

В. В. Довлатян и Э. Н. Амбарцумян

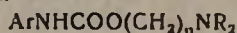
Синтез гербицидов

XV. Синтез и гербицидные свойства диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов

Ряд представителей производных карбаминовой кислоты: изопропил-N-фенилкарбамат (ИФК), изопропил-N-3-хлорфенилкарбамат (хлор-ИФК), 4-хлорбутин-2-ил-3-хлорфенилкарбамат (карбин) и другие — прочно вошли в сельскохозяйственную практику в качестве средств борьбы с однодольными сорняками в посевах ряда культур.

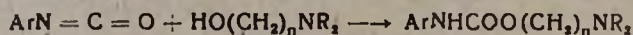
Будучи гербицидами корневого действия, эфиры карбаминовой кислоты в большинстве случаев применяются путем внесения их в почву. Некоторое исключение составляют соединения, содержащие в эфирном радикале карбоксильную группу или другие функции, наличие которых способствует растворению препаратов в воде. Благодаря сравнительно высокой гидрофильности указанные соединения в качестве гербицидов могут быть применены и при обработке зеленых растений [1].

Другой водорастворимой формой N-арилкарбаминовой кислоты могли быть хлористоводородные соли или соли четвертичных аммониевых оснований, получаемых на основе описанных в настоящей статье диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов со следующей общей формулой:



При осуществлении синтеза этих соединений мы учли также то обстоятельство, что, по имеющимся литературным данным, арилкарбаматы с аминной функцией в эфирном радикале испытаны только на инсектицидную активность [2].

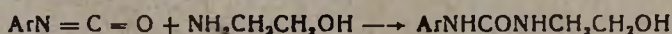
Синтез диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов был осуществлен нагреванием арилизоцианатов с аминоспиртами в среде сухого бензола:



Некоторые из синтезированных соединений представляют собой кристаллические вещества, а подавляющее большинство — густые маслообразные жидкости.

Полученные карбаматы, особенно N-3-хлорфенилпроизводные, перегоняются в вакууме с разложением. Поэтому большинство их выделить в чистом виде не удалось; эти основания идентифицированы в виде солянокислых солей или пикратов (см. табл. 1).

С целью установления влияния природы аминной функции на гербицидную активность соединений было интересно получить карбаматы с первичной аминной группой. Предполагалось конденсировать аминоалканола с арилизоцианатами, но на примере коламина и арилизоцианатов было показано, что при этом вместо ожидаемых аминоэфиров образуются N,N'-двузамещенные производные мочевины:

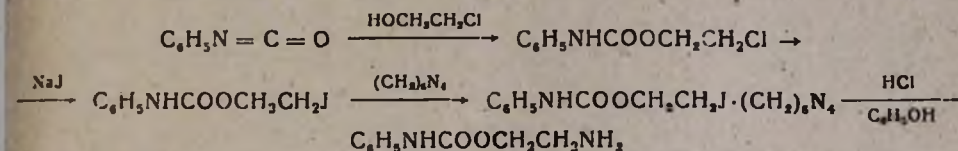


Аг	R	Молекулярные формулы	Молекулярный вес	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Анализ N в %		Т. пл. хлорид-рата в °С	Анализ Cl в %		Т. пл. дометри-дата в °С	Анализ J в %		Т. пл. пикрагата в °С	Анализ N в %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено		найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	208	80,0	152—154/2	1,5400	1,1038	59,10	58,55	13,61	13,46	160—161	14,2	14,51	128—129	35,96	36,28	178—179	16,32	16,01
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cl	242,5	82,8	т. пл. 69—70°	—	—	—	—	11,25	11,55	161—162	12,33	12,74	169—170	32,86	33,03	177—178	15,28	14,91
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂	236	70,0	т. пл. 47—49°	—	—	—	—	11,51	11,86	143—144	13,29	13,07	170—171	34,16	33,86	178—180	15,42	15,05
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ N ₂ Cl	270,5	75,0	т. пл. 155—157/6° т. пл. 72—74°	—	—	—	—	10,59	10,35	—	—	—	—	—	—	150—151	14,44	14,01
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₂	250	84,5	135—137/4	1,5270	1,0580	72,54	72,44	11,38	11,20	—	—	—	—	—	—	133—135	14,53	14,61
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₂ Cl	284,5	89,0	—	1,5340	1,1550	76,57	77,31	10,01	9,84	—	—	—	—	—	—	135—136	13,23	13,63
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₂	250	87,0	142—148/3	1,5200	1,038	73,23	72,44	11,42	11,20	155—157	12,13	12,39	—	—	—	135—137	15,06	14,61
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₂ Cl	284,5	81,3	—	1,5450	1,163	77,32	77,31	9,67	9,84	—	—	—	—	—	—	140—141	13,32	13,63
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	236	90,0	—	1,5245	1,058	67,25	67,82	11,44	11,86	133—134	13,67	13,07	130—131	33,60	33,86	125—127	14,66	15,05
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cl	270,5	80,0	—	1,5410	1,159	73,28	72,79	9,96	10,35	129—130	11,21	11,56	105—106	30,53	30,78	164—165	14,32	14,01
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂	264	83,0	126—128/5	1,5208	1,0307	77,85	77,99	10,22	10,60	159—160	11,21	11,81	—	—	—	127—129	16,01	16,24
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂ Cl	298,5	80,0	146—148/5	1,5330	1,123	83,19	82,85	9,04	9,38	—	—	—	—	—	—	105—107	13,39	13,27
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂	278	50,0	138—142/4	1,5160	1,0200	82,29	82,68	9,96	10,07	—	—	—	—	—	—	97—99	14,05	13,80
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂ Cl	312,5	92,0	—	1,5300	1,122	87,05	87,55	8,67	8,95	—	—	—	—	—	—	116—117	13,28	12,94
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂	278	84,5	—	1,5190	1,012	82,97	82,68	10,33	10,07	—	—	—	—	—	—	153—155	14,08	13,80
C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂ Cl	312	94,5	—	1,5270	1,098	87,37	87,55	8,73	8,95	130—131	10,38	10,17	—	—	—	109—110	13,32	12,94



Указанное течение реакции подтверждается как данными литературы [3], так и тем, что полученные продукты не дают реакций, характерных для аминной группы.

Синтез аминокалкил-N-арилкарбаматов можно было осуществить применением в качестве исходных веществ хлоралкил-N-арилкарбаматов и заменой их атома хлора аминной группой. Для этого в данном случае сравнительно удобным оказался способ, основанный на применении гексаметилентетрамина. На примере β -хлорэтил-N-фенилкарбамата было показано, что хлорэфиры карбаминовой кислоты с гексаметилентетрамином не реагируют. Поэтому пришлось указанный хлорид сначала превратить в более реакционноспособный йодид, а затем полученный при этом β -йодэтил-N-фенилкарбамат присоединить к гексаметилентетрамину. Последняя стадия синтеза — разложение продукта присоединения соляной кислотой дала низкие выходы β -аминоэтил-фенилкарбамата:



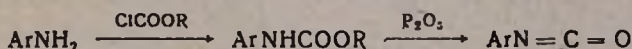
Из-за сильного разложения при перегонке в вакууме β -аминоэтил-N-фенилкарбамат был идентифицирован только в виде пикрата.

Предварительные лабораторно-вегетационные испытания, проведенные сотрудниками проблемной лаборатории Арм. СХИ Ц. М. Галстяном и А. А. Агаджаняном, показали, что из числа полученных соединений сравнительно высокой физиологической активностью по отношению к злакам (яровая пшеница) обладают солянокислые соли диалкиламиноалкил-N-3-хлорфенилкарбаматов. В качестве гербицидов эти соединения как при внесении в почву, так и при обработке вегетирующих растений значительно уступают хлор-ИФК и эффективны только при норме расхода 10 кг/га (см. табл. 2).

При снижении доз испытанные соединения проявляют ярко выраженную способность стимулировать корнеобразование, а также рост пшеницы, и в этом отношении заметно отличаются от хлор-ИФК. Подробные данные о результатах испытаний синтезированных соединений будут сообщены дополнительно.

Экспериментальная часть

Необходимые арилизоцианаты получены по схеме:



Исходные диалкиламиноалканоли в основном получены реакцией Манниха и восстановлением образующихся при этом аминокальдегидов или аминокетонов; физико-химические константы исходных продуктов соответствовали приведенным в литературе.

Диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматы. К 0,1 моля арилизоцианата, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, приливают маленькими порциями 0,1 моля диалкиламиноалканол. Смесь нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов, затем отгоняют бензол и

Таблица 2

Действие препаратов на рост яровой пшеницы в среде агар-агара (% к контролю)

П р е п а р а т ы	Действие разных доз препаратов															
	внесение в среду										предпосевная обработка семян					
	10 кг/га		1 кг/га		50 г/га		100 г/га		200 г/га		50 г/га		100 г/га		200 г/га	
	ко- рень	сте- бель	ко- рень	сте- бель	ко- рень	сте- бель	ко- рень	сте- бель	ко- рень	сте- бель	ко- рень	сте- бель	ко- рень	сте- бель	ко- рень	сте- бель
К о н т р о л ь	1															

остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 1. Солянокислые соли, йодметилаты и пикраты получены обычными способами.

N-β-Оксиэтил-N'-арилмочевины. К 0,1 моля арилизоцианата, растворенного в 30 мл абсолютного бензола, приливают маленькими порциями 0,1 моля коламина, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов, бензол отгоняют, оставшуюся в колбе кристаллическую массу несколько раз промывают эфиром. Выход N-β-оксиэтил-N'-фенилмочевины 94,6%; т. пл. 121°. Найдено %: N 15,8. $C_9H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 15,5. Выход N-β-оксиэтил-N'-хлорфенилмочевины 97,6%; т. пл. 90—92°. Найдено %: N 13,60. $C_8H_{11}O_2N_2Cl$. Вычислено %: N 13,19.

β-Хлорэтил-N-фенилкарбамат. К 11,9 г (0,1 моля) фенилизоцианата, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, приливают маленькими порциями 8 г (0,1 моля) этиленхлоргидрина. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4—6 часов. После удаления бензола остаток кристаллизуется. Выход 19,3 г (96,6%); т. пл. 50—51°, по литературным данным, температура плавления β-хлорэтил-N-фенилкарбамата 51° [4].

β-Йодэтил-N-фенилкарбамат. Смесь 9,97 г (0,05 моля) β-хлорэтил-N-фенилкарбамата и 7,5 г (0,05 моля) йодистого натрия, растворенного в 60 мл ацетона, нагревают в закрытой ампуле в течение 10—12 часов при 110°. По окончании реакции отфильтровывают выпавший хлористый натрий, а из фильтрата после отгонки ацетона выделяют β-йодэтил-N-фенилкарбамат. Выход 14,02 г (96,7%), т. пл. 64—66°. Найдено %: J 43,96. $C_9H_{10}O_2NJ$. Вычислено %: J 43,64.

Продукт присоединения β-йодэтила-N-фенилкарбамата к гексаметилентетрамину. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 7 г (0,05 моля) гексаметилентетрамина, растворенного в 30 мл хлороформа, и 14,5 г (0,05 моля) β-йодэтил-N-фенилкарбамата. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения прибавляют около 100 мл эфира, выпавший осадок отфильтровывают, несколько раз промывают эфиром и высушивают на воздухе. Выход 19,0 г (85,5%), т. пл. 148—150° (с разложением).

β-Аминоэтил-N-фенилкарбамат. 21,5 г (0,05 моля) продукта присоединения растворяют в 170 мл этилового спирта, прибавляют 15 г концентрированной соляной кислоты и смесь оставляют на 10 дней. Отфильтровывают выпавший осадок солей аммония, из фильтрата отгоняют спирт, остаток промывают эфиром и обрабатывают насыщенным раствором углекислого натрия. Выделившееся масло несколько раз экстрагируют эфиром и высушивают серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток 1,8 г в основном представляет собою β-аминоэтил-N-фенилкарбамат, разлагающийся при вакуум-перегонке. *Хлоргидрат*, гигроскопичные кристаллы; *пикрат*, т. пл. 130°. Найдено %: N 17,00. $C_{15}H_{15}N_5O_9$. Вычислено %: N 17,11.

В ы в о д ы

Конденсацией арилизоцианатов' с аминоспиртами получены и охарактеризованы диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматы, большинство которых описывается впервые.

При взаимодействии коламина с арилизоцианатами вместо ожидаемых аминоалкиловых эфиров арилкарбаминовой кислоты образуются N-β-оксиэтил-N'-арилмочевины.

Разложением продукта присоединения соответствующего йодида к гексаметилентетрамину получен β-аминоэтил-N-фенилкарбамат.

Предварительные испытания показали, что из числа полученных соединений сравнительно высокой физиологической активностью обладают солянокислые соли диалкиламиноалкил-N-3-хлорфенилкарбаматов. В больших дозах эти соединения проявляют гербицидные свойства, в малых — ярко выраженную способность стимулировать корнеобразование, а также рост пшеницы.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 24 IV 1964

Վ. Վ. Դովլաթյան և Է. Ն. Համբարձումյան

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XV. Դիալկիլամինալկիլ-N-արիլ կարբամատների սինթեզն ու հերբիցիդային հատկությունները

Ա մ ֆ ո լ ո լ մ

Արիլիզոցիտանտների և ամինապիրտների փոխազդեցությամբ ստացված և բնութագրված են N-արիլդիալկիլամինալկիլկարբամատները, որոնց մեծ մասը նկարագրվում է առաջին անգամ:

Ցույց է տրված, որ կոլամինի և արիլիզոցիտանտների փոխազդեցությամբ արիլկարբամինաթթվի ամինաէթիլային էսթերների փոխարին գոլանում են N-3-օքսիէթիլ-N'-արիլմիզանյութեր:

Ստացված է β-ամինաէթիլ-N-ֆենիլկարբամատ՝ համապատասխան լողիղի և ուրոտրոպինի միացման պրոդուկտի քալքայման ճանապարհով:

Նախնական փորձարկումները ցույց են տվել, որ ստացված միացություններից համեմատաբար բարձր ֆիզիոլոգիական ակտիվությամբ են օժտված N-3-քլորֆենիլդիալկիլամինալկիլ կարբամատների աղերը: Այս միացությունները բարձր դոզաների դեպքում ցուցաբերում են հերբիցիդային, իսկ ցածր դոզաների դեպքում՝ բույսերի աճը խթանող հատկություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Брит. патент 789445 [С. А. 52, 13790 (1958)]; Патент ФРГ 1016057 [С. А. 53, 14055 (1959)]; Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, Хим. наука и пром. 3, 683 (1958).
2. К. Г. Шаповалова, Э. И. Максимова, И. А. Мельникова, Химия в сельском хозяйстве 3, 23 (1964).
3. L. Knorr, P. Rössler, Ber. 36, 1280 (1903).
4. Beilst. 4 Ver., 12, 1 Erg., 320.