

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA

VOL. XLII/XLIII, 13

SECTIO AA

1987/1988

Zakład Chemii i Technologii Organicznej
Wydział Chemii UMCS

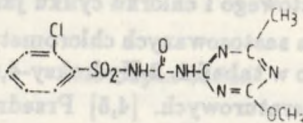
Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Wawrzyniec PODKOŚCIELNY, Wanda KOWALEWSKA, Bożena
DZIURZYŃSKA Mieczysław PODGÓRSKI,
Wiesław RUDŹ, Bolesław MORYTZ, Zofia ZIMINSKA

**Synteza, struktura i właściwości mono- i
bis-4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyno-2-oksy-węglowodorów**

Synthesis, Structure and Properties of Mono- and Bis
4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-oxy-hydrocarbons

W ostatnich dziesięciu latach ze względu na aktywność biologiczną szczególnym obiektem zainteresowania są pochodne 2-amino-4-metylo-6-metoksy-1,3,5-triazyny [1] oraz 2-amino-4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyny [2]. Powyższe związki w reakcji addycji z arylosulfonylo-izocyjanianami dają odpowiednie S-triazynoaminokarbonylofenylobenzeno sulfamidy. Szczególnie atrakcyjnym herbicydem również pod względem ochrony środowiska okazał się związek (wg standardu Amerykańskiego Instytutu Narodowego) o nazwie chlorosulfon [3].



Przedmiotem przedstawionego artykułu są badania związane z syntezą, strukturą i właściwościami szeregu wybranych mono- i bis 4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyno-2-oksyzwiązków, które w następnym etapie pracy posłużyły do określenia ich biologicznej aktywności. Wymienione połączenia otrzymano w reakcji mono- i

Tab. 1. Mono- i bis(chlorometylo)-związki

Lp.	Nazwa	Temp. top. °C	Lit.
1.	1-Chlorometylo-naftalen	148-153*	4
2.	4-Chlorometylo-bifenylo-metan	108-110	5
3.	1,4-Bis(chlorometylo)-benzen	102-103	6
4.	2,4-Bis(chlorometylo)-1-metylobenzen	44-45	7
5.	4,6-Bis(chlorometylo)-1,3-dimetylo-benzen	97-98	8
6.	2,5-Bis(chlorometylo)-1,4-dimetylo-benzen	133	8
7.	1,4-Bis(chlorometylo)-2,3,5,6-tetra-metylobenzen	196	9
8.	4,4-Bis(chlorometylo)-bifenyl	135-136	10
9.	4,4-Bis(chlorometylo)-bifenylo-metan	108-110	11
10.	4,4'-Bis(chlorometylo)-bifenylo-tlenek	61-63	12
11.	4,4'-Bis(chlorometylo)-bifenylo-sulfid	97-98	13
12.	4,4'-Bis(chlorometylo)-bifenylo-sulfon	146,5- -147,5	14

* Temperatura wrzenia przy ciśnieniu 14 mm Hg

bis(chlorometylo)-związków z 4,6-dimetoksy-2-hydroksey-S-triasyną. Z mono-chlorometylowęglowodorów wykorzystano alfa-chlorometylo-naftalen i 4-chlorometylo-bifenylo-metan, natomiast z bis(chlorometylo)-związków 1,4-bis(chlorometylo)-benzen, 2,4-bis(chlorometylo)-1-metylobenzen, 4,6-bis(chlorometylo)-1,3-dimetylobenzen, 2,5-bis(chlorometylo)-1,4-dimetylobenzen, 1,4-bis(chlorometylo)-2,3,5,6-tetrametylobenzen, 4,4'-bis(chlorometylo)-bifenyl, 4,4'-bis(chlorometylo)-bifenylo-metan oraz 4,4'-bis(chlorometylo)-bifenylo-tlenek, -bifenylo-sulfid i -bifenylo-sulfon.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

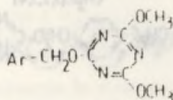
Mono- i bis-(chlorometylo)węglowodory otrzymywano głównie przez działanie na odpowiedni węglowodór rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku organicznym paraformaldehydem i gazowym chlorowodorem wobec stężonego kwasu solnego, lodowatego kwasu octowego i chlorku cynku jako katalizatora.

Temperaturę topnienia zastosowanych chlorometylozwiązków wraz z odnośnikami literaturowymi podano w tabeli 1. 2-Hydroksey-4,6-dimetoksytriasynę otrzymano według wskazówek literaturowych. [4,5] Przedmiotowe mono- i bis-(4,6-dimetoksy-1,3,5-triasyno-2-oksey)związki otrzymano w reakcji odpowiednich chlorometylo-ląceń z 2-hydroksey-4,6-dimetoksey-S-triasyną wobec wodorotlenku sodu w metanolu według poniżej podanej ogólnej metody.

W okrągłodennej dwuszyjnej kolbie o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w

Tab. 2. Charakterystyka mono-4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyno- oksywiązków

Nr związku	Podstawnik Ar	Wydajność %	Rozpuszczalnik do krystalizacji	Temp. top. °C	Analiza elementarna %	
					Obl.	Ozn.
1.	Naftalen	48,0	aceton-woda 3:1	203-205	64,62 C 5,08 H 14,13 N	64,85 C 5,24 H 14,20 N
2.	Difenylometan	50,0	aceton-woda 3:1	195-196	67,64 C 5,67 H 12,40 N	67,85 C 5,90 H 12,26 N



miessadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną sporządzono roztwór metanolanu sodu przez rospuszczenie 1 g sodu w 100 cm³ metanolu. Następnie wprowadzono 0.03 mola 2-hydrokso-4,6-dimetoksy-S-triazyny i 0.03 mola mono- lub 0.015 mola bis-chlorometylozwiązku. Zawartość kolby podczas miessania ogrzewano do łagodnego wrzenia w czasie 2 h. Wydzielony chlorek sodowy odsączono a z roztworu oddestylowano rozpuszczalnik. Pozostałość oczyszczano przez krystalizację z etanolu, metanolu lub z miessaniny aceton-woda w stosunku objętościowym 3:1.

Strukturę nowo otrzymanych związków określono na podstawie analizy elementarnej (tabela 2-4) i spektrofotometrycznej w podczerwieni na aparacie Unicam SP-200.

Występujące w widmach IR pasma identyfikacyjne: przy 825 cm⁻¹ odpowiadają drganiom deformacyjnym pierścienia cyjanurowego przy 1590-1520 cm⁻¹ odpowiadają drganiom walencyjnym =C=N oraz przy 1260-1210 cm⁻¹ odpowiadają drganiom ugrupowania -C-O-C-.

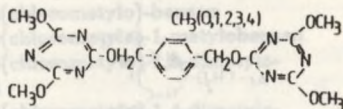
BADANIA BIOLOGICZNE

Metodyka badań

4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyno-2-oksywiązki poddano badaniom aktywności biologicznej w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie. W zakresie badań wchodziło określenie działania owado-, prędsiorko- i grzybobójczego a także fitocydalnego.

Tab. 3. Charakterystyka bis-4,6-dimetoksy-1,3,5- triazyno- oksywiązków

Nr związku	Miejsce podstawnika		Wydajność %	Rozpuszczalnik do krystalizacji	Temp. top. °C	Analiza elementarna	
	-CH ₂ O	-CH ₃				Obl. %	Osm. %
3.	1,4	—	70.0	aceton	197-198	51,92 C 4,84 H 20,18 N	51,80 C 4,99 H 20,48 N
4.	2,4	1	54.0	etanol	198-200	53,02 C 5,15 H 19,52 N	53,27 C 5,29 H 19,20 N
5.	4,6	1,3	60.0	aceton-woda 2,5:1	196-198	54,05 C 5,44 H 18,91 N	54,30 C 5,60 H 19,20 N
6.	2,5	1,4	65.0	aceton-woda 4:1	198-199	54,05 C 5,44 H 18,91 N	54,31 C 5,61 H 19,22 N
7.	1,4	2,3,5,6	71.0	metanol	210-212	55,92 C 5,97 H 17,78 N	55,80 C 6,08 H 17,55 N



Badania nad aktywnością owado- i przedziorkobójczą wykonano w warunkach laboratoryjnych na bioindykatorach: mucha domowa (*Musa domestica*), przedziorek chmielowiec (*Tetranuchus urticae*). Doświadczenia na musze domowej przeprowadzono metodą polegającą na indywidualnym potraktowaniu owadów dawką 1- procentowego lub 0,1- procentowego roztworu badanego związku i procentowym określeniu ilości porażonych owadów. Przedziorka chmielowca ekspozowano na krążkach liści fasoli zanurzonych w 0,1. procentowym roztworze badanego związku. Po 48 h przeprowadzono ocenę śmiertelności bioindykatorów.

Aktywność grzybobójczą związków badano w testach:

wpływ związku o stężeniu 100 i 10 ug/ml na hamowanie "in vitro" kiełkowania zarodników grzyba *Alternaria tennensis* i *Botrytis ciurea*

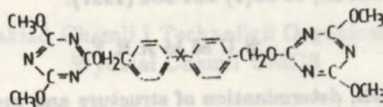
wpływ związku o stężeniu 200 i 20 ug/ml na hamowanie "in vitro" grzybni *Rhizoctonia solani*, *Fusarium culmorum* i *Phytophthora cactorum* na pożywcę agarowej

wpływ związków na hamowanie "in vivo" na żywych roślinach kiełkowania zarodników mączniaka prawdziwego (*Erysiphe graminis*).

Działanie fitocydalne związków badano przedwschodowo (doglebowo) i powschodowo (dolistnie) na dziesięciu roślinach, stosując takie stężenie związku, aby dawka odpowiadała 5 kg/ha.

Tab. 4. Charakterystyka bis-4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyno- oksywiązków

Nr wiązku	Podstawnik	Wydajność %	Rospuszczal- nik do krystalizacji	Temp. top. °C	Analiza elementarna %	
					Obl.	Ozn.
8.	-	60,0	aceton-woda 3:1	195-197	58,53 C 4,91 H 17,06 N	58,62 C 4,75 H 17,20 N
9.	CH ₂	70,0	aceton-woda 3:1	204-205	59,04 C 5,55 H 16,52 N	59,30 C 5,72 H 16,70 N
10.	O	50,0	etanol 80%	191-193	56,68 C 4,75 H 16,82 N	56,82 C 4,51 H 16,87 N
11.	S	65,0	aceton-woda 3:1	206-208	54,95 C 4,61 H 16,02 N	54,81 C 4,85 H 16,15 N
12.	SO ₂	63,0	aceton-woda 3:1	213-215	51,79 C 4,34 H 15,16 N	51,93 C 4,50 H 15,20 N



WYNIKI I WNIOSKI

4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyno-2-oksy-związki nie wykazały działania owadów i przedziorkobójczego. Aktywność grzybobójczą (*Erysiphe graminis*) w stopniu średnim wykazał związek (1). Związki o numerach (5), (6) i (10) wykazały średnie działanie fitocydalne przy zastosowaniu powschodowym.

LITERATURA

- [1] Sauers R.F., Levit G., *Pesticide Synthesis. Thorough Rational Approches; Symposium of the Am.Chem.Soc.*, Washington 1983.
- [2] Chi-Ping Tseng, *Pat. USA* 4 484 939 (1984).
- [3] *Pesticide Biochem. and Physiolog* 17, 10 (1982).
- [4] Grumait O., Buch A.; *Org. Syntheses* 24, 30 (1944).
- [5] Maquin G., Gault H., *Compt. rend.* 234, 629-631 (1952).
- [6] Vislicenus W., Penndort O., *B.* 43, 18388 (1910).
- [7] Drechsler G., *J.Prakt. Chem.*, 19, 283 (1963).
- [8] Shachlett C.D., Smith H.A., *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 766 (1951).
- [9] Golden J.H., *J.Chem.Soc.*, 1604-1610 (1960).
- [10] *Pat. franc.* 2 157 039 (1973).

- [11] Pat. PRL 86 543 (1976).
 [12] Pat. USA 3 004 072 (1961).
 [13] Massarani E., Mauri L., *Farmaco* (Pavia), Ed.Prot.19, (11) 958-963 (1964).
 [14] Pat. PRL 108 390 (1982).
 [15] Slotte K.W., Tschesche R., 13 60(1) 301-304 (1927).

SUMMARY

The way of synthesis, determination of structure and properties of new mono- and bis 4,6-dimethyl-1,3,5-triazin of 2-oxymethylhydrocarbons are presented in the paper.

These compounds were obtained by condensation of sodium salt of 4,6-dimethoxy-2-hydroxy-1,3,5-triazin with corresponding mono- or bis-chloromethylcompounds such as: 1-chloromethyl-naphthalene, 4-chloromethyl-biphenylmethane, 1,4-bis(chloromethyl)- benzene, 2,4-bis(chloromethyl)-1-methyl- benzene, 4,6-bis(chloromethyl)-1,3-dimethylbenzene, 2,5-bis(chloromethyl)-1,4-dimethylbenzene, 1,4-bis(chloromethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene, 4,4-bis(chloromethyl)biphenyl, 4,4-bis(chloromethyl)biphenylmethane, 4,4'-bis(chloromethyl)-biphenyl-oxide, 4,4'-bis(chloromethyl)-biphenylsulphid, 4,4'-bis(chloromethyl)- biphenylsulphone.

Some compounds showed interesting phytocidal activity in postemergence treatment.

Złożone w redakcji 5 IV 1990