

В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Исследования в области синтеза гербицидов

Сообщение III. γ -Хлоркротиловые эфиры алифатических, ароматических, моно- и дикарбоновых кислот

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что на гербицидную активность γ -хлоркротиловых эфиров арокси- и галоидуксусных кислот существенное влияние оказывает природа кислотного остатка эфира.

Интересно было получить соединения, близкие по строению к этим эфирам, но содержащие остатки других алифатических, ароматических, моно- и дикарбоновых кислот.

Синтез указанных соединений осуществлен действием натриевых солей кислот на 1,3-дихлорбутен-2 [1, 2]. Как и можно было ожидать, без применения в качестве катализатора пиридина натриевые соли кислот, подобно солям ароксидуксусных, трудно или вовсе не реагируют с 1,3-дихлорбутеном-2. Так, при пятичасовом кипячении смеси ацетата натрия и 1,3-дихлорбутена-2 в избытке соответствующий эфир образуется лишь с 26%-ным выходом от теории. В одинаковых условиях бензоат натрия не превращается в эфир. В присутствии же пиридина реакция ускоряется, и эфиры получаются с хорошими выходами. Результаты опытов по установлению влияния природы кислоты и количества катализатора на продолжительность реакции и выходы эфиров приведены в таблице 1. Из нее видно, что увеличение количества пиридина уменьшает продолжительность реакции, причем с 1,3-дихлорбутеном-2 легко реагируют натриевые соли алифатических и ароматических кислот, которые в этом отношении почти не отличаются от ароксидуксусных. Соли дикарбоновых кислот, в частности щавелевой, превращаются в эфиры сравнительно медленно.

Так как пиридин присоединяет галоидные алкилы, давля при этом соли пиридиниевых оснований, а в данном случае—хлористый γ -хлоркротилпиридиний, то каталитическое действие пиридина следует приписать этой соли. Это предположение подтверждается тем, что под действием хлористого γ -хлоркротилпиридиния натриевые соли фенокси-, 2,4-дихлорфеноксиуксусных и бензойной кислот образуют эфиры с такой же скоростью и с такими же выходами, как и при применении пиридина. Аналогично ведут себя и другие соли пиридиниевых оснований. На примере получения γ -хлоркротилового эфира бензойной кислоты доказано, что природа галогена и радикала этих солей на скорость реакции и выход эфира существенно не влияет.

Таблица 1

Каталитическое действие пиридина на образование γ -хлоркротиловых эфиров карбоновых кислот из 0,1 моля натриевой соли и 1,3-дихлорбутена-2 (при 130—135°C)

Натриевые соли кислот	Количество		Продолжительность нагревания в часах	Выход эфиров в %
	дихлорбутена в мл	пиридина в г		
уксусной	30	0,1	7	88,5
"	30	0,2	4,5	74
"	30	--	5	26
масляной	30	0,2	7	75
изовалерьяновой	30	0,2	6	68,5
щавелевой	60	0,2	8	22,7
"	60	0,8	4	52,4
яantarной	60	0,2	10,5	61
"	60	0,4	6	61,5
бензойной	30	0,1	4,5	81
терефталевой	60	0,4	6	35,2
"	60	0,8	5	70

На каталитическое действие, кроме пиридина, были испытаны также алифатические и ароматические амины, гидрат окиси аммония и аммиак. Опыты показали, что анилин и гидрат окиси аммония не катализируют реакцию, алифатические же амины (диэтил-, триэтиламины) и отчасти аммиак действуют подобно пиридину.

Некоторые физико-химические константы и данные анализа полученных соединений приведены в таблице 2*. Результаты испытания гербицидной активности описываемых эфиров будут сообщены отдельно.

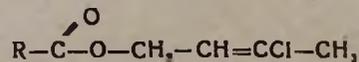
Экспериментальная часть

Смесь натриевой соли кислоты, 1,3-дихлорбутена-2 и пиридина или эквивалентного количества диэтил-, триэтиламинов и хлористого γ -хлоркротилпиридиния нагревают, помешивая, на масляной бане при 130—135°. Соотношение реагирующих веществ, катализатора и продолжительности нагревания, обеспечивающее оптимальные выходы эфиров, указано в таблице 1. По окончании реакции избыток дихлорбутена удаляют под слабым вакуумом, остаток растворяют в эфире, эфирный раствор промывают водой, высушивают и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Аналогичным образом эфиры получены под действием бромистого пропила- и йодистого метилпиридиния, взятых в эквивалентном пиридину количестве.

* Определение физико-химических констант проведено ассистентом кафедры общей химии Арм. СХИ Авдалаян.

Таблица 2



R	Т. кип. в°С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ *	91/55 мм	1,4523	1,1090	35,96	36,16	23,90	23,72
C ₂ H ₅	81/3 мм	1,4510	1,0277	43,465	43,89	20,11	20,29
тр.-C ₄ H ₉	91/3 мм	1,4490	1,005	49,82	51,02	18,63	18
CH ₂ CCl=CHCH ₂ OC=O	146—148/2 мм (жидкие кристаллы)	—	—	—	—	26,59	26,81
CH ₂ CCl=CHCH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₃	173/2 мм	1,4870	1,2118	69,73	69,90	24,06	23,78
	126—128°/1 мм	1,5332	1,1706	55,45	55,47	16,86	16,97
CH ₂ CCl=CHCH ₂ OC(=O) 	т. пл. 70°	—	—	—	—	20,69	20,41

* Литературные данные [3]: т. кип. 80,5—81,5°/25 мм, d_4^{20} 1,1029; n_D^{20} 1,4495; MR_D 36,16.

В ы в о д ы

1. Получены и охарактеризованы γ -хлоркротиловые эфиры алифатических, ароматических, моно- и дикарбоновых кислот, которые, за исключением ацетата, описываются впервые. Синтез осуществлен действием натриевых солей кислот на 1,3-дихлорбутен-2 в присутствии пиридина в качестве катализатора.

2. Показано, что, подобно пиридину, реакцию образования γ -хлоркротиловых эфиров карбоновых кислот катализируют соли пиридиновых оснований, а также другие алифатические амины и аммиак.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 7 III 1959

Վ. Վ. Դովլատյան, Թ. Օ. Չակրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում III. Ալիֆատիկ, արոմատիկ, մոնո- և երկկարբոնական բրուցների
 γ -քլորկրոտիլային էսթերները

Ա մ փ ո ւ լ մ

Ինչպես նշված է մեր նախորդ հաղորդումներում [1, 2], արօքսիքացախաթթուների և հալոգենաքացախաթթուների γ -քլորկրոտիլային էսթերների հերբիցիդային ակտիվության վրա էական ազդեցություն է թողնում նրանց թթվային մնացորդի բնույթը: Հետաքրքիր էր ստանալ իրենց կառուցվածքով նշված էսթերներին մոտ, բայց ալիֆատիկ, արոմատիկ, մոնո- և երկկարբոնական թթուների մնացորդներ պարունակող միացություններ:

Այդ միացությունների սինթեզը կատարել ենք մեր մշակած մեթոդով [1, 2], կարբոնաթթուների նատրիումական աղերի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի փոխազդեցությամբ: Փորձերը ցույց տվեցին, որ առանց կատալիզատորի՝ պիրիդինի առկայության, ինչպես արօքսիքացախաթթուների, այնպես էլ այլ կարբոնաթթուների նատրիումական աղերը 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հետ դժվարությամբ են սեպելիսի մեջ մտնում կամ բոլորովին չեն մտնում:

Ուսումնասիրելով կարբոնաթթուների բնույթի և կատալիզատորի քանակի ազդեցությունը սեպելիսի արագության և էսթերների ելքերի վրա, պարզված է, որ պիրիդինի քանակության մեծացման հետ զուգընթաց կրճատվում է սեպելիսի տեղությունը: Հաստատված է, որ ալիֆատիկ, արոմատիկ և մոնոկարբոնական թթուների նատրիումական աղերն ավելի արագ են փոխարկվում էսթերների, քան երկկարբոնական թթուների աղերը (տե՛ս աղյուսակ 1):

Միաժամանակ ցույց է տրվում, որ կարբոնաթթուների γ -քլորկրոտիլային էսթերների առաջացման այս սեպելիսի կատալիզում են նաև պիրիդինիումի աղերը (համապատասխան քլոր- γ -քլորկրոտիլատը, լուգմեթիլատը և բրոմպրոպիլատը), ինչպես նաև ալիֆատիկ ամինները և մասամբ ամոնիակը:

Բացառությամբ ացետատի, ստացված միացությունները նկարագրվում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *В. В. Довлатян*, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 125 (1959).
2. *В. В. Довлатян*, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 203 (1959).
3. *А. А. Петров*, ЖОХ 10, 1418 (1940).