

Синтез гербицидов

XVII. Галоидуксусные и арилоксиуксусные эфиры бутиндиола-1,4

В. В. Довлатян и К. А. Эднзяян

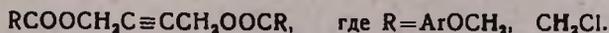
В качестве возможных гербицидов с малой летучестью и высоким кислотным эквивалентом получены хлоруксусный и арилоксиуксусные эфиры бутиндиола-1,4 этерификацией его свободными кислотами под действием каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты в среде дихлорэтана или толуола.

Наличие кратной связи в молекулах гербицидов при сохранении основного скелета их токсифорных группировок зачастую приводит к повышению активности, а иногда и к существенному изменению селективности действия препаратов, особенно, при малых нормах расхода.

Примерами соединений с повышенной активностью могут служить, в частности, *N,N*-диаллил- α -хлорацетамид [1], 1-метилпропин-2-ил-*N*-3-хлорфенилкарбамат (препараты Б и ФК), 4-хлорбутин-2-ил-*N*-3-хлорфенилкарбамат (карбин), причем последние два препарата являются гербицидами узко избирательного действия и рекомендуются для борьбы с овсягом в посевах пшеницы и ячменя [2].

Несмотря на большое число синтезированных и изученных сложных эфиров арилокси- и галоидуксусных кислот в литературе нет данных относительно гербицидной активности эфиров этих кислот, содержащих в спиртовом радикале ацетиленовую связь.

С целью получения сложных эфиров с высоким кислотным эквивалентом и малой летучестью мы предприняли синтез и изучение некоторых галогенуксусных и арилоксиуксусных эфиров бутиндиола-1,4 следующей общей формулы:



Синтез указанных эфиров осуществлен этерификацией бутиндиола-1,4 действием свободных кислот, в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты, в среде дихлорэтана или толуола и при азеотропной отгонке выделившейся воды:

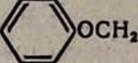
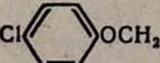
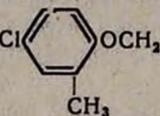
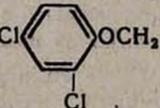
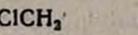


Опыты показали, что в указанных условиях феноксиуксусная кислота сравнительно гладко образует ожидаемый эфир только в среде дихлорэтана и при температуре кипящей водяной бани, а при высокой температуре (140—150°) имеет место осмоление реакционной смеси. Между тем галоидарилоксиуксусные кислоты, а также хлоруксусная кислота реагируют с бутиндиолом и образуют соответствующие эфиры только при этой температуре и в среде толуола.

Несмотря на проведение ряда опытов и изменения условий этерификации, нам не удалось получить бутиндиоловый эфир трихлоруксусной кислоты; при попытке получения последнего выделяется почти рассчитанное количество воды, что указывает на протекание этерификации, однако, по окончании реакции продукт не кристаллизуется, а при попытке его очистки перегонкой в вакууме имеет место осмоление. Все полученные бутиндиоловые эфиры представляют собой кристаллические вещества; выходы и данные их элементарного анализа приведены в таблице.

Таблица



R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %					
				Cl		C		H	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$	80,6	73	—	—	67,50	67,79	5,35	5,07
	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$	86,5	96—97	16,32	16,7	—	—	—	—
	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cl}_2$	43,0	89—90	19,02	18,98	—	—	—	—
	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_4$	76,7	118—119	29,24	28,8	—	—	—	—
	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$	85,3	60—61	28,98	29,07	—	—	—	—

Экспериментальная часть

Бутиндиоловый эфир феноксиуксусной кислоты. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, водоотделителем и механической мешалкой, помещают 15,2 г (0,1 моля) феноксиуксусной кислоты, 4,3 г (0,05 моля) бутиндиола-1,4, 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты и 25 мл дихлорэтана. Смесь нагревают на кипящей бане в течение 3,5 часов; за это время выделяется около 2 мл воды. По окончании реакции содержимое колбы промывают водой, раствором соды и растворяют в эфире. Эфирный раствор высушивают над безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток закристаллизовывается. Т. пл. 73° (из спирта), выход 12,5 г (80,6%).

Бутиндиоловый эфир 4-хлорфеноксиуксусной кислоты. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, водоотделителем и механической мешалкой, помещают 9,33 г (0,05 моля) 4-хлор-

феноксиуксусной кислоты, 2,15 г (0,025 моля) бутиндиола-1,4, 0,25 г п-толуолсульфокислоты и 50 мл толуола. Смесь нагревают на масляной бане в течение 5 часов при температуре 140—150°. За это время выделяется 0,8 мл воды. По окончании реакции содержимое колбы промывают водой, раствором соды и растворяют в эфире. После удаления растворителей остаток обрабатывают небольшим количеством эфира, выпавшие кристаллы отсасывают. Выход 9,2 г (86,5%), т. пл. 96—97° (из бензола). Аналогичным путем получают остальные эфиры бутиндиола.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 18 VIII 1965

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XVII. Հալոգեն- և արիօքսիդացախաբբուների բուտին-2-դիոլային էսթերները

Վ. Վ. Դովլաբյան և Կ. Ս. Էլիազյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հաշվի առնելով եռակի կապ պարունակող մի քանի բարձրակտիվ հերբիցիդների օրինակները և ցածր ցնդելիություն ու բարձր թթվային համարժեք ունեցող հերբիցիդներ սինթեզելու փորձը, ստացել և բնութագրել ենք ընդհանուր ցախաթթվի և չորս արիօքսիդացախաթթուների բուտին-2-դիոլ-1,4-ային էսթերները:

Նշված էսթերները սինթեզված են բուտինդիոլի և համապատասխան թթուների փոխազդեցությամբ՝ պ-տոլուոլսուլֆոթթվի կատալիտիկ քանակների ներկալությամբ դիքլորէթանի կամ տոլուոլի միջավայրում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. C. Hamm, A. J. Speziale, J. Agr. Food. Chem., 4, 518 (1956).
2. T. R. Hopkins, R. P. Neighbors, P. D. Strickler, L. Phillips, J. Org. Chem., 24, 2040 (1959); E. K. Noochford, L. Kasaslian, Chem. and Ind., 1960, 1118.