

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №4, 2003 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07(0.88.8)

АЗИНИЛОКСИПИРИДАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН и М. Г. ОГАНИСЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 16 X 2001

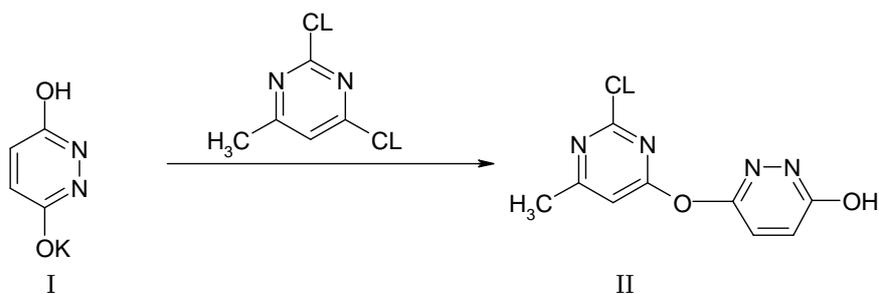
Показано, что калиевая соль малеингидразида (I) с 2,4-дихлор-6-метилпиримидином образует продукт региоселективного взаимодействия – 3-окси-6-(2'-хлор-4'-метилпиримидинил-6')окси-пиридазин (II), а с хлоридами триметилазиниламмония (III) – азинилоксипиридазины (IV).

Синтезированы пиримидинил-5-оксипиридазоны (VI) путем получения и гетероциклизации α -(пиридазонил)-оксиацетоуксусного эфира.

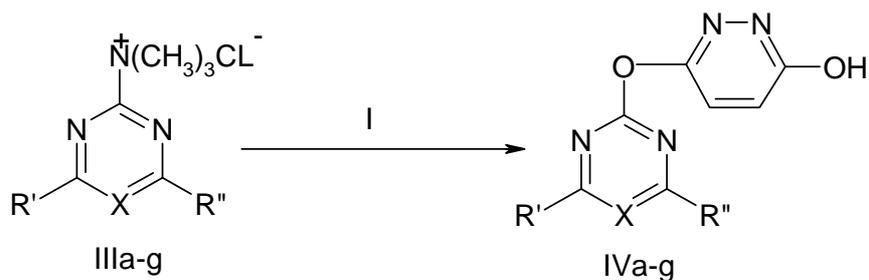
Табл. 3, библиографические ссылки 4.

Среди пестицидов гетероциклического ряда по эффективности и селективности действия особое место занимают производные пиридазина, некоторые из которых, например, препараты ГМК – малеингидразид, феназон – 4-амино-5-хлорпиридазон-6, норфлуразон – 4-метиламино-1-(3-трифторметилфенил)-5-хлорпиридазон-6 и многие другие, нашли широкое применение в сельском хозяйстве в качестве гербицидов и регуляторов роста [1-4]. Исходя из этих данных и развития традиционно проводимых нами исследований по изысканию фитотропных агентов в ряду производных пиримидина и *симм*-триазина, лежащих в основе многих гербицидов, нам представлялось перспективным получение пиримидинил (симм-триазинил) оксипиридазонов.

В ходе реализации этого нового подхода к поиску гербицидных препаратов нами показано, что калиевая соль малеингидразида (I) с 2,4-дихлор-6-метилпиримидином образует продукт региоселективного взаимодействия (II).

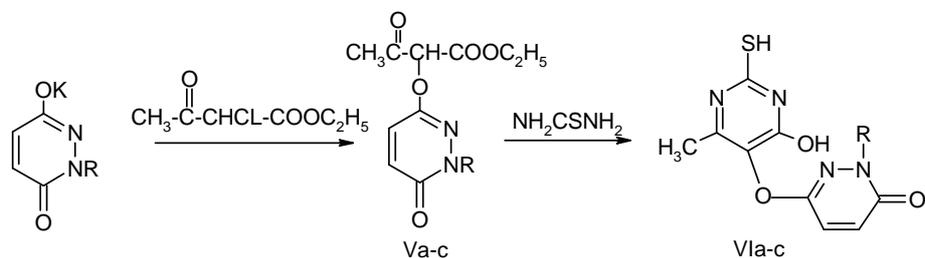


Аналогично реагируют с солью I и хлориды триметилазиниламмония III – в результате получены азинилоксипиридазины (IVa-g).



IIIa,IVa X=CH, R'=CH₃, R''=OCH₃; IIIb,IVb X=N, R'=R''=N(CH₃)₂; IIIc,IVc X=N, R'=R''=NHC₂H₅; IIId,IVd X=N, R'=R''=i-C₃H₇NH; IIIe,IVe X=N, R'=C₂H₅NH, R''=i-C₃H₇NH; IIIf,IVf X=N, R'=(CH₃)₂N, R''=OCH₃; IIIg,IVg X=N, R'=(CH₃)₂N, R''=SCH₃.

На примере получения замещенных пиримидинил-5-оксипиридазонов (VIa-c) показана принципиальная возможность синтеза данного ряда соединений путем получения и гетероциклизации и этилового эфира α-(пиридазонил)-оксиацетуксусной кислоты (Va-c).



Va, VIa R=H; Vb, VIb R=CH₃; Vc, VIc R=C₆H₅.

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", проявление 2% AgNO₃+2%БФС+4% лимонной кислоты.

3-Окси-6-(2'-хлор-4'-метилпиримидинил-6')оксипиридазин II (C₉H₇N₄O₂Cl).

Смесь 1,6 г (0,01 моля) 2,4-дихлор-6-метилпиримидина, 1,5 г (0,01 моля) калиевой соли малеингидразида (I) и 10 мл диметилформамида перемешивают при 55-60°C 7-8 ч. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход соединения II 2,1 г (88%), т. пл. 244-245°C. Найдено, %: С 45,45; Н 2,84; N 23,51; Cl 14,78. C₉H₇N₄O₂Cl. Вычислено, %: С 45,32; Н 2,96; N 23,49; Cl 14,86. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1580, 1605(C=C, C=N); 3200-3550(OH). Спектр ЯМР ¹H, (, ДМСО-d₆, м.д.: 2,45 с (3H, CH₃); 6,93 д (1H, J=11 Гц, CH); 7,03 с (1H, 5-CH); 7,28 д (1H, J=11 Гц, CH); 12,68 ш.с (1H, OH).

Азинил(триазинил, пиримидинил)оксипиридазины IVa-g. К смеси 1,5 г (0,01 моля) калиевой соли малеингидразида (I) и 10 мл ацетона при 0-5°C порциями добавляют 0,01 моля хлорида триметилазиниламмония (III). Затем продолжают перемешивание при 50-55°C до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают, промывают водой (табл. 1).

(-1-Алкил(фенил)-6-оксо-пиридазинил-3/оксиацетоуксусные эфиры Va-c. К раствору 1,5 г (0,01 моля) калиевой соли 1-алкил(фенил)-малеингидразида (I) в 10 мл диметилформамида при 5-10°C прикапывают 1 мл α-хлорацетоуксусного эфира. Продолжают перемешивание при комнатной температуре 5-6 ч, после удаления растворителя остаток промывают водой и отфильтровывают (табл. 2).

1-Алкил(фенил)-3-(2'-меркапто-4'-окси-6'-метилпиримидинил-5')-оксипиридазин-6-оны VIa-c. К алкоголяту, полученному из 10 мл метанола и 0,7 г (0,03 г/ат) металлического натрия, прибавляют 0,8 г (0,01 моля) тиомочевины и 0,01 моля α-(пиридазонил)-оксиацетоуксусного эфира Va-c и кипятят на водяной бане 5-6 ч. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 20 мл воды и подкисляют уксусной кислотой до pH 7. Осадок отфильтровывают и промывают водой (табл. 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC №А-370).

ԱԶԻՆԻԼՕՔՍԻՊԻՐԻԴԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՅՅԱՆ և Մ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Մալեինիդրազի կալիումական աղի և 2,4-դիքլոր-6-մեթիլպիրիմիդինի ընտրողական փոխազդեցությունից ստացվում է 3-հիդրօքսի-6-(2'-քլոր-4'-մեթիլպիրիմիդինիլ-6')օքսիպիրիդազին: Վերը նշված աղը փոխազդում է նաև տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդների հետ, առաջացնելով համապատասխան ազինիլ(տրիազինիլ, պիրիմիդինիլ) օքսիպիրիդազիններ: Պիրիմիդինիլ-5-օքսիպիրիդազոնները ստացվում են α-(պիրիդազոնիլ)-օքսիացետոքսախաթթվական էսթերների հետերոցիկլացումից:

AZINYLOXYPYRIDAZINES

V. V. DOVLATYAN, T. A. GOMKTSYAN and M. H. HOVHANNISYAN

By the selective interreaction of potassium salt of maleinhydrazide and 2,4-dichloro-6-methylpyrimidine 3-hydroxy-6-(2'-chloro-4'-methylpyrimidinyl-6')oxy pyridazine is obtained. Above mentioned salt also reacts with trimethylazinylammonium chlorides forming corresponding azinyl(triazinyl, pyrimidinyl)oxy pyridazines. Pyrimidinyl-5-oxy pyridazines are obtained by heterocyclization of α -(pyridazonyl)-oxyacetic esters.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Пестициды. М., Химия, 1987, с. 640.
- [2] Крафтс А., Химия и природа действия гербицидов. М., ИЛ, 1963, с. 235.
- [3] Crafft A.S., Currier H.B., Day B.E. //Hilgardia, 1958, №723, p. 27.
- [4] Stephenson G.R., Ries S.K. //Weed Sci., 1969, №17, p. 327.