

В. В. Довлятян

Исследования в области синтеза гербицидов

Сообщение I. γ -Хлоркротиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты
(„кротилин“)

Отдельные представители арилоксиалкилкарбоновых кислот: 2,4-дихлорфеноксиуксусная (2,4-Д), 2-метил-4-хлорфенокси-(2М-4Х) и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная (2,4,5-Т)-- в качестве гербицидов применяются в практике сельского хозяйства для химической прополки посевов зерновых культур [1]. Из числа производных этих кислот особенно активной группой гербицидов являются соответствующие эфиры. Так, например, бутиловый эфир 2,4-Д как гербицид в 3—4 раза сильнее, чем натриевая соль кислоты [2]. Основными недостатками этого эфира являются значительная летучесть, не позволяющая применять гербицид на участках, соседних с чувствительными широколиственными культурами, и высокая стоимость исходного бутилового спирта.

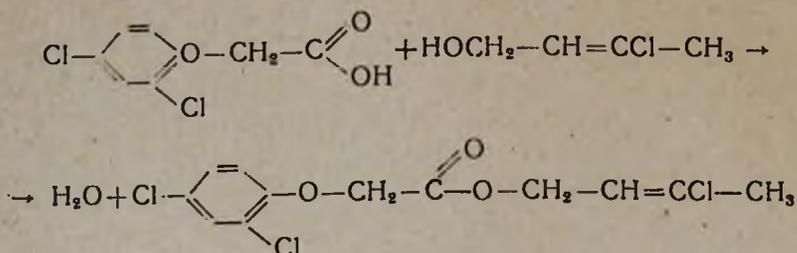
С целью изыскания новых, более приемлемых заменителей бутилового эфира 2,4-Д и учитывая, что введение атома хлора в спиртовый радикал сложных эфиров приводит к повышению точки кипения, а в некоторых случаях оказывает существенное влияние на проявление гербицидных свойств, нами синтезирован γ -хлоркротиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, названный „кротилином“, кипящий на 21—22° выше (при 1 мм), чем бутиловый эфир 2,4-Д, и представляющий собой кристаллическое вещество с т. пл. 33—34°.

Другим преимуществом полученного эфира перед бутиловым эфиром 2,4-Д является его большая доступность, т. к. одним из исходных продуктов его синтеза является 1,3-дихлорбутен-2—побочный продукт при производстве хлоропренового каучука.

С 1956 г. по 1958 г. включительно „кротилин“ подвергался широкому полевому испытанию кафедрой общего земледелия АрмСХИ (Карапетян [3]), отделом защиты растений Института земледелия МСХ АрмССР (Г. А. Дарбинян) и почвенно-агрономической станцией Тимирязевской сельскохозяйственной Академии (М. Я. Березовский). Далеко не полное обобщение результатов проведенных испытаний показывает, что „кротилин“— высокоактивный гербицид, приблизительно в 3 раза сильнее, чем натриевая соль 2,4-Д, и ничем не уступает ее бутиловому эфиру; для теплокровных животных он в 3 раза менее токсичен, чем натриевая соль 2,4-Д, имеет сносный, слабый эфирный запах, между тем как 2,4-Д обладает весьма неприятным и стойким запахом.

Высокая гербицидная активность и некоторые преимущества „кротилина“ перед применяемыми в сельском хозяйстве препаратами послужили основанием для разработки способов его получения.

По первому способу (А) эфир получается взаимодействием хлорангирида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с γ -хлоркритиловым спиртом, полученным омылением 1,3-дихлорбутена-2. Дальнейшее упрощение этого способа привело к непосредственной этерификации кислоты γ -хлоркритиловым спиртом (способ Б), — нагреванием кислоты со спиртом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора:

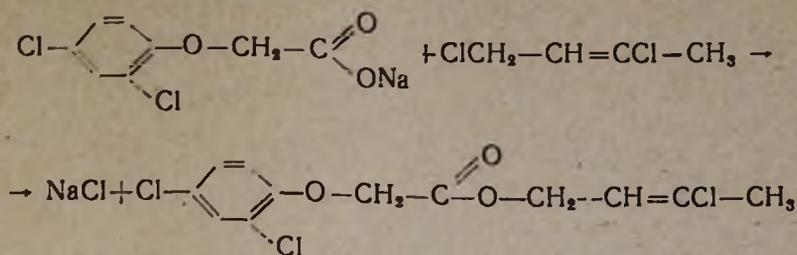


Применение концентрированной серной кислоты в качестве катализатора вызывает осмоление реакционной смеси и обильное выделение хлористого водорода, что, по-видимому, имеет место в результате сернокислотного гидролиза γ -хлоркритилового спирта.

Этерификации кислоты можно добиться и без применения катализаторов. При этом удаление образующейся в результате реакции воды путем отгонки, даже с применением незначительного избытка спирта (30% от теорет. количества), обеспечивает высокие выходы эфира (76—80% теории). Таким же образом кислота вступает в реакцию и с другими, в частности с бутиловым и изоамиловым спиртами, образуя соответствующие эфиры 2,4-Д с 70—72%-ными выходами. Пропиловый и этиловый эфиры получают с сравнительно более низкими выходами (40—50%). В данном случае легкость этерификации следует объяснить не только природой спиртов, но и кислоты, которая, будучи довольно сильной ($K = 2,3 \cdot 10^{-3}$), сама катализирует реакцию этерификации. Это предположение подтверждается тем, что хлоруксусная кислота ($K = 1,3 \cdot 10^{-3}$) тоже легко переводится в γ -хлоркритиловый эфир, в то время как другие, более слабые кислоты (например, бензойная) без применения катализаторов почти не этерифицируются.

„Кротилин“ синтезирован также действием γ -хлоркритилового эфира хлоруксусной кислоты на 2,4-дихлорфенолят натрия (способ В).

Особый интерес представляло получение эфира взаимодействием имеющейся в продаже натриевой соля 2,4-Д с 1,3-дихлорбутеном-2 (способ Г):



Этот способ нам показался более удобным и рентабельным: при его осуществлении отпадает необходимость омыления дихлорида и применения свободной кислоты.

Попытки осуществления реакции многочасовым кипячением исходных веществ в индифферентных растворителях (бензол, толуол, ксилол) даже при значительном избытке дихлорбутена и применении свежеприготовленных, предварительно промытых абсолютным спиртом натриевой и калиевой солей 2,4-Д не привели к желаемой цели. В указанных условиях компоненты реакции в основном не изменяются, и эфир образуется с незначительным выходом.

Была предпринята попытка осуществления реакции в среде метилового спирта, где образование сложных эфиров из солей и алкилгаллоидов протекает более гладко [4]. При этом выходы эфира повысились, но одновременно соль 2,4-Д, по-видимому в результате алкоголиза дихлорбутена, превращалась в соответствующую кислоту.

Все это побудило нас вести реакцию без растворителей, но при большом избытке дихлорбутена, служившего одновременно и средой. При многочасовом кипячении (20—24 час.) реакционной смеси и отношении молей реагирующих компонентов 1:6—7 эфир образуется с 50—60%-ным выходом. Однако эти условия не обеспечивают хорошей воспроизводимости синтеза: в результате многочасового кипячения иногда имеет место осмоление реакционной смеси, а также частичное превращение соли в свободную кислоту даже при применении тщательно высушенных исходных продуктов.

Можно было ожидать, что уменьшение продолжительности времени взаимодействия приведет к подавлению побочных реакций и тем самым к повышению выхода эфира. С этой целью была предпринята попытка применения пиридина в качестве катализатора.

Ускоряющее действие пиридина на образование сложных эфиров из солей карбоновых кислот и галлоидных алкилов установлено Ямадзакэ [5]. Им, в частности, показано, что реакцию этерификации хлористого бутила посредством ацетата натрия вызывает только добавка пиридина, а оптимальные выходы бутилацетата получаются при соотношении хлорида, ацетата натрия и пиридина 2:1:2—3.

Наши опыты показали, что при этерификации натриевой соли 2,4-Д дихлорбутеном нет необходимости применения такого большого количества пиридина. Изучение влияния соотношений реагирующих компонентов и пиридина, температурного режима и продолжи-

тельности реакции (см. таблицу) позволило установить, что синтез протекает гладко, а эфир получается с хорошими выходами (78–80% теории) даже в присутствии следов пиридина.

Таблица 1

Каталитическое действие пиридина на образование γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д из 0,1 моля натриевой соли 2,4-Д и 1,3-дихлорбутена-2

Количества		Температура в °С	Продолжи- тельность реакции в часах	Выход эфира в %
1,3-дихлор- бутена-2 в мл	пиридина в г			
60	4	100	0,5	60
60	1	100	1,5	61
60	1	115	1	65
60	0,66	110–120	2	72,6
60	0,67	115–125	2	74,2
60	0,5	115–120	3	78
60	0,2	100	5	66,6
60	0,1	130–135	3,5	71
30	0,1	130–135	5	78,6
14	0,2	130–135	6	62
20	0,28	130–135	2	60
80	—	140–145	20–24	50–60

Экспериментальная часть

Для синтеза γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д известными способами были приготовлены 2,4-дихлорфенол [6] с т. кип. 205–210°, т. пл. 41–42°; 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота [6] с т. пл. 138–139°, ее хлорангидрид [7] с т. кип. 135–137°/1 мм и γ -хлоркротиловый спирт [8] с т. кип. 150–162°.

Способ А. К смеси 23,95 г (0,1 моля) хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, 11,8 г (0,11 моля) γ -хлоркротилового спирта, 60 мл сухого бензола при охлаждении ледяной водой добавляют 8,7 г (0,11 моля) пиридина или эквимолекулярное количество триэтиламина. Смесь нагревают на водяной бане в течение 6 часов, затем несколько раз промывают водой, бензольный слой отделяют, высушивают над прокаленным серноокислым натрием, бензол удаляют при обыкновенном давлении, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 185–187°/2 мм. Полученный дестиллят по охлаждении затвердевает в кристаллическую, на вид ледяную массу. Выход 22,5 г или 72,6% теории.

Найдено %: С 46,45; Н 3,56; Cl 34,23

$C_{12}H_{11}O_3Cl_3$. Вычислено %: С 46,52; Н 3,55; Cl 34,41.

Способ Б. В 0,25 л колбу Вюрца, снабженную термометром и нисходящим холодильником, помещают 154,7 г (0,7 моля) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 97 г (0,91 моля) γ -хлоркротилового спирта. Колбу погружают в масляную баню и медленно нагревают, доводя температуру бани до 170°, а затем выключают нагреватель. Спустя

несколько минут при 94—95° начинается бурная реакция, сопровождающаяся выделением и отгонкой воды с незначительной примесью спирта. Дальнейшую отгонку воды следует вести при температуре масляной бани в 150—155°. Как только заканчивается отгонка основного количества воды и температура внутри колбы постепенно падает до 85°, прекращают нагревание. Всего отгоняется около 10—11 мл воды и 6—7 мл спирта. Остаток переносят в колбу Клайзена и удаляют избыток спирта под слабым вакуумом водоструйного насоса; для удаления не вошедшей в реакцию кислоты остаток растворяют в эфире, раствор несколько раз промывают 1%-ным раствором едкого натра, затем водой, эфирный слой отделяют, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 165,8—174 г или 76,5—80% теории.

Повторение опыта с применением 2,1 г *n*-толуолсульфоновой кислоты не привело к повышению выходов эфира.

Аналогично из 16,55 г (0,075 моля) 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты и 7,4 г (0,1 моля) бутилового спирта получен бутиловый эфир 2,4-Д. Т. кип. 165—166° /1 мм; выход 15 г или 72,9% теории. Из 16,55 г 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты и 8,8 г (0,1 моля) изоамилового спирта получено 15,4 г изоамилового эфира 2,4-Д или 70% теории; т. кип. 170°/2 мм.

Способ В. γ -Хлоркротиловый эфир хлоруксусной кислоты получен из 18,9 г (0,2 моля) хлоруксусной кислоты и 27,7 г (0,26 моля) γ -хлоркротилового спирта по вышеуказанному описанию. Выход 25,8 г или 70,7% теории, т. кип. 88°/1 мм; d_4^{20} 1,2325; n_D^{20} 1,4614. M_{RD} найдено 38,73, вычислено 40,82.

Найдено %: Cl 38,54

$C_8H_9O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 38,79.

К спиртовому раствору этилата натрия, полученному из 1,38 г металлического натрия и 30 мл абсолютного спирта, прибавляют 9,78 г 2,4-дихлорфенола и спирт отгоняют досуха сначала под слабым вакуумом, затем при 4 мм. К полученному таким образом феноляту добавляют 12 г γ -хлоркротилового эфира хлоруксусной кислоты. Смесь нагревают на масляной бане при 155—160° в течение 5 часов и по окончании реакции взбалтывают с водой, растворяют в эфире, промывают 1%-ным раствором едкого натра, затем водой, эфирный слой отделяют и высушивают над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 9—10 г или 52—59% теории.

Способ Г. В 0,5 л круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 145,8 г (0,6 моля) натриевой соли 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты, 180 мл 1,3-дихлорбутена-2 с т. кип. 120—127° и 0,6 г пиридина. Смесь при перемешивании нагревают на масляной бане при 130—135° в течение 5 часов. По окончании реакции смесь от-

Известия XII, 2—9

фильтровывают, избыток дихлорида удаляют на водяной бане под слабым вакуумом (водоструйный насос), а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 186—188°/1 мм. Выход 145,2—148,6 г или 78,2—80% теории.

В ы в о д ы

1. С целью изыскания новых заменителей бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты-2,4-Д синтезирован описываемый впервые γ -хлоркротиловый эфир этой кислоты— „кротилин“, который, в отличие от бутилового эфира 2,4-Д, сравнительно мало летуч и более доступен, как гербицид ничем не уступает ему, а по сравнению с применяемой в сельском хозяйстве натриевой солью 2,4-Д сильнее в 3 раза.

2. γ -Хлоркротиловый эфир 2,4-Д получен четырьмя способами: этерификацией хлорангидрида 2,4-Д и свободной кислоты γ -хлоркротиловым спиртом, действием γ -хлоркротилового эфира хлоруксусной кислоты на 2,4-дихлорфенолят натрия и взаимодействием натриевой соли 2,4-Д с 1,3-дихлорбутеном-2.

3. Показано, что 2,4-Д легко этерифицируется γ -хлоркротиловым, бутиловым и изоамиловым спиртами даже при небольшом избытке спиртов и без применения катализаторов.

4. Установлено, что натриевая соль 2,4-Д гладко реагирует с 1,3-дихлорбутеном-2 только в присутствии пиридина, оказывающего явное каталитическое действие на образование эфира.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 12 XII 1958

Վ. Վ. Դովլատյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում 1. 2,4-Դիքլորֆենօքսիքացախաթթվի γ -քլորկրոտիլային էսթերը (սկրոտիլին)

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Արօքսիակրկարոնական թթուների առանձին ներկայացուցիչները, հատկապես 2,4-դիքլորֆենօքսի-, 2-մեթիլ-4-քլորֆենօքսի- և 3,4,5-տրիքլորֆենօքսիքացախաթթուները օժտված են հերբիցիդային հատկությամբ և օգտագործվում են գյուղատնտեսության մեջ մոլախոտերի դեմ քիմիական պայքարի նպատակով: Որպես հերբիցիդներ ավելի հետաքրքիր են այդ թթուների էսթերները, որոնք իրենց ակտիվությամբ մի քանի անգամ գերազանցում են համապատասխան աղերին: Այդպիսին է, օրինակ, 2,4-դիքլորֆենօքսիքացախաթթվի 2,4-Դ-ի բուտիլային էսթերը. սակայն նրա լայն կիրառու-

թլան և մասսայական արտադրության համար լուրջ խոչընդոտ է հանդիսանում նրա հեշտ ցնդելիությունը և սինթեզի ելանյութի՝ բուտիլային սպիրտի դժվար մատչելիությունը:

2,4-Ռ-ի բուտիլային էսթերի նոր, ավելի մատչելի և պակաս ցնդելի փոխարինողներ առաջարկելու նպատակով և հաշվի առնելով, որ էսթերային ռադիկալում քլորի առումի ներմուծումը շատ հաճախ առաջ է բերում միացություն եռման կետի բարձրացում, իսկ երբեմն՝ հերքիցիդային ակտիվության ուժեղացում, սինթեզել ենք 2,4-Ռ-ի γ -քլորկրոտիլային էսթերը, որը նկարագրվում է առաջին անգամ:

Բուտիլային էսթերի հետ համեմատած այդ միացությունը, որն անվանում ենք «կրոտիլին», պակաս ցնդող, սովորական պայմաններում բլուրեղային նյութ է: Սինթեզված էսթերն ավելի մատչելի է, քանի որ նրա սինթեզի ելանյութերից մեկը՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը քլորոպրենային կաուչուկի արտադրության թափփուկ է:

Փորձական արդյունքները ցույց են տվել, որ «կրոտիլին»-ը մոտ 3—4 անգամ ավելի ակտիվ հերքիցիդ է, քան դուրադոնտետրոլային մեզ գործադրվող 2,4-Ռ-ի նատրիումական ազր և ոչնչով չի զիջում նրա բուտիլային էսթերին: «Կրոտիլին»-ը ստացել ենք չորս նդանակներով՝ γ -քլորկրոտիլային սպիրտով 2,4-Ռ-ի և նրա քլորանհիդրիդի էսթերացմամբ, նատրիումի 2,4-դիքլորֆենոլատի վրա քլորաքացալաթթվի γ -քլորկրոտիլային էսթերով ներգործելով և 2,4-Ռ-ի նատրիումական աղի ու 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի փոխազդեցությամբ:

Ցույց է տրված, որ 2,4-Ռ-ն հեշտությամբ էսթերանում է γ -քլորկրոտիլային, բուտիլային և իզոամիլային սպիրտներով, անգամ վերջինների ոչ մեծ ավելցուկի դեպքում և առանց կատալիզատորի առկայության: Այդ պեսք է բացատրել նրանով, որ 2,4-Ռ-ն, լինելով բավականին ուժեղ թթու, ինքն է կատալիզում էսթերացման ռեակցիան, որի հետևանքով սպասվող էսթերներն առաջանում են լավ ելքով:

Հաստատված է, որ 2,4-Ռ-ի նատրիումական աղի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի փոխազդեցությունը հարթ է ընթանում միայն կատալիզատորի՝ պիրիդինի ներկայությամբ, որի հետքերն անգամ կտրով կերպով արագացնում են ռեակցիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Гунар, Химические средства борьбы с сорной растительностью. Изд. МСХ СССР, Москва, 1951; И. И. Гунар, М. Я. Березовский, Химические средства борьбы с сорняками. Сельхозгиз, Москва, 1952; Н. Н. Мельников и Ю. А. Баскаков, Успехи химии 23, 2, 142 (1954).
2. M. S. Newtall, W. Fones, M. Renoll, J. Am. Chem. Soc. 69, 718 (1947); А. И. Королев, Ю. Старосельский, Агробиология 4, 170 (1952).
3. Н. О. Курапетян, Сборник научных трудов АрмСХИ 10, 273 (1958).
4. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии. Госхимиздат, Москва, 1950, 194.
5. РЖХ 9, 30504, 1957; см. Ямадзакі.
6. E. Ebel, Chem. Educ. 24, 449 (1947).
7. V. H. Freed, J. Am. Chem. Soc. 68, 2112 (1946).
8. А. А. Клебанский, К. К. Чувачалова, Синтетический каучук 6, 16 (1935).