

Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян и Г. А. Конджикян

Синтез карбаматов и тиокарбаматов на базе 1,3-дихлорбутена-2

Карбаматы и тиокарбаматы приобретают все большее значение в народном хозяйстве, в частности как средства борьбы с вредителями, болезнями и сорняками сельскохозяйственных культур.

Изопропил-N-фенилкарбамат (ИФК) и изопропил-N-3-хлорфенилкарбамат (хлор-ИФК) являются активными избирательными гербицидами, подавляющими рост злаковых растений [1].

Высокой инсектицидной активностью обладают О-(1-фенил-3-метилпиразолил-5)-N,N-диметилкарбамат (пиролан), 5,5-диметилдигидро-резорцил-N,N-диметилкарбамат (диметан) и другие карбаматы [2]. В последние годы ведутся широкие исследования по внедрению в сельское хозяйство α -нафтил-N-метилкарбамата (севин), который показывает высокую инсектицидную активность, будучи в то же время безопасным для теплокровных [3].

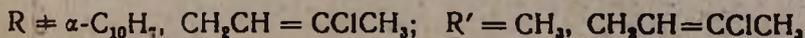
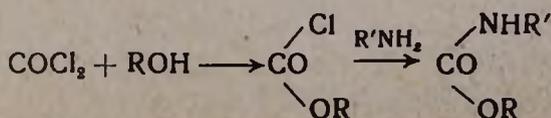
Среди солей и эфиров дитиокарбаминовой кислоты имеются нематоциды [4], как метил-N,N-диметилтиокарбамат (цистогон), фунгициды [5]—N,N-диметилдитиокарбамат натрия (ванцид), цинка (циран), этиленбисдитиокарбамат натрия (набам) и другие.

Гербицидной активностью обладают N-метилдитиокарбамат натрия (вапам) [6] и N,N-диэтил-(2-хлораллил)-дитиокарбамат (вегадекс) [7].

В настоящем сообщении приведены результаты работ по синтезу на базе 1,3-дихлорбутена-2 трех аналогов севина— α -нафтил-N- γ -хлоркротил-, γ -хлоркротил-N-метил- и γ -хлоркротил-N- γ -хлоркротилкарбаматов, а также γ -хлоркротил-N,N-диэтилдитиокарбамата, который по строению близок вышеупомянутому вегадексу.

Предложено два пути синтеза севина [3]—взаимодействием метилизоцианата с α -нафтолом и действием метиламина на продукт конденсации фосгена с α -нафтолом.

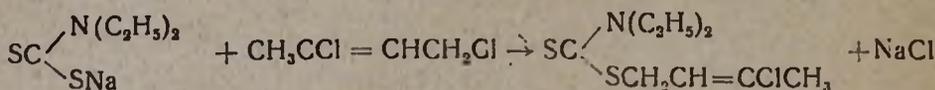
Для получения карбаматов, содержащих γ -хлоркротильную группу, нами был избран второй путь. Так как в указанной ссылке нет экспериментальных подробностей, мы руководствовались данными по получению нафтил-N-алкилкарбаматов, приведенными в статье Липовича [8]:



Попытки получить один из аналогов севина— α -нафтил- γ -хлоркротилкарбамат действием γ -хлоркротиламина на продукт конденсации α -нафтола с дифосгеном, аналогично реакции анилина с алкилтрихлорметилкарбонатами [9], где наряду с карбаматом образуется и симм-дифенилмочевина, не привели к положительным результатам.

Судя по образованию ди-(γ -хлоркротил)-мочевины, реакция имела место, однако в этом случае выделить чистый карбамат не удалось. Нами показано, что сам севин получается гладко этим путем.

γ -Хлоркротил-*N,N*-диэтилдитиокарбамат получен обычным способом синтеза алкилдитиокарбаматов—конденсацией натриевой соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты с 1,3-дихлорбутеном-2:



Синтезированные соединения испытываются в Институте земледелия МСХ АрмССР.

Экспериментальная часть

γ -Хлоркротилловый спирт получен известным способом—омылением 1,3-дихлорбутена-2 в присутствии соды [9], γ -хлоркротиламин получен через комплекс 1,3-дихлорбутена-2 с уротропином [10].

*α -Нафтил-*N*- γ -хлоркротилкарбамат.* К 15%-ному толуольному раствору 12 г фосгена (0,12 моля) при охлаждении льдом и перемешивании прибавлен концентрированный толуольный раствор 14,4 г α -нафтола (0,1 моля) и 12,1 г диметиланилина (0,1 моля), после чего перемешивание продолжалось еще час. Осадок хлористоводородной соли диметиланилина отфильтрован, фильтрат промыт 10%-ным раствором соляной кислоты, затем водой, высушен над серноокислым натрием.

К толуольному раствору 0,02 моля α -нафтилхлоркарбоната прибавлено 4,2 г (0,04 моля) γ -хлоркротиламина в толуоле. Реакционная смесь оставлена на несколько часов, после чего хлористоводородная соль γ -хлоркротиламина отфильтрована и растворитель отогнан. Остаток α -нафтил-*N*- γ -хлоркротилкарбоната промыт этанолом и перекристаллизован из петролейного эфира; т. пл. 70°. Вес 3,1 г (56,6%).

Найдено %: N 5,01

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Вычислено %: N 5,08.

Взаимодействие α -нафтилтрихлорметилкарбоната с метили- γ -хлоркротиламинами. К 24,7 г дифосгена при охлаждении льдом и перемешивании прибавлен по каплям в течение 2 часов раствор 18 г α -нафтола в 65 мл 2 н. NaOH. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен над серноокислым натрием. После удаления эфира α -нафтилтрихлорметилкарбонат получен в виде вязкой жидкости коричневого цвета, вес 31,5 г.

а) К охлажденному льдом раствору 12,2 г (0,04 моля) этого ве-

шества в 150 мл эфира при постоянном перемешивании прибавлен эфирный раствор 0,25 моля метиламина.

Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение часа. Смесь хлористоводородной соли метиламина и симм-диметилмочевины отфильтрована. Эфир удален на водяной бане. Вес γ -нафтил-N-метилкарбамата (севин) 6,1 г (81,3%), т. пл. 142—143° (из этанола). По литературным данным, т. пл. 144—145° [3].

Найдено %: N 6,90

$C_{13}H_{11}O_2N$. Вычислено %: N 6,96.

б) К раствору 3 г сырого α -нафтилтрихлорметилкарбоната (0,01 моля) в 5 мл эфира прибавлен по каплям раствор 6,3 г α -хлоркротиламина (0,06 моля) в 20 мл эфира. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение часа, после чего образовавшийся обильный осадок отфильтрован, фильтрат промыт водой (для удаления соли амина). Остаток симм-ди-(γ -хлоркротил)-мочевины высушен на воздухе. Вес 1 г, т. пл. 132°.

Найдено %: N 12,69; Cl 29,46

$C_9H_{14}ON_2Cl_2$. Вычислено %: N 11,81; Cl 29,95.

Из фильтрата после удаления растворителя получено смолистое вещество, которое не удалось закристаллизовать и очистить.

γ -Хлоркротил-N-метилкарбамат. К охлажденному льдом 15%-ному раствору 12 г фосгена в толуоле постепенно прибавлен концентрированный толуольный раствор 10,6 г γ -хлоркротилового спирта и 12,1 г диметиланилина. Дальнейшая обработка проводилась как в случае получения γ -нафтилхлоркарбоната. К толуольному раствору 0,06 моля γ -хлоркротилхлоркарбоната прибавлен толуольный раствор 0,12 моля метиламина. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение нескольких часов, после чего отфильтрована. Из фильтрата толуол отогнан; в остатке—довольно подвижная жидкость светло-коричневого цвета—сырой γ -хлоркротил-N-метилкарбамат. Вес 7 г; вещество перегоняется с разложением; при 130°/5 мм собрано несколько капель бесцветного вещества.

Найдено %: N 9,29

$C_6H_{10}O_2NCl$. Вычислено %: N 8,56.

γ -Хлоркротил-N- γ -хлоркротилкарбамат. Аналогично из 0,02 моля γ -хлоркротилхлоркарбоната и 0,04 моля γ -хлоркротиламина в толуоле получено 2,7 г (60%) γ -хлоркротил-N- γ -хлоркротилкарбамата с т. пл. 40° (из петролейного эфира).

Найдено %: N 5,59

$C_9H_{13}O_2NCl_2$. Вычислено %: N 5,88.

γ -Хлоркротил-N,N-диэтилдитиокарбамат. К раствору 19,2 г диметилдитиокарбамата натрия в 75 мл этанола при охлаждении водой прибавлено по каплям 12,5 г 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь

оставлена при комнатной температуре в течение суток, после чего кипятилась на водяной бане в течение нескольких часов. Осадок хлористого натрия отфильтрован, к фильтрату прибавлена вода, и отделившийся дитиокарбамат экстрагирован эфиром.

Эфирный экстракт высушен над CaCl_2 . Остаток после удаления эфира— γ -хлоркротил-N,N-диэтилдитиокарбамат—представляет собою густую, слегка окрашенную в желтый цвет жидкость с характерным неприятным запахом. Вес сырого продукта 21,7 г. Разгоняется с некоторым разложением при $163\text{--}167^\circ/7$ мм. Вес 12,6 г (53,1%), n_D^{20} 1,5790, d_4^{20} 1,1844. M_{RD} найдено 66,0, вычислено 67,7.

Найдено %: Cl 14,90; S 27,27; N 5,90
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 14,94; S 27,36; N 5,89.

В ы в о д ы

На базе 1,3-дихлорбутена-2 синтезированы α -нафтил-N- γ -хлоркротил-, γ -хлоркротил-N-метил-, γ -хлоркротил-N- γ -хлоркротилкарбаматы и γ -хлоркротил-N,N-диэтилдитиокарбамат, которые могут представить интерес как средства борьбы с вредителями, болезнями и сорняками сельскохозяйственных культур.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 14 VII 1961

Հ. Ց. Եսայան, Է. Ե. Օգանեսյան և Գ. Ա. Կոնջիկյան

ԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ 1,3-ԴԻԷԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ու լ լ

Կարբամատների և թիոկարբամատների շարքում կան բազմաթիվ միացություններ, որոնք կիրառությունն են գտել գյուղատնտեսության մեջ որպես բույսերի ֆնասատուների, հիվանդությունների և մոլախոտերի դեմ պայքարի միջոցներ: Այդ տեսակետից առանձնապես ուշագրավ է α -նաֆթիլ-N-մեթիլ-կարբամատը (սեին), որը լինելով անֆնաս մարդկանց և գյուղատնտեսական կենդանիների համար, ունի ուժեղ միջատասպան հատկություններ:

Ներկա աշխատության նպատակն է եղել 1, 3-դիքլորբուտեն-2-ի բազայի վրա սինթեզել սեինի խմբի միացություններ α -նաֆթիլ-N- γ -քլորկրոտիլ-, γ -քլորկրոտիլ-N-մեթիլ- և γ -քլորկրոտիլ-N- γ -քլորկրոտիլկարբամատներ, ինչպես նաև γ -քլորկրոտիլ-N,N-դիէթիլթիոկարբամատ:

Վերոհիշյալ կարբամատները ստացել ենք համապատասխան ամինը ազդելով ֆոսգենի և α -նաֆթոլի կամ γ -քլորկրոտիլային սպիրտի միացման պրոդուկտների վրա, γ -քլորկրոտիլ-N,N-դիէթիլթիոկարբամատը՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և նատրիումի N,N-դիէթիլթիոկարբամատի փոխազդեցությամբ:

Սինթեզված միացությունների ինսեկտիցիդային, ֆունգիցիդային և հեր-
րիցիդային հատկություններն ուսումնասիրվում են ՀՍՍՌ Գյուղատնտեսու-
թյան մինիստրության երկրագործական ինստիտուտում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Баскаков, Н. И. Мельников, ЖОХ 24, 376 (1954).
2. Н. Gysin, Cuitma 8, 205 (1954).
3. Chem. and Eng. News 35, 38, 94 (1957).
4. Е. М. Соколова, Е. А. Покровский, Труды НИУИФ 154, 110 (1955).
5. J. Links, Rec. 77, 1043 (1958).
6. Farm. Chem. 118, 752 (1955).
7. W. O. Lee, F. L. Timmons, Farm. Bull, U. S. Dept. Agric. 2117, 1958 [РЖХ 1959, 47026].
8. И. М. Липович, ЖОХ 23, 811 (1953).
9. Д. В. Тищенко, ЖОХ 7, 658 (1937).
10. Н. Г. Вартамян, Канд. диссертация, Ереван, 1956.