

УДК 547.491.8.07 (0.88.8)

Академик В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Э. А. Казарян, В. П. Пивазян

N-Пиримидинил-N'-ацилмочевины и тиомочевины

(Представлено 30/1 2004)

Гетерилсульфонилмочевины являются новым поколением гербицидов, пришедшим на смену гербицидам типа 2,4-дихлорфеноксиуксусной(2,4-Д) и 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислот. К основным преимуществам родоначальника группы сульфонилмочевин - хлорсульфурина(глина)-(N-4-метокси-6-метил-симм-триазирил)-2-N'-2-хлорфенилсульфонилмочевина) перед производными указанных кислот относятся чрезвычайно низкие нормы расхода(5-20 г/га)[1,2].

В качестве аналогов хлорсульфурина ранее синтезированы производные N-симм-триазирилокси (N-циан-N-симм-триазирил)-N'-арил-(2-хлорсульфо-нил) мочевины, среди которых найдены высокоактивные гербициды селективного действия [3,4].

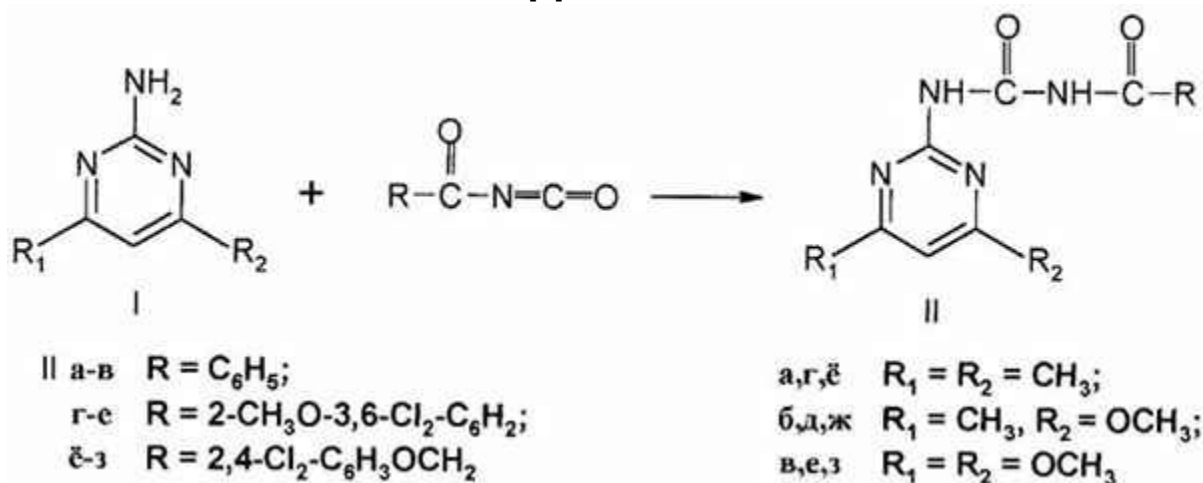
С целью поиска новых гербицидов и в продолжение указанных работ нами синтезированы N-пиримидинил-N'-2,4-дихлорфеноксиацетил (2-метокси-3,6-дихлор-бензоил) мочевины. Последние, помимо родственной связи с гетерилсульфонил-мочевинами, могут быть отнесены к числу так называемых "прогербицидов", активность которых проявляется в результате их начального метаболизма с образованием фитотоксичных агентов, в данном случае указанных выше кислот (2,4-Д, Банвел-Д).

Синтез исходных соединений осуществлен действием ацилизоцианатов на аминопиримидины в присутствии каталитических количеств пиридина.

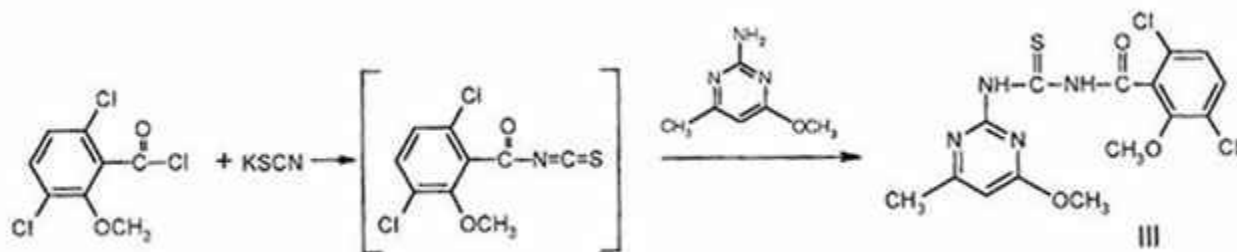
Соединения IIa-з

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %		Спектр ЯМР ¹ H, (ДМСО-d ₆), δ, м.д.
			Cl	N		Cl	N	
IIa	87	184-186	-	21,02	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂	-	20,74	2,45(6H,c,CH ₃); 6,78(1H,c,CH); 7,28-7,92(5H, м, C ₆ H ₃); 10,20(1H, yш.c.,NH); 11,90(1H, yш.c.,NH)
IIб	87	171-172	-	19,84	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₃	-	19,58	2,43(3H,c,CH ₃); 4,02(3H,c,OCH ₃); 6,22(1H,c,CH); 7,30-7,95(5H,м, C ₆ H ₃); 10,35(1H, yш.c.,NH); 11,95(1H, yш.c.,NH)
IIв	78	167-169	-	18,22	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₄	-	18,54	4,00(6H,c,OCH ₃); 5,72(1H,c,CH); 7,30-7,95(5H,м, C ₆ H ₃); 10,30(1H, yш.c.,NH); 12,05(1H, yш.c.,NH)
IIг	78	178-180	19,50	15,47	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₃	19,24	15,18	2,45(6H,c,CH ₃); 3,90(3H,c,OCH ₃); 6,80(1H,c,CH); 7,15-7,43(2H, м, C ₆ H ₃); 10,25(1H, yш.c.,NH); 12,30(1H, yш.c.,NH)
IIд	93	142-143	18,06	14,18	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₄	18,44	14,55	2,45(3H,c,CH ₃); 3,93(3H,c,OCH ₃); 4,02(3H,c,OCH ₃); 6,23(1H,c,CH); 7,16-7,43(2H,м, C ₆ H ₃); 10,30(1H, yш.c.,NH); 12,25(1H, yш.c.,NH)
IIе	93	156-158	18,10	14,31	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₅	17,71	13,97	3,90(3H,c,OCH ₃); 4,02(6H,c,OCH ₃); 5,77(1H,c,CH); 7,15-7,45(2H,м, C ₆ H ₃); 9,95(1H, yш.c.,NH); 11,90(1H, yш.c.,NH)
IIе	90	196-198	18,96	14,85	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₃	19,24	15,18	2,45(6H,c,CH ₃); 5,10(2H,c,OCH ₃); 6,80(1H,c,CH); 6,95-7,38(3H,м, C ₆ H ₃); 10,22(1H,c,NH); 12,10(1H, yш.c.,NH)
IIж	94	214-215	18,79	14,16	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₄	18,44	14,55	2,48(3H,c,CH ₃); 4,00(3H,c,OCH ₃); 5,08(2H,c,OCH ₃); 6,23(1H,c,CH); 6,97-7,38(3H,м, C ₆ H ₃); 10,78(1H, c,NH); 11,70(1H,c,NH)
IIз	91	224-226	18,00	13,63	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₅	17,71	13,97	4,02(6H,c,OCH ₃); 5,10(2H,c,OCH ₃); 5,75(1H,c,CH); 6,95-7,35(3H,м, C ₆ H ₃); 10,35(1H, yш.c.,NH); 12,10(1H, yш.c.,NH)

Необходимые ацилизоцианаты получены из соответствующих амидов с применением оксалильного метода синтеза изоцианатов[5]:



Учитывая возможность обессеривания производных тиомочевины с переходом в производные мочевины в биотических системах, определенный интерес представлял синтез соответствующих тиомочевин, полученных через ацилизотиоцианаты по схеме:



В ряду полученных соединений особенно высокую гербицидную активность проявляет N-(2,4-дихлорфеноксиацетил)-N'-(4-метокси-6-метилпиримидинил-2) мочевины, которая в нормах расхода 0.4-0.6 кг/га практически полностью уничтожает двудольный биотест (редька) и не влияет на рост и развитие зерновых, не уступая при этом эталону - амиду 2,4-Д(эмид) [6].

Спектры ЯМР ¹H растворов соединений в ДМСО-d₆ сняты на спектрометре ЯМР Mercury-300, чистота полученных соединений определена методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

N-(4,6-замещенные пиримидинил-2)-N'-ацилмочевины(IIа-з). Смесь 0.01 моля 2-амино-4,6-замещенного пиримидина, 0.01 моля ацилизоцианата в 10 мл абс. толуола и в присутствии каталитических количеств пиридина нагревают при 100-110⁰С 2 ч и оставляют на ночь. Фильтруют соединения IIа-з, перекристаллизовывают из этанола (таблица).

N- (4-метокси-6-метилпиримидинил-2)-N'- (2-метокси-3,6-дихлорбензоил) тиомочевина(III). Смесь 2.40 г (0.01 моля) 2-метокси-3,6-дихлорбензоилхлорида и 1.20 г (0.012 моля) роданида калия в 20 мл диоксана нагревают при 100⁰С 1.5 ч, затем при той же температуре прибавляют 1.40 г (0.01 моля) 2-амино-4-метокси-6-метилпиримидина. Нагревание продолжают ещё 1 ч,

затем охлаждают и приливают к холодной воде. Выпавший осадок соединения III фильтруют и получают 3.2 г (80%) вещества, Т.пл. 190°C (C_6H_6). Найдено %: Cl 18.25; N 14.26; S 7.62. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено %: Cl 17.71; N 13.97; S 7.98. Спектр ЯМР ^1H , (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.40 (3H, с, CH_3); 3.95 (3H, с, OCH_3); 4.00 (3H, с, OCH_3); 6.40 (1H, с, CH); 7.15-7.45 (2H, м, C_6H_2); 11.70 (1H, ш.с., NH); 13.10 (1H, ш.с., NH).

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-370).

Армянская сельскохозяйственная академия

Литература

1. Баскаков Ю.А. - ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1984. Т.29. N1. С.22.
2. Промоненков В.К., Сорокин В.И., Нестерова Л.М., Феодорова О.Н., Гранина Т.Е. Сульфонилгетерилмочевины. Обзор. инф. сер. "Химические средства защиты растений". М. НИИТЭХИМ. 1985.
3. Довлатян В.В., Элиазян К.А., Казарян Э.А. - Арм. хим. ж. 1987. Т.40. N12. С.749.
4. Довлатян В.В., Элиазян К.А., Пивазян В.А., Казарян Э.А. - Арм. хим. ж. 1988. Т.41. N7. С.407.
5. Самарай Л.И., Белая В.П., Галенко Г.Ф., Деркач Г.И. - ЖОХ. 1970. Т.6. N1. С.85.
6. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М. 1962. 705 с.

Ակադեմիկոս Վ. Վ. Դովլաթյան, Կ. Ա. Էլիազյան, Է. Ա. Ղազարյան,
Վ. Ա. Պիվազյան

N-Պիրիմիդինիլ-*N'*-ացիլմիզանյութեր և թիոմիզանյութեր

Ացիլիզո (թիո) ցիանատների և 2-ամինա-4,6-տեղակալված պիրիմիդինների փոխազդեցությամբ ստացվել են *N*-(4,6-տեղակալված պիրիմիդինիլ-2)- *N'*-ացիլմիզանյութեր և թիոմիզանյութեր: