ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIII, № 2—3, 1960 Химические науки

В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Исследования в области синтеза гербицидов

Сообщение V. γ-Хлоркротиловые амиды арокси- и галоидуксусных кислот

Известно, что галоидарилоксиуксусные кислоты при внесении в почву действуют на сорную растительность намного слабее, чем при обработке наземной части растений [1]. Главной причиной слабой гербицидной активности этих соединений является их малая устойчивость в почве [2]. Между тем значительно более устойчивы и эффективны в почве амиды и некоторые анилиды указанных кислот [3].

Наряду с этим известен ряд гербицидов, которые проявляют выраженную активность только в почвенных условиях и также содержат амидную функцию. К таким препаратам можно отнести производные мочевины и карбаминовой кислоты: изопропилфенилкарбамат, изопропил-3-хлорфенилкарбамат, дихлоральмочевина и другие [4].

Таким образом, на основании приведенных данных можно предполагать, что наличие амидной группы в молекулах ряда соединений, по-видимому, способствует их активности и устойчивости в почве.

Эти соображения побудили нас синтезировать γ-хлоркротиловые амиды ароксиуксусных и галоидуксусных кислот со следующей общей формулой:

$$RCONHCH_2CH=CClCH_3,$$

где $R = ArOCH_2,\ CClH_2,\ CCl_3$

Исходя из вышесказанного можно было ожидать, что полученные амиды проявят в почве более высокую гербицидную активность, чем соответствующие ранее синтезированные γ-хлоркротиловые эфиры арокси- и галоидуксусных кислот [5].

Необходимый для синтеза приведенных амидов γ-хлоркротиловый амин получен из 1,3-дихлорбутена-2 по методу, основанному на применении гексаметилентетрамина [5]:

$$CH_3CCl=CHCH_2Cl \xrightarrow{(CH_2)_6N_4} CH_3CCl=CHCH_2Cl-(CH_2)_6N_4 \xrightarrow[C_2H_5OH]{HCl}$$

$$\rightarrow CH_3CCl_2=CH-CH_2-NH_2$$

Конденсацией полученного амина с ароксиацетил- и галоидацетилхлоридами в присутствии щелочи синтезированы γ-хлоркротиловые амиды:

$$RCOCl+H_2NCH_2CH=CClCH_3 \xrightarrow{NaOH} \underset{H}{RCONCH_2CH=CClCH_3}$$

Опыты показали, что с целью ароксиацетилирования γ-хлоркротилового амина вместо хлорангидридов успешно могут быть применены этиловые эфиры кислот

$$ArOCH_2COOC_2H_5 + H_2NCH_2CH=CClCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow ArOCH_2CONHCH_2CH=CClCH_3$$

Оказалось, что аналогичным образом реагируют и свободные кислоты. В этом случае высоких выходов амидов можно добиться даже при применении незначительного избытка амина (на 1 моль кислоты—1,1 моля амина):

$$ArOCH_2COOH + H_2NCH_2CH=CClCH_3 \rightarrow ArOCH_2CONHCH_2CHCClCH_3$$

Легкость, с которой ароксиуксусные кислоты образуют амиды и, как ранее было показано, также эфиры, получаемые этерификацией этих кислот спиртами без применения катализаторов [6], по-видимому, следует приписать их значительной кислотной силе, благодаря чему эти кислоты с амином легко образуют соли, которые при нагревании разлагаются на амиды. Более слабые кислоты, например уксусная и в особенности бензойная, в одинаковых условиях образуют амиды с низкими выходами, а γ-хлоркротиламинная соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при нагревании выше точки плавления превращается в ожидаемый амид.

Выходы амидов, полученных по отдельным способам, а также их т. пл. и данные анализов приведены в таблице.

Предварительное испытание гербицидных свойств синтезированных амидов, проведенное сотрудником Института общего земледелия МСХ АрмССР Г. А. Дарбиняном, показывает, что замена эфирного кислорода γ-хлоркротиловых эфиров ароксии галоидуксусных кислот амидной группой отрицательно влияет на активность этого ряда соединений.

Так, γ-хлоркротиловые амиды 2, 4-дихлорфеноксии 2-метил-4-хлорфеноксиуксусных кислот по своей активности заметно уступают соответствующим эфирам. В то время как γ-хлоркротиловый эфир трихлоруксусной кислоты является активным гербицидом, подавляющим рост однодольных сорняков, соответствующий амид совершенно лишен этих свойств.

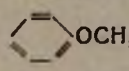
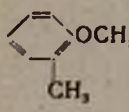
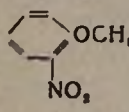
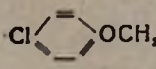
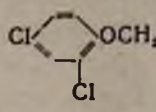
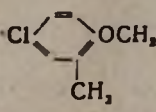
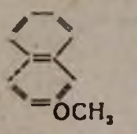
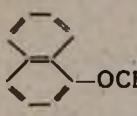
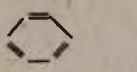
Экспериментальная часть

Получение γ-хлоркротиловых амидов ароксии галоидуксусных кислот

1. *Из хлорангидрида кислоты.* К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 40 *мл* бензола при перемешивании и охлаждении холодной водой по каплям прибавляют 0,1 моля γ-хлоркротилового амина с т. кип. 128—131°, затем 0,11 моля 20%-ного раствора едкого натра, после чего смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1,5 часа.

Таблица

$R—CONHCH_2CH=CClCH_3$

R	Выходы в % по методу			Т. пл. в °С	Анализ Cl в %	
	1	2	3		найдено	вычислено
	53,8	95,3	91,1	62	14,83	14,88
	—	50	79	60	14,14	14,05
	—	—	70	57	12,50	12,41
	—	—	72,8	102	26,06	25,99
	61	—	79,1	123	34,63	34,63
	—	59	94,6	105	24,35	24,73
	—	—	94,3	102	12,15	12,26
	—	—	92,3	110	12,32	12,26
	60,7	—	11,6	50	15,88	16,93
CH_3	—	—	27,6	т. кип. 135°/6 *мм*	23,85	24,07
CH_2Cl	68,8	—	—	38	39,34	39,01
CCl_3	43	—	—	58	56,66	56,57

По окончании реакции отделяют бензольный слой от водного, последний экстрагируют два раза по 20 *мл* бензола и соединенные бензольные экстракты промывают сначала 5%-ным раствором соляной кислоты, затем 5%-ным раствором кислого углекислого натрия, опять водой и высушивают над прокаленным сернокислым натрием.

После удаления бензола в слабом вакууме закристаллизовавшийся остаток перекристаллизовывают из 70%-ного спирта.

γ-Хлоркротиловые амиды уксусной и монохлоруксусной кислот перегнаны в вакууме; т. кип. γ-хлоркротилового амида уксусной кислоты—135°/6 *мм*, а монохлоруксусной 134—135°/3 *мм*, т. пл. 38°.

2. *Из этилового эфира кислоты.* Смесь 0,1 моля эфира кислоты и 0,15 моля γ-хлоркротилового амина нагревают на сплаве Вуда при 135—140° в течение 2-х часов. Затем охлаждают, промывают 5%-ным раствором едкого натра, водой; твердый продукт реакции отфильтровывают. Полученный сырой амид перекристаллизовывают из 70%-ного спирта.

3. *Из свободной кислоты.* Смесь 0,1 моля кислоты и 0,11 моля γ-хлоркротилового амина нагревают на сплаве Вуда при 155—160° в течение 2 часов. По истечении этого времени смесь охлаждают и продукт реакции выделяют так, как указано в предыдущем способе.

Выводы

Получено и охарактеризовано 12 неописанных в литературе γ-хлоркротиловых амидов арокси- и галоидуксусных кислот. Разработаны способы их получения, из коих наиболее удачен метод, основанный на непосредственном взаимодействии кислот с γ-хлоркротиловым амином.

Результаты предварительного испытания гербицидной активности полученных амидов показывают, что замена эфирного кислорода γ-хлоркротиловых эфиров арокси- и галоидуксусных кислот амидной группой снижает гербицидную активность препаратов в почве.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 2 III 1960

Վ. Վ. Դովլաթյան և Թ. Օ. Ջաքրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում V. Արօքսի- և հալոգենացրացախաթթուների γ-քլորկրոտիլային ամիդներ

Ամփոփում

Հայտնի է, որ հալոգենարիլօքսիքացախաթթուները հող ներմուծելիս մոլախոտային բուսականության վրա ավելի թույլ են ներգործում, քան վերերկրյա բուսածածկը մշակելիս։ Մինչդեռ հողում ավելի կայուն և էֆեկտիվ են այդ թթուների ամիդները և մի քանի անիլիդները։

Հայտնի են նաև ամիդալին խումբ պարունակող այլ հերբիցիդներ, որոնք ցուցաբերում են որոշակի արտահայտված հերբիցիդային հատկություններ միևնույն հողի մեջ։

Այս տվյալներն ասում են այն մասին, որ ամիդալին խմբի առկայությունը մի շարք նյութերի մոլեկուլներում, ըստ երևույթին, նպաստում է հողում ունեցած նրանց ակտիվությանը և կայունությանը։

Նշենք, վերոհիշյալից, հետաքրքիր էր սինթեզել առաջներում մեր ստացած արօքսի- և հալոգենաքացախաթթուների γ-քլորկրոտիլինալին էսթերների համապատասխան ամիդները։

Այդ միացությունները, որոնք նկարագրվում են առաջին անգամ, սինթեզված են արօքսի- և հալոգենաքացախաթթուների քլորանհիդրիդների, ինչպես նաև համապատասխան էթիլէսթերների ու γ-քլորկրոտիլալին ամինի կոնդենսման ճանապարհով։

Փորձերը ցույց տվեցին, որ այդ ամիդները հեշտությամբ և բարձր ելքերով ստացվում են նաև արօքսիքացախաթթուների և γ-քլորկրոտիլալին ամինի փոխազդեցությամբ, անգամ վերջինիս աննշան ավելցուկի դեպքում։

Աղյուսակում բերված են սինթեզված ամիդների ելքերն՝ ըստ առանձին նղանակների, նրանց հալման կետերը և անալիզի տվյալները։

Ստացված միացությունների նախնական փորձարկումը ցույց է տվել, որ հակառակ մեր ակնկալության, արօքսի- և հալոգենաքացախաթթուների γ-քլորկրոտիլալին էսթերների էսթերային թթվածնի փոխարինումը ամիդալին խմբով փոքրացնում է նրանց ակտիվությունը հողում։ Այսպես, 2, 4-դիքլորֆենօքսի- և 2-մեթիլ-4-քլորֆենօքսիքացախաթթուների γ-քլորկրոտիլալին ամիդներն իրենց ակտիվությամբ զգալիորեն զիջում են համապատասխան էսթերներին, իսկ տրիքլորքացախաթթվի γ-քլորկրոտիլալին ամիդը բոլորովին զուրկ է հերբիցիդալին հատկություններից, այն ժամանակ, երբ նրա համապատասխան էսթերը խիստ կերպով ճնշում է միաշաքիլ մոլախոտերի աճը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. К. Цитович*, Агробиология **4**, 129 (1951).
2. *A. Newman, J. Thomas, R. Walver*, Agric. Chem. **6**, 11, 71 (1951).
3. *R. I. Aldrich*, Crops and Soils **10**, 1, 9 (1957).
4. *Н. Мельников, О. Басканов*, Успехи химии **23**, 2, 172 (1954).
5. *Н. Г. Вартанян*, Диссертация, Ереван, 1956.
6. *В. В. Довлатян*, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 125, 201 (1959).
7. *O. Wichterle, M. Hudlicky*, Collection Czech. Chem. Commun, **12**, 101 (1947)[C. A. **41**, 4148 (1947)].