2240 (CN), 1600,1560 (C=N, C=C), 1205,1150 (C-O-C).Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,25 с (3H, CH₃); 4,45с

Таблица

Соединения III а-г

Соединение	R'	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д. (ДМСО)	R _f
						Cl	N		
IIIa	CH ₃	C ₆ H ₅	78	46-48	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	—	<u>10,35</u> 10,20	2,4c (3H, CH ₃); 3,63c (3H, OCH ₃); 4,7c (2H, CH ₂); 6,43c (1H, 5-H); 7,05- 7,47м (5H, Ph)	0,3 7
IIIб	CH ₃	2,4- Cl ₂ C ₆ H ₃	61	110- 112	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₄	<u>20,32</u> 20,70	<u>8,65</u> 8,20	2,4c (3H, CH ₃); 3,65c (3H, OCH ₃); 4,65c (2H, CH ₂); 6,40c (1H, 5-H); 7,05- 7,60м (3H, C ₆ H ₃)	0,4 0
IIIв	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	71	70-72	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄	—	<u>10,10</u> 9,70	1,13т (3H, <u>CH₃CH₂</u> , I=6,2 Гц); 2,38c (3H, CH ₃); 4,06 кв (2H, CH ₃ <u>CH₂</u> , I=6,2 Гц); 4,63c (2H, CH ₂); 6,43c (1H, 5-H); 7,03- 7,43м (5H, Ph)	0,3 9
IIIг	C ₂ H ₅	2,4- Cl ₂ C ₆ H ₃	65	116- 118	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	<u>20,41</u> 19,90	<u>7,52</u> 7,80	1,10т (3H, <u>CH₃CH₂</u> , I=6,3 Гц); 2,40c (3H, CH ₃); 4,10 кв (2H, CH ₃ <u>CH₂</u> , I=6,3 Гц); 4,63c (2H, CH ₂); 6,40c (1H, 5-H); 7,05- 7,63м (3H, C ₆ H ₃)	0,4 2

(2Н, ОСН₂); 6,1с (ІН, 5-Н); 7,4-7,7 м (ЗН, Аг). Найдено, %: СІ 23,23; N 13,72. С₁₃Н₉СІ₂Ν₃О₂. Вычислено, %: СІ 22,90; N 13,55.

Нитрилы 2-(4-метил-6-арилоксиимидинил-2-окси) пропионовой кислоты II в,г. К 0,01 моля соединения Іа или Іб в 2,8 мл (0,04 моля) нитрила молочной кислоты ($\rho=0,992 \text{ г/см}^3$) при 0(С порциями добавляют раствор 0,44 г (0,011 моля) NaOH в 2 мл воды. Смесь перемешивают 1 ч при 0(С, затем 30 мин при 20-25(С. К реакционной массе добавляют 15 мл ледяной воды и фильтруют осадок соединений II в,г. Получают IIв с выходом 78%, т. пл. 60—62 °С (петр. эфир), R_f 0,42. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,68 д (ЗН, СН—СН₃, I=6,5 Гц); 2,45с (ЗН, СН₃); 5,43к (ІН, СН—СН₃, I=6,5 Гц); 6,53с (ІН, 5—Н); 7,10—7,45м (5Н, Ph).. Найдено, %: С 65,44; Н 5,43; N 16,74; С₁₄Н₁₃Ν₃О₂. Вычислено, %: С 65,88; Н 5,10; N 16,47. II г с выходом 86%, т. пл. 118—120 °С (петр. эфир), R_f 0,45. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,65 д (ЗН, СН—СН₃, I=6,5 Гц); 2,42с (ЗН, СН₃); 5,50к (ІН, СН—СН₃, I=6,5 Гц); 6,5с (ІН, 5—Н); 7,3—7,6м (ЗН, Аг). Найдено, %: СІ 21,71; N 13,24; Вычислено, %: СІ 21,91; N 12,96.

Алкиловые эфиры (4-метил-6-арилоксиимидинил-2-окси) уксусной кислоты III а-г. Через раствор 0,01 моля нитрила II а,б и 0,013 моля соответствующего абсолютного спирта в 15 мл абс. эфира при охлаждении смесью льда с солью пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Реакционную смесь выдерживают сутки в холодильнике, затем разбавляют 15 мл абс. эфира и фильтруют гидрохлорид иминоалкилового эфира, который хранят в эксикаторе над Н₂SO₄. Далее растворяют в 5 мл воды, нейтрализуют NaHCO₃ до рН 7 и фильтруют соединения III а-г. Выходы и физико-химические константы приведены в таблице.

2-(4-ՄԵԹԻԼ-6-ԱՐԻԼՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻԼ-2-ՕՔՍԻ)- ԱԼԿԱՆԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Վ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶՅԱՆ,
Է. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

(4-Մեթիլ-6-արիլօքսիպիրիմիդինիլ-2-(տրիմեթիլամոնիումի քլորիդները ենթարկվել են ցիանմեթիլոդ խառնուրդի (նատրիումի ցիանիդ և ֆորմալդեհիդ) և կաթնաթթվի նիտրիլի ազդեցությանը և արդյունքում ստացվել են 2-(4-մեթիլ-6-արիլօքսի-պիրիմիդինիլ-2-օքսի)-ալկանկարբոնաթթուների նիտրիլները: Վերջիններից Պինների ռեակցիայի պայմաններում ստացվել են համապատասխան ալկիլային եթերները:

THE ALKYLESTERS OF 2-(4-METHYL-6-ARYLOXYPYRIMIDINYL-2-OXY)- ALKANCARBONIC ACIDS

V. V. DOVLATYAN, K. A. ELIAZYAN, V. A. PIVAZYAN,
E. A. KHAZARYAN and A. P. ENGOYAN

The chlorides of (4-methyl-6-aryloxy-pyrimidinyl-2)trimethylammonia have been undergone to the influence of cyanomethylated mixture (sodium cyanide and formaldehyde) and nitrile of lactic acid. In the result it have been obtained nitriles of 2-(4-methyl-6-aryloxy-pyrimidinyl-2-oxy)- alkancarbonic acids. From the latests by the Pinner's reaction it have been obtained corresponding alkylesters.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н., Баскаков Ю. А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Химия, 1962, с. 311, 325.
- [2] Thompson H., Swanson C., Norman A. // The Bot. Gaz., 1946, v. 107, p. 476.
- [3] Довлатян В.В. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1963, 14, с. 471.
- [4] Березовский М.Я. // Доклады ТСХА, 1960, 52., с. 233.
- [5] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1984, т. 29, №1, с. 22.
- [6] Довлатян В.В., Элиазян К.А., Пивазян В.А. // ХГС, 2001, №3, с. 349.
- [7] Довлатян В.В., Элиазян К.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №4, с. 354.