СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИН

Волков Вячеслав Михайлович*

студент з/о, ФГБОУ ВПО «МАМИ», РФ, г. Москва

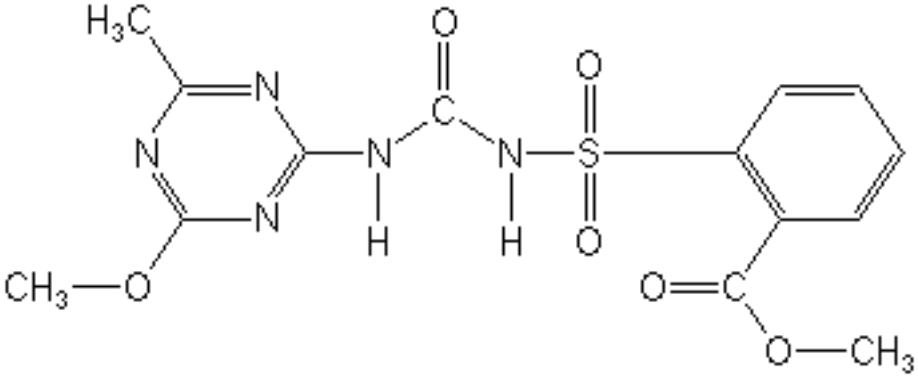
Антонова-Антипова Ирина Петровна

научный руководитель, канд. хим. наук, проф., ФГБОУ ВПО «МАМИ», РФ, г. Москва

Федосеевский Владимир Викторович

Иванова Елена Павловна

????????????-????? — ???????? ?????????? ???????? ?????? ?????????-???????, ??????????? ????? ????? ? ?????? ???????? ? ??????????? ????????? ?????????? ? ??????, ??????? ??? ??????? ? ??????? ?????? ????? ? ??? ? 1986 ?.:



? ????????? ????? ????????????-????? ?????? ??????????? ? ???????? ????????? ??? ?????? ? ??????????? ??????????? ????????? ?? ??????? ???????? ????????? ??????? (??????? ?????? ? ??????, ??????, ????) [2].

????? ???????? ??????? ?????????? ?? ???????? ????????? ?????????? ?????? ????????????????, ? ????? ??????????, ??????????? ??? ?? ???????.

??? ????????? ?????? ??????????????? ???????? ??? ????????? ??????????????????? ?????? -SO_2NHCONH-, ????????? ? ???????????? ????? ? ???????????. ????? ???????, ????????? ????????????????? — ????????? ????? ????????? R_1-SO_2NHCONH-R_2, ??? R_1 — ???? ??? ?????, _____

?????? ?.?. — ???? «??????????? ??????? ????? ??????? ??. ?.?.????????» ???????????????

R_2—??????????????????????????,??????????????????????????????????? ??? ????-??????????? ???????. ???????????? ?????????? ???? ?????????? ??????????? ??????? ??????? ?? ????? ? ????????? ??????????? ? ???????????? ???? ? ??????????? [3]. ???????? ????????? ???????? ????????? ??????????? ????, ????????? ????? Cl, CF_3 ? ????????? ????????????????.?? ??????????? (-COOH, -OH) ??????? ??????????. ???????? ?? ??????????? ??????????? (?????????, ???????????) ???????? ????????? ???? ??????????.

??? ??????? ????????????????????? ? ??????????? 2-????????????? ??? 2-????????????????.

$$ArSO_2N{=}C{=}O + RNH_2 \ ? \ ArSO_2NHCONHR,$$

???: R — ????????? ??????????? ??? ???????????? ?????????.

??????? ????????? ??? ? ??????????? ????????????, ??? ? ??? ???. ?? ?????. ? ???????? ???????????? ????? ??????????? ????????? ????? ??? ??????????? ????????? ?????. ????????? ???????????????? ???????? ?????????????????? ????? ???????? ????? ???????????. ??? ????????? ????????? ???????? ??????? ????????? ??????????? ? ????????????????? ??????? [3].

?????? ???????????????? ????? ????? ????????? ??????????????? ????????? ??????? ?????????????????? ?? ????????? ????? [4]:

$ArSO_2Cl + RNHCONH_2$? $ArSO_2NHCONHR$

?????????[7—14]????????????4??????????????????????????????????. ??????? ??????? ???????? ??????????? ? [13—14].

?????? 1. $ArSO_2N=C=O + RNH_2$? $ArSO_2NHCONHR$,

???: R — ?????????? ??????????? (??? ?????????????) ????????.

? ???? ??????? ?????????? ????????????? ?????????? ?????????. ??????? ???????? ? ????????????. ? ???????? ???????????? ??????????:?????????????????????????(??????,??????);???????????????? ??????(???????????,?????????,?????????????????????????);???????????? (??????????????,???????????????????,?????????????????????????(???); ??????? (???????????); ?????? (??????, ??????????????); ???????, ? ????? ??????????????? ??? ?????????????????.

???[???????????; ???(?-??????)????;???????;1,8–????????????[5;4;0]—7-???????(DBU);1,4—???????????? [2; 2; 2]????? (DBO); 1,5-????????????- [4; 3; 0]???-5-?? (DBN)??????????????????(??????????????,?????????????,?????????????, ????????????????????????????????).?????????????????????????????? ?????????? ?? 0,01 ?? 3 ????? ?? 1 ???? ???????????????????.

??????? — ????????????????? — ???????? ?? ??????????? ????? ????? ??????? ????????????? ??? ??????????????? ?????????????. ?????????? ??????? ????????? ????? ??? ???????????? ???????? ??? ???????? ???????? ????????. ????? ????, ????? ????? ?????????? ??????? ? ????????????, ?? ????????????????????,?????????????.??????????????????????????????? ??,?????????????? ????????????????????????,??????????????????,????????????????????? ??????? ? ??.

?????? ??????? ???????? ??????????????? ? ?????????????, ?????-????-????????? ?????, ??????? ??? ????????????? ? ??????????? ?? 0 ?? 100 ???????? ???????????? (????? ?? 0 ?? 50).

?????? 2. $ArSO_2NH_2 + ClCOOR_1$? $ArSO_2NHCOOR_1$

$ArSO_2NHCOOR_1 + RNH_2$? $ArSO_2NHCONHR + R_1OH$,

???: R — 2-?????-1,3,5-???????(??? ?????????), R_1 — ?????(??? ????).

??? ????????? ??????? ? ????????? ???????? ???????? ????? ???? ????????? ????????? (??????????? ??? 1,4-???????????? [2; 2; 2] ?????) ? ????????? ?? 0,01 ?? 1 ???? ?? ????????????????.

? ???????? ???????????? ???????????? ????????? ???????????, ????????? ? ??????? 1.

??????????????—????????????????—??????????????????????????? ??????? ?????, ??? ??????? ? ??????? 1.

?????? 3. $ArSO_2NH_2 + R_1OCONHR$? $ArSO_2NHCONHR$,

???: R — ??????? ???????? (??? ??????????), R_1 — ????? ??? ????.

??????????? $ArSO_2NH_2$????????? ?? ???????????????? ??????????? ???????????????? ????????? $R_1OCONHR$? ???????? ??????????? ??????????? ??? ??????????? 20—100^{0}C. ??? ????????? ??????? ? ????????? ???????? ???????? ????? ???????? 0,01—1 ???? ????????? (???????????, DBO, DBU) ?? ?????? ???? ????????? ???????????????? ?????????. ????? ???? ????? ??????????? ????????????? ????????? (????????? ?????, ????????? ??????, ???????? ?????, ???????? ??????, ???????? ???????) ? ?????????? ?? 0,8 ?? 5 ?????, ?????? ?? 1,0 ?? 3,0 ???? ?? 1 ???? ???????????????? ?????????.

? ???????? ???????????? ???????????? ????????? ????????, ??????????, ??????? ?? 200 ?? 700 ???. ??????????? ????????? ????????. ??????????? ??????? ????? ???? ?? -10 ?? 150 ^{0}C, ?????? ?? 20 ?? 100^{0}C. ???????????????? ??????? ?? 30 ????? ?? ?????????? ????, ? ?? ?????????? ????? ???? ??????????? ? ??????? ??????????? ???????????? ??? ???????????????? ????????? ????????????. ???????????????? ???????? ?? ??????????? ????? ????????, ?????????? ? ??????? 1.

?????? 4. ??????????? $ArSO_2NH_2$????????? ? ??????????? ??????????? ???????? ??? ?????????? O=C=NR ? ???????, ??????????? ??? ????????, ?

???????????? ?????????? ?????? (????????????? ??? DBU), ? ????????????? ??????????????????:

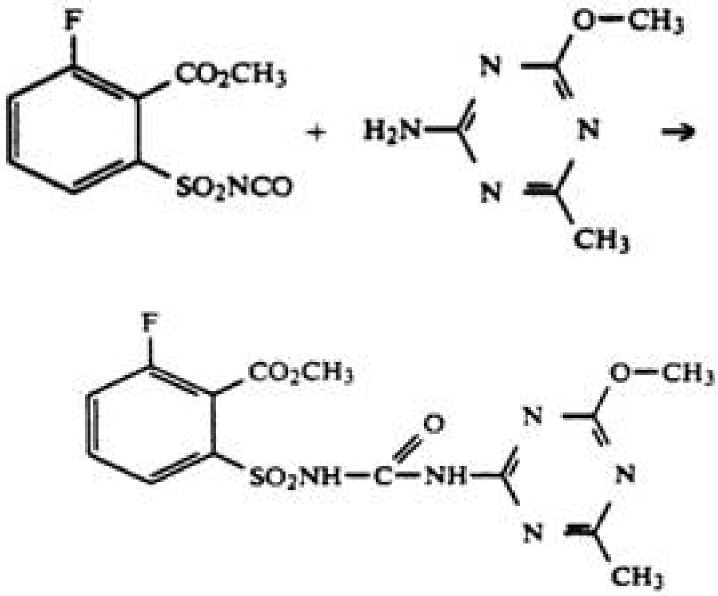
ArSO$_2$NH$_2$ + O=C=NR ? ArSO$_2$NHCONHR,

???: R — ??????? ???????? (??? ??????????).

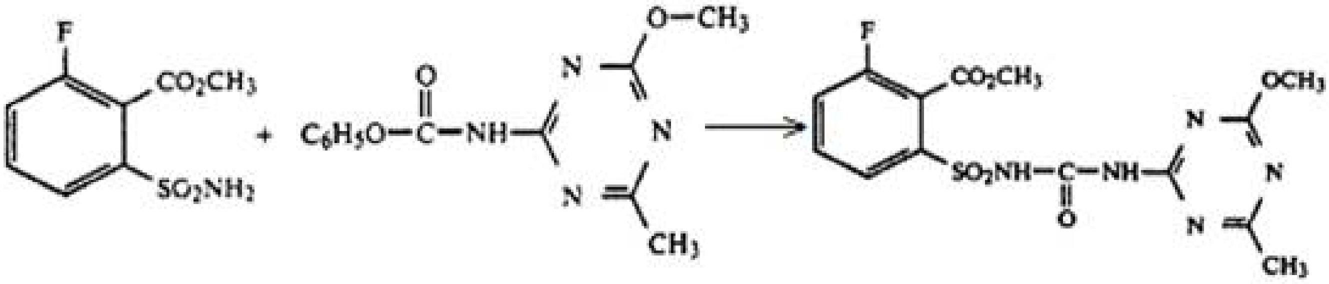
??????? ??????? ???????? ?? ??????????? ????? ??????? ?????, ??? ??????????? ? ??????? 1.

? ??????? [15] ????????????? ????????? ?????????????????? ??????? ????????????-?????? — ????? 6- ???? -2-N-[[(4-?????-6-???????-1,3,5-???????-2-??) ?????????????]?????-?????????]????????:

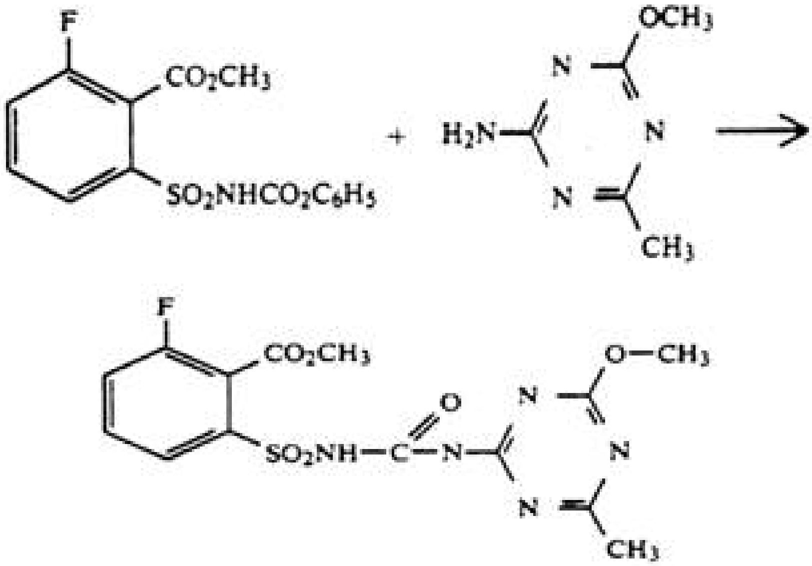
· ???????? ????? 6-????-2-???????????????????????????? ? ?????????? 2-??????????????



· ??????????????? 6-????-2-?????????????????????? ? ?????-N-(4-???????-6-?????-1,3,5- ???????-2-??)??????????



· ??????????????6-????-2-(??????????????????????????????)?????????
2-?????-4-???????-6-?????-1,3,5-?????????



? ??????? [16] ????????? ??????? ????????? ????????????????, ? ????????????? ???? ??????? ??????? 2 ???????????: ???- ? ?????????????????????????????,??? ??? ? ????-, ??? ? ? ????-????????? ? ?????????-??????.

? ??????? [17] ???????? ??????????? ???? ??????? ???????????-?????????????????? ????????????????, ? ????? ???????????????????? ? ???????????.

??????? ????????????????????????? $ArSO_2N=C=O$? ?????????????? RNH_2 (R — ??????? ???????? ??? ??????????) ????????? ? ??(???????????1,2-??????????, ??????????????? ??? ???????????) ??? ??????????? ?? 20^0? ?? 85^0?.

??,???1-?????????

??? ?????????? ????, ? ???????????, ? ????? ?????????????????? ?? ????? ?????????????, ?????, ??? 1,2-??????????, 1-????????? ? ?????? ??? ?????????????? ?? ??????? ? ??????????.

????????????????? ????? ???? ???????? ???????? ?????-N-(?????????????)?????????? ? ????????????????? ? ???????? ???????????? ???????????? (??????? ??? ???????????????) ??? ??????????? 20—100^0? ? ??????? 0,5—24 ????.

????????????????? ????? ???? ???????? ???????? ???????????? ????????? ?????????? ? ???????????????? ????????????????? ??????????????? ? ??????????? ????????? (DBU):

$$ArSO_2NH_2 + C_6H_5OCONHR ? ArSO_2NHCONHR,$$

???: R — ??????? ???????? ??? ??????????.

?????????? ????? ???????? ??????????? ?????? ???????????????? ????? ??????????????????????? [18—25]. ??????? ???????????????? ? ????????????????????????? ???????? ? ???????? ???????????? (????????? ???????????).

????? ??????????? [26] ???????? ????????? ?????? ? ???????? ???????? ???????? — ?????????????????, ??? ??????????? ?????????????? ???????. ????????????? ??????????????? ???????? ??????????? ??????????????? ????????????? ???????, ????????? ??????????? ??????????? ???????????? ?????? ? ????????????????? ? ???????? ???????? ?????????? ??? ??????? ??????????? ????????? ???????????????: ????????? ????: ????????? ????: ??????????????? = 1:0,015-0,017: 0,012-0,014:0,015-0,017, ? ??? ???????, ???????????? ??? 15—25^{0}C ? ??????????? ????????????????, ????? ????? ???????? ?????????? ? ?????????? ?????? ??? 60—70^{0}C ? 125— 135^{0}C ?? ????????? ???????.

?????????????? ?????????? ????????????? ??????? ???????? ?????? ????????????, ?????????????????? ???????? ??????????? ???????????? ? ??????????????? ???????? ???????? ?????????????? ????????????????.

?????????[27—29]??

??????????:

· ??????? ????? (N-?????????????)?????????? ? ??????????? 2-?????-1,3,5-?????????? ??? ????????????;

· ??????? ??????????????? ? ??????????? 2-??????????????????????-1,3,5-?????????? ??? ????????????.

???????? [30] ???????? ????????? ????????? ??? ??????????

????????. ? ?????? ???????? ????????? ?????????????? ??????? ???????????? ? ???? ????????? ???????, ???????? ???? ?????? ??? ????? ???????? ? ??????????? ?????? ??? ????? ? ??????, ??? ? ???? ?????????? ?????. ?????????? ???? ????????? ??????? ??????????? ????? ????? ?????????? ? ????????? ? ?????????? ???????????, ????????, ???????????, ???????????????, ????????, 1,2-?????????????, ???????????????, N,N-??????????????? ??? N-???????????????, ? ????? ????? ???? ????????????. ???????? ???????? ? ???????? ??????????? ??????????.

????????? ?????????? ???? ???????????? ????? ???? ???????? ? ???? ????????? ????? ???????? ????????????? ?????????? ??????????? ? ?????????? ????? (DBU ??? DBN) ? ?????????? ???????????.

?????????? ????? ??????? ????????? ???? ????????? ??????? ??????????? ??? ??????? ???? ??????????? ? ????????? ?????? ????? ???? ???????????? ? ??????????????? ????????????????.

? ??????? [31] ?????????? ?????? ??????????????? ?? ?????????? ?????????????????? ? N-(4-?????-6-???????-1,3,5-???????-2-??)- ?????-????????.

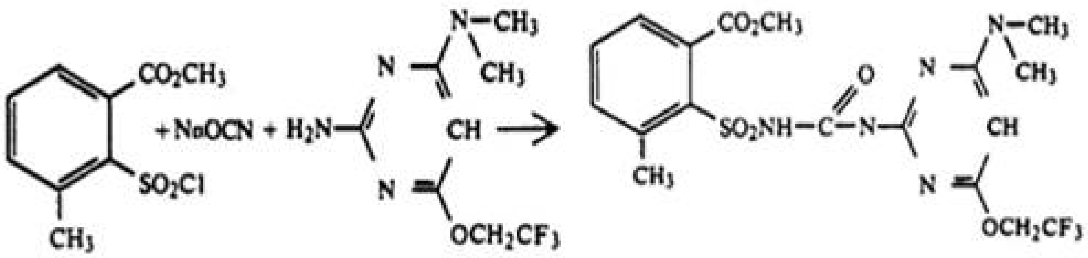
????????[32]??,??????? ?? ???????? ? ???????????-?????? - ????? 2- [[(4-???????-6-????????????-1,3,5-???????-2-??)????????????] ?????????????]?????????:

· ?? ????? (2-????????????????????) ???????? ? 2-?????-4 ???????-6-????????????-1,3,5-????????;

· ?? ????? (2-??????????????)????????? ? 2-??????????-4-???????-6-????????????-1,3,5-?????????;

· ?? ????? (2-??????????????) ????????? ? 2-???????-4-????????????-6-(????????????????????)-1,3,5-?????????.

???????[5]???2-??? ?? ???????????????? ????????????????, ??????? ??????? ??????????? ? ??????? [33]:



?????? ??????? ????????????????????????? ? ???????????2-??????????-1,3,5-????????? ? 2-?????????????????????

? ?????????? ??????? ????????? ???????? ????????? ???????????. ???????? ???????????????? ????? ??????? — ??????? ?????? ? ???????? (?????????????? ??????) ???? ? ????? ????????? ???????????? ????? ????????????? ??????????? ?????????????????? [1]:

$$RNH_2 + COCl_2 ? RNHCOCl + HCl$$

$$RNHCOCl ? RNCO + HCl$$

???? ????? ???????? ? ???????? ???????????? ??????? ????????? ???????????.

??????????????????????????????,??????????????????????????????— ??????????? ?????????? ??????????:

$$RNHCOOR' ? RNCO + R'OH$$

? ???????????? ???????? ?????? ??????? ????? ???? ??????????? ?????????????, ??????? ????????? ? ??????? ? ??????? ? ???????????? ??????????????? ???????????, ???????? ????? ???????? [33]:

RNH$_2$ + (COCl)$_2$? RNCO + ?? + 2HCl

???????? ??????? [34] ??? ????????? ???????????? ??????????? ??????????????? ???? ??????????????? ? ????????, ??? ???? ?????????? ???????????? ????????? ? ????????? ??????? ??? ???????? ???????. ??? ???????, ???????????? ??????? ??????? ????? ???????, ??? ???????????? ? ???????? ????????? ???????? ??? ???????????? ????? ????? ?????????? ???????? ? ???????.

???, ??? ??????? ????????? ????? ??????????????? ??? ???????????? ?? 80°C ? ???????????????,????????,??, ???????????? ???????? ??? ?????????? ???????????? ??? ??????????? ???????????????? ???????????. ?????? ?????????????? ?????? ? ???????? ? ???????????? ???????? ?????????????? ? ?????? ??? ?????????????? (??? ???????? ??? ??? ??????? ????????) [34].

RNH$_2$ + COCl$_2$? RNHCOCl + HCl

RNHCOCl ? RNCO + HCl

??? ????????? ? ???? ??????, ???? ????????? ??????????? ??? ????????????? ??? ??? ??? ???????? ? ??????? ?????????????? ???????????.

?????????????????????? ????? ???????? ??????????????? ????????????????????? ? ???????????????? [12]:

ArSO$_2$Cl + NH$_2$COOR ? ArSO$_2$NHCOOR + HCl, ??? R = Alk.

??????? ??????, ???????? ? ?????????????? ???????????? ????????? ???????????????????? ? ?????????????? ? ???????????? ? ??????????

?????????.

?????????????? ????? ??????? $C_6H_5OCONHR$, ??? R — ????????? ??????????? ??? ???????????? ????????, ????? ???? ???????????? ????? ????????? ??????????????? ?????????????????? ????? ??????? RNH_2 ?????????????????? ??? ?????????????????? ? ??????????? ????????? (??????? ?????? ??? ????????) [12; 35]:

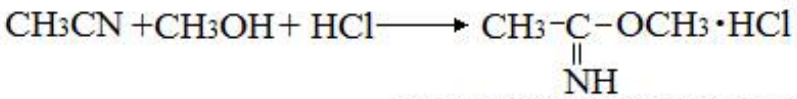
$$RNH_2 + (C_6H_5O)_2C{=}O \ ? \ C_6H_5OCONHR \ ???$$

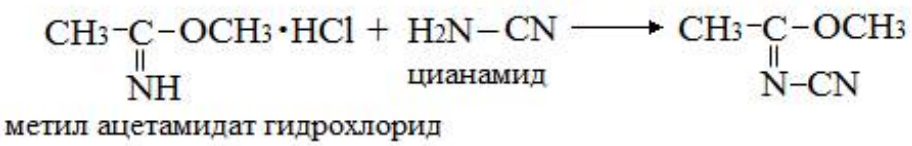
$$RNH_2 + C_6H_5OCOCl \ ? \ C_6H_5OCONHR,$$

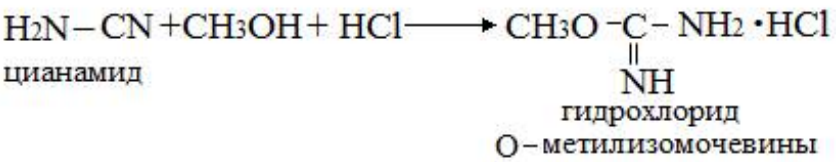
???: R — ????????? ??????????? ??? ???????????? ????????.

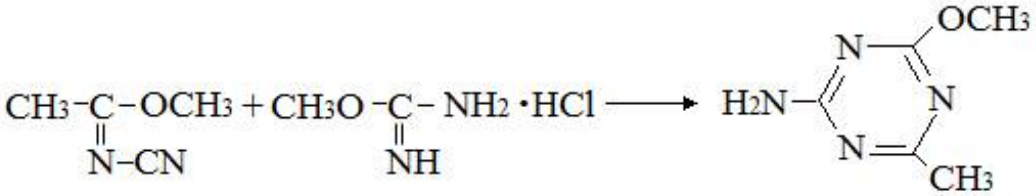
```
?????? ??????? 2-?????-4-?????-6-???????-1,3,5-????????
```

```
? [6; 36] ????????? ????????? ????? ??????? 2-?????-4-?????-6-???????-1,3,5-????????
:
```

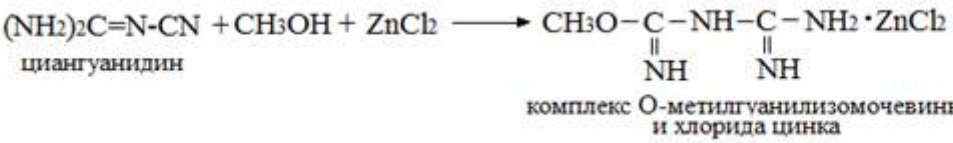


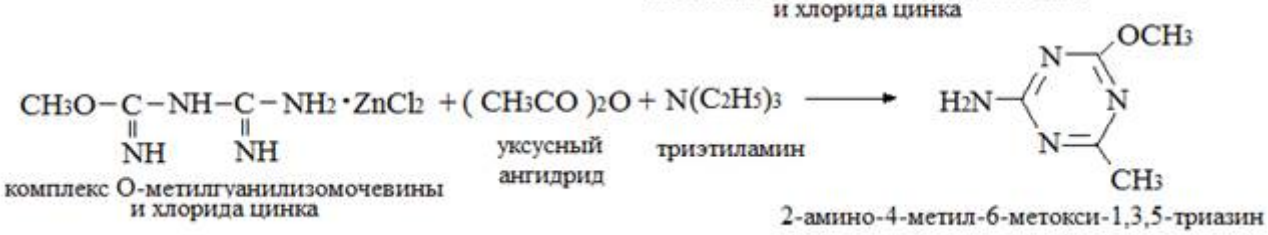






2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин

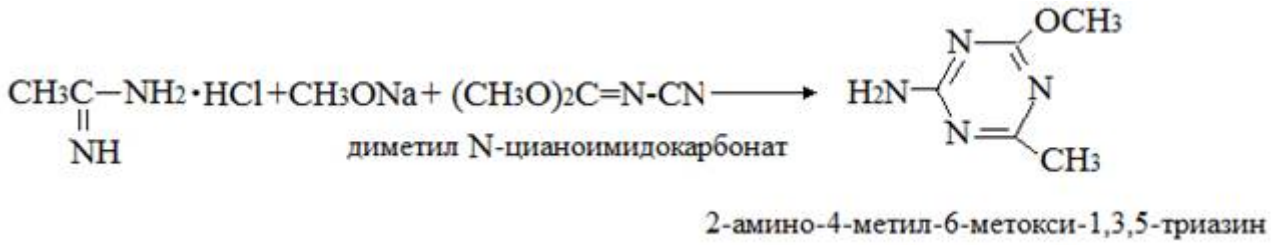




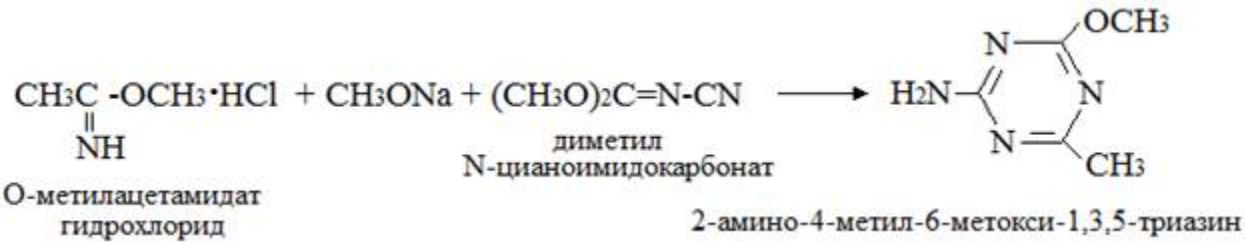
2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин

??? ???????????? ?????? ????????? ????????? ????????? ??????? ????? ???????? ????????? ?? 60,11 % [36].

?????? [37] ???????????? ????????? 2-?????-4-?????-6-???????-1,3,5- ???????? ???????? ??????? N-?????????????????? $(CH_3O)_2C=N-CN$? ????????? ???????????? $CH_3C(NH)NH_2 \cdot HCl$??? ? ?-????????????????? ???????????? $CH_3C(NH)OCH_3 \cdot HCl$? ?????????? ?????????.



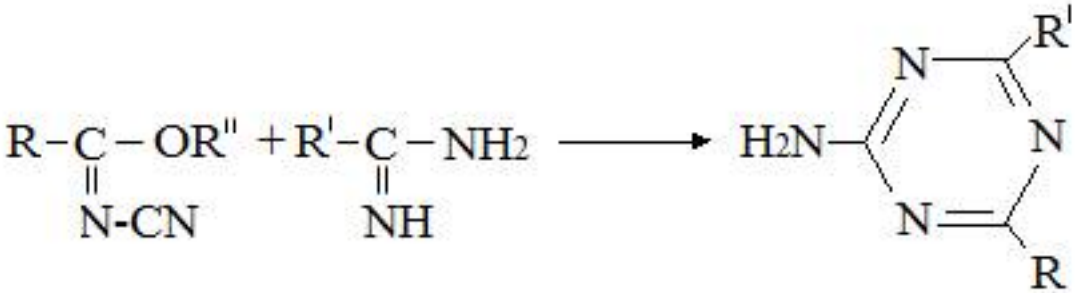
??? ?????? ???????? ?????? ?? ??? ????? ????????? 84 %.



????? ???????? ???????? 43 % [37].

????????? 2-?????-1,3,5-???????? ??????? ??????? ????? ????? ???????? ? ??????? 45 % ???????? N-??????????? R-C(N-CN)OR'' ? ???????? R'-C(NH)-NH_2 ? ???????? ????-

??????? ????? ??? ?????????? ?? 0 ?? 50^0 ?, ?????????????? ?? 20 ?? 30^0? ? ???????????? ?? ????????? ????????? [38]:

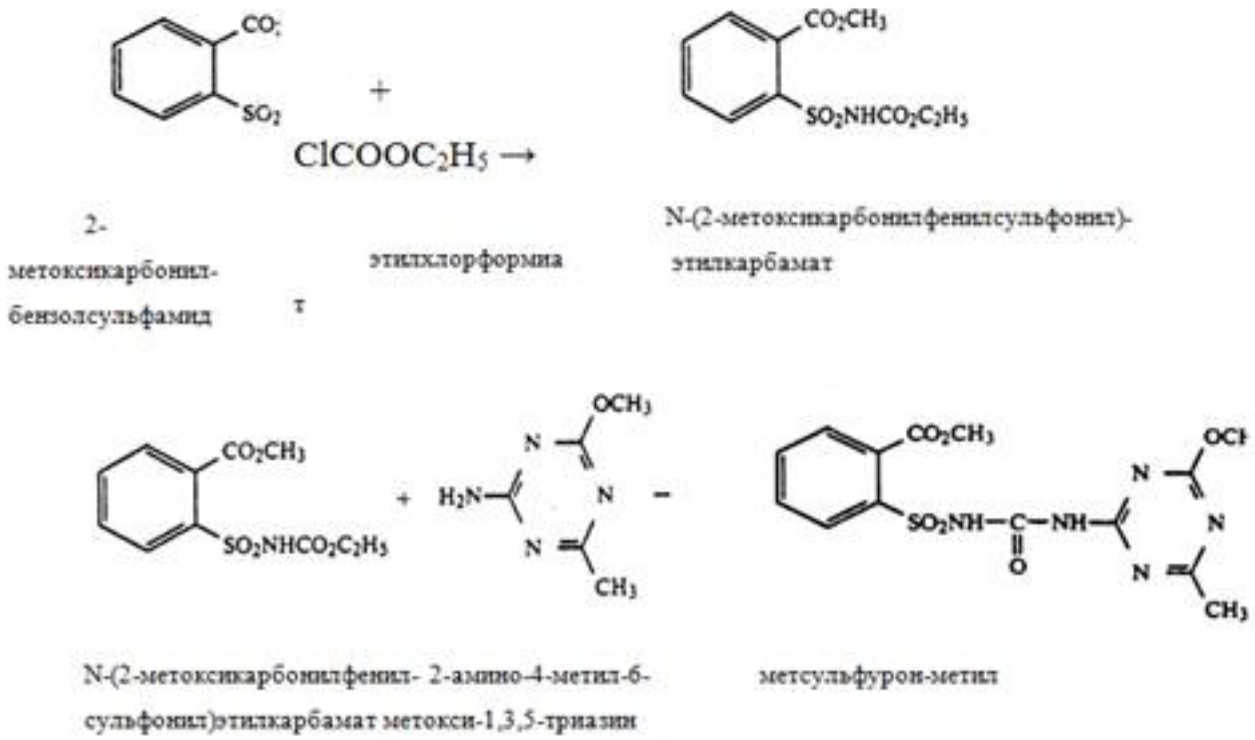


?????? ??????? ???????????-??????

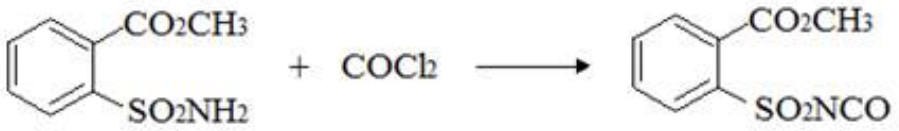
???????? ??????????? ???????? ?????????, ?????????? ????????? ??????????? ?? ????? ? ?????? ?????????? ????????, ???????? ???????????-?????, ????? 2-? ????? ???????, ???????? ????????? ? Pesticide Synthesis Handbook [6] ??? ???????? ??????? ???????:

1) ?? 2-????????????????????????????????? ? ???????????????? ? ??????????? Na_2CO_3 ???????? N -(2-????????????????????????????????)????????????,

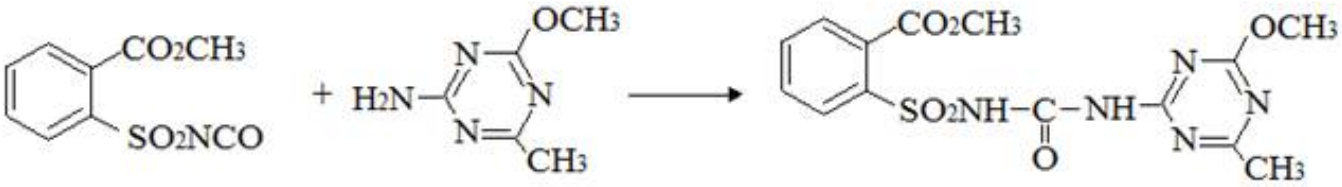
??? ???????, ???????? ? 2-?????-4-?????-6-???????-1,3,5-????????? ?????????? ???????????-?????:



2) ?? 2-????????????????????????????????? ?????????????????? ???????? 2-(????????????????????)???????, ???????, ???????? ? 2-?????-4-????? -6-???????-1,3,5-?????????, ???? ???????????-?????:



2-метоксикарбонил-бензолсульфамид фосген 2-(изоцианатосульфонил)бензоат

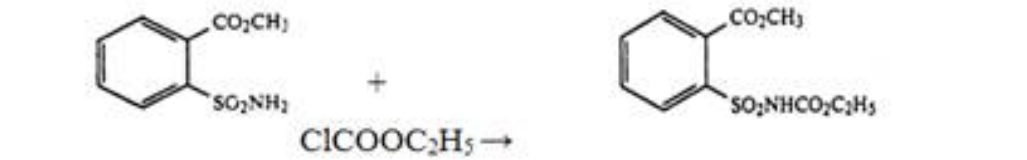


2-(изоцианато–сульфонил)бензоат 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин метсульфурон-метил

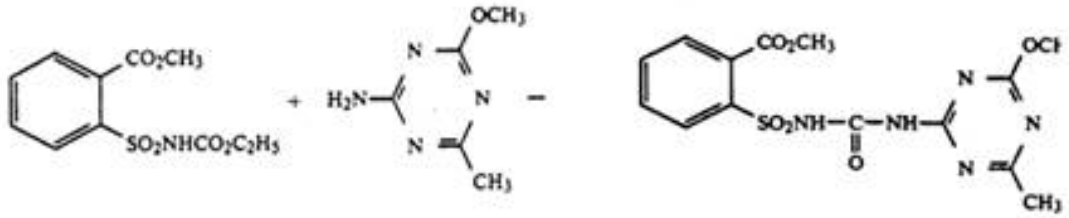
??????? ????????? ???????????????? ?, ? ????????? ???????????-??????, ???????? 2-(??????????????????) ???????? ? 2-?????-4-???????-6-?????-1,3,5-?????????, ????????? ??????? [19, 21] .

??????????.

?????? ?? ??????? ??????????? ??????, ???????? ???????????? ? ??????????? ??????? ????????? ???????????-?????? ? ??????? ??????? ????????????????????,??????????????????????????????????????? ????????? ??????:



2-метоксикарбонил-бензолсульфамид этилхлорформиат N-(2-метоксикарбонилфенилсульфонил)-этилкарбамат



N-(2-метоксикарбонилфенил-сульфонил)этилкарбамат 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин метсульфурон-метил

????? ????????? ????????? ????????? ????? ???????? ???? – ???????.

?????? ??????????:

1. ?????????? ?.?., ???????? ?.?., ??????? ?.?. ??????????. ?????? ??????? ? ??????-?????????? ???????? ?????-, ????- ? ????????????????????. ????: ??????? ?????, 1987. 447 ?.
2. ????????? ?.?. ?????????. ?.: ?????????????, 1990. 240 ?.
3. ???????? ?.?., ???????? ?.?., ????????? ?.?., ?????? ?.?. ??????????? ???????? ?????????? ? ???? ????????????????????. ????? ???, ?. 5, ????? 1. 2010. ?. 236.
4. ????????? ?.?. ?????????. ?????, ??????????, ??????????. ?.: ?????, 1987. 712 ?.
5. Gee S.K., Hay J.V.. Recent Developments in the Chemistry of Sulfonylurea Herbicides / Chemistry of Plant Protection. Vol. 10, 1994. P. 16.
6. Unger T. Pesticide Synthesis Handbook, 1st Edition. — 1997. — P. 185.
7. ?????? RU 2088583 ?1, 27.08.1997.

Patent US 4.944.793, Jul. 31, 1990.

8. Patent US 4.744.814, May 17, 1988.
9. Patent US 4.443.243, Apr. 17, 1984.
10. Patent US 5.017.212, May 21, 1991.
11. Patent EP 0238070 A2, Aug. 23, 1987
12. Patent EP 0023807 A2, Okt. 03, 1984
13. ?????? ?? 2097380, 27.11.1997
14. Patent US 5.104.441, Nov. 28, 1990.
15. ?????? ?? 2314291, 10.01.2008
16. Patent EP 0165003 A2, Dec. 18, 1985.
17. Patent US 4.127.405, Nov. 28, 1978
18. Patent US 4.383.113, May 10, 1983.
19. Patent US 4.420.325, Dec. 13, 1983.
20. Patent US 3.394.506, Nov. 30, 1979.
21. Patent EP 0023422 B1, Aug. 08, 1984.
22. Patent US 4.302.241, Nov. 24, 1981.
23. Patent EP 0007687 B1, March 30, 1983.
24. Patent US 4.169.719, Oct. 02, 1979.
25. ?????? RU 2103263, 27.06.2008.
26. Patent EP 0237292 ?2, Sept. 16, 1987.
27. Patent EP 0314505 ?2, May 03, 1989.
28. Patent EP 0044807 A2, Jan. 27, 1982.
29. Patent US 4.656.273, Apr. 07, 1987.
30. Patent US 4.643.760, Feb. 17, 1987.

31. Patent EP 0388873 B1, May. 11, 1994.
32. Patent US 5.157.119, Oct. 20, 1992.
33. ?????? ?? 2162840, 16.06.1995.
34. Patent US 4.699.649, Oct. 13, 1987.
35. ?????? RU 2096408, 20.11.1997.
36. Patent US 5.070.199, Dec. 3, 1991.
37. Patent US 3.154.547, Oct. 27, 1964.