

# 功夫菊酰基硫脲嘧啶衍生物的合成及除草活性

薛思佳<sup>\*</sup>

(上海师范大学化学系 上海 200234)

王洁平

(华中师范大学化学系 武汉)

关键词 菊酰基硫脲, 氨基二取代嘧啶, 合成, 除草活性

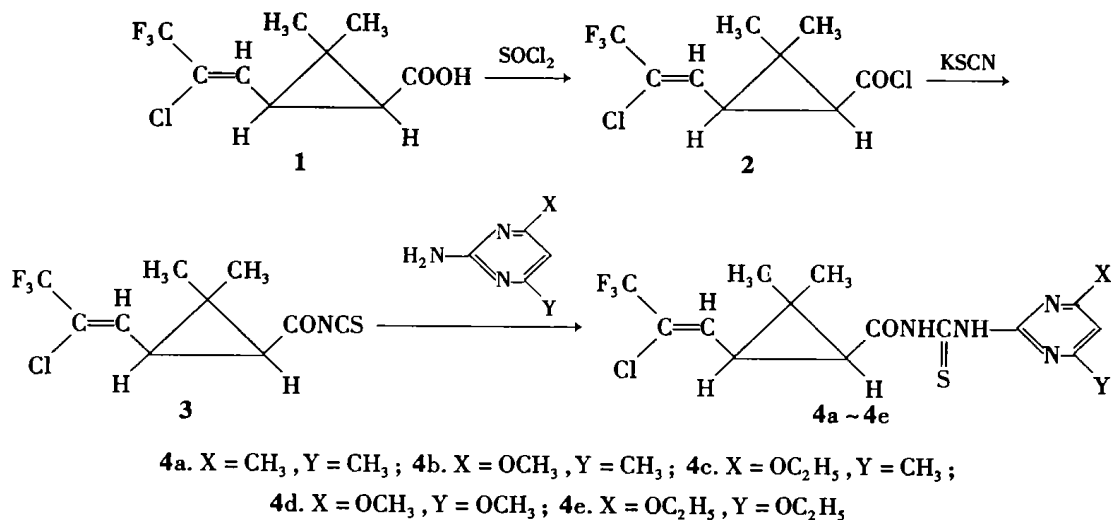
中图分类号: 0626.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)11-1111-03

酰基硫脲类化合物具有较好的除草、杀虫、抗菌、植物调节<sup>[1,2]</sup>等生物活性, 拟除虫菊酯类特别是含氟菊酯如七氟菊酯、氟氯菊酯、氟氯氰菊酯等, 也由于其较好的杀虫和调节植物生长作用, 成为近年来开发的热点<sup>[4~6]</sup>。为了筛选出高活性的符合绿色农药发展要求的农药品种, 本文采用亚结构连接法, 将拟除虫菊酯中的活性基团和嘧啶环拼接在一起, 合成了 5 种未见文献报道的功夫菊酰基硫脲嘧啶衍生物, 其结构经元素分析、IR 和 <sup>1</sup>H NMR 而得到确证。

目标化合物的合成路线为:



仪器和试剂: XT4A 显微熔点测定仪; 2400 型元素分析仪; FT-8000 型红外光谱仪, KBr 压片; Varian-300-54 超导核磁仪, TMS 为内标, CDCl<sub>3</sub> 或 DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂; 温度计和压力计均未经校正。其余试剂均为市售分析纯, 乙腈用前经脱水处理。2-氨基-4,6-二取代嘧啶按文献[7]和[8]方法制备。*cis*-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙烯基)-2,2-二甲基环丙基甲酰氯(功夫菊酰氯)(2)按文献[9]方法制备, bp 97~98 °C/131 Pa。

功夫菊酰基异硫氰酸酯(3)的合成: 将 1.64 g (78 mmol) 2 溶于 20 mL 乙腈溶液中, 向其中加入 0.98 g (100 mmol) KSCN, 回流搅拌 45 min, 除去 KCl, 得到黄色的功夫菊酰基异硫氰酸酯(3)的乙腈溶液, 可直接用于下一步合成。

目标化合物 4a~4e 的合成: 向化合物 3 的乙腈溶液中, 加入 8 mmol 的 2-氨基-4,6-二取代嘧啶, 回流数小时, 放置过夜, 脱溶剂, 抽滤得粗产品, 以氯仿为溶剂, 石油醚和乙酸乙酯(V(石油醚):V(乙酸乙酯)=2:1)为洗脱剂, 经柱层析, 可得白色或淡黄色的片状固体 4a~4e。

结果与讨论

2003-01-24 收稿, 2003-05-13 修回

上海市科委 2002 科学发展基金资助项目(BL200116)

通讯联系人: 薛思佳, 女, 1949 年生, 教授; E-mail: sjxue@sh163.net; 研究方向: 有机化学和农药化学

所得目标化合物 4a~4e 的熔点、元素分析等分析数据见表 1, <sup>1</sup>H NMR 和 IR 数据见表 2 和表 3。

表 1 化合物 4a~4e 的熔点、外观和元素分析数据

Table 1 Melting point, yield and elemental analysis data of 4a~4e

| Compd. | mp/ °C  | Color     | Elemental analysis(calcd. )/ % |            |              |
|--------|---------|-----------|--------------------------------|------------|--------------|
|        |         |           | C                              | H          | N            |
| 4a     | 194~196 | white     | 47.12(47.23)                   | 4.36(4.43) | 13.70(13.78) |
| 4b     | 186~187 | panyellow | 45.37(45.44)                   | 4.17(4.26) | 13.30(13.25) |
| 4c     | 191~193 | panyellow | 46.82(46.74)                   | 4.50(4.58) | 12.75(12.83) |
| 4d     | 205~206 | white     | 43.71(43.79)                   | 4.17(4.10) | 12.81(12.77) |
| 4e     | 182~184 | panyellow | 46.22(46.30)                   | 4.63(4.68) | 11.94(12.00) |

表 2 化合物 4a~4e 的 IR 数据

Table 2 Major IR bonds(cm<sup>-1</sup>) of compounds 4a~4e

| Compd. | $\nu_{\text{N-N}}$ | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C=N}}$ | $\nu_{\text{C=S}}$ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 4a     | 3 441, 3 183       | 1 695              | 1 609              | 1 224              |
| 4b     | 3 438, 3 169       | 1 699              | 1 600              | 1 226              |
| 4c     | 3 445, 3 176       | 1 698              | 1 610              | 1 226              |
| 4d     | 3 446, 3 183       | 1 692              | 1 604              | 1 228              |
| 4e     | 3 449, 3 186       | 1 699              | 1 608              | 1 224              |

表 3 化合物 4a~4e 的 <sup>1</sup>H NMR 数据

Table 3 <sup>1</sup>H NMR data of compounds 4a~4e

| Compd. | Solvent             | <sup>1</sup> H NMR, $\delta$                                                                                                                                                                                     |
|--------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4a     | CDCl <sub>3</sub>   | 1.23(s, 1H, CH <sub>3</sub> ), 1.29(s, 1H, CH <sub>3</sub> ), 2.32(q, 1H, CH), 2.42(s, 6H, 2CH <sub>3</sub> ), 2.60(d, 1H, CH), 6.40(s, 1H, Py-5'-H), 6.60(s, 1H, CH)                                            |
| 4b     | CDCl <sub>3</sub>   | 1.22(s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.30(s, 1H, CH <sub>3</sub> ), 2.28(q, 1H, CH), 2.45(s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.59(d, 1H, CH), 4.02(s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 6.11(s, 1H, Py-5'-H), 6.94(s, 1H, CH)             |
| 4c     | CDCl <sub>3</sub>   | 1.22~1.40(m, 9H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> and 2CH <sub>3</sub> ), 2.38(q, 1H, CH), 2.52(s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.64(d, 1H, CH), 4.32(q, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 6.15(s, 1H, Py-5'-H), 6.87(s, 1H, CH) |
| 4d     | DMSO-d <sub>6</sub> | 1.25(s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.32(s, 1H, CH <sub>3</sub> ), 2.31(q, 1H, CH), 2.56(d, 1H, CH), 4.05(s, 6H, 2OCH <sub>3</sub> ), 6.02(s, 1H, Py-5'-H), 6.98(s, 1H, CH)                                           |
| 4e     | DMSO-d <sub>6</sub> | 1.20~1.40(m, 12H, 2OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> and 2CH <sub>3</sub> ), 2.36(q, 1H, CH), 2.61(d, 1H, CH), 4.35(q, 4H, 2OCH <sub>2</sub> ), 6.00(s, 1H, Py-5'-H), 7.08(s, 1H, CH)                             |

目标化合物 4a~4e 的 IR 光谱中, 在 3 450 及 3 170 cm<sup>-1</sup>附近出现了仲酰胺 NH 的伸缩振动峰, 由于氢键作用形成二聚或多聚体, 因此, 在这个区域出现的多为重谱带。由于共振效应及其分子内氢键作用<sup>[10]</sup>, 化合物 4a~4e 的 C=O 吸收峰都在 1 695 cm<sup>-1</sup>附近, 比正常羰基吸收波长长。1 230 cm<sup>-1</sup>附近出现 C=S 的伸缩振动峰, 820 cm<sup>-1</sup>附近的谱带可归属为三取代烯烃 C=C 的骨架振动谱带。

表 3 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图更有效的确证了目标化合物的结构。分析谱图发现, 化合物 4a~4e 的 <sup>1</sup>H NMR 均在  $\delta$  为 1.20~1.40 附近出现 2 组几乎等高的单峰(3H), 它们是三元环上的 2 个 CH<sub>3</sub> 峰, 这是由于环上单键不能自由旋转, 使得 2 个 CH<sub>3</sub> 成为不等价质子所致。化合物在  $\delta$  为 2.30 和 2.60 附近出现了三元环上 2 个 CH 的化学位移, 分别是四重峰和两重峰。因为 C=O 的吸电子能力比 C=C 大, 所以与 C=O 相连的 CH 位于低场, 具有较高的位移。嘧啶环上的取代基对 Py-5'-H 的化学位移有影响, 例如: 4a( $\delta$  为 6.04)和 4c( $\delta$  为 6.15)。可能是当取代基为 CH<sub>3</sub> 时, 它的诱导效应(+I)和超共轭效应(+C)虽然都是给电子的, 但总体效应较小, 而取代基为 OCH<sub>3</sub> 时, 它的供电子的共轭效应(+C)远大于吸电子的诱导效应(-I), 所以, 其电子效应的总结果是 OCH<sub>3</sub> 更能有效增加芳环的邻位的电荷密度, 从而使 H 的化学位移向低场移动。以 CDCl<sub>3</sub> 为样品溶剂时, 2 个 N-H 分别在  $\delta$  为 14 和 8.5 左右出现共振信号, 均为 1 宽峰, 这是四极矩加宽效应所致。

除草活性委托国家南方农药创制中心(上海)药效部进行(平皿法)。分别在直径 8.5 cm 的小杯中加入用融化培养基配制的含 100、50、10 mg/L 的供试化学样品溶液, 并以等量的溶剂和乳化剂为对照。

待培养基凝固后加入已打破休眠的稗草、马唐、高粱、萝卜、黄瓜、小藜 6 种靶标植物种子, 盖上杯盖, 置于恒温室内光照培养。7 d 后, 测定靶标植物的根、茎长。抑制率=[(对照-处理)/对照]×100%。

平皿法测试结果表明, 目标化合物 4a 在 50 mg/L 浓度下, 对双子叶植物(如黄瓜、小藜等)有一定的抑制活性, 当浓度增大为 100 mg/L 时, 对小藜的地下部分的抑制率为 100%。另外, 化合物 4d 和 4e 在高浓度时, 对单子叶植物(高粱)的生长也有一定的抑制作用。

### 参 考 文 献

- 1 Sarkis G Y, Faisal E D. *J Heterocyclic Chem*[ J ], 1985, **22**(1): 137
- 2 WANG Ji-Tao(王积涛), YUAN Yao-Feng(袁耀峰). *Acta Chim Sin*(化学学报)[ J ], 1996, **54**: 32
- 3 Elliott M, Farnham A W, Janes N F. *Nature*[ J ], 1974: 248
- 4 Herve J J, Motillon J. *Fr Demande* 2 461 458 1981(CA 962 150e)
- 5 Crammer B, Goldschmidt Z, Ikan R, *et al.* *J Agri Food Chem*[ J ], 1985, **33**: 1 148
- 6 KONG Fan-Lei(孔繁蕾), WANG Lan-Qing(王兰青), *et al.* *Chem World*(化学世界)[ J ], 1991, **6**: 254
- 7 XUE Si-Jia(薛思佳), CHEN Qiao(陈乔), WANG Hai-Tao(王海涛). *J Central China Norm Univ*(Nat Sci)(华中师范大学学报)(自然科学版)[ J ], 1992, **26**(4): 465
- 8 Atsushi Murano. *Agri Biol Chem*[ J ], 1972, **36**(6): 917
- 9 WANG Ji-Tao(王积涛), ZHANG Yun-Wen(张蕴文), XU Yu-Ping(许育平), *et al.* *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[ J ], 1993, **14**(6): 801

## Synthesis and Herbicidal Activity of *cis*-3-(2-Chloro-3, 3, 3-trifluoro-propenyl)-2, 2-Dimethylcyclopropyl Formyl Thiourea Derivatives

XUE Si-Jia<sup>\*</sup>

(*Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234*)

WANG Jie-Ping

(*Department of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan*)

**Abstract** Five novel *cis*-3-(2-chloro-3, 3, 3-trifluoropropenyl)-2, 2-dimethylcyclopropyl formyl thiourea derivatives(4a~4e) have been synthesized. Their structures are characterized by <sup>1</sup>H NMR, IR and elemental analysis. The preliminary herbicidal tests indicate the compound 4a shows a better inhibitory activity to broad leaf plant, 4d and 4e to monocyledon plant, respectively.

**Keywords** chrysanthemumyl thiourea, amino-disubstituted pyrimidine, synthesis, herbicidal activity