ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVIII, № 1, 1965 Химические науки

В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян и К. А. Элиазян

Синтез гербицидов

XIV. Алкиловые эфиры О-хлор- и О-трихлорацетилгликолевых кислот

За последние годы применяется большое число гербицидов, являющихся α-хлорпроизводными алифатических карбоновых кислот: хлор-, трихлоруксусные и α,α-дихлорпропионовая кислоты.

Получены и испытаны также производные указанных кислот: сложные эфиры, амиды, анилиды, в числе которых многие гербицидные препараты по своей активности превосходят соли соответствующих кислот или обладают более разнообразным и широким диапазоном действия [1].

Исходя из этого и с целью повышения лиофильности сложных эфиров галоидуксусных кислот путем введения в их спиртовую часть карбалкоксильной группы, представлялся интересным синтез алкиловых эфиров О-хлор- и -трихлорацетилгликолевых кислот следующей общей формулы:

$$RCOOCH_2COOR'$$

$$R = ClCH_2,\ CCl_3;\quad R' = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9,\ C_5H_{11}$$

Попытка синтеза указанных эфиров конденсацией солей галоидуксусных кислот с алкилхлорацетатами не удалась. Реакция не протекает даже при значительном увеличении количества катализатора—органического основания.

Синтез алкиловых эфиров О-арилоксиацетилгликолевых кислот, основанный на получении нитрилов и превращении их в соответствующие эфиры [2], в данном случае не дает положительных результатов. При взаимодействии хлорангидридов хлор- и трихлоруксусных кислот со смесью формальдегида и цианистого натрия вместо ожидаемых нитрилов образуются свободные кислоты и нитрил гликолевой кислоты:

$$RCOCl + CH_2{=}O + KCN + HOH \longrightarrow RCOOH + HOCH_2CN + KCl$$

В связи с этим был намечен синтез путем галоидацетилирования алкиловых эфиров гликолевой кислоты по схеме:

$$HOCH_2CN \xrightarrow[HCl]{ROH} HOCH_2C(NH\cdot HCl)OR' \xrightarrow{H_2O}$$

$$HOCH_2COOR' \xrightarrow{RCOCl} RCOOCH_2COOR'$$

Этим путем со средними выходами были получены алкиловые эфиры О-хлор- и -трихлорацетилгликолевых кислот.

Выходы синтезированных эфиров, некоторые физико-химические константы и данные анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

$RCOOCH_2COOR'$

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/*мм*	Молекулярные формулы	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ Cl в % найдено	Анализ Cl в % вычислено
$ClCH_2$	CH_3	52,7	116—118/17	$C_5H_7O_4Cl$	1,4480	1.3363	21,51	21,32
$ClCH_2$	C_2H_5	39,7	90/3	$C_6H_9O_4Cl$	1,4390	1,2629	19,38	19,66
$ClCH_2$	C_3H_7	58,4	104/2	$C_7H_{11}O_4Cl$	1,4430	1,2155	17,91	18,27
$ClCH_2$	C_4H_9	70,1	112/2	$C_8H_{13}O_4Cl$	1,4420	1,1722	17,78	17,2
$ClCH_2$	C_5H_{11}	80,9	127/2	$C_9H_{15}O_4Cl$	1,4450	1,1310	15,78	15,95
Cl_2C	CH_3	32,1	116/11	$C_5H_5O_4Cl_3$	1,4650	1,4494	45,02	45,22
Cl_2C	C_2H_7	52,9	150—152/27	$C_7H_9O_4Cl_3$	1,4600	1,3223	40,31	40,41
Cl_2C	C_4H_9	52,3	154—156/20	$C_9H_{11}O_4Cl_3$	1,4630	1,3111	38,65	38,37
Cl_2C	C_5H_{11}	57,9	169—171/19	$C_9H_{13}O_4Cl_3$	1,4610	1,2701	36,42	36,53

Установлено, что аналогично этиловым эфирам О-арилоксиацетилгликолевых кислот [3] полученные эфиры под действием спиртового едкого кали (при соотношении реагирующих компонентов 1:1,1) расщепляются по месту центральной сложноэфирной группы. Поэтому, например, при омылении этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты образуются калиевая соль хлоруксусной кислоты и этиловый эфир гликолевой кислоты:

$$ClCH_2COOCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{КОН}} ClCH_2COOK + HOCH_2COOC_2H_5$$

По-видимому, под влиянием отрицательного индукционного эффекта атома хлора связь между атомами углерода и эфирного кислорода центральной сложноэфирной группы в значительной мере ослаблена, вследствие чего полученные эфиры расщепляются по указанной выше схеме.

Некоторые из синтезированных соединений испытывались* в сравнении с трихлорацетатом натрия и ранее полученным γ-хлоркротиловым эфиром трихлоруксусной кислоты [4].

Установлено, что алкиловые эфиры О-хлор- и, особенно, О-трихлорацетилгликолевой кислоты сильно подавляют рост злаков и не влияют на двудольные (редька). Как видно из данных таблицы 2, по мере увеличения алкильного радикала эфиров их активность повышается, причем амиловый эфир О-трихлорацетилгликолевой кислоты по силе подавления роста пшеницы значительно превосходит трихлорацетат натрия.

---

* Лабораторные испытания проведены в Проблемной лаборатории по синтезу гербицидов Армянского сельскохозяйственного института Ц. М. Галстян и А. А. Агаджанян.

Таблица 2

Действие препаратов на рост и развитие пшеницы (при дозе 10 *кг*/га)

Препараты	Пшеница			
	длина корней в *см*	отн. в % к контролю	длина стебля в *см*	отн. в % к контролю
контроль	7,65	100	12,2	100
трихлорацетат натрия	6,52	85,2	5,37	44,0
пропиловый эфир О-трихлорацетилгликолевой кислоты	1,39	18,3	2,16	17,7
бутиловый эфир	2,09	27,3	3,19	26,1
амиловый эфир	1,62	21,3	2,0	16,4
γ-хлоркротиловый эфир трихлоруксусной кислоты	1,83	23,8	2,17	17,7

Экспериментальная часть

Солянокислые соли иминоэфиров гликолевой кислоты. Через смесь 0,1 моля нитрила гликолевой кислоты с т. кип. 80°/4 *мм* и 0,15 моля спирта, растворенных в 15—20 *мл* абсолютного эфира, при охлаждении охлаждающей смесью пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Смесь оставляют на ночь, затем выпавший осадок солянокислых солей иминоэфиров отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и удаляют избыток хлористого водорода в вакуум-эксикаторе. Выходы и температуры разложения полученных солей приведены в таблице 3.

Таблица 3

$HOCH_2C(NH \cdot HCl)OR'$

R'	Молекулярные формулы	Выход в %	Т. разложения в °С
CH_3	$C_3H_8NO_2Cl$	88,4	84
C_2H_5	$C_4H_{10}NO_2Cl$	89,8	103
C_3H_7	$C_5H_{12}NO_2Cl$	95,9	81
C_4H_9	$C_6H_{14}NO_2Cl$	97,0	100
C_5H_{11}	$C_7H_{16}NO_2Cl$	80,0	жидкие кристаллы

Алкиловые эфиры гликолевой кислоты. 0,1 моля солянокислой соли иминоэфира гликолевой кислоты перемешивают с 10 *мл* воды и оставляют в течение 4—5 часов при комнатной температуре. Смесь многократно экстрагируют эфиром и высушивают над безводным сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы эфиров составляют в среднем 40—60% от теории; константы совпадают с приведенными в литературе [5].

Алкиловые эфиры галогенацетилгликолевых кислот. К смеси 0,1 моля алкилового эфира гликолевой кислоты и 0,1 моля галогенацетилхлорида, растворенных в 20 *мл* абсолютного эфира, при охлаждении и перемешивании приливают по каплям 0,1 моля сухого пиридина. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По окончании реакции прибавляют 15—20 *мл* воды, взбалтывают, эфир-

ный слой отделяют, высушивают и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы полученных соединений, некоторые физико-химические константы и данные анализов приведены в таблице 1.

Омыление этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты. 2,3 *г* этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты растворяют в 5 *мл* абсолютного этилового спирта и при охлаждении приливают 0,8 *г* спиртового раствора едкого кали. Смесь нагревают на водяной бане в течение часа. После отгонки спирта к остатку приливают эфир и фильтруют. Содержимое фильтрата—калиевая соль хлоруксусной кислоты. Выход 1,2 *г* (75,0%), т. пл. 152° (с образованием мути). Калиевая соль хлоруксусной кислоты, полученная взаимодействием кислоты со спиртовым едким кали, плавится при той же температуре. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. Из фильтрата при 152—156°/680 *мм* выделяют 0,6 *г* (50%) этилового эфира гликолевой кислоты; n_D^{20} 1,4180 (по литературным данным, т. кип. 152—156°/760 *мм* [6]).

Выводы

Конденсацией хлорангидридов хлор- и трихлоруксусных кислот с алкиловыми эфирами гликолевой кислоты, полученными разложением водой солянокислых солей соответствующих иминоэфиров, синтезированы не описанные в литературе алкиловые эфиры О-хлор- и О-трихлорацетилгликолевых кислот.

На примере этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты показано, что данные эфиры под действием спиртового едкого кали омыляются по месту центральной сложноэфирной группы.

Как и следовало ожидать, указанные эфиры являются противозлаковыми гербицидами, причем по мере увеличения алкильного радикала их активность повышается. Особенно следует отметить амиловый эфир О-трихлорацетилгликолевой кислоты, оказавшийся значительно активнее трихлорацетата натрия.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 27 IV 1964

Վ. Վ. Դովլաթյան, Թ. Օ. Չաքրյան և Կ. Ա. Էլիազյան

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XIV. Օ-Քլոր- և -տրիքլորացետիլգլիկոլաթթուների ալկիլային էսթերների ստացումը

Ամփոփում

Հալոգենքացախաթթուների և գլիկոլաթթվի ալկիլային էսթերների կոնդենսման ճանապարհով սինթեզված և բնութագրված են գրականության մեջ չնկարագրված Օ-քլոր- և Օ-տրիքլորացետիլգլիկոլաթթուների ալկիլային

էսթերներ։ Գլիկոլաթթվի ալկիլային էսթերներն իրենց հերթին ստացված են համապատասխան իմինաէսթերների աղաթթվական աղերի հիդրոլիզով։

Ցույց է տրված, որ O-քլոր և O-տրիքլորացետիլգլիկոլաթթուների ալ-կիլային էսթերները կալիումի հիդրոքսիդի սպիրտային լուծույթով օճառացնելիս ճեղքվում են կենտրոնական էսթերային խմբի տեղում. այսպես, O-քլորացետիլգլիկոլաթթվի էթիլային էսթերի օճառացումով գոյանում են քլորքացախաթթվի կալիումական աղը և գլիկոլաթթվի էթիլային էսթերը։

Հիշյալ էսթերները որպես հերբիցիդներ ազդում են միաշաքիլ բույսերի վրա, ընդորում ալկիլային ռադիկալի մեծացման հետ զուգընթաց ակտիվությունը բարձրանում է։ Այս տեսակետից հատկապես մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում O-տրիքլորացետիլգլիկոլաթթվի ամիլային էսթերը, որը նշանակալիորեն ակտիվ է նատրիումի տրիքլորացետատից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков*, Химия гербицидов и регуляторов роста растений. Госхимиздат, Москва, 1962, 144.
2. *В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян*, Изв. АН АрмССР, ХН **16**, 475 (1963).
3. *В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян*, Изв. АН АрмССР, ХН **16**, 465 (1963).
4. *В. В. Довлатян*, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 201 (1959).
5. Словарь орг. соединений **2**. ИЛ, Москва, 1949, 126.
6. *E. Fisher, A. Speier*, Ber. **28**, 3254 (1895).