

УДК 542.91+632.938

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

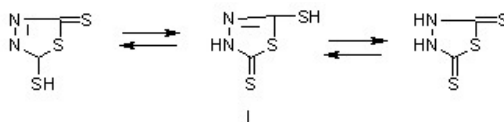
Поиск новых пестицидов в ряду производных 1,3,4-тиадиазола

(Представлено 2/VI 2005)

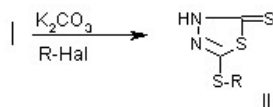
Ключевые слова: гидразин, пиримидин, тиадиазол, бис-алкилирование, фунгицид

В ходе поисков новых пестицидов нами ранее было показано, что 2,4-дихлор-6-метилпиримидин под действием солей диметилдитиокарбаминовой кислоты и 2-меркапто-4-метил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола в определенных условиях взаимодействия могут реагировать селективно, исключительно по месту одного атома хлора, не затрагивая второго, что привело к образованию 2-хлор-4-S-замещенных производных пиримидина [1,2].

В продолжение этих работ определенный интерес представляло вовлечение в круг исследований более доступного 2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола, образующегося при взаимодействии гидразина с сероуглеродом [3]. Соединение I может реагировать в нескольких таутомерных формах:

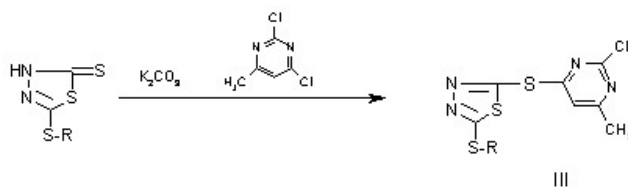


Однако под действием алкилирующих средств в присутствии поташа I переходит в монозамещенные производные II



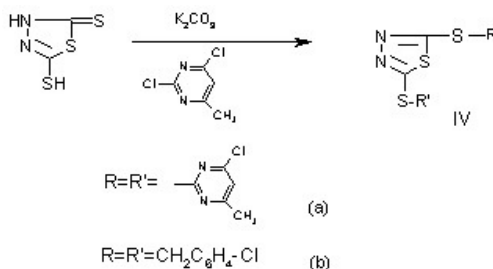
R = C₂H₅ (а), CH₂CONH₂ (б), CH₂-C₆H₄-Cl (в)

Взаимодействие полученных таким образом соединений II с 2,4-дихлор-6-метилпиримидином привело к образованию соединений III:



R = C₂H₅ (а), CH₂CONH₂ (б), CH₂-C₆H₄-Cl (в)

Одновременно было установлено, что соединение I трудно и неоднозначно подвергается бис-алкилированию. Однако при применении в качестве алкилирующих средств хлористого бензила и 2,4-дихлор-6-метилпиримидина соединение I гладко поддается исчерпывающему алкилированию с образованием бис-бензил (пиримидинил-4)-1,3,4-тиадиазолов:



По предварительным данным соединение IVa проявляет высокую фунгицидную активность и может применяться в качестве протравителя семян озимой пшеницы против твердой головни.

Спектры ЯМР ¹H сняты на спектрометре "Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц. Чистота полученных веществ определена методом ТСХ на пластинке "Silufol".

2-этилтио-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол(IIa). 0.28 г (0.002 моля) K₂CO₃ растворяют в 5 мл воды и добавляют 0.6 г (0.004 моля) 2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола. После полного растворения при перемешивании и охлаждении прикапывают 0.63 г (0.004 моля) C₂H₅-J в 10 мл ацетона. Перемешивание продолжают при температуре 50°C в течение 5 ч. Оставляют на ночь. На следующий день растворитель упаривают при комнатной температуре, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают, высушивают. Получают 0.57 г (80%) II а. Т.пл. 126-127°C.

Найдено, %: N 15.55; S 53.50; C₄H₆N₂S₃. Вычислено, %: N 15.73; S 53.93.

2-карбонамидометил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (II б). Получают аналогично II а. Выход 84%. Т. пл. 185-186°C.

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %			Спектр ПМР, б, ДМСО-d ₆ , м., д
			N	S	Cl		N	S	Cl	
III а	82	119-120	17.95	31.70	11.78	C ₉ H ₉ N ₄ S ₃ Cl	18.39	31.53	11.66	1.50(3H, т, J=6.7 Гц, CH ₃ CH ₂ S); 2.50(3H, с, CH ₃); 3.38(2H, к, J=6.7 Гц, S CH ₂); 7.48(1H, с, CH)
III б	83	164-165	20.85	29.05	10.91	C ₉ H ₈ N ₅ OS ₃ Cl	20.99	28.78	10.64	2.49(3H, с, CH ₃), 4.08(2H, с, CH ₂), 7.45(1H, с, CH), 7.10 и 7.55(по 1H, уш.с, NH ₂)
III в	80	109-110	14.15	24.22	17.33	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ S ₃ Cl ₂	13.96	23.94	17.70	2.50(3H, с, CH ₃), 4.58(2H, с, CH ₂), 7.23-7.48(4H, м, C ₆ H ₄), 7.47(1H, с, CH)
IVa	82	194-195	20.58	24.15	17.46	C ₁₂ H ₈ N ₆ S ₃ Cl ₂	20.84	23.82	17.61	2.51[6H, с, (CH ₃) ₂], 7.55[2H, с, (CH) ₂

Найдено, %: N 19.97; S 47.00; C₄H₅N₃S₃O. Вычислено, %: N 20.29; S 46.37.

2-п-хлорбензил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (II в). Получают аналогично II а. Выход 82%. Т. пл. 240-242°C.

Найдено, %: N 10.55; S 34.25; Cl 12.80; C₉H₇N₂S₃Cl. Вычислено, %: N 10.20; S 34.97; Cl 12.93.

2-хлор-4-(2'-этилтио-1,3,4-тиадиазолил-5')-тио-6-метилпиримидин (III а). 1.78 г (0.01 моля) II а растворяют в 10 мл воды, добавляют при перемешивании 0.69 г (0.005 моля) K₂CO₃. После полного растворения при охлаждении и перемешивании прикапывают 1.63 г (0.01 моля) 2,4-дихлор-6-метилпиримидина в 10 мл ацетона. Смесь при перемешивании нагревают при 50°C в течение 5 ч, оставляют на ночь. На следующий день растворитель упаривают при комнатной температуре, обрабатывают водой, отфильтровывают. Очищают кипячением в гексане и отфильтровыванием в горячем состоянии. Получают 2.5 г III а (таблица).

2-хлор-4-(2'-карбонамидометилтио-(III б) и 2-хлор-4-(2'-п-хлорбензилтио-1,3,4-тиадиазолил-5')-тио-6-метилпиримидин (III в). Получают аналогично III а (таблица).

2,5-бис-(2'-хлор-6'-метилпиримидинил)-5-тио-1,3,4-тиадиазол (IV а). 1.38 г (0.01 моля) K₂CO₃ растворяют в 10 мл воды и при перемешивании добавляют 1.5 г (0.01 моля) I. К полученному раствору при охлаждении льдом и перемешивании добавляют 3.26 г (0.02 моля) 2,4-дихлор-6-метилпиримидина в 10 мл ацетона. Перемешивание продолжают при температуре 50°C в течение 5 ч, оставляют на ночь. На следующий день растворитель упаривают при комнатной температуре, обрабатывают водой, отфильтровывают. Очищают кипячением в гексане и отфильтровыванием в горячем состоянии. Получают 3.3 г IV а (таблица).

2,5-бис-(п-хлорбензил)-5-тио-1,3,4-тиадиазол (IV б). Получают аналогично IV а. Выход 93%. Т.пл. 230-231°C.

Найдено, %: N 6.84; S 24.22; Cl 18.30; $C_{16}H_{12}N_2S_3Cl_2$. Вычислено, %: N 7.01; S 24.06; Cl 17.79.

Государственный аграрный университет Армении

Литература

1. *Довлатян В.В., Папоян Т.З., Аветисян Ф.В., Енгоян А.П.* - ДНАН Армении. 2004. Т.104. N3. С. 202-206.
2. Патент РА, № 1540,2004.
3. *Busch.* - В. 1894. V. 27. P. 2518.

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

Նոր պեստիցիդների որոնումը 1,3,4-թիադիազոլի ածանցյալների շարքում

Հաշվի առնելով, որ նախկինում մեր կողմից սինթեզված 2-մերկապտո-4-մեթիլ-5-թիոքսո-1,3,4-թիադիազոլի ածանցյալների շարքում հայտնաբերվել են բարձր ֆունգիցիդային ակտիվություն ունեցող միացություններ, որպես ելանյութ վերցվել է ավելի մատչելի 2-մերկապտո-5-թիոքսո-1,3,4-թիադիազոլը, որը ակտիվացվել է տարբեր ակտիվացնող միջոցների օգնությամբ: Ստացված միացությունները փոխազդեցության մեջ են դրվել 2,4-դիքլոր-6-մեթիլպիրիմիդինի հետ: Երբ որպես ակտիվացնող միջոց վերցվել են պարա-քլորբենզոլը և 2,4-դիքլոր-6-մեթիլպիրիմիդինը, հնարավոր է եղել բիս-բենզիլ (պիրիմիդինիլ-4)-1,3,4-թիադիազոլի ստացումը:

Academician V.V. Dovlatyan, T.Z. Papoyan, F.V. Avetisyan, A.P. Yengoyan

Search of New Pesticides in Series of Derivatives of 1,3,4-thiadiazole

Previously we have synthesised the derivatives of 2-merkapto-4-methyl-5-thiokso-1,3,4-thiadiazol were synthesised and compounds with high fungicidal activity were discovered among them. Taking this into account we have used more easily accessible 2-merkapto-5-thiokso-1,3,4-thiadiazol as an initial substance, which is alkylated by different alkylating agents. The obtained compounds were set in reaction with 2,4-dichlor-6-methylpyrimidine. Application of parachlorbenzol and 2,4-dichlor-6-methylpyrimidine as alkylating agents made it possible to obtain bisbenzyl (pyrimidinil-4)-1,3,4-thiadiazol.