

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 632.954+678.744.42

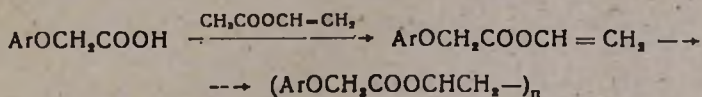
В. В. Довлатян и Д. А. Костаян

Поливиниловые эфиры арилоксиуксусных кислот

Зависимость гербицидной активности от химического строения соединений, принадлежащих к классу полимеров и одновременно содержащих характерные для гербицидов некоторые токсифорные группы, изучена мало.

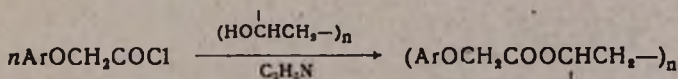
В литературе имеются лишь указания о высокой гербицидной активности некоторых низкомолекулярных полиэтиленгликолевых эфиров 2,4-Д [1].

В развитие наших исследований [2] и с целью получения гербицидов малой летучести нами синтезированы поливиниловые эфиры арилоксиуксусных кислот:



Полимеризация виниларилоксиацетатов по сравнению с виниловыми эфирами низших карбоновых кислот как блочным способом, так и в растворе протекает крайне медленно, причем полученные полимеры имеют молекулярный вес порядка 500—600. Это следует объяснить наличием в исходных мономерах арилоксиацетильных радикалов, которые, по-видимому, вызывают определенные пространственные затруднения в процессе уплотнения молекул.

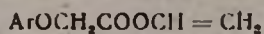
С целью установления влияния величины микромолекулы на гербицидную активность полимеров и учитывая, что при аналогичных превращениях степень полимеризации исходного полимера существенно не меняется, осуществлялось также арилоксиацетиление поливинилового спирта с заданным молекулярным весом, составляющим ≈ 30000 .



Установлено, что в среде агар-агара и при опрыскивании вегетирующих органов растений, а также при внесении в почву полученные полимеры, независимо от способов их получения и от величины молекулярного веса, не проявляют гербицидной активности.

В противоположность этому, виниловый эфир 2,4-Д обладает ярко выраженной активностью по отношению к двудольным растениям.

Ar	Т. кип. в °C/мм	Выход в %	n_D^{20}
C_6H_5	109—113/3	48	1,5204
4-ClC ₆ H ₄	130—135/4	35	1,5242
2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃	148—153/5	50,7	1,5190
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	152—157/3	48	1,5470



Таблица

d_4^{20}	Анализ в %				Полимеризация в блоке		Акроксиацетилирование поливинилового спирта	
	С		Н		выход полимера в %	т. размягчения полимера в °С	выход полимера в %	т. размягчения полимера в °С
	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
1,1171	67,20	67,41	5,26	5,61	84,2	50—53	98,9	60—65
1,2262	56,78	56,47	4,38	4,7	53,9	70—73	98,5	70—72
1,2005	52,65	52,98	4,58	4,85	93,3	54—57	97	118—120
1,3394	48,79	48,52	3,48	3,23	80,7	53—55	90	57—60

Виниловые эфиры ароксикусусных кислот. К смеси 44,2 г (0,2 моля) 2,4-Д, 103,2 г (1,2 моля) винилацетата, 0,2 г гидрохинона и 0,9 г ацетата ртути при интенсивном перемешивании по каплям добавляют 0,22 г серной кислоты. Смесь в течение четырех дней время от времени взбалтывают, затем обрабатывают 5%-ным раствором карбоната натрия, осадок отфильтровывают. Фильтрат экстрагируют эфиром, высушивают безводным сернокислым натрием, после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Аналогично получены другие виниловые эфиры ароксикусусных кислот (см. табл.),

Полимеризация. Смесь 10,68 г (0,06 моля) винилового эфира феноксикусусной кислоты и 0,4 г перекиси бензоила нагревают в ампуле в течение 5—6 часов при 80°. Смесь разбавляют небольшим количеством бензола и при энергичном перемешивании из капельной воронки медленно прибавляют к 500 мл метанола. Обильный аморфный осадок полимера отфильтровывают, промывают несколько раз небольшими порциями метанола и высушивают в вакууме при 40°.

Ароксиацетилирование поливинилового спирта. К смеси 3 г (0,07 моля) поливинилового спирта и 50 мл сухого пиридина при перемешивании и охлаждении ледяной водой медленно по каплям прибавляют 0,09 моля свежеперегнанного хлорангидрида ароксикусусной кислоты; смесь оставляют на ночь. На следующий день после нагревания на кипящей водяной бане в течение 1 часа к охлажденной смеси при перемешивании прибавляют 150 мл 2 н. серной кислоты. Осадок отсасывают, несколько раз промывают водой и высушивают в вакууме при 40°. Выходы и температуры размягчения полученных полимеров приведены в таблице.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 23 II 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений. ГХИ, Москва, 1962, 325.
2. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 471 (1963); В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, там же 475; В. В. Довлатян, Э. З. Джереджян, там же 17, 75 (1964); В. В. Довлатян, Сборник научных трудов АрмСХИ 14, 335 (1964).