

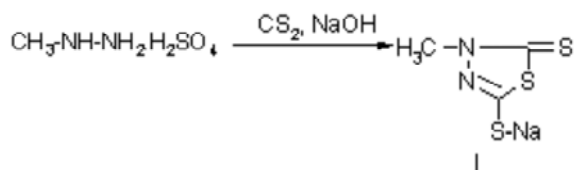
УДК 542.91+632.938

Академик В. В. Довлатян, Т. З. Папоян, Ф. В. Аветисян, А. П. Енгоян

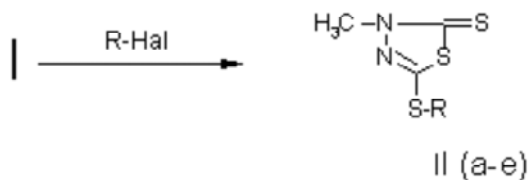
Новые производные 1,3,4 - тиadiaзола

(Представлено 30/I 2004)

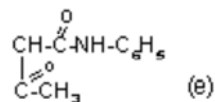
Найденные среди производных 1,3,4-тиадиазола пестициды представляют интерес в первую очередь в качестве гербицидов. Более того, некоторые N-5-алкил-1,3,4-тиадиазолил-2-N'-алкил (диалкил) мочевины нашли широкое практическое применение в сельском хозяйстве для борьбы с сорняками в посевах сельхозкультур [1,2]. С учетом этих данных и в продолжение исследований, начатых нами в области тиadiaзола [3], синтезированы возможные пестициды на основе натриевой соли 2-меркапто-4-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола I, полученной под действием смеси сероуглерода и щелочи на сульфат метилгидразина.



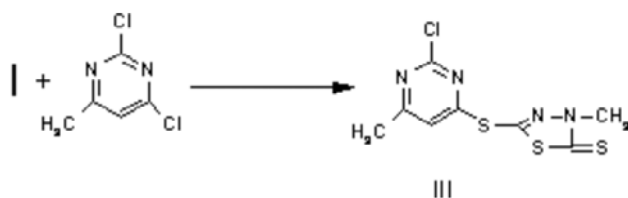
Соединение I алкилировано различными алкилирующими средствами, что привело к образованию 2-R-S-замещенных производных тиadiaзола (таблица).



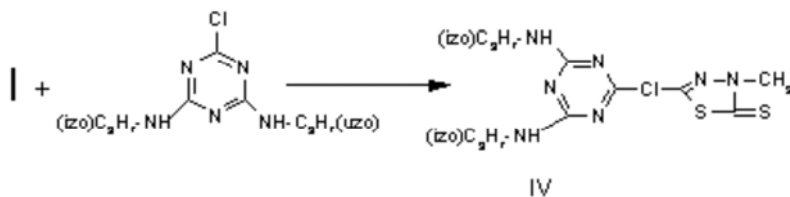
R=CH₃(a), CH₂COOH (б), CH₂COOC₂H₅ (в), CH₂CONH₂ (г), CH₂C≡N (д),



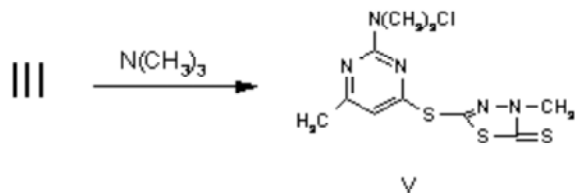
С целью синтеза многоядерных гетероциклов, потенциально интересных в качестве биоактивных средств, изучено взаимодействие соединения I с 2,6-дихлор-4-метилпиримидином и найдены условия, оптимальные для селективного образования 2-хлор-4-(4'-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолил-2')-тио-6-метилпиримидина III.



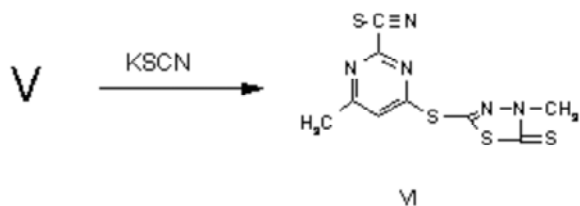
Взаимодействием хлористого триметил-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-аммония с I получен 2-(2'-тио-4'-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолил-2')-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин IV.



Соединение III под действием триметиламина в среде бензола образует ожидаемую четвертичную аммониевую соль V.



Благодаря высокой реакционной способности соединение V легко реагирует с нуклеофилами, что было показано на примере получения его роданпроизводного VI.



Соединения III, V, VI, представляющие самостоятельный интерес в качестве пестицидов, могут успешно применяться для целенаправленной функционализации пиримидина. ИК и ЯМР ¹H спектры сняты на приборах "Specord IR-75" в вазелиновом масле и "Varian T-60". Чистота полученных веществ определена методом ТСХ на пластинке "Silufol".

2-Метилтио-4-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол /IIa/. К 0.93 г (0.005 моля) натриевой соли 2-меркапто-4-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола в 3 мл воды при охлаждении льдом и перемешивании добавляют 0.75 г (0.0053 моля) иодистого метила. Перемешивание продолжают при комнатной температуре и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают. Получают 0.7 г /IIa/.

2-Карбоксилметилтио- 4- метил - 5 - тиоксо-1,3,4 - тиадиазол /IIб/. 0.27 г (0.0025 моля) соды

растворяют в 3 мл воды, добавляют 0.47 г (0.005 моля) хлоруксусной кислоты при охлаждении льдом и перемешивании 1 г (0.0054 моля) I. Оставляют на ночь. На следующий день подкисляют раствором HCl, выпавший осадок отфильтровывают, высушивают. Получают 0.9 г /IIб/.

2-Карбонэтоксиметил - /IIв/, 2-карбонамидометил - /IIг/, 2-цианметил-/IIд/, 2-ацетил-карбонанилидометил- /IIе/ тио-4-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолы. Получают аналогично IIа (таблица).

2-Хлор-4-(4'-метил-5-тиоксотиадиазолил-2')-тио-6-метилпиримидин /III/. К раствору 0.8 г (0.005 моля) 2,6-дихлор-4-метилпиримидина в 3 мл ацетона при охлаждении льдом и перемешивании добавляют раствор 1 г (0.0054 моля) I в смеси 3 мл ацетона и 6 мл воды. Перемешивание продолжают 1 ч при комнатной температуре, затем при 50⁰С в течение 5 ч. После упаривания растворителя при комнатной температуре полученный осадок обрабатывают водой, отфильтровывают, высушивают. Очищают кипячением в гексане и отфильтровыванием в горячем состоянии. Получают 1.25 г (86%) III. Т.пл. 174-175⁰С. Найдено, %: N 19.42; Cl 12.50; S 32.67. C₈H₇N₄ClS₃. Вычислено, %: N 19.28; Cl 12.22; S 33.05. Спектр ЯМР 'H, δ, м.д. (ДМСО): 2.50 (3H,с,C-CH₃); 3.90 (3H,с,NCH₃); 7.55 (1H,с,CH).

2-(2'-тио-4'-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолил-2')-4, 6-бис-изопропиламино-симмтриазин/IV/. Получают аналогично IIа. Выход 89%. Т.пл. 128-130⁰С. Найдено, %: N 27.30; S 26.31. C₁₂H₁₉N₇S₃. Вычислено, %: N 27.45; S 26.89. Спектр ЯМР 'H, δ, м.д. (ДМСО): 1.15-1.23 (12H,м,C-CH₃); 3.82 (3H,с,NCH₃); 4.00-4.20 (2H,м,NCH); 6.85; 7.12; 7.22 (вместе 2H,д, J = 5.2 Гц (NH)₂)

Хлористый триметил-4-(4'-метил-5-тиоксотиадиазолил-2') тиопиримидинил-2-аммоний /V/. 0.6 г (0.01 моля) (CH₃)₃ N пропускают в 10 мл бензола при охлаждении льдом, затем добавляют 1.45 г (0.005 моля) III и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, получают 1.6 г (91.4%). Найдено, %: Cl⁻ 10.00. C₁₁H₁₆N₅ClS₃. Вычислено, %: Cl⁻ 10.16.

2-Родан-4-(4'-метил-5-тиоксотиадиазолил-2)-тио-6-метилпиримидин /VI/. К раствору 0.22 г (0.0023 моля) роданистого калия в 5 мл воды при перемешивании и охлаждении льдом добавляют 0.7 г (0.002 моля) V. При комнатной температуре перемешивание продолжают 1.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, получают 0.6 г (95.8%) VI. Т. пл. 161-162⁰С. Найдено, %: N 22.51; S 40.12. C₉H₇N₅S₄. Вычислено, %; N 22.36; S 40.89; ИК спектр, ν, см⁻¹: 2220 (C ≡ N), 1550-1600 (C = C, C = N)

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

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %		Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д. (ДМСО) КССВ (J) Гц
			N	S		N	S	
IIa	79	88-89	15.50	53.26	C ₄ H ₆ N ₂ S	15.73	53.93	2.65(3H, c, SCH ₃); 3.80(3H, c, NCH ₃)
IIб	81	98-100	12.30	42.75	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ S ₃	12.20	43.40	3.75(3H, c, NCH ₃); 4.05(2H, c, CH ₂); 13.15(1H, уш.с., OH)
IIв	78	60-61	11.49	37.89	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₃	11.25	38.40	3.80(3H, c, NCH ₃); 4.11(2H, c, SCH ₂); 4.25(2H, к, J=6.5 Гц OCH ₂)
IIг	80	120-121	19.17	43.00	C ₅ H ₇ N ₃ OS ₃	19.23	43.44	3.82(3H, c, NCH ₃); 4.08(2H, c, SCH ₂); 8.50(2H, ш.с., NH ₂)
IIд	89	124-125	20.82	46.85	C ₅ H ₅ N ₃ S ₃	20.69	47.29	3.83(3H, c, NCH ₃); 4.22(2H, c, CH ₂)
IIе	82	140-142	12.56	29.00	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ S ₃	12.39	28.32	2.38(3H, c, CH ₃); 3.80(3H, c, NCH ₃); 7.05-7.82(5H, м, C ₆ H ₅); 9.65 и 10.6(1H, уш.с., OH)

..

Армянская сельскохозяйственная академия

Литература

1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М. Химия. 1987. С. 612-616.
2. Справочник по пестицидам. М. Химия. 1985.
3. Довлатян В. В., Джаванширян Т. Л., Аветисян Ф. В., Енгоян А. П. - Химический журнал Армении, в печати.

Ակադեմիկոս Վ. Վ. Դովլաթյան, Տ. Զ. Պապոյան, Ֆ. Վ. Ավետիսյան, Ա. Փ. Ենգոյան

1, 3, 4 - թիադիազոլի նոր ածանցյալները

2-մեթիլ-4-մեթիլ-5-թիօքսո-1,3,4-թիադիազոլի նատրիումական աղը փոխազդեցության մեջ է դրվել տարբեր ակտիվացնող միջոցների հետ: Արդյունքում ստացվել են 2-R-S-տեղակալված թիադիազոլի ածանցյալներ: Բազմօղակ հետերոցիկլեր ստանալու նպատակով իրականացվել է նույն աղի փոխազդեցությունը 2.6-դիքլոր-4-մեթիլպիրիմիդինի և տրիմեթիլ-4.6-բիս-իզոպրոպիլամինո-սիմ-տրիագինիլ-2-ամոնիումի քլորիդի հետ: Ստացված 2-քլոր-4-(4'-մեթիլ-5-թիօկսոթիադիազոլիլ-2')- թիո-6-մեթիլպիրիմիդինը վեր է ածվել համապատասխան չորրորդային տրիմեթիլ- ամոնիումային աղի, որի օգնությամբ հնարավոր է դառնում պիրիմիդինի նպատակային ֆունկցիոնալացումը: