



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ №

(19) **SU** (11) **1648058**

**A 1**

(51)5 C 07 D 207/448, A 01 N 37/32

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГНТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4741199/04

(22) 26.07.89

(71) Днепропетровский химико-технологический институт и Институт химической физики АН СССР

(72) А.В. Просяник, А.С. Москаленко, К.В. Янова, Л.И. Баранова и Р.Г. Косгяновский

(53) 547.745.07(088,8)

(56) Авторское свидетельство СССР № 547203, кл. А 01 N 33/20, 1975.

Шамшурин А.А., Кример М.З. Физико-химические свойства пестицидов. М.: Химия, 1976, с. 328.

(54) 1-МЕТИЛ-3-МЕТИЛАМИНОМАЛЕИНИМИД, ОБЛАДАЮЩИЙ РОСТСТИМУЛИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ НА РАННИХ СТАДИЯХ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Изобретение касается иминов дикарбоновых кислот, в частности получения 1-метил-3-метиламиноmaleинимида, обладающего ростстимулирующими свойствами на ранних стадиях прорастания семян. Цель изобретения - создание новых более активных веществ указанного класса новым способом. Его ведут реакцией диметилового эфира аминокумаровой кислоты с 20-30%-ным водным раствором метиламина при 20-50°C. Выход 76,09%, т.пл. 146-147°C, брутто ф-ла  $C_6H_8N_2O_2$ , токсичность для мышей и крыс  $LD_{50} > 1000$  мг/кг, по активности в концентрации 0,0001% новое вещество превосходит эталоны - ИВИН и ИУК в отношении роста стеблей и корней при прорастании люцерны. 2 с.л. ф-лы, 2 табл.

Изобретение относится к новому биологически активному химическому соединению, а конкретно к 1-метил-3-метиламиноmaleинимиду, проявляющему ростстимулирующее действие на ранних стадиях прорастания семян, что предполагает возможность использования нового соединения в сельском хозяйстве, и к способу его получения.

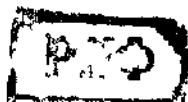
Целью изобретения является изыскание в ряду maleинимидов нового соединения, обладающего высокой ростстимулирующей активностью, и разработка способа его получения.

Изобретение иллюстрируется примерами.  
17-91

Пример 1. К раствору 15,9 г (0,1 мол) диметилового эфира аминокумаровой кислоты в 10 мл метанола прибавляют 15,5 г (0,1 мол, 3,1 г) 20%-ного водного раствора метиламина и оставляют стоять при комнатной температуре (20-25°C) в течение 0,5 ч. Выпавший осадок (мелкие желтые иголки) отфильтровывают и промывают на фильтре 10 мл метанола. Получают 3,72 г (53,14% на метиламин и 26,57% на диметиловый эфир аминокумаровой кислоты) продукта с температурой плавления 146-147°C.

Пример 2. К раствору 15,9 г (0,1 мол) диметилового эфира аминокумаровой кислоты в 10 мл метанола при-

(19) **SU** (11) **1648058** **A 1**



бавляют 31,0 г (0,2 мол, 6,2 г) 20%-ного водного раствора метиламина, далее по примеру 1. Получают 10,66 г (76,09%) продукта с температурой плавления 146-147°C.

**Пример 3.** К раствору 15,9 г (0,1 мол) диметилового эфира аминифумаровой кислоты в 10 мл метанола прибавляют 46,5 г (0,30 мол, 9,3 г) 20%-ного водного раствора метиламина, далее по примеру 1. Получают 10,64 г (75,96%) продукта с температурой плавления 146-147°C.

**Пример 4.** К 31,0 г (0,2 мол) 20%-ного водного раствора метиламина прибавляют раствор 15,9 г (0,1 мол) диметилового эфира аминифумаровой кислоты, далее по примеру 1. Получают 9,45 г (67,5%) продукта с температурой плавления 145-147°C.

**Пример 5.** К раствору 1,59 г (0,01 мол) диметилового эфира аминифумаровой кислоты в 1 мл метанола прибавляют 3,1 г (0,02 мол, 0,62 г) 20%-ного водного раствора метиламина, выдерживают в течение 5 ч, далее по примеру 1. Получают 0,97 г (69,28%) продукта с температурой плавления 145-147°C.

**Пример 6.** По примеру 2 процесс ведут при нагревании до 50°C. Реакционная масса темнеет. Получают темноокрашенную кристаллическую массу, требующую дополнительной очистки. После перекристаллизации из метанола получено 7,83 г (55,93%) продукта с температурой плавления 145-147°C.

**Пример 7.** К раствору 15,9 г (0,1 мол) диметилового эфира аминифумаровой кислоты прибавляют 20,7 г (0,2 мол, 6,2 г) 30%-ного водного раствора метиламина, далее по примеру 1. Получают 10,12 г (72,28%) продукта с температурой плавления 146-147°C.

Строение соединения доказано данными элементного анализа и спектроскопических исследований.

Найдено, %: C 51,69; H 5,37;  
N 19,99.

$C_6H_8N_2O_2$ . M=140, 146.

Вычислено, %: C 51,42; H 5,75;  
N 19,99.

Спектры ПМР Н и ЯМР С сняты в  $CDCl_3$  на спектрометре Bruker WP 400 и 100,6 МГц, внутренние стандарты ТМДС и ТМС соответственно.

Спектр ПМР  $^1H, \delta$ , м.д.: NH-CH<sub>3</sub> 2,91 (д);  $^3J$  5,1 Гц; N-CH<sub>3</sub> 2,95 (с); C-H 4,80 (с).

Спектр ЯМР  $^{13}C, \delta$ , м.д.: C<sub>1</sub>(N-CH<sub>3</sub>) 23,17 (к),  $^1J_{CH}$  140,5 Гц; C (NH-CH) 30,39 (д.к.),  $^2J_{CH}$  2,8  $^1J_{CH}$  138,0 Гц; C<sub>3</sub>(CH) 83,52 (д.д.),  $^3J_{CH}$  5,0 Гц,  $^4J_{CH}$  179,6 Гц; C<sub>4</sub>(C-NH) 150,57 (д.к.),  $^2J_{CH}$  = 2,1 Гц,  $^3J_{CH}$  3,5 Гц; C<sub>5</sub>(HN-C-CO) 167,3 (д.к.),  $^{13}J_{CH}$  9,8 Гц,  $^3J_{CH}$  2,8 Гц; C<sub>6</sub>(CH-C-CO) 172,39 (д.к.),  $^2J_{CH}$  1,6 Гц,  $^3J_{CH}$  2,8 Гц.

Значение стереоселективной константы спин-спинового взаимодействия  $^3J$  9,8 Гц свидетельствует о наличии маленинового фрагмента в молекуле.

Реакция, на которой основан описываемый способ, протекает стериоспецифично и многоступенчато. Предполагается, что вначале диметиловый эфир аминифумаровой кислоты реагирует с двумя молекулами метиламина, первая из которых образует метиламид по углероду, связанному с аминогруппой, а вторая присоединяется по двойной C=C-связи. При этом появляется возможность свободного вращения фрагментов молекулы по C=C-связи и взаимодействия метиламидной группы с метоксикарбонильной в момент их сближения. В результате образуется неустойчивый пятичленный цикл, стабилизирующийся в замещенный амаленинимид за счет аллиминирования молекулы аммиака.

1-Метил-3-метиламиноамаленинимид изучали в качестве средства для обработки семян овса, люцерны, огурцов.

Исследования проводили в лаборатории биологических испытаний химических соединений. В качестве эталонов взяты известные препараты ИВИН (N-окси-2,6-диметилпиридин) и ИУК ( $\beta$ -индол-3-уксусная кислота).

**Пример 8.** Исследование ростстимулирующей активности 1-метил-3-метиламиноамаленинимид при обработке семян овса.

Исследования проводили в чашках Петри, на дно которых укладывали гофрированные круги фильтровальной бумаги. В каждую чашку вносили по 5 мл испытуемых растворов определенной концентрации, на поверхность обработанной фильтровальной бумаги помещали по 10-25 семян. Повторность опытов 3-кратная. Контролем служил вариант

опыта без обработки веществами. Опытные чашки выдерживали в вытяжном шкафу при температуре 21-23°C с подсветкой люминесцентными лампами в течение 7 дней, после чего производили замеры длины корней и стеблей проросших семян овса.

Статистическую обработку данных проводили по А.В. Соколову. Ошибка средней арифметической величины опытов не превышала 1,3%.

Результаты опытов приведены в табл. 1. Установлено, что новое соединение стимулирует прорастание семян растений овса, а также стимулирует рост надземной части и корневой системы овса в концентрациях 0,01 - 0,0001%.

По уровню действия соединение превосходит эталон ИВИН для корневой системы на 39-85%, для стеблей на 46-48%.

Пример 9. Исследование ростстимулирующей активности 1-метил-3-метиламиноимидазидина при обработке семян люцерны.

Исследования проводили по методике примера 3. Препараты применяли в виде водного раствора концентрации 0,001 - 0,0001%. Учет данных производили на седьмые сутки.

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Установлено, что новое соединение проявляет ростстимулирующий эффект в концентрации 0,0001%. По уровню действия превосходит эталоны ИВИН и ИУК как на стебли, так и на корни при прорастании семян люцерны.

Пример 10. Исследование ростстимулирующей активности 1-метил-3-метиламиноимидазидина при обработке семян огурцов.

Исследования проводили по методике примера 3. Препараты применяли в виде водного раствора в концентрациях 0,01 - 0,0001. Учет данных производили на десятые сутки.

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Установлено, что новое соединение обладает ростстимулирующим действием на семена огурцов в концентрациях 0,01-0,0001%. Отличительное действие препарата проявляется особенно на десятые сутки.

По уровню действия на семена огурцов новое соединение превосходит

ИВИН и ИУК в аналогичных концентрациях.

Пример 11. Изучение токсичности 1-метил-3-метиламиноимидазидина для теплокровных.

Токсичность для теплокровных определяли стандартным методом на мышах и крысах (самках и самцах) путем однократного внутрижелудочного введения в организм животных. Учет гибели животных производили через 24 ч после введения в желудок. Результаты опытов выражали в виде среднесмертной дозы препарата (LD<sub>50</sub>). Статистическую обработку проводили методом Литчфильда и Уилкоксона в модификации Yota.

В результате проведенных испытаний установлено, что новое соединение при однократном внутрижелудочном поступлении в организм теплокровных относится к малотоксичным веществам. LD<sub>50</sub> для мышей и крыс > 1000 мг/кг (LD<sub>50</sub> ИУК - 250-450 мг/кг).

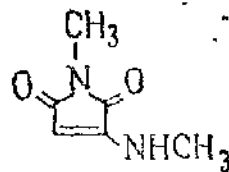
В высоких концентрациях (50%-раствор) соединение обладает местно-раздражающим действием на кожу и кожно-резортивным эффектом.

В концентрациях ниже 10% соединение не оказывает местнораздражающего действия на слизистую оболочку и кожу.

Таким образом 1-метил-3-метиламиноимидазидин проявляет высокую ростстимулирующую активность на ранних стадиях прорастания семян.

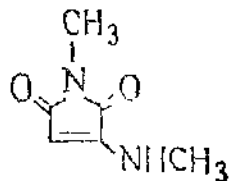
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. 1-Метил-3-метиламиноимидазидин формулы



обладающий ростстимулирующим действием на ранних стадиях прорастания семян.

2. Способ получения 1-метил-3-метиламиноимидазидина формулы



закрывающийся во взаимодействии диметил-  
тилового эфира аминифумаровой кислоты

с 20-30%-ным водным раствором метил-  
амин при температуре 20-50°C.

Т а б л и ц а 1

Соединение	Концент- рация, %	Длина частей растений			
		в см		в % к контролю	
		корень	стебель	корень	стебель
1-метил-3-ме- тиламинимален- имид	0,01	3,7	2,8	132±0,9	85±0,8
	0,001	4,1	4,9	146±0,8	149±0,7
	0,0001	5,6	5,1	200±1,1	154±0,9
Эталон ИВИН	0,01	2,6	3,3	93±0,5	100
	0,001	2,8	3,4	100	103±0,2
	0,0001	3,2	3,5	115±0,9	106±0,7
Эталон ИУК	0,011	1,3	1,4	47±0,2	40±0,3
	0,001	1,5	1,6	54±0,4	42±0,6
	0,0001	1,7	1,9	61±0,3	58±0,9
Контроль	-	2,8	5,3	100	100

Т а б л и ц а 2

Соединение	Концент- рация, %	Длина частей растений			
		в см		в % к контролю	
		корень	стебель	корень	стебель
На люцерне					
1-метил-3-ме- тил-амино- малеинимид	0,001	0,30	0,70	100	78 ± 0,1
	0,0001	0,50	1,30	167±0,9	144 ± 0,6
Эталон ИВИИ	0,001	0,31	0,88	102±0,3	98 ± 0,6
	0,0001	0,35	0,98	115±0,5	109 ± 0,9
Эталон ИУК	0,001	0,46	0,67	54±0,3	75 ± 0,3
	0,0001	0,22	0,72	73±0,4	80 ± 0,3
Контроль	-	0,30	0,9	100	100
На огурцах					
1-метил-3-ме- тиламино-мале- нимид	0,01	4,6	1,1	110±0,2	157 ± 1,1
	0,001	4,6	1,4	110±0,7	200 ± 0,6
	0,0001	5,8	1,5	138±1,0	214 ± 1,0
Эталон ИВИИ	0,01	4,2	0,8	100	114 ± 1,0
	0,001	4,3	0,9	102±0,6	130 ± 0,6
	0,0001	4,4	0,9	105±1,0	130 ± 0,8
Эталон ИУК	0,01	1,9	0,2	45±0,4	29 ± 0,3
	0,001	2,5	0,3	60±0,7	43 ± 0,2
	0,0001	2,8	0,5	67±0,3	71 ± 0,6
Контроль	-	4,2	0,7	100	100

1648058

Редактор И. Шубина	Составитель В. Мякушева Техред С. Мигунова	Корректор Н. Ревская
--------------------	---	----------------------

Заказ 1658/ДСП

Тираж 135

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, М-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

