

1-芳基-3-(1H-1,2,3,4-四唑-5-基)脲 的合成与除草活性

冯桂荣¹, 霍爱新¹, 李淑贤², 张会茹³, 王虎群¹

(1. 唐山师范学院化学系, 河北 唐山 063000)

(2. 邯郸师范学院化学系, 河北 邯郸 056004)

(3. 唐山市第二十六中学, 河北 唐山 063000)

[摘要] 用 5-氨基-1H-1,2,3,4-四氮唑与取代芳香异氰酸酯反应, 合成了 5 种新的 1-芳基-3-(1H-1,2,3,4-四唑-5-基)尿类化合物, 其结构用 IR, ¹HNMR, 元素分析进行了表征, 结果表明所合成的化合物即为目标化合物. 用平皿法初步测定了除草活性.

[关键词] 四唑脲, 芳香异氰酸酯, 合成, 除草活性

[中图分类号] O626.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2007)04-0071-03

Synthesis and Biological Activity of 1-aryl-3-(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl) Urea

Feng Guirong¹, Huo Aixin¹, Li Shuxian², Zhang Huiru³, Wang Huqun¹

(1. Department of Chemistry, Tangshan Normal College, Tangshan 063000, China)

(2. Department of Chemistry, Handan Teachers College, Handan 056004, China)

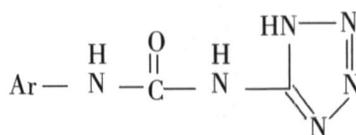
(3. No. 26 Middle School of Tangshan, Tangshan 063000, China)

Abstract: Five new tetrazolyl urea were synthesized by 5-amino-1H-1,2,3,4-tetrazole with aromatic isocyanates. Tetrazolyl urea was characterized by IR, ¹HNMR, element analysis. The results showed that the synthesized compounds were the objective compounds. The preliminary bioassay showed the biological activity of the new compounds.

Key words: tetrazole urea, isocyanate, synthesis, herbicidal activity

0 引言

近年来,含氮杂环化合物在新型超高效农药创制中占有越来越重要的地位. 四唑环化合物是一类具有良好生物活性的杂环化合物, 是重要的医药、农药中间产物^[1-3]. 取代脲类化合物大多又具有广泛的生物活性^[4,5]. 因此, 为了寻找新型的活性物质和先导化合物, 我们采用亚结构连接法将上述具有生物活性的基团结合在一个化合物中, 以求得到新的活性物质. 合成的化合物国内外尚未报导, 其结构如下:



1 实验

1.1 主要仪器与试剂

GPS-84-02 型磁力恒温搅拌器; WMZK-01 温度指示控制仪; WRS-2 型微机熔点仪 (温度计未校正);

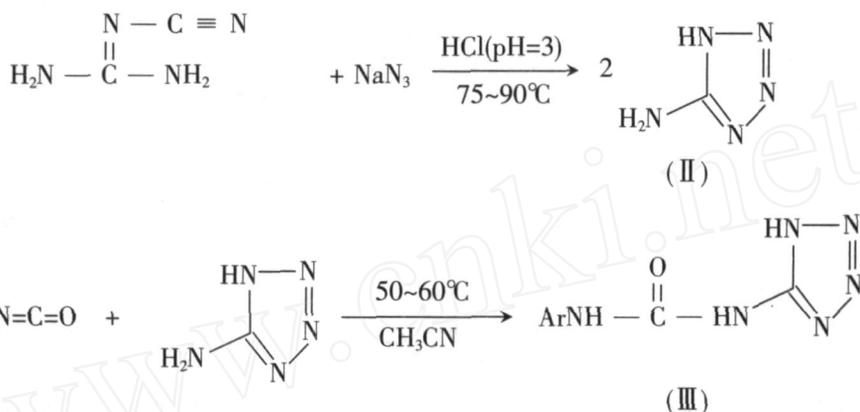
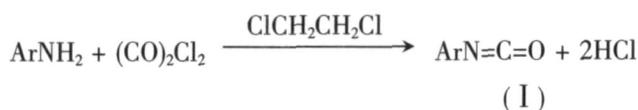
收稿日期: 2006-12-25. 修回日期: 2007-04-21.

基金项目: 河北省教育厅自然科学基金 (Z2004465)、唐山师范学院自然科学基金 (05E04) 资助项目.

作者简介: 冯桂荣 (1963—), 女, 副教授, 主要从事有机化学与有机农药合成的教学与研究. E-mail: fgfgr_6312@126.com

AVATAR 360型红外谱仪, KBr压片; Mercury plus-400MHz核磁共振仪, TMS为内标, DMSO-d₆为溶剂; PE-2400型元素自动分析仪. 所用试剂均为分析纯和化学纯, 用前经无水处理.

1.2 合成路线



Ar: III_a p-CH₃C₆H₅-, III_b p-ClC₆H₅-, III_c p-NO₂C₆H₅-, III_d p-CH₃OC₆H₅-, III_e C₆H₅-

1.3 5-氨基-1H-1,2,3,4-四氮唑的合成^[6,7]

500 mL三口瓶, 加入 105 g水, 2.1 g(0.025 mol) 二氰二胺, 3.4 g(0.05 mol)叠氮化钠搅拌, 升温至 75 , 滴加浓盐酸 2.45 mL, 3.5 h滴完, 此时 pH=3.1, 继续反应 2 h后停止, 冷却试液. 析出白色片状固体, 水溶液重结晶, 熔点为 204~206 (文献值为 206.5~207.5).

1.4 芳香异氰酸酯的合成^[8]

在 250 mL三颈瓶中, 将 0.01 mol芳香胺溶于 30 mL干燥的氯仿中, 在冰水冷却下滴加草酰氯 0.012 mol, 反应液由白色悬浮状逐渐变为无色透明溶液, 同时放出大量氯化氢气体, 加完后, 室温下搅拌 1 h, 再加热 60~70 , 回流 2~3 h, 赶走 HCl气体, 然后进行减压蒸馏, 除去未反应完全的草酰氯, 得到芳香异氰酸酯的无色透明液体.

1.5 1-芳基-3-(1,2,3,4-四唑)脲的合成

取芳香异氰酸酯 0.01 mol放入圆底烧瓶中, 加入 10 mL乙腈做溶剂, 加入 0.013 mol 5-氨基四氮唑, 搅拌加热 50~60 , 回流 2~3 h, 趁热过滤, 用热水洗涤 2次, 除去剩余的 5-氨基四氮唑, 冷却抽滤, 得粗品, 然后用 N,N-二甲基甲酰胺重结晶, 得产物 a~e 纯品.

目标化合物的产率、物理性质及元素分析数据见表 1, R和¹HNMR见表 2.

表 1 化合物 a~e 的产率、物理性质及元素分析数据

Table 1 Physical constants and elemental analysis data of the compounds a~e

化合物	分子式	外观	产率/%	熔点/	元素分析(计算值)/%		
					C	H	N
a	C ₉ H ₁₀ N ₆ O	白色	69.2	251~252	49.62(49.53)	4.53(4.62)	38.41(38.51)
b	C ₈ H ₇ N ₆ OCl	白色	83.2	183~184	42.31(42.26)	2.88(2.96)	35.14(35.22)
c	C ₈ H ₇ N ₇ O ₃	浅黄色	90.3	228~230	38.46(38.55)	2.75(2.83)	39.26(39.35)
d	C ₉ H ₁₀ N ₆ O ₂	白色	68.3	284~285	46.07(46.15)	4.38(4.30)	35.76(35.89)
e	C ₈ H ₈ N ₆ O	白色	88.1	202~203	47.13(47.05)	3.87(3.95)	41.07(41.16)

2 结果与讨论

2.1 波谱解析

目标化合物的红外光谱中, 脲的 C=O伸缩振动为 1710 cm⁻¹左右, 四唑环上的 C=N伸缩振动在 1615 cm⁻¹附近, 符合这两类基团在红外光谱中的特征吸收. 在¹HNMR谱中, 尿结构中两个 N-H的化学位移都在 11 ppm以上, 是由于芳环和四唑基的强吸电子效应引起的, 四唑环上的 N-H的化学位移在 8

ppm左右,是由于四唑环有较强的去屏蔽效应.

表 2 化合物 a ~ e 的 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 数据Table 2 IR and $^1\text{H NMR}$ data of the compounds a ~ e

化合物	R / cm^{-1}		$^1\text{H NMR}$ ()
	N - H	C = O	
a	3 339, 3 125	1 716	11.26 (s, 1H, NH), 11.08 (s, 1H, NH), 7.85 (s, 1H, 四唑环 H), 6.98 ~ 7.32 (m, 4H, 苯环 H), 2.38 (s, 3H, CH_3)
b	3 231, 3 124	1 703	11.29 (s, 1H, NH), 11.18 (s, 1H, NH), 7.96 (s, 1H, 四唑环 H), 7.18 ~ 7.44 (m, 4H, 苯环 H)
c	3 341, 3 218	1 736	11.47 (s, 1H, NH), 11.28 (s, 1H, NH), 8.68 (s, 1H, 四唑环 H), 8.14 ~ 8.41 (m, 4H, 苯环 H)
d	3 243, 3 127	1 713	11.39 (s, 1H, NH), 11.22 (s, 1H, NH), 8.04 (s, 1H, 四唑环 H), 7.09 ~ 7.82 (m, 4H, 苯环 H), 3.84 (s, 3H, CH_3O)
e	3 210, 3 115	1 707	11.27 (s, 1H, NH), 11.08 (s, 1H, NH), 7.94 (s, 1H, 四唑环 H), 7.24 ~ 7.69 (m, 4H, 苯环 H)

2.2 生物活性

用皿法对目标化合物进行了初步的生测试验,供试植物为油菜(双子叶植物)、稗草(单子叶植物),药物浓度分别采用 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,选择刚露白的种子 20 粒放入培养皿中,处理 4 ~ 5 d 后,测出每粒种子的茎长、根长,再与空白对照的茎长和根长相比较,求出其抑制率,抑制率计算公式为:抑制率 = (对照 - 处理) / 对照 $\times 100\%$,抑制率为正值,说明化合物具有除草活性.具体测试结果见表 3.

表 3 目标化合物对植物的生长抑制率

Table 3 Growth inhibition ratio (%) of target compounds for plant

化合物	油菜根长		稗草茎长	
	$10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
a	2.4	13.1	15.4	30.7
b	7.6	10.3	40.8	89.6
c	11.5	18.2	7.5	21.2
d	9.7	15.6	20.7	45.1
e	6.9	18.4	16.3	38.2

结果表明,目标化合物都有一定的除草活性,其中 b 对单子叶植物的除草活性好一些.

[参考文献]

- [1] 陈万义,薛振祥,王能武. 新农药研究与开发 [M]. 北京:化学工业出版社,1999:10-121.
- [2] Bret EM, Michael A S. A new method for the preparation of tetrazoles[J]. Tetrahedron Letters, 1993, 34(8): 8 011-8 014.
- [3] Norton P P, Shyam, Robert J B. Sulfonylcarbamimidic azides from sulfonyl chlorides and 5-amino-tetrazole[J]. J Heterocyclic Chem, 1987, 24(6): 1 531-1 535.
- [4] 冯小明,蒋耀忠. 2-芳酰氨基-5-(5-苯基-2H-四唑-2-甲基)-1,3,4-噻二唑类化合物的合成 [J]. 合成化学, 1994, 2(4): 330-333.
- [5] 龚银香,王子云,陈芳,等. N-(5-四唑基)-N¹-芳酰基脲的合成与植物激素活性 [J]. 华中师范大学学报:自然科学版, 2004, 38(1): 60-62.
- [6] 蒋飞龙. 四唑及其铵盐的制作工艺:中国, CN1071918A [P]. 1993 - 5 - 12.
- [7] Bret E, Huff, Michael A, Staszak. A new method for the preparation of tetrazoles from nitriles using trimethylsilylazide[J]. Tetrahedron Letters, 1993, 34(50): 8 011-8 014.
- [8] Baumgarte H E. Organic Synthesis Collective (Volume 5) [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1973: 204-206.
- [9] 李红梅. 异氰酸酯的制备方法 [J]. 农药, 2001, 40(80): 10-11.
- [10] 谭成侠,翁建立,孙娜波,等. 2-二乙胺基-6-甲基-4-羟基嘧啶的合成 [J]. 农药, 2005, 44(6): 261-262.

[责任编辑:顾晓天]