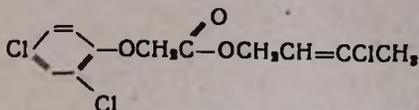


В. В. Довлатян

Исследования в области синтеза гербицидов

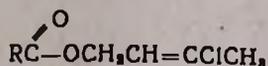
Сообщение II. γ -Хлоркротиловые эфиры арокси- и галоидуксусных кислот

В предыдущем сообщении [1] были описаны способы получения и некоторые свойства нового гербицида „кротилина“— γ -хлоркротилового эфира 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты



по своей активности в несколько раз превосходящего применяемую в сельском хозяйстве натриевую соль 2,4-Д.

С целью установления некоторых вопросов связи между гербицидной активностью и строением соединений синтезированы γ -хлоркротиловые эфиры ароксисукусных и галоидуксусных кислот со следующей общей формулой:

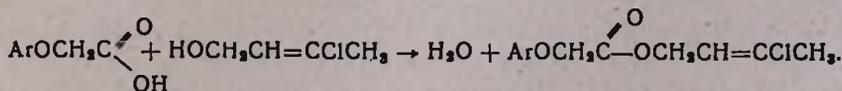


где $\text{R} = \text{ArOCH}_2$, ClCH_2 и Cl_2C (см. таблицу 1)

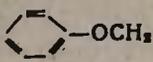
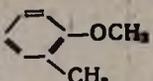
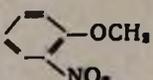
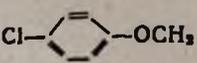
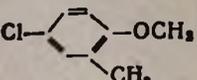
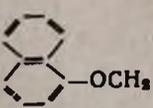
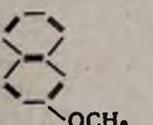
Наличие различных радикалов в синтезированных соединениях дает возможность выяснить влияние природы кислотного остатка эфиров на их гербицидную активность.

Указанные соединения получены в основном способами, разработанными ранее для γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д. Так, взаимодействием в присутствии пиридина хлорангидридов ароксисукусных кислот с γ -хлоркротиловым спиртом получены соответствующие эфиры (способ А).

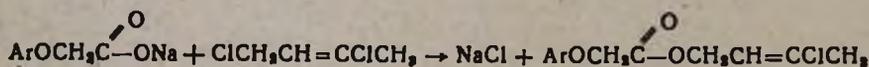
Оказалось, что некоторые ароксисукусные кислоты, как и 2,4-дихлорфеноксисукусная, в той или иной мере также могут быть этерифицированы γ -хлоркротиловым спиртом, причем без применения катализаторов и при небольшом избытке спирта (способ Б):



Было установлено, что в аналогичных условиях особенно легко протекает этерификация галоидуксусных кислот, в результате чего ожидаемые эфиры получают с более высокими выходами, чем при

R	Выход в % при способе			Т. кип. в°С
	А	Б	В	
ClCH_2	—	75,5	—	88°/1 мм
Cl_2C	—	74,4	—	90°/1 мм
	70	73	74,8	155—156°/1 мм
	72	—	68	165°/3 мм
	—	47	75	208—210°/1 мм
	—	—	47	185—186°/3 мм
	69	60	62	172—173°/1 мм
	—	44	—	208—210°/1 мм
	—	62	63	215°/1 мм

этерификации ароксикусусных кислот. Синтез эфиров осуществлен также взаимодействием соответствующих натриевых солей с 1,3-дихлорбутеном-2 (способ В):



Для подтверждения ранее полученных данных о каталитическом действии пиридина на образование γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д из ее натриевой соли и 1,3-дихлорбутена-2 реакция осуществлялась при различных условиях (температуры, соотношения реагирующих веществ) как с применением, так и без применения катализатора. Оказалось, что при многочасовом (30—40 ч.) кипячении реакционной

Таблица 1

=CClCH₂

Т. пл. в°С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		%, Cl	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
—	1,2325	1,4615	40,63	40,82	38,54	38,79
—	1,4162	1,4750	49,88	50,55	56,60	56,34
—	1,1816	1,5140	61,13	61,71	14,48	14,76
—	1,1505	1,5220	66,38	66,33	13,69	13,94
—	1,3414	1,5340	66,10	67,91	12,11	12,43
46—47	—	—	—	—	26,11	25,82
43	1,2637	1,5380	71,68	71,20	24,37	24,56
54	—	—	—	—	12,43	12,22
43	—	—	—	—	11,93	12,22

смеси, содержащей большой избыток дихлорбутена, эфиры образуются с низкими выходами, а соли некоторых ароксисукусных кислот (фенокси-, 2-метилфеноксисукусных кислот) вовсе не реагируют; в присутствии же следов пиридина реакция резко ускоряется, и эфиры получаются в основном с удовлетворительными выходами (см. таблицу 2). Некоторые физико-химические константы полученных соединений, данные их анализа и выходы по отдельным способам приведены в таблице 2.

Предварительные лабораторно-вегетационные опыты, проведенные в Институте земледелия МСХ АрмССР Г. А. Дарбиняном, показывают, что из числа γ-хлоркротиловых эфиров ароксисукусных кислот высокой гербицидной активностью обладают эфиры с 4-хлорфенокси- и

Таблица 2

Каталитическое действие пиридина на образование γ -хлоркротиловых эфиров ароксинуксусных кислот (при 130—135°)

Кислоты	Количество			Продолжительность реакции в часах	Выход эфиров
	натриевой соли в г	дихлорбутена в мл	пиридина в г		
феноксинуксусная	26,1	90	1	1,45	72
	15,1	60	0,087	4,5	77
	17,4	30	0,2	4	72,6
2-метилфеноксинуксусная	16,36	60	0,087	5	70
	18,8	30	0,2	5	62,8
β -нафтоксинуксусная	19,5	60	0,087	4,5	63,4
2-нитрофеноксинуксусная	17,8	60	0,087	4	60
4-хлорфеноксинуксусная	11,2	40	0,062	4,5	47
2-метил-4-хлорфеноксинуксусная	35,6	130	0,16	4,5	60
	19,4	30	0,18	5	62

2-метил-4-хлорфенокси-радикалами в кислотном остатке. Остальные эфиры оказались практически неактивными. Особый интерес представляет γ -хлоркротиловый эфир трихлоруксусной кислоты, который, в противоположность кротилину и его аналогам, будучи нетоксичным для двудольных растений (например хлопчатника), подавляет рост злаковых растений.

Экспериментальная часть

Необходимые исходные ароксинуксусные кислоты, их хлорангидриды и γ -хлоркротиловый спирт получены известными способами. Выделение продуктов реакции осуществлено обработкой по прописи γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д [1].

Способ А. К смеси 0,1 моля хлорангидрида ароксинуксусной кислоты, 0,11 моля γ -хлоркротилового спирта и 60 мл сухого бензола при охлаждении ледяной водой добавляют 0,1 моля пиридина, затем нагревают на водяной бане в течение 6 часов и обычной обработкой выделяют эфир.

Способ Б. В 0,25 л колбу Вюрца, снабженную термометром и нисходящим холодильником, помещают 0,2 моля кислоты (моноклор-, трихлор- или ароксинуксусной), 0,26 моля γ -хлоркротилового спирта, смесь нагревают на масляной бане (температура бани 165—170°), затем выключают нагреватель. Спустя несколько минут начинается бурная реакция с выделением капельки воды. При 150—155° отгоняют образующуюся воду, пока температура внутри колбы (94—95°) не спадет до 80—84°. Остаток переносят в колбу Клайзена, избыток спирта удаляют в слабом вакууме, выделяя соответствующей обработкой эфир.

Способ В. В 0,25 л круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 0,1 моля натриевой соли ароксидуксусной кислоты, 30 мл 1,3-дихлорбутена-2 и 0,2 г пиридина, смесь при перемешивании в течение 5 часов нагревают на масляной бане при 130–135°. По окончании реакции смесь отфильтровывают, избыток дихлорида удаляют на водяной бане в слабом вакууме, остаток растворяют в эфире, эфирный раствор промывают 1%-ным раствором едкого натра, затем водой. Эфирный слой отделяют, высушивают и после удаления эфира перегонкой в вакууме выделяют эфир.

В ы в о д ы

1. Получены и охарактеризованы не описанные в литературе γ-хлоркротиловые эфиры арокси- и галоидуксусных кислот.

2. Показано, что хлор-, трихлор- и некоторые ароксидуксусные кислоты легко этерифицируются γ-хлоркротиловым спиртом без применения катализаторов и при небольшом избытке спирта.

3. Установлено, что синтез указанных эфиров (взаимодействием натриевых солей ароксидуксусных кислот с 1,3-дихлорбутеном-2) может быть осуществлен лишь в присутствии пиридина в качестве катализатора.

4. Из числа полученных соединений высокой гербицидной активностью обладают γ-хлоркротиловые эфиры 4-хлорфенокси- и 2-метил-4-хлорфеноксидуксусных кислот (против широколистных сорняков) и трихлоруксусной кислоты (против злаков).

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 22 I 1959

Վ. Վ. Դավթյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II. Արցախի- և ճալոզենարացախարբուների
γ-քլորկրոտիլային էտրերները

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ի նկատի ունենալով 2,4-դիքլորֆենոքսիքացախաթթվի γ-քլորկրոտիլային էսթերի («կրոտիլին»-ի) հերբիցիդային բարձր ակտիվությունը [1] և նպատակ ունենալով պարզել թե նույն շարքի էսթերներում թթվային մնացորդի բնույթն ինչպիսի ազդեցություն է թողնում հերբիցիդային հատկությունների վրա, սինթեզել ենք այլ արոքսիքացախաթթուների և հալոզենարացախաթթուների γ-քլորկրոտիլային էսթերներ (աղյուսակ 1): Այդ միացությունները, որոնք նկարագրվում են առաջին անգամ, ստացված են γ-քլորկրոտիլին սպիրտով թթուների կամ նրանց քլորանհիդրիդների էսթերացումով և համապատասխան նատրիումական աղերի ու 1,3-դիքլորբուտենի-2-ի փոխազդեցությամբ:

Յուլյց է արված, որ ինչպես 2,4-դիքլորֆենօքսիքացախաթթուն, այնպես էլ մոնոքլոր-, տրիքլոր- և որոշ արօքսիքացախաթթուներ քլորկրոտիլային սպիրտով էսթերանում են առանց կատալիզատորների առկայության, սպիրտի ոչ մեծ ավելցուկ օգտագործելիս:

Ուսումնասիրելով արօքսիքացախաթթուների նատրիումական աղերի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի փոխազդեցության համապատասխան էսթերների առաջացման պայմանները՝ կապված ջերմաստիճանի, ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի ու պիրիդինի քանակական հարաբերության հետ (աղյուսակ 2), հաստատված է պիրիդինի կատալիտիկ ազդեցությունը և ցուլց է արված, որ ռեակցիայի պրոդուկտները բավարար ելքերով գոյանում են միայն պիրիդինի հետքերի ներկայությամբ:

Ստացված միացությունների փորձարկումը ցուլց է տվել, որ մինչդեռ կրոտիլինի, 4-քլորֆենօքսի- և 2-մեթիլ-4-քլորֆենօքսիքացախաթթուների Դ-քլորկրոտիլային էսթերներն ընտրողաբար ճնշում են երկշաքիլ մոլախոտերի աճը, չմասնակցում հացազգի բույսերին, տրիքլորքացախաթթվի Դ-քլորկրոտիլային էսթերը, ընդհակառակը, ազդում է հացազգի մոլախոտերի վրա և թունավոր չէ երկշաքիլ բույսերի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1 В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 125 (1959).