

Л. В. Дядюченко, И. Г. Дмитриева, С. Н. Михайличенко,
В. Н. Заплишный

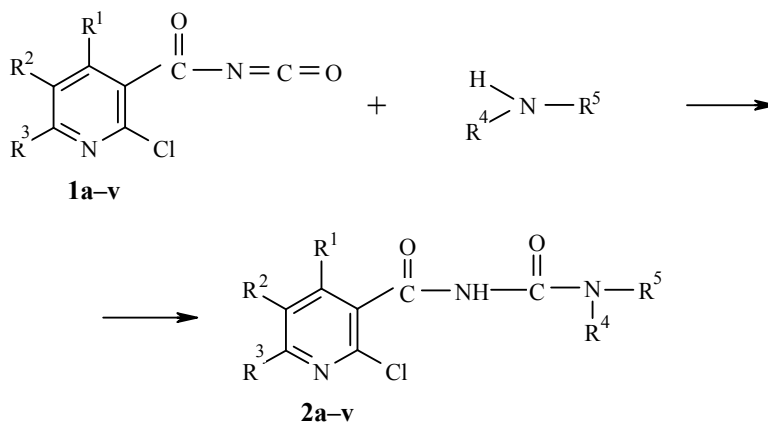
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ
ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
НИКОТИНОИЛМОЧЕВИН

Разработан удобный препаративный путь синтеза и впервые получены N'-замещенные никотиноилмочевины. Изучены возможные направления их фрагментации под действием электронного удара.

Ключевые слова: замещенные никотиноилизоцианаты, N-замещенные амины и никотиноилмочевины, масс-спектры.

На основе амидов замещенных никотиновых кислот нами были синтезированы высокореакционноспособные никотиноилизоцианаты [1]. С учетом высокой пестицидной активности некоторых замещенных мочевины [2, 3] представлялось целесообразным изучить возможности получения новых замещенных мочевины на базе никотиноилизоцианатов и некоторых алифатических и ароматических аминов, исследовать их строение и биологическую активность.

Реакцию проводили в абсолютном бензоле при эквимолярном соотношении исходных изоцианата и амина по схеме:



1, 2 a-h, o-v R¹ = Me, **i-n** R¹ = Cl; **a-c** R² = Cl, **d-h, m, n, s-v** R² = NO₂, **i-l, o-r** R² = H;
a-c, s-v R³ = Me, **d-r** R³ = Cl; **a-k, m-s, u, v** R⁴ = H, **l** R⁴ = Et, **t** R⁴ = OMe; **a** R⁵ = *i*-Pr,
b, d, i, m, o R⁵ = *n*-Bu, **c, e, j, n** R⁵ = 4-ClC₆H₄, **f** R⁵ = 3,4-Cl₂C₆H₃, **g** R⁵ = 1,2,4-триазолил-3,
h R⁵ = 2-CF₃C₆H₄, **k** R⁵ = 3,4-Cl₂C₆H₃, **l** R⁵ = Et, **p** R⁵ = 4-FC₆H₄, **q** R⁵ = 4-ClC₆H₄CH₂,
r R⁵ = 2,5-Cl₂C₆H₃, **s** R⁵ = Am, **t** R⁵ = Me, **u** R⁵ = 2-ClC₆H₄CH₂, **v** R⁵ = 3-CF₃C₆H₄

Высокая реакционная способность исходных изоцианатов **1** позволяет

получить замещенные никотиноилмочевины **2a–v** с выходами 56–92% уже при комнатной температуре. На скорость реакции существенно влияет строение исходного амина. Если сильноосновные амины гладко реагируют с изоцианатами при 20 °С, то слабоосновные (например, 3-амино-1,2,4-триазол) требуют нагревания при ~60–80 °С в течение 2–3 ч. Интересно, что среди использованных никотиноилизоцианатов **1** наибольшей реакционной способностью обладают соединения, содержащие в пиридиновом цикле сильные электроноакцепторные заместители (например, группу NO₂). По-видимому, это связано с усилением поляризации группы N=C=O.

Синтезированные никотиноилмочевины **2** – белые мелкокристаллические порошки с широким диапазоном т. пл. (74–239 °С), хорошо растворимые в спирте и других полярных растворителях, не растворимые в алифатических и ароматических углеводородах и воде. Их индивидуальность, состав и строение подтверждены данными ТСХ, элементного анализа, ИК и масс-спектрологии (табл. 1 и 2).

Как и следовало ожидать, единственной отличительной особенностью спектров ЯМР ¹H никотиноилмочевин **2** от спектров соответствующих исходных изоцианатов **1** оказалось появление сигналов двух протонов симметричных NH-амидных групп в NH–CO–NH, проявляющихся в виде двух характерных синглетов в области 8.35–8.58 м. д., а также сигналов протонов – остатков аминов. В остальном спектры ЯМР ¹H полученных мочевины сходны с таковыми исходных изоцианатов **1**.

В ИК спектрах соединений **2a–v** исчезает присутствующая в спектрах исходных изоцианатов **1** полоса валентных колебаний группы N=C=O. В то же время в области 1749–1664 см⁻¹ в большинстве случаев присутствует характерная сильная дублетная полоса поглощения ν_{C=O}, которая, по сравнению с таковой изоцианатов [1], сдвинута на ~30 см⁻¹ в область более низких частот. Для некоторых из них (**2a, h, j, m, n, p, q, s**) частоты поглощения карбонильных групп столь близки, что проявляются в виде сильной уширенной синглетной полосы поглощения, что, по-видимому, связано со структурными особенностями молекул этих соединений. Валентные колебания простой связи N–H в спектрах мочевины **2a–v** проявляются в виде двух сильно уширенных полос поглощения с максимумами в области 3439–3104 см⁻¹.

Характерной особенностью масс-спектров никотиноилмочевин оказалась низкая стабильность молекулярных ионов [M]⁺ при стандартной (70 эВ) энергии ионизации, благодаря чему интенсивность их пиков была крайне мала. Однако понижение энергии ионизации до 20 эВ позволило получить спектры, содержащие пики M⁺ с I_{отн} <60% (табл. 2). При этом наиболее стабильны молекулярные ионы N-алкил-N¹-никотиноилмочевин (I_M 17–60%), тогда как в случае N-(арил, бензил)-N¹-никотиноилмочевин I_M не превышает 2–20%.

Характеристики соединений 2a–v

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С*	Выход, %
		С	Н	N	Cl		
2a	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₂	<u>47.20</u>	<u>5.21</u>	<u>13.64</u>	<u>23.23</u>	110–111	74
		47.37	4.93	13.82	23.36		
2b	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	<u>48.78</u>	<u>5.59</u>	<u>13.11</u>	<u>22.48</u>	114–115	90
		49.06	5.35	13.21	22.33		
2c	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ O ₂	<u>48.64</u>	<u>3.42</u>	<u>11.06</u>	<u>28.78</u>	232–233	88
		48.32	3.22	11.28	28.59		
2d	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₄	<u>41.48</u>	<u>4.34</u>	<u>16.25</u>	<u>20.47</u>	190–191	81
		41.26	4.04	16.05	20.34		
2e	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ N ₄ O ₄	<u>41.68</u>	<u>2.08</u>	<u>13.67</u>	<u>26.14</u>	239–241	84
		41.64	2.23	13.88	26.39		
2f	C ₁₄ H ₈ Cl ₄ N ₄ O ₄	<u>38.74</u>	<u>1.97</u>	<u>12.56</u>	<u>32.19</u>	234–235	91
		38.36	1.83	12.79	32.42		
2g	C ₁₀ H ₇ Cl ₂ N ₇ O ₄	<u>33.25</u>	<u>1.74</u>	<u>27.39</u>	<u>19.34</u>	>400 с разл.	73
		33.33	1.94	27.22	19.72		
2h	C ₁₅ H ₉ Cl ₂ N ₇ O ₄	<u>41.45</u>	<u>1.84</u>	<u>12.83</u>	<u>16.02</u>	221–222	77
		41.19	2.06	12.81	16.25		
2i	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ O ₂	<u>40.33</u>	<u>3.54</u>	<u>12.73</u>	<u>33.05</u>	94–95	59
		40.68	3.70	12.94	32.82		
2j	C ₁₃ H ₇ Cl ₄ N ₃ O ₂	<u>41.02</u>	<u>1.71</u>	<u>10.94</u>	<u>37.60</u>	209–210	56
		41.16	1.85	11.08	37.47		
2k	C ₁₃ H ₆ Cl ₅ N ₃ O ₂	<u>37.98</u>	<u>1.69</u>	<u>9.89</u>	<u>42.98</u>	222–223	70
		37.73	1.45	10.16	42.93		
2l	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ O ₂	<u>41.04</u>	<u>3.92</u>	<u>12.86</u>	<u>33.07</u>	147–148	67
		40.68	3.70	12.94	33.82		
2m	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₃ N ₄ O ₄	<u>35.57</u>	<u>2.72</u>	<u>15.32</u>	<u>28.97</u>	74–75	78
		35.72	2.98	15.16	28.82		
2n	C ₁₃ H ₆ Cl ₄ N ₄ O ₄	<u>36.98</u>	<u>1.18</u>	<u>12.99</u>	<u>33.26</u>	219–220	86
		36.79	1.42	13.21	33.49		
2o	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₂	<u>47.04</u>	<u>4.67</u>	<u>13.63</u>	<u>23.19</u>	98–99	84
		47.37	4.93	13.82	23.36		
2p	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ FN ₃ O ₂	<u>49.34</u>	<u>2.64</u>	<u>12.39</u>	<u>20.64</u>	223–224	75
		49.12	2.92	12.28	20.76		
2q	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ O ₂	<u>48.65</u>	<u>3.64</u>	<u>11.13</u>	<u>28.42</u>	175–176	57
		48.32	3.22	11.28	28.59		
2r	C ₁₄ H ₉ Cl ₄ N ₃ O ₂	<u>42.53</u>	<u>2.08</u>	<u>10.53</u>	<u>36.01</u>	219–220	63
		42.75	2.29	10.69	36.13		
2s	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₄ O ₄	<u>49.44</u>	<u>5.87</u>	<u>16.24</u>	<u>10.59</u>	135–136	92
		49.05	5.55	16.35	10.36		
2t	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₄ O ₅	<u>41.38</u>	<u>3.92</u>	<u>17.49</u>	<u>10.98</u>	156–157	74
		41.71	4.11	17.69	11.22		
2u	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₄	<u>48.68</u>	<u>3.74</u>	<u>14.33</u>	<u>17.72</u>	173–174	82
		48.36	3.53	14.11	17.88		
2v	C ₁₆ H ₁₂ ClF ₃ N ₄ O ₄	<u>46.13</u>	<u>2.68</u>	<u>13.26</u>	<u>8.71</u>	213–214	75
		46.40	2.88	13.45	8.52		

* Растворители: этилацетат (соединения **2 a, b, i, l, o, s**), диоксан (соединения **2 c, e–g, k, r**), EtOH (соединения **2 d, h, j, n, p, q, t–v**) и циклогексан (соединение **2m**).

ИК и масс-спектры никотиноилмочевин 2a–v

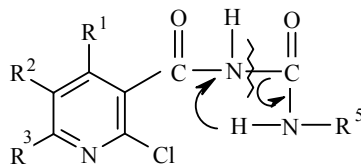
Соединение	ИК спектры, ν , cm^{-1}		Масс-спектры*, m/z ($I_{\text{отн}}$, % к максимальному, тип распада)
	C=O	N–H	
1	2	3	4
2a	1709 (уш.)	3323, 3220	303 $[\text{M}]^+$ (29); 274 $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (14); 268 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (98); 245 $[\text{M} - \text{NHC}_3\text{H}_7]^+$ (24); 218 $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{NCO}]^+$ (22); 202 $[\text{M} - \text{NHCONHC}_3\text{H}_7]^+$ (100); 174 $[202 - \text{CO}]^+$ (13)
2b	1705, 1680	3310, 3210	371 $[\text{M}]^+$ (13); 282 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (82); 274 $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ (17); 245 $[\text{M} - \text{NHC}_4\text{H}_9]^+$ (20); 225 $[282 - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ (18); 218 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NCO}]^+$ (22); 202 $[\text{M} - \text{NHCONHC}_4\text{H}_9]^+$ (100)
2c	1705, 1690	3225, 3112	371 $[\text{M}]^+$ (13); 336 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (34); 218 $[\text{M} - 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NCO}]^+$ (7); 202 $[\text{M} - 4\text{-NHCONH-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}]^+$ (25); 153 $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NCO}]^+$ (100); 127 $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (19)
2d	1702, 1688	3330, 3225	348 $[\text{M}]^+$ (37); 319 $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (3); 313 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (14); 305 $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ (13); 233 $[\text{M} - \text{NHCONHC}_4\text{H}_9]^+$ (37); 187 $[233 - \text{NO}_2]^+$ (6)
2e	1715, 1705	3250, 3135	402 $[\text{M}]^+$ (8); 367 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (5); 275 $[\text{M} - 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (2); 233 $[\text{M} - 4\text{-Cl-NHCONH-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}]^+$ (6); 187 $[233 - \text{NO}_2]^+$ (3); 153 $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NCO}]^+$ (100); 127 $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (29)
2f	1710, 1692	3220, 3120	436 $[\text{M}]^+$ (5); 401 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (5); 275 $[\text{M} - 1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NH}_2]^+$ (4); 233 $[\text{M} - 1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NHCONH}]^+$ (19); 187 $[1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NCO}]^+$ (100); 161 $[1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (59)
2g	1745, 1720	3290, 3215, 3140	359 $[\text{M}]^+$ (2); 324 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (38); 307 $[324 - \text{OH}]^+$ (6); 233 $[\text{M} - \text{NHCONH-Het}^{**}]^+$ (100); 110 $[\text{Het} - \text{NCO}]^+$ (78); 87 $[\text{Het} - \text{NH}_2]^+$ (75)
2h	1709 (уш.)	3250, 3125	436 $[\text{M}]^+$ (11); 401 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (45); 233 $[\text{M} - 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NHCONH}]^+$ (18); 216 $[233 - \text{OH}]^+$ (14); 187 $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}]^+$ (100); 203 $[233 - \text{NO}]^+$ (18); 160 $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ (10)
2i	1710, 1695	3360, 3230	323 $[\text{M}]^+$ (19); 294 $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (3); 288 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (4); 280 $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ (15); 224 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NCO}]^+$ (21); 208 $[\text{M} - \text{NHCONH C}_4\text{H}_9]^+$ (100); 99 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NCO}]^+$ (20)
2j	1700 (уш.)	3280, 3120	377 $[\text{M}]^+$ (20); 250 $[\text{M} - 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (2); 224 $[\text{M} - 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NCO}]^+$ (3); 208 $[\text{M} - 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NHCONH}]^+$ (31); 180 $[208 - \text{CO}]^+$ (4); 153 $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NCO}]^+$ (100); 224 $[\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (3)
2k	1707, 1697	3260, 3123	411 $[\text{M}]^+$ (6); 250 $[\text{M} - 1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-4-NH}_2]^+$ (3); 224 $[\text{M} - 1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NCO}]^+$ (2); 208 $[\text{M} - 1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-4-NHCONH}]^+$ (24); 180 $[208 - \text{CO}]^+$ (3); 187 $[1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NCO}]^+$ (100); 161 $[1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NH}_2]^+$ (26)
2l	1715, 1665	3260	323 $[\text{M}]^+$ (17); 294 $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (3); 288 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (33); 250 $[\text{M} - \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ (7); 224 $[294 - \text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}]^+$ (3); 208 $[\text{M} - \text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ (100); 180 $[208 - \text{CO}]^+$ (8)
2m	1685 (уш.)	3440, 3312	368 $[\text{M}]^+$ (22); 333 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (16); 325 $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ (46); 269 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NCO}]^+$ (47); 253 $[\text{M} - \text{NHCONHC}_4\text{H}_9]^+$ (100); 207 $[253 - \text{NO}_2]^+$ (40); 179 $[207 - \text{CO}]^+$ (10)
2n	1702 (уш.)	3280, 3130	422 $[\text{M}]^+$ (5); 387 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (5); 295 $[\text{M} - 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (3); 253 $[\text{M} - 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NHCONH}]^+$ (10); 207 $[253 - \text{NO}_2]^+$ (3); 153 $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NCO}]^+$ (100); 127 $[\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]^+$ (24)

1	2	3	4
2o	1715, 1685	3337, 3105	303 [M] ⁺ (60); 274 [M - C ₂ H ₅] ⁺ (4); 268 [M - Cl] ⁺ (23); 260 [M - C ₃ H ₇] ⁺ (21); 230 [M - C ₄ H ₉ NH ₂] ⁺ (14); 204 [M - C ₄ H ₉ NCO] ⁺ (21); 188 [M - NHCONHC ₄ H ₉] ⁺ (100); 99 [C ₄ H ₉ NCO] ⁺ (10)
2p	1698 (уш.)	3275, 3100	341 [M] ⁺ (43); 306 [M - Cl] ⁺ (27); 204 [M - 4-F-C ₆ H ₄ -NCO] ⁺ (5); 188 [M - 4-F-C ₆ H ₄ -NHCONH] ⁺ (66); 160 [188 - CO] ⁺ (18); 137 [4-F-C ₆ H ₄ -NCO] ⁺ (100)
2q	1697 (уш.)	3220, 3130	371 [M] ⁺ (11); 336 [M - Cl] ⁺ (6); 204 [M - 4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ NCO] ⁺ (18); 188 [M - 4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ NHCONH] ⁺ (29); 141 [4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ NH ₂] ⁺ (100); 161 [4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂] ⁺ (33)
2r	1712, 1695	3220, 3110	391 [M] ⁺ (14); 356 [M - Cl] ⁺ (44); 204 [M - Cl ₂ C ₆ H ₃ NCO] ⁺ (11); 188 [M - NHCONHC ₆ H ₃ Cl ₂] ⁺ (69); 187 [2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ -NCO] ⁺ (100); 161 [2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ -NH ₂] ⁺ (33)
2s	1690 (уш.)	3355, 3135	342 [M] ⁺ (60); 307 [M - Cl] ⁺ (25); 299 [M - C ₃ H ₇] ⁺ (28); 285 [M - C ₄ H ₉] ⁺ (83); 256 [M - NHC ₅ H ₁₁] ⁺ (24); 213 [M - NHCONHC ₅ H ₁₁] ⁺ (100); 113 [C ₅ H ₁₁ NCO] ⁺ (14)
2t	1720, 1685	3248	316 [M] ⁺ (4); 281 [M - Cl] ⁺ (11); 256 [M - CH ₃ NOCH ₃] ⁺ (5); 213 [M - NHCONCH ₃ OCH ₃] ⁺ (100); 196 [213 - OH] ⁺ (16); 140 [196 - 2CO] ⁺ (14)
2u	1697, 1665	3312, 3222	396 [M] ⁺ (13); 360 [M - NO ₂] ⁺ (13); 229 [M - 4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ NCO] ⁺ (21); 213 [M - 4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ NHCONH] ⁺ (9); 140 [4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ NH] ⁺ (100); 125 [4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂] ⁺ (40)
2v	1718, 1695	3240, 3140	416 [M] ⁺ (18); 381 [M - Cl] ⁺ (98); 213 [M - NHCONHC ₆ H ₄ CF ₃] ⁺ (28); 140 [213 - OH, -2CO] ⁺ (9); 187 [CF ₃ C ₆ H ₄ NCO] ⁺ (100); 161 [CF ₃ C ₆ H ₄ NH ₂] ⁺ (30)

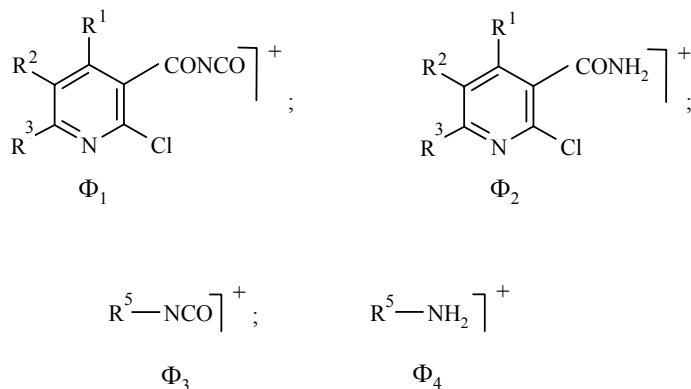
*Приведены M и 5–6 наиболее интенсивных ионов. Для хлорсодержащих ионов приводятся *m/z* ионов, содержащих изотоп ³⁵Cl.

** Het = 1,2,4-триазолил-3.

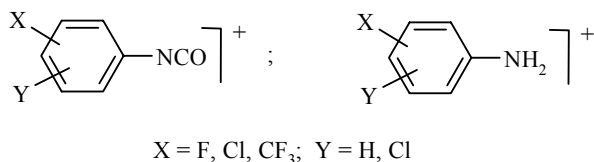
Интересной особенностью первичной фрагментации синтезированных мочевинок является способность к расщеплению наименее прочных связей C–N мочевинового мостика, сопровождающемуся переносом атома водорода от одного атома азота к другому.



Поскольку такое расщепление возможно с обеих сторон центрального атома углерода мочевиного мостика, то и в масс-спектрах наблюдается 4 вида первичных фрагментных ионов:



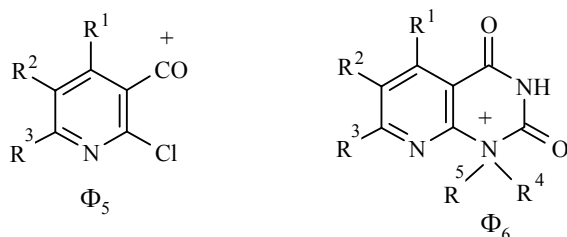
Интенсивность пиков этих осколочных ионов зависит от характера заместителей у центрального мостика мочевины. Так, в случае арильного заместителя (например, у N-арил-N'-никотиноилмочевин) при диссоциации указанных связей под электронным ударом локализация положительного заряда осуществляется преимущественно на соответствующих арилизоцианатных (Φ_3) и ариламиновых (Φ_4) фрагментах и лишь в незначительной степени – на никотиноилизоцианатных (Φ_1) и никотиноиламидных (Φ_2) фрагментах. Действительно, при одинаковых значениях заместителей X и Y в ионах



максимальную интенсивность имеют арилизоцианатные фрагменты Φ_3 , а интенсивность пиков ариламиновых фрагментов составляет 19–59%. Интенсивность же никотиноилизоцианатных (Φ_1) и никотиноиламидных (Φ_2) фрагментов не превышает 2–21%.

В случае алкильных заместителей фрагментация N-алкил-N'-никотиноилмочевин протекает иными путями. Оказалось, что при этом наблюдается расщепление под электронным ударом лишь одной из указанных связей C–N центрального мочевиного мостика. В результате образуются только два типа фрагментов строения Φ_1 и Φ_4 с $I_{\text{отн}}$ 3–47 и 4–27% соответственно.

Наконец, для масс-спектров всех исследованных соединений характерны интенсивные (в случае $R^5 = \text{Alk}$ максимальные) пики ионов никотиноильных фрагментов Φ_5 ,



а также пики осколочных ионов $[M-Cl]^+$ (98%), что можно объяснить возможной их стабилизацией благодаря образованию циклической структуры Φ_6 .

Для последующих, более глубоких стадий фрагментации соединений **2a–v** отличительной чертой является элиминирование никотиноилкатионами Φ_1 и Φ_5 карбонильного фрагмента $C=O$, а для катионов, содержащих группу NO_2 , – ее потеря. На еще более глубоких стадиях фрагментации наблюдается элиминирование группы $C\equiv N$ с разрушением пиридинового цикла, что согласуется с уже известными [4] и установившимися [5] представлениями о фрагментации производных пиридина.

Синтезированные никотиноилмочевины **2a–v** исследованы на некоторые виды пестицидной активности. Установлено, что большинство из содержащих нитрогруппу соединений **2** проявили весьма высокую фунгицидную активность по отношению к бурой ржавчине пшеницы и фитофторозу томатов. Так, в случае соединений **2d, f–h** их защитное действие на растения пшеницы по отношению к бурой ржавчине достигает 72–96%, а наиболее активной оказалась замещенная никотиноилмочевина **2d**. Кроме того, для некоторых из синтезированных соединений (**2a, e, o**) на примере растений подсолнечника обнаружена достаточно высокая (до 33–40%) антидотная активность по отношению к гербицидам гормонального типа действия, таких, как 2,4-Д и пиклорам.

Таким образом, на базе никотиноилизоцианатов впервые синтезированы замещенные никотиноилмочевины, изучены некоторые их свойства и пути фрагментации под действием электронного удара.

В ряду синтезированных соединений обнаружены перспективные для дальнейших биологических исследований активные фунгициды и гербицидные антидоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на спектрометре Bruker IFS-45 с анализирующим ПК Aspekt-1000 в таблетках КВг. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре LKB-2091 с непосредственным вводом образца в источник ионов (энергия ионизации 20 эВ). Спектры ЯМР 1H снимали на приборе Tesla-70 (70 МГц) в $DMCO-d_6$, внешний стандарт ГМДС, $\delta = 0.05$ м. д., при 30 °С. Элементный анализ синтезированных соединений выполняли на анализаторе Carlo-Erba, модели 1106. Ход реакции и чистоту получаемых продуктов контролировали методом ТСХ (Silufol UV-250 в системе ацетон–гексан, 1:1, проявление парами иода). Физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Исходные никотиноилизоцианаты синтезировали по методике [1]. Применяемый в синтезе в качестве растворителя бензол перед использованием очищали от примесей и абсолютировали по известным методикам [6].

N-(4-Фторфенил)-N'-(4-метил-2,6-дихлорникотиноил)мочевина (2p). К раствору 4.9 ммоль 4-метил-2,6-дихлорникотиноилизоцианата в 30 мл абсолютного бензола быстро прибавляют раствор 4.9 ммоль 4-фторанилина в 10 мл абсолютного бензола и перемешивают смесь 1.5–2 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают бензолом (2 × 25 мл) и сушат. Бензол из фильтрата упаривают досуха, сухой остаток присоединяют к основной фракции и очищают полученный продукт кристаллизацией из EtOH. Получают 1.25 г (75%) целевой мочевины **2p** в виде белого мелкокристаллического порошка с т. пл. 223–224 °С.

Соединения **2 a–e, h–j, l–q, s–v** получают аналогичным образом.

N-(1,2,4-Триазолил-3)-N'-(4-метил-5-нитро-2,6-дихлорникотиноил)мочевина (2g). К тонкоизмельченной суспензии 9.4 ммоль 3-амино-1,2,4-триазола в 20 мл абсолютного бензола быстро прибавляют раствор 9.4 ммоль 4-метил-2,6-дихлор-5-нитроникотиноилизоцианата в 30 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят 3 ч, охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 20 мл бензола и сушат. После кристаллизации из диоксана получают 2.48 г (73%) целевой мочевины **2g** в виде белого, разлагающегося при температуре более 400 °С мелкокристаллического порошка.

Никотиноилмочевины **2 f, k, r** синтезируют аналогично.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. В. Дядюченко, С. Н. Михайличенко, И. Г. Дмитриева, В. Н. Заплишный, *ХГС*, 549 (2005).
2. Пат. США 4310530, 1982; *РЖХим*, 19О292П (1982).
3. Пат. США 4344951, 1983; *РЖХим*, 17О280П (1983).
4. Л. В. Дядюченко, В. Д. Стрелков, С. Н. Михайличенко, В. Н. Заплишный, *ХГС*, 381 (2004).
5. П. Б. Терентьев, А. П. Станкявичус, *Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований*, Мокслас, Вильнюс, 1987, с. 175.
6. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 542 с.

Кубанский государственный аграрный
университет,
Краснодар 350044, Россия
e-mail: vlad_zpl@mail.ru

Поступило в редакцию 30.11.2002