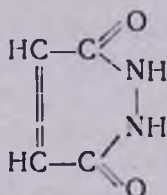


В. В. Довлатян

Исследования в области синтеза гербицидов

Сообщение VI. Бисароксиацетилгидразины

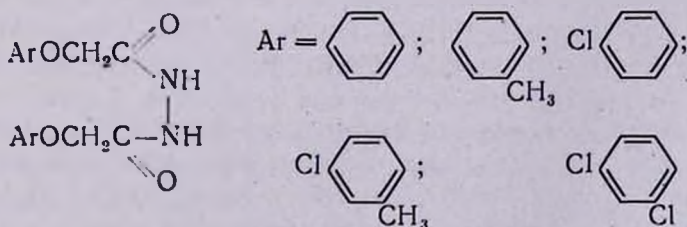
Из большого числа испытанных на физиологическую активность соединений за последние годы значительный интерес приобрели гидразиды кислот, в частности гидразид малеиновой кислоты [1]:



который при низких концентрациях вызывает временное торможение роста растений, а при высоких задерживает их рост, даже на весь период вегетации. Благодаря этому гидразид малеиновой кислоты применяется для борьбы с многолетними злаками в посевах двудольных культур [2].

Если для другого класса высокоактивных гербицидов типа 2,4—Д, избирательно уничтожающих двудольные растения и практически не влияющих на злаки, характерно содержание галоидароксиацетильных радикалов ArOCH_2CO , то физиологическая активность гидразид малеиновой кислоты, по-видимому, до некоторой степени обусловлена наличием гидразидной группы.

Исходя из этого, было интересно синтезировать бисароксиацетилгидразины со следующей общей формулой:

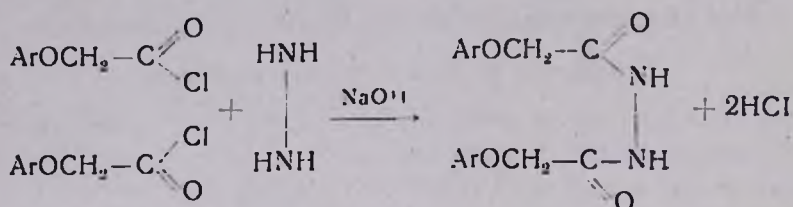


Последние могут рассматриваться как продукты замещения этиленового остатка гидразида малеиновой кислоты ароксиметильными радикалами.

Следовательно, испытание подобного рода соединений дало бы возможность установить влияние сочетания основных структурных

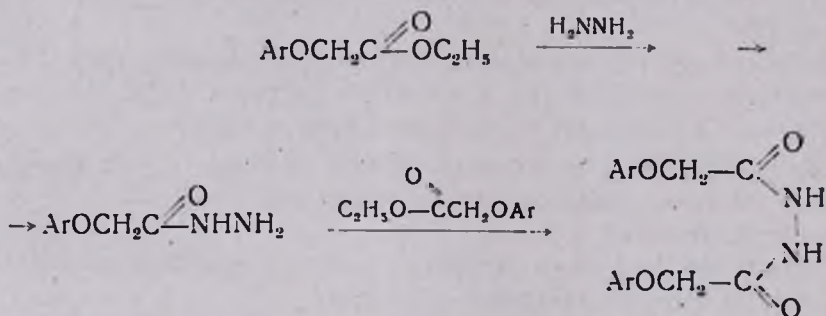
фрагментов противоположных по своему действию гербицидов на физиологическую активность препаратов.

N,N'-Бисароксинацетилгидразины синтезированы в основном двумя способами. По первому способу они были получены взаимодействием хлорангидридов ароксикусусных кислот с гидразингидратом в присутствии щелочи:



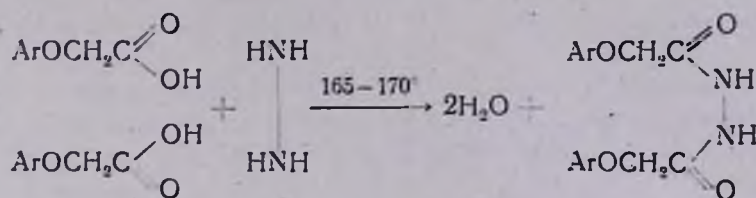
С целью упрощения этого способа синтеза при осуществлении указанной реакции была предпринята попытка вместо хлорангидридов кислот применять более доступные этиловые эфиры. Однако опыты показали, что последние, несмотря на соответствующее изменение условий реакции (повышение температуры и взятие эфира в избытке), при взаимодействии с гидразингидратом образуют не ожидаемые бис-замещенные гидразины, а моноароксинацетилгидразины.

Не привела к положительным результатам также попытка синтеза бисароксинацетилгидразинов по следующей схеме:



Оказалось, что указанные эфиры, взятые опять в большом избытке, даже при высокой температуре с моноароксинацетилгидразинами не конденсируются.

Учитывая, что, как это было показано ранее [3], свободные ароксикусусные кислоты при непосредственном взаимодействии с γ-хлоркротиламином легко переходят в соответствующие амиды, следовало ожидать аналогичного поведения этих кислот и при образовании гидразидов. И действительно, оказалось, что ароксикусусные кислоты при высокой температуре гладко реагируют как с гидразингидратом, так и с моноароксинацетилгидразином и при этом с вполне удовлетворительными выходами превращаются в ожидаемые N,N'-бисароксинацетилгидразины:



Синтезированные по указанным выше способам соединения представляют собой белые кристаллические вещества, практически не растворимые в воде, трудно—в бензоле, эфире, холодном спирте, умеренно—в кипящем спирте.

Предварительное испытание полученных соединений, проведенное сотрудником Института общего земледелия МСХ АрмССР Дарбиняном, показало, что хлорсодержащие гидразиды при внесении в почву проявляют высокую и весьма длительную гербицидную активность, сильно подавляя при этом рост двудольных и частично однодольных растений.

Подробные данные об активности синтезированных гербицидов в аспекте связи между их строением и действием будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Необходимые для синтеза исходные вещества: ароксиксусные кислоты, соответствующие хлорангидриды и этиловые эфиры—были получены известными способами. Константы полученных соединений соответствовали литературным данным.

N,N'-Бис-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразин. 1. Из хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты (способ А). В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и двумя капельными воронками, помещают 5 г гидразинсульфата и 3,6 г едкого натра, растворенного в 37 мл воды.

При энергичном перемешивании и охлаждении холодной водой из капельных воронок одновременно и медленно, по каплям, прибавляют 18,8 г хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты с т. кип. 135—137°/4 мм и 3,5 г едкого натра, растворенного в 9 мл воды. По окончании прибавления смесь перемешивают еще 2 часа при комнатной температуре, после чего выпавший белый осадок отфильтровывают, несколько раз промывают сначала водой, затем небольшими порциями горячего спирта и высушивают на воздухе. Выход 14 г или 81,3 % теорин, т. пл. 214°.

Найдено %: N 6,19

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Вычислено %: N 6,39.

2. Из кислоты (способ Б). В 0,1 л колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 5,5 г 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты с т. пл. 139° и 1 г 70%-ного водного раствора гидразингидрата. Смесь

Таблица

Название гидразида	Количество реагирующих веществ в г						В ы х о д ы				г. п. л. в С	Анализ N в %	
	способ А				способ Б		способ А		способ Б			най- дено	вычис- лено
	гидра- зинсуль- фата	едкого натра	прибавлено хлор- ангид- рида	едк. натра	кислоты	гидразин- гидрата	в г	в %	в г	в %			
бисфеноксиацетилгидразин	6,5	4,8 в 50 .м.г Н ₂ O	17	4,5 в 12 .м.г Н ₂ O	6	1,5	12,8	85	4	67	164	9,52	9,33
бис-2-метилфеноксиацетил- гидразин	3,2	2,4 в 25 .м.г Н ₂ O	9,2	2,2 в 6 .м.г Н ₂ O	5	1,2	6,5	80	3,1	62	181	8,18	8,53
бис-2-метил-4-хлорфено- ксиацетилгидразин	5	3,6 в 37 .м.г Н ₂ O	17	3,5 в 9 .м.г Н ₂ O	5	0,88	12,5	81	3,2	62	206 207	7,30	7,05
бис-4 хлорфеноксиацетил гидразин	—	—	—	—	4,6	1	—	—	2,7	60	174	7,70	7,58

нагревают на сплаве Вуда в течение 4 часов, поддерживая температуру бани при 165—170°.

По окончании реакции содержимое колбы обрабатывают разбавленным раствором едкого натра, затем осадок отфильтровывают и несколько раз промывают небольшими порциями горячего спирта. Выход 3,5 г или 64,8 % теории, т. пл. 214°.

Аналогично из 1,5 г гидразида 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты с т. пл. 154° и 1,4 г 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты с т. пл. 139° получено 3,7 г продукта реакции (выход 87 % теории).

Остальные гидразиды были получены вышеуказанными способами. Количества исходных веществ, выходы продуктов реакции по отдельным способам, а также их т. пл. и данные анализа приведены в таблице. Так как указанные в таблице гидразиды в кипящем спирте растворяются сравнительно легче, чем N,N'-бис-2,4-дихлорфеноксинацетилгидразин, то их очистка производилась перекристаллизацией из кипящего абсолютного спирта.

В ы в о д ы

С целью получения гербицидов, содержащих структурные фрагменты ароксисукусных кислот и гидразида малеиновой кислоты, получено и охарактеризовано несколько новых бисароксинацетилгидразинов.

Описанные в статье гидразиды получены конденсацией хлорангидридов ароксисукусных кислот с гидразингидратом и взаимодействием свободных кислот с гидразингидратом при высокой температуре.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 3 VI 1961

Վ. Վ. Դավթյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VI: N,N'-բիսարոքսիացետիլհիդրազիններ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նպատակ ունենալով ստանալ այնպիսի հնարավոր հերբիցիդներ, որոնք պարունակեն բոլորովին տարբեր ազդեցություն ունեցող միացությունների՝ մի կողմից հալոգենարոքսիքացախաթթուների, իսկ մյուս կողմից՝ մալեինաթթվի հիդրազիդի կառուցվածքային ֆրագմենտները, սինթեզված և բնութագրված են մի քանի N,N'-բիս-արոքսիացետիլհիդրազիններ:

Սրանք ստացված են արոքսիքացախաթթուների քլորանհիդրիդներից վերջիններիս վրա հիմնալին միջավայրում ներգործելով հիդրազինհիդրատ: Ցույց է տրված, որ նույն միացությունները կարող են ստացվել նաև համապատասխան թթուների ու հիդրազինհիդրատի փոխազդեցությամբ, բարձր ջերմաստիճանում:

Նախնական փորձարկման տվյալների համաձայն սինթեզված N,N'-բիսարոքսիացետիլհիդրազինները հողի մեջ ներմուծելիս ցուցաբերում են բարձր և տևական հերբիցիդային ակտիվություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. Schone, O. Hoffman*, Science **109**, 588 (1949).
2. *H. Currier, A. Crafts*, Science **111**, 152 (1950).
3. *В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян*, Изв. АН АрмССР, XI **13**, 187 (1960).