



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **37672** (13) **U**
(51) МПК (2006)
C07C 257/00
A01N 37/52

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) N-АЛКІЛ(АРИЛ)-N'-СУЛЬФОНІЛТРИФТОРАЦЕТАМІДИНИ З ГЕРБІЦИДНОЮ АКТИВНІСТЮ

1

2

(21) u200806472

(22) 14.05.2008

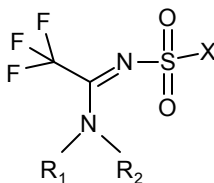
(24) 10.12.2008

(46) 10.12.2008, Бюл.№ 23, 2008 р.

(72) БОЙКО ВЯЧЕСЛАВ ІВАНОВИЧ, UA, ШВАР-
ТАУ ВІКТОР ВАЛЕНТИНОВИЧ, UA, КАЛЬЧЕНКО
ВІТАЛІЙ ІВАНОВИЧ, UA, ЯКОВЕНКО АНТОН ВА-
ЛЕРІЙОВИЧ, UA

(73) ІНСТИТУТ ФІЗІОЛОГІЇ РОСЛИН І ГЕНЕТИКИ
НАН УКРАЇНИ, UA, ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
НАН УКРАЇНИ, UA

(57) N-алкіл(арил)-N'-
сульфонілтрифторацетамідини загальної формули



де

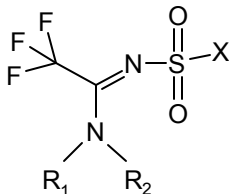
$R_1 = H$, $R_2 = i\text{-Pr}$, $t\text{-Bu}$, C_6H_5 , 4-F-C_6H_4 , $4\text{-CH}_3\text{-C}_6H_4$,
 $3\text{-CH}_3\text{-C}_6H_4$, $4\text{-CH}_3OC(O)\text{-C}_6H_4$, $3\text{-CHF}_2O\text{-C}_6H_4$, $CH_2\text{-C}_6H_5$;

$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$; $R_1 = R_2 = C_2H_5$; $R_1 = R_2 = i\text{-Pr}$;
 $R_1 = R_2 = n\text{-Pr}$

$X = CH_3$, C_6H_5 , 4-Cl-C_6H_4

з гербіцидною активністю.

Корисна модель відноситься до органічної хімії, конкретно до синтезу нових похідних трифтороцтової кислоти, N-Алкіл(арил)-N'-сульфонілтрифторацетамідинів, загальної формули:



$R_1 = H$, $R_2 = i\text{-Pr}$, $t\text{-Bu}$, C_6H_5 , 4-F-C_6H_4 , $4\text{-CH}_3\text{-C}_6H_4$,
 $3\text{-CH}_3\text{-C}_6H_4$, $4\text{-CH}_3OC(O)\text{-C}_6H_4$, $3\text{-CHF}_2O\text{-C}_6H_4$, $CH_2\text{-C}_6H_5$;

$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$; $R_1 = R_2 = C_2H_5$; $R_1 = R_2 = i\text{-Pr}$;
 $R_1 = R_2 = n\text{-Pr}$

$X = CH_3$, C_6H_5 , 4-Cl-C_6H_4

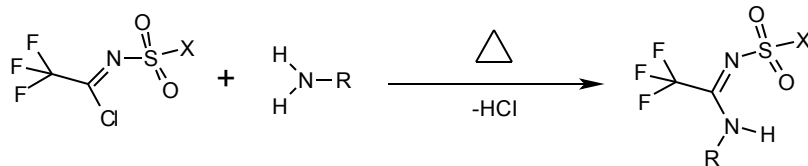
Сполуки, що заявляються, та спосіб їх отримання в літературі не описані. Ряд отриманих сполук проявляють фітотоксичну дію на розвиток рослин, що відкриває можливість їх практичного використання в рослинництві.

Відомо застосування в якості переважно про-
тизлакового гербіциду N,N-дипропил-2,6-динітро-
4-трифторметиланіліну (комерційний препарат
Трефлан), у структурі якого знаходиться трифтор-
метильне угруповання. Але Трефлан має помірну
гербіцидну активність і застосовується лише до
сходів культури із негайною заробкою у ґрунт.

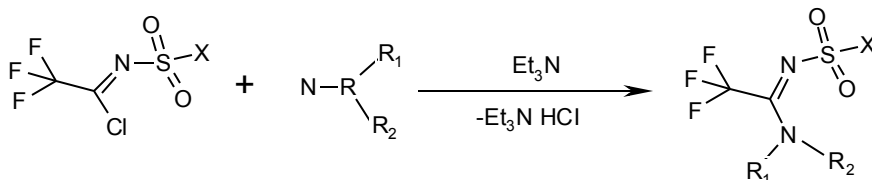
Задачею корисної моделі є синтез речовин,
що містять в своїй структурі декілька біологічно
активних угруповань, а саме-трифторметильне [1],
сульфамідне [2] та амідинове [3] з метою створен-
ня біологічно активних препаратів різнопланової
дії, в тому числі з фітотоксичним впливом на роз-
виток рослин.

Поставлена задача досягається синтезом но-
вих хімічних сполук, а саме N-алкіл(арил)-N'-
фенілсульфонілтрифторацетамідинів, які отриму-
ються при реакції N-
фе-
ніл(метил)сульфонілімінотрифторацетімідоїлхлор
идів з амінами при кип'ятінні в толуолі або з вико-
ристанням органічної основи як акцептору хлорис-
того водню.

(13) **U**(11) **37672**(19) **UA**



R=C₆H₅, 4-F-C₆H₄, 4-CH₃-C₆H₄, 3-CH₃-C₆H₄, 4-CH₃OC(O)-C₆H₄, 3-CHF₂O-C₆H₄
X=CH₃, C₆H₅, 4-Cl-C₆H₄



R₁=H, R₂=i-Pr, t-Bu, CH₂-C₆H₅
R₁=CH₃, R₂=C₆H₅; R₁=R₂=C₂H₅; R₁=R₂=n-Pr;
R₁=R₂=i-Pr

X=CH₃, C₆H₅, 4-Cl-C₆H₄

Корисна модель ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Синтез N-(3-метил)феніл-N'-фенілсульфонілтрифторацетамідину.

Суміш 1.12г (0.004моля) N-фенілсульфонілімінотрифторацетімідоїл хлориду та 0.43г (0.004 моля) 3-метиланіліну кип'ятили при перемішуванні в 25мл толуолу до закінчення виділення хлористого водню (6год). Толуол відганяли в вакуумі (10мм рт.ст.). Залишок перекристалізовували з гексан-етилацетат (10:1) (можна метанол-вода 5:1). Вихід 0.97г (71%). Т.топл. 77-78°C. ПМР (δ ДМСО, м.ч.): 11.37 s (1H, NH), 7.84d, 7.62m, 7.24m, 7.06d (2H+3H+3H+1H, Ar-H), 2.17 s (3H, CH₃). Знайдено %: C 52.98; H 4.03; S 9.54. C₁₅H₁₃F₃N₂O₃S. Вираховано %: C 52.63; H 3.83; S 9.37.

Приклад 2. Синтез N-(4-метоксикарбоніл)феніл-N'-фенілсульфонілтрифторацетамідину.

Суміш 1.12г (0.004моля) N-фенілсульфонілімінотрифторацетімідоїл хлориду та 0.63г (0.004 моля) 3-метиланіліну кип'ятили при перемішуванні в 25мл толуолу до закінчення виділення хлористого водню (6год). Толуол відганяли в вакуумі (10мм рт.ст.). Залишок перекристалізовували з суміші гексан - етилацетат (1:1). Вихід 81%. Т.топл. 148-149°C. ПМР (δ ДМСО, м.ч.): 11.60с (1H, NH), 7.88m, 7.61m (4H + 5H, PhH), 3.83с (3H, CH₃). ЯМР 19F (δ ДМСО, м.ч.): -65.77 (CF₃) Знайдено %: C 49.76; H 3.49; N 7.41. C₁₆H₁₃F₃N₂O₄S. Вираховано %: C 49.74; H 3.39; N 7.25.

Приклад 3. Синтез N-1,1диметилетил -N'-метилсульфонілтрифторацетамідину.

До розчину 2.44г (0.116моля) N-метилсульфонілімінотрифторацетімідоїл хлориду в 20мл безолу при 5°C і перемішуванні прибавили 1.70г (0.0232моля) третбутиламіну в 10мл бензолу на протязі 30хв. Реакційну суміш кип'ятили при перемішуванні 4год, солянокислий третбутиламін, що випав, відфільтрували, бензол відігнали в вакуумі (10мм рт.ст.). Залишок перекристалізували з

суміші гексан - етилацетат (2:1). Вихід 2.00г (71.5%).

Т. топл. 109°C. ПМР (δ ДМСО, м.ч.): 8.71с (1H, NH), 3.06с (3H, CH₃), 1.40с (9H, C(CH₃)₃). ЯМР ¹⁹F (δ ДМСО, м.ч.): -65.14 (CF₃). Знайдено: C 34.18; H 5.41; N 11.43. C₇H₁₃F₃N₂O₂S. Вираховано: C 34.14; H 5.32; N 11.38.

Приклад 4. Дослідження гербіцидної дії похідних амідинів

Досліди проводили згідно стандартних методик [Радов]. Об'єктами дослідження були овес (*Avena sativa* L.) сорту Астор та редька олійна (*Raphanus sativus* L.) сорту Радуга як модельні види одно- та дводольних видів бур'янів. Рослини вирощували у вегетаційних умовах на суміші лугового ґрунту та піску у співвідношенні 1:1. Вміст гумусу 1,5%, рН (KCl) 6,0. Температура повітря вдень - 20-22°C, вночі - 18-20°C. Вологість ґрунтової суміші підтримували на рівні 60% від повної вологоємності шляхом поливу фіксованими кількостями води.

Визначали гербіциду активність сполук при внесенні в ґрунт: 1) готували робочий розчин - потрібну кількість препарату розчиняли в органічному розчиннику (ацетоні або диметилсульфоксиді (ДМСО)); 2) необхідну кількість робочого розчину розбавляли водою, доводили кінцевий об'єм до 40мл дистильованою водою і, ретельно перемішавши, рівномірно наносили його на поверхню ґрунту. Через 15хв висівали насіння культури, і кожную посудину присипали шаром ґрунтової суміші за вишки 1,0-1,5см.

Рівень фітотоксичності визначали за змінами вмісту маси сухої речовини надземної частини рослин. Результати статистичне оброблені [Доспехов].

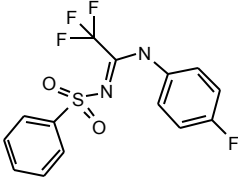
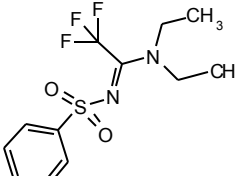
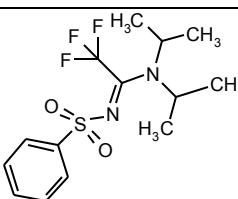
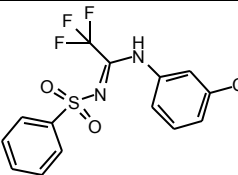
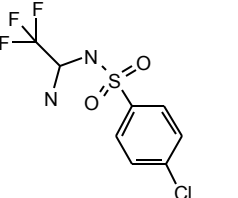
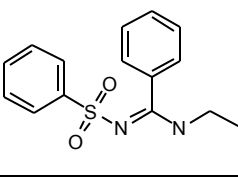
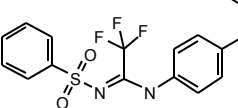
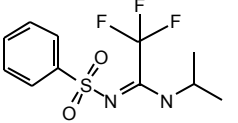
В якості стандарту використовували 95% діючу речовину гербіциду трефлан російського виробництва.

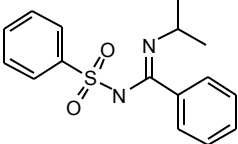
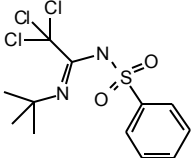
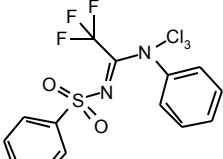
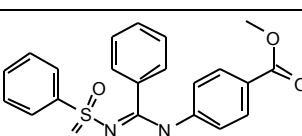
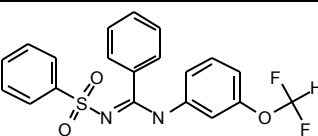
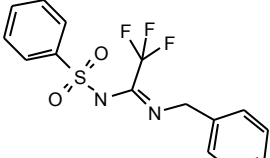
Перед усім слід відзначити, що всі досліджені похідні амідинів виявилися нетоксичними до дводольного виду редьки олійної (дані не наведені).

У табл. наведено результати досліджень фітотоксичності похідних амідинів до однодольного виду.

Таблиця 1

Фітотоксична дія нових фізіологічне активних сполук до вівса

Структурна формула	Код хіміка-синтетика/ код відділу біологічних досліджень	Оцінка фітотоксичності, % до необробленого контролю	
		0,1 мг/посудину	0,5 мг/посудину
-	Контроль (вода)	0	0
-	ацетон	0	0
	1-00704/8	0	70
	1-00734/9	0	0
	1-00732/10	0	0
	1-00712/11	0	70
	100656/16	0	10
	1-00489/19	0	0
	1-00507/20	10	50
	1-00508/24	0	5

	1-00323/25	0	0
	1-00657/26	0	5
	1-00733/27	5	115
	1-00488/31	0	0
	1-00509/32	0	0
	1-00316/33	5	5
Трефлан		5	30

Примітка. Фітотоксичність визначали через тижні після проростання рослин.

Встановлено, що сполуки 8, 11, 20, 24 та 27 проявляють гербіцидну активність. Прояв фітотоксичності розвивається через 2-4 тижні. Слід відмітити схожість в хімічній структурі сполук, які проявляли найвищу фітотоксичність. Діюча речовина трефлану проявила помітно нижчий рівень активності. Слід відзначити, що спосіб внесення нових сполук (з присипанням/загортанням ґрунтом або без присипання/загортання ґрунтом) не впливав на прояв гербіцидної дії, на відміну від дії трефлану, який проявляв гербіцидну активність лише при негайному загортанні ґрунтом.

Література

1. Miesel, J.L. U.S. 4,000,295 (Cl.424-273; AOIN9/22), 28 Dec 1976, Appl. 833,685, 16 Jun

1969, 23 pp; Chem. Abstr. 1977, 86, 140050s. Kitazume, T.; Lin, J.T.; Yamazaki, T. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 8573.

2. Машковский М.Д. Лекарственные средства: Пособие для врачей. 15 изд. - М.: Новая волна, 2005. - 1200с.

3. Швартау В.В. Регуляція активності гербіцидів за допомогою хімічних сполук. - К.: Логос, 2000. - 223с.

4. Радов А.С., Пустовой И.В., Корольков А.В. Практикум по агрохимии. - М.: Агрохимиздат, 1985. - 312с.

5. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). - М.: Агропромиздат, 1985. - 351с.