

© 2012 Чорноус В.О.<sup>1</sup>, Грозав А.М.<sup>1</sup>, Петренко В.С.<sup>2</sup>, Вовк М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Буковинський державний медичний університет, Чернівці

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, Київ

## СИНТЕЗ І РОСТОРЕГУЛЮЮЧА ДІЯ 4-ХЛОРИМІДАЗОЛ-5-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

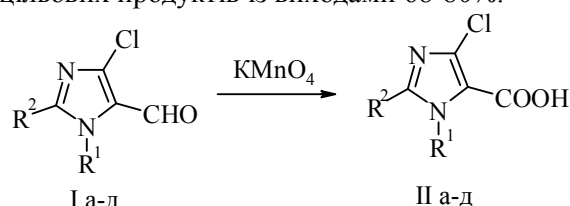
Окисненням 4-хлоро-5-формілімідазолів перманганатом калію або бромованням *N*-бромосукцин-імідом з подальшим гідролізом отримані нові 4-хлорімідазол-5-карбоніві кислоти, серед яких виявлені сполуки із росторегулюючою активністю.

**Ключові слова:** 4-хлоро-5-формілімідазоли, окиснення, *N*-бромосукцинімід, 4-хлорімідазол-5-карбоніві кислоти та їх бромангідриди, росторегулююча активність.

Похідні імідазолу є представниками гетероциклічної системи із вираженим комплексом фізіологічних властивостей. Відкриття системної фунгіцидної дії викликало значну зацікавленість цим типом гетероциклічних сполук. Детальний аналіз літературних джерел засвідчує, що похідні імідазолу досить широко застосовуються в сільськогосподарському виробництві в ролі фунгіцидів [1-4], інсектицидів [5, 6] і гербіцидів [7-11]. Зазначимо, що більшість росторегуляторів, у тому числі і гербіцидів, є поліфункціональними похідними імідазолу. Такий тип активності виявлений, зокрема, для низки 5-іміно-імідазолідин-2-онів [12] та 2-оксо-5-хлоро-4-формілімідазолів [13]. Саме тому доречний, на наш погляд, пошук нових росторегуляторів серед 4,5-дифункціоналізованих імідазолів. Перспективними об'єктами для такої мети видаються синтезовані нами 4-хлорімідазол-5-карбоніві кислоти.

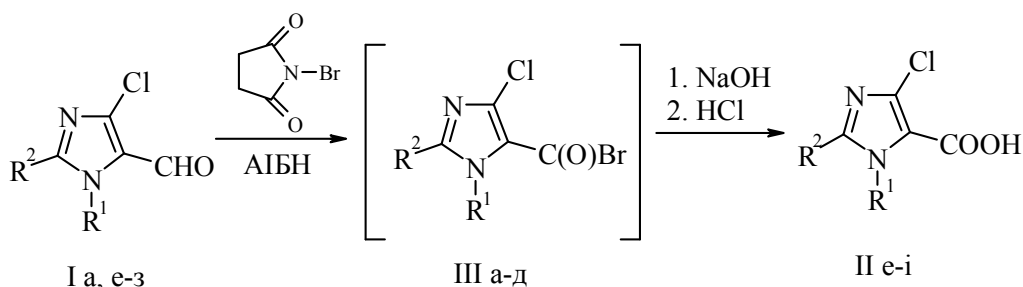
Ми розробили два препаративно ефективних підходи до нових поліфункціональних представників ряду імідазолу – 4-хлорімідазол-5-карбоніві кислот (II а-і). Перший із них стосується отримання незаміщених (II а-в) або 2-арилзаміщених (II г, д) кислот окисненням доступних альдегідів (Iа-в) [14] та (I г-д) [15] перманганатом калію в середовищі

80%-ного водного діоксану і приводить до цільових продуктів із виходами 68-80%.



I, II, R<sup>2</sup>=H, R<sup>1</sup>=Ph (а), 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), 1-нафтил (в);  
R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (г);  
R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (д).

Другий підхід виявився продуктивним для синтезу 2-галогенозаміщених 4-хлорімідазол-5-карбоніві кислот (II е-і). Його суть полягає у перетворенні альдегідів (I а, е-з) [16] у бромангідриди (III а-д) при взаємодії із *N*-бромосукцинімідом у присутності радикального ініціатора - азобісізобутиронітрилу (АІБН) у киплячому тетрахлорометані. При цьому у разі незаміщених по положенню 2 альдегідів (Iа-з) також відбувається бромовання вказаного положення імідазольного циклу. Бромангідриди (III а-д) послідовною дією гідроксиду натрію та розведеної хлоридної кислоти переведені у кислоти (II е-і) з виходами 71-80%.



I, R<sup>2</sup>=Cl, R<sup>1</sup>=Ph (е), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (є), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (ж); R<sup>2</sup>=H, R<sup>1</sup>=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (з);  
II, R<sup>2</sup>=Cl, R<sup>1</sup>=Ph (е), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (є), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (ж); R<sup>2</sup>=Br, R<sup>1</sup>=Ph (з), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (і);  
III, R<sup>2</sup>=Cl, R<sup>1</sup>=Ph (а), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в); R<sup>2</sup>=Br, R<sup>1</sup>=Ph (г), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (д).

Склад і структура синтезованих кислот (II а-і) узгоджуються з результатами вимірів їх ІЧ, ЯМР<sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C спектрів (див. експериментальну частину).

Росторегулюючу дію отриманих сполук вивчали в умовах лабораторних дослідів на рослинах озимої пшениці сорту "Безоста". Експерименти проводили в чашках Петрі в агар-агаровому середовищі, повторність дослідів чотирикратна. Облік результатів здійснювали на дев'ятий день після посіву. Одержані результати усереднені і подані в таблиці, яка засвідчує, що практично всі речовини в концентрації 0.01% є інгібіторами коренеутворення. Досить виражено такий ефект виявляється як для незаміщеної в положенні 2 кислоти (II а), так і її 2-(2-хлорофеніл)заміщеного аналога (II д). Більшість речовин, за винятком 2-хлорозаміщених

похідних (II е, ж), також схильні до інгібування зеленої маси рослин. З урахуванням низької токсичності синтезованих сполук (LD<sub>50</sub>>1000 мг/кг) доцільний подальший пошук серед них росторегуляторів.

#### Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук у КВг записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР<sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C в ДМСО-d<sub>6</sub> виміряні на спектрометрі Bruker Avance DRX-500 (500.13 і 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт – ТМС.

**1-(2)-Заміщені 4 хлоро-1H-імідазол-5-карбонові кислоти (II а-д.)** До суспензії 0.01 моль альдегіду (I а-д) в 40 мл 80%-ного водного діоксану при перемішуванні і охолодженні водою додавали по порціях впродовж 30 хв 5.22 г (0.02 моль) KMnO<sub>4</sub> і перемішували 2 год. Надлишок KMnO<sub>4</sub> усували

Таблиця

Росторегулююча активність синтезованих сполук (II а-і)

Сполука	Концентрація сполуки, %	Регулююча дія (% до контролю)			
		Маса сирої речовини кореня	Висота надземної частини	Маса сирої речовини рослини	Схожість насіння
II а	0.01	53.1	90.6	88.9	96.6
	0.001	92.9	99.8	99.5	94.0
	0.0001	98.3	96.0	99.1	95.3
II б	0.01	94.1	98.7	105.2	105.5
	0.001	100.1	97.4	96.6	107.0
	0.0001	105.3	96.3	103.9	104.4
II в	0.01	67.4	93.8	87.3	103.4
	0.001	86.0	95.7	93.2	98.3
	0.0001	101.1	97.9	92.1	98.5
II г	0.01	89.1	98.7	95.1	101.7
	0.001	99.6	99.1	97.1	100.0
	0.0001	100.2	98.8	95.3	98.0
II д	0.01	44.5	88.6	73.1	98.5
	0.001	102.0	99.1	101.9	96.6
	0.0001	100.9	98.7	99.9	101.7
II е	0.01	78.4	98.7	98.6	109.2
	0.001	102.0	98.5	101.9	105.5
	0.0001	98.3	97.0	99.2	104.1
II є	0.01	72.6	93.8	86.1	98.3
	0.001	84.5	94.6	85.5	101.7
	0.0001	98.2	97.2	99.6	101.9
II ж	0.01	91.6	102.0	98.7	101.7
	0.001	101.7	94.5	101.3	102.4
	0.0001	97.3	95.8	96.3	98.3
II з	0.01	76.2	92.1	87.5	103.4
	0.001	95.7	95.0	92.5	100.0
	0.0001	91.2	94.1	93.7	102.4
II і	0.01	78.1	96.9	84.3	98.3
	0.001	83.6	98.7	89.6	96.6
	0.0001	101.3	97.2	91.9	101.7

додаванням твердого  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до зникнення фіолетового забарвлення. Реакційну суміш розводили 50 мл води, осад відфільтровували, фільтрат підкислювали конц  $\text{HCl}$ . Осад, який утворився, відфільтровували, сушили і кристалізували з оцтової кислоти.

**1-Феніл-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II а).** Вихід 80 %, т.пл. 208-210°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1715 (C=O), 2510-2810 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.44-7.51 м ( $5\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 8.04с (1H,  $\text{H}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 119.25 ( $\text{C}^5$ ), 126.19, 128.84, 128.89, 136.63 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.79 ( $\text{C}^4$ ), 140.48 ( $\text{C}^2$ ), 159.23 (COOH). Знайдено, %: С 53.67; Н 3.12; N 12.55.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$ . Вирахувано, %: С 53.95; Н 3.17; N 12.58.

**1-(2-Метилфеніл)-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II б).** Вихід 68%, т.пл. 240-242°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1710 (C=O), 2520-2870 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.00 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.31-7.43 м ( $4\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 8.17 с (1H,  $\text{H}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 16.81 ( $\text{CH}_3$ ), 119.39 ( $\text{C}^5$ ), 126.47, 127.34, 129.25, 130.34, 134.57, 136.19 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.38 ( $\text{C}^4$ ), 140.40 ( $\text{C}^2$ ), 159.07 (COOH). Знайдено, %: С 55.67; Н 3.72; N 11.65.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$ . Вирахувано, %: С 55.83; Н 3.83; N 11.84.

**1-(1-Нафтил)-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II в).** Вихід 73%, т.пл. 227-230°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1715 (C=O), 2510-2890 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.22 д ( $1\text{H}_{\text{аром.}}$ ,  $J$  8.4 Гц), 7.55-8.09 м ( $6\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 8.13с (1H,  $\text{H}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 120.57 ( $\text{C}^5$ ), 121.48, 125.05, 125.29, 126.72, 127.77, 128.20, 129.57, 129.94, 133.28, 133.39 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.65 ( $\text{C}^4$ ), 141.26 ( $\text{C}^2$ ), 158.94 (COOH). Знайдено, %: С 61.42; Н 3.25; N 10.45.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$ . Вирахувано, %: С 61.66; Н 3.33; N 10.27.

**1-Метил-2-(3-нітрофеніл)-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II г).** Вихід 82%, т. пл. 232-234°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1710 (C=O), 2540-2930 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.90 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.84 т ( $1\text{H}_{\text{аром.}}$ ,  $J$  8.00 Гц), 8.16 д ( $1\text{H}_{\text{аром.}}$ ,  $J$  8.00 Гц), 8.37 д ( $1\text{H}_{\text{аром.}}$ ,  $J$  8.00 Гц), 8.47 с ( $1\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 12.95 ш.с. (1H, COOH). Знайдено, %: С 47.02; Н 2.81; N 14.75.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}_4$ . Вирахувано, %: С 46.91; Н 2.86; N 14.92.

**1-Феніл-2-(2-хлорофеніл)-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II д).** Вихід 87%, т. пл. 184-186°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1710

(C=O), 2525-2880 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.31-7.55 м ( $9\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 13.19 ш.с. (1H, COOH). Знайдено, %: С 57.42; Н 3.11; N 8.35.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вирахувано, %: С 57.68; Н 3.03; N 8.41.

**1-Арил-2,4-дигалогено-1H-імідазол-5-карбонові кислоти (II е-і).** До розчину 0.01 моль альдегіду (I а,е-з) в 20 мл  $\text{CCl}_4$  додавали 2.14 г (0.012 моль) N-бромсукцин-іміду [у випадку альдегіду (I е-ж)] або 4.28 (0.024 моль) [у випадку альдегіду (I а,з)], 50 мг АІБН і кип'ятили 0.5 год [у випадку альдегіду (I е-ж)] або 7 год [у випадку альдегіду (I а, з)]. Реакційну суміш охолоджували і відфільтровували осад сукциніміду. Фільтрат упарювали, залишок розчиняли в 10 мл 0.1н водно-спиртового (1:1) розчину  $\text{NaOH}$ , залишали на 1 год, розводили водою до 30 мл і фільтрували. Фільтрат підкислювали розведеною хлоридною кислотою до рН 4-5 осад, який утворився, відфільтровували, промивали водою і сушили.

**2,4-Дихлоро-1-феніл-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II е).** Вихід 72%, т.пл. 212-215°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1705 (C=O), 2600-2920 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.48-7.67 м ( $5\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 13.15 ш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 119.30 ( $\text{C}^5$ ), 126.17, 128.40, 128.90, 135.40 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 138.58 ( $\text{C}^2$ ), 137.65 ( $\text{C}^4$ ), 158.07 (COOH). Знайдено, %: С 46.50; Н 2.46; N 10.98.  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вирахувано, %: С 46.72; Н 2.35; N 10.90.

**2,4-Дихлоро-1-(4-фторофеніл)-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II є).** Вихід 78%, т.пл. 205-207°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1705 (C=O), 2580-2850 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.37-7.60 м ( $4\text{H}_{\text{аром.}}$ ), 13.37 ш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 115.90 д ( $J_{\text{C-F}}^2$  22.8 Гц) ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 122.05 ( $\text{C}^5$ ), 130.17, 134.09, 162.20 д ( $J_{\text{C-F}}^1$  251.5 Гц) ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.92 ( $\text{C}^2$ ), 135.02 ( $\text{C}^4$ ), 158.24 (COOH). Знайдено, %: С 43.50; Н 1.97; N 10.34.  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{O}_2$ . Вирахувано, %: С 43.67; Н 1.83; N 10.18.

**2,4-Дихлоро-1-(4-метоксифеніл)-1H-імідазол-5-карбонова кислота (II ж).** Вихід 71%, т.пл. 187-189°C. ІЧ спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1710 (C=O), 2580-2930 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.84 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 7.07 д ( $2\text{H}_{\text{аром.}}$ ,  $J$  7.5 Гц), 7.45 д ( $2\text{H}_{\text{аром.}}$ ,  $J$  7.5 Гц), 13.24 ш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 55.43 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 114.10 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 122.08 ( $\text{C}^5$ ), 129.22, ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.92 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 133.93 ( $\text{C}^2$ ), 135.28 ( $\text{C}^4$ ), 158.30

(COOH), 159.81 (C<sub>Ar</sub>). Знайдено, %: С 46.27; Н 2.72; N 9.55. C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вирахувано, %: С 46.02; Н 2.81; N 9.76.

**2-Бromo-1-фeнiл-4-хлоро-1H-iмiдазол-5-карбонова кислота (II з).** Вихiд 80%, т.пл. 190-192°C. IЧ спектр, см<sup>-1</sup>: 1715 (C=O), 2510-2890 (COOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 7.30-7.35 м (5H<sub>аром.</sub>), 13.30 ш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 122.89 (C<sup>5</sup>), 124.79, 127.70, 128.93, 129.55 (C<sub>Ar</sub>), 135.00 (C<sup>2</sup>), 136.71 (C<sup>4</sup>), 158.12 (COOH). Знайдено, %: С 39.67; Н 2.12; N 9.55. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вирахувано, %: С 39.83; Н 2.01; N 9.29.

**2-Бromo-1-(4-метоксифeнiл)-4-хлоро-1H-иmидазол-5-карбонова кислота (II i).** Вихiд 71%, т.пл. 180-182°C. IЧ спектр, см<sup>-1</sup>: 1710 (C=O), 2520-2870 (COOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 3.83 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 7.05 д (2H<sub>аром.</sub>, J 8.0 Гц), 7.36 д (2H<sub>аром.</sub>, J 8.0 Гц), 13.25 ш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 55.38 (CH<sub>3</sub>O), 114.10 (C<sub>Ar</sub>), 122.96 (C<sup>5</sup>), 125.32, 129.03 (C<sub>Ar</sub>), 129.35 (C<sup>2</sup>), 134.86 (C<sup>4</sup>), 158.18 (COOH), 159.73 (C<sub>Ar</sub>). Знайдено, %: С 41.67; Н 2.42; N 8.65. C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вирахувано, %: С 41.87; Н 2.56; N 8.88.

### Висновки

1. Розроблено препаративні методи синтезу низки нових 4-хлороімідазол-5-карбонових кислот, які базуються на окиснені 4-хлоро-5-формілімідазолів перманганатом калію або їх бромованні N-бромосукцинімідом з подальшим гідролізом.
2. Скринінг отриманих сполук показує перспективність пошуку в їх ряду нових інгібіторів росту рослин.

### Список літератури

1. Imai T., Uchida T., Yamaguchi K., Takao H., Goto T. Preparation of enantiomers of the new imidazole fungicides OK-8705 and OK-8801 and their antifungal activity against *Botrytis cinerea* and *Gibberella fujikuroi* // J. Pes. Sci. - 1993. - Vol. 18, №.4. - P. 375-380.
2. Kai H., Ichiba T., Takase A., Masuko M. Synthesis and fungicidal activities of heterocyclic compounds having α-methoxyimino-2-phenoxyethylbenzyl Group // J. Pes. Sci. - 2000. - Vol. 25, №.4. - P. 24-30.
3. Pat. USA. 4198423. 1,3-Bis-(trihalomethylsulfenyl)-imidazoline-2,4-diones / Heidelberg R. C., Limburgerhof P. E.-H., Boehl-Iggelheim M. C. J., Ludwigshafen Z; BASF Aktiengesellschaft (15.04.1980). //

<http://ip.com>.

4. Kuwano E. Studies on the synthesis and biological activity of imidazole compounds // J. Pes. Sci. - 1997. - Vol. 22, №2. - P. 156-164.
5. Pat. DE. 2624759. 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsaeurederivate, verfahren zu ihrer herstellung sowie ihre verwendung als insektizide, akarizide und fungizide / Beck G., Sasse K., Heitzer H., Hammann I., Brandes W; Bayer AG. (02.06.1976). // <http://v3.espacenet.com>.
6. Pat. DE. 2610527. 4,5-Dichloroimidazole-2-carboxylic acid derivatives / Beck G., Sasse K., Heitzer H., Eue L., Hammann I., Brandes W.; Bayer AG. (18.12.1979). // <http://v3.espacenet.com>.
7. Streit L., Gaudin M., Ebert J., Vanden E., Bossche H. A novel imidazole carboxylic acid ester is a herbicide inhibiting 14α-methyl-demethylation in plant sterol biosynthesis // Pes. Biochem. Physiol. - 1991 - Vol. 40, № 2. - P. 162-168.
8. Pat. DE. 2916647. Parabanic acid derivatives / Schirmer U., Becker R., Wuerzer B.; BASF Aktiengesellschaft. (11.08.1981). // <http://v3.espacenet.com>
9. Pat. JP 56-93315. Substituted phenylhydantoin derivative, its preparation, and herbicide containing said derivative as active component / Nagano H., Hashimoto Sh., Yoshida A., Masumoto K., Kamoshita K.; Sumitomo Chem Co LTD. (13.06.1983). // <http://ip.com>.
10. Pat. JP. 57-58672. Substituted phenylhydantoin derivative, its preparation, and herbicide comprising it as active ingredient / Asao S., Kamoshita K., Noguchi H.; Sumitomo Chem Co LTD. (08.04.1982). // <http://ip.com>.
11. Pat. JP. 55-53967. Phenylhydantoin derivative, its preparation and herbicide containing the same as active principle / Asao S., Yoshida A., Haida S., Hashimoto Sh.; Sumitomo Chem Co LTD. (20.11.1981). // <http://v3.espacenet.com>
12. Pat. DE. 2933917. 5-Imino-imidazolin-2-one, diese enthaltende herbizide und verfahren zur bekaempfung unerwunschter pflanzen mit diesen verbindungen / Rentzea C., Oeser H.-G., Jacobs P., Wuerzer B.; Basf AG. (11.03.1981). // <http://ip.com>.
13. Pat. USA. 4345936. Imidazoles, compositions and herbisidal method / Thibault Th., Clair R.; Eli Lilly and Company.

- (24.08.1982). // <http://ip.com>.
14. Chornous V.A., Bratenko M.K., Vovk M.V. Polyfunctional imidazole: I. Synthesis of 1-substituted 4-chloro-1H-imidazole-5-carbaldehydes by Vilsmeier—Haack reaction // Russ. Journ. of organic chemist. – 2009. – T.45, №8. – С. 1210-1213.
15. Chornous V.A., Grozav A.M., Bratenko M.K., Vovk M.V. Polyfunctional imidazole: IV. Synthesis 2-aryl-4-chloro-1-methyl(aryl)-1H-imidazole-5-carbaldehydes // Russ. Journ. of organic chemist. – 2011. – Vol. 47, № 10. – P. 1527-1530.
16. Chornous V.A., Grozav A.M., Rusanov E.B., Nesterenko A.M., Vovk M.V. Polyfunctional imidazole: II. Synthesis and reactions with nucleophilic reagents of 1-substituted-2,4-dichloro-1H-imidazole-5-carbaldehydes // Russ. Journ. of organic chemist. – 2011. – Vol. 47, № 5. – P. 699-706.

### Summary

Chornous V.O., Grozav A.M., Petrenko V.S., Vovk M.V.

### **SYNTHESIS AND GROWTH-REGULATING ACTION OF 4-CHLOROIMIDAZOL-5-CARBOXYLIC ACIDS**

New 4-chloroimidazol-5-carboxylic acids have been synthesized by the oxidation of 4-chloro-5-formylimidazoles with potassium permanganate or by the interaction with N-bromo-succinimide and subsequent hydrolysis. Growth-regulating action of the substances obtained has been investigated.