

## Синтез гербицидов

### XX. $\alpha$ -Алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот

В. В. Довлатян и Д. А. Костанян

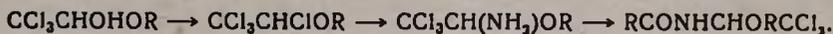
С целью получения возможных гербицидов, содержащих остаток хлораля, синтезированы неописанные в литературе  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот.

Действием пятихлористого фосфора на ранее синтезированные  $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот получены соответствующие, весьма реакционноспособные хлориды, которые в виде пиридиниевых солей гладко реагируют со спиртами, образуя при этом ожидаемые амиды.

При попытке получения  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловых аминов показано, что  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлориды с гексаметилентетраминном не образуют продуктов присоединения, а при взаимодействии с фталимидом калия подвергаются дегидрохлорированию.

В одном из предыдущих сообщений [1] был описан синтез  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловых эфиров галоидуксусных и арилоксиуксусных кислот.

Учитывая, что при замене сложноэфирной функции на амидную группу имеет место повышение активности, а также устойчивости гербицидных препаратов в почве, было интересным синтезировать соответствующие амиды общей формулы  $RCONHCHORCCl_3$ . При их получении, естественно, нам следовало бы наметить путь синтеза, основанный на получении и применении  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловых аминов, ацилирование которых привело бы к указанным амидам. В связи с этим намечалось осуществить нижеуказанные реакции:



В литературе нет данных относительно общих способов синтеза  $\alpha$ -алкоксиаминов с первичной аминной функцией.

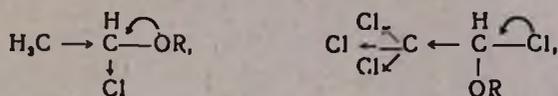
Известно, что  $\alpha$ -хлорэфиры под действием аммиака подвергаются глубоким превращениям с образованием различных продуктов конденсации. Например, монохлорметиловый эфир при взаимодействии с аммиаком образует гексаметилентетрамин и метиловый спирт [2]. Нами ранее было показано, что  $\alpha$ -хлорметоксиметилпроизводные ацетоуксусного эфира под действием анилина расщепляются, давая метиленанилин и  $\alpha$ -оксиметилпроизводные [3]. В этом отношении некоторое исключение составляют  $\alpha$ -алкоксивторичные и  $\alpha$ -третичные амины, которые получают при взаимодействии  $\alpha$ -хлорозэфиров с первичными и вторичными аминами [4].

Попытка превращения  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлоридов в соответствующие амины способом, основанном на применении гекса-

метилентетрамина, не привела к желаемой цели. Было установлено, что указанные хлориды не присоединяются к гексаметилентетрамину даже при многочасовом кипячении их хлороформного раствора.

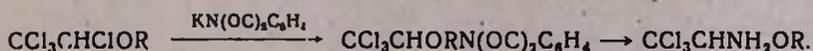
Вопреки этому, как указывают данные литературы [5],  $\alpha$ -хлорэфиры с гексаметилентетрамином образуют обычные продукты присоединения. Эти данные были подтверждены нами на примере  $\alpha$ -алкоксиэтилхлоридов, которые легко, даже бурно, реагируют с гексаметилентетрамином.

Отличие  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлоридов от соответствующих  $\alpha$ -хлорэфиров при данной реакции следует приписать наличию электроотрицательной индукции  $\text{CCl}_3$  группы, под действием которой связь  $\alpha$ -углерода с атомом хлора становится менее полярной, чем и можно объяснить инертность данных хлоридов по отношению к гексаметилентетрамину:

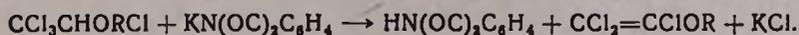


Следует отметить, что резкое различие между подвижностью атома хлора, стоящего у  $\alpha$ -углерода в приведенных хлоридах, подтвердилось также при более детальном сопоставлении их химических свойств. Так, в то время как  $\alpha$ -алкоксиэтилхлориды, подобно другим  $\alpha$ -хлорэфирам, под действием воды подвергаются чрезвычайно быстрому гидролитическому расщеплению и легко реагируют с водорастворимыми солями серебра или ртути,  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлориды вообще устойчивы к воздействию влаги. Более того, указанные хлориды могут быть выделены путем перегонки с водяным паром после хлорирования пятихлористым фосфором полуацеталей хлорала.

С учетом указанных выше особенностей  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлоридов была предпринята попытка их превращения в соответствующие амины методом Габриэля:



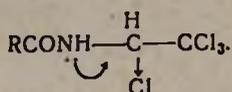
Однако опыты показали, что под действием фталимидокалия в среде диметилформамида исходные хлориды почти нацело дегидрохлорируются с образованием  $\alpha,\beta,\beta$ -трихлорвинилалкилэфиров и фталимида:



Эти затруднения побудили нас осуществить синтез намеченных соединений косвенным путем, а именно,  $O$ -алкилированием соответствующих  $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловых амидов, полученных ранее конденсацией амидов с хлоралем [6].

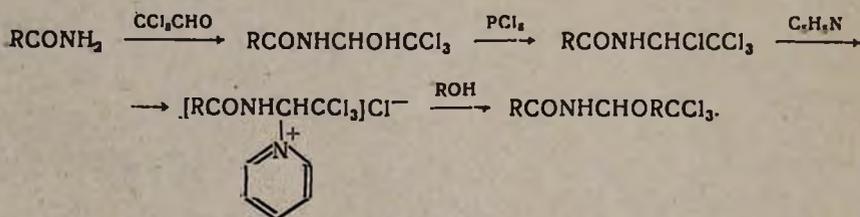
В этой связи намечалось гидроксильную группу указанных амидов заменить атомом хлора и затем от полученных хлоридов перейти

к  $\alpha$ -алкоксиамидам. Выяснилось, что наилучшие результаты в данном случае дает пятихлористый фосфор, под действием которого  $\alpha$ -оксиамиды в среде сухого эфира и при низкой температуре с хорошими выходами превращаются в соответствующие хлориды. Одновременно было установлено, что полученные таким образом  $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтиловые амиды весьма реакционноспособны и постепенно разлагаются даже влагой воздуха, выделяя хлористый водород. Чрезвычайная подвижность атома хлора, стоящего у  $\alpha$ -углерода в этих хлоридах, по-видимому, обусловлена влиянием расположенной близко электронодонорной NH группы, т. е. смещением неподеленной пары  $p$ -электронов атома азота к C—Cl связи:

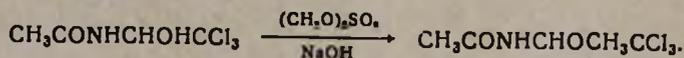


Благодаря своей высокой реакционной способности эти хлориды гладко реагируют со спиртами при обыкновенной температуре без применения щелочных агентов и образуют ожидаемые  $\alpha$ -алкоксиамиды. Тем не менее, с целью синтеза водорастворимых форм гербицидных препаратов, а также для обеспечения высокой чистоты конечных продуктов мы посчитали целесообразным нестойкие хлориды вводить в реакцию со спиртами в виде сравнительно устойчивых пиридиниевых солей.

Таким образом, весь синтез амидов может быть выражен следующей схемой:



Строение полученных соединений доказано на примере  $\alpha$ -метокси- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтилового амида уксусной кислоты, встречающийся синтез которого был осуществлен метилированием исходного  $\alpha$ -оксиамида посредством диметилсульфата:



Выходы, данные анализа и температуры плавления описываемых соединений приведены в таблицах 1 и 2. Результаты испытания гербицидной активности будут опубликованы отдельно.

Таблица 1

R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Пиридининовые соли			
				Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ, N в %	
						най-дено	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ONCl <sub>4</sub>	82,22	123—124	98,41	128—129	9,52	9,2
ClCH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ONCl <sub>5</sub>	78,84	75—76	94,2	102—103	7,24	6,76
CCl <sub>3</sub> *	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ONCl <sub>7</sub>	82,60	100—101	61,66	гнгрскоп.	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>4</sub>	88,00	84—85	95	150—151	6,81	7,07
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>5</sub>	98,00	87—88	96,8	137—138	6,87	6,50
2-CH <sub>3</sub> -4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>5</sub>	63,3	90—91	98,68	121—122	6,44	6,3
2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>6</sub>	97,00	119—120	98,3	165—166	6,38	6,02

\* Найдено %: N 4,83, Cl<sup>-</sup> 11,40; вычислено %: N 4,26, Cl<sup>-</sup> 10,80.

Таблица 2

R	R'	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ, N в %	
					най-дено	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub>	90,15	121—122	6,64	6,34
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub>	76,75	109—110	6,15	5,97
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub>	76,61	101—102	5,42	5,63
ClCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>4</sub>	60,47	102—103	5,72	5,49
ClCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>4</sub>	74,00	74—75	5,5	5,2
ClCH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>4</sub>	80,83	82—83	5,35	4,94
ClCH <sub>2</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>4</sub>	73,47	67—68	5,37	4,94
CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>6</sub>	74,70	70—71	4,51	4,32
CCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>6</sub>	81,60	45—46	4,32	4,14
CCl <sub>3</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>6</sub>	73,47	44—45	4,22	3,98
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>3</sub>	93,75	54—55	4,95	4,48
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>4</sub>	92,48	76—77	4,34	4,03
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>4</sub>	91,04	74—75	4,18	3,88
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>4</sub>	90,02	42—43	4,06	3,73
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>4</sub>	92	48—49	4,09	3,73
2-CH <sub>3</sub> -4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>4</sub>	90,17	55—56	4,15	3,89
2-CH <sub>3</sub> -4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>4</sub>	93,88	90—91	4,10	3,73
2-CH <sub>3</sub> -4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>4</sub>	95,02	92—93	3,98	3,60
2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>5</sub>	97,6	87—88	3,91	3,67
2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>5</sub>	91,34	111—112	3,78	3,54
2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>5</sub>	92,42	63—64	3,62	3,42
2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>5</sub>	84,6	87—88	3,88	3,42

## Экспериментальная часть

*Взаимодействие  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлоридов с фталимидом калия.* Смесь 30 мл диметилформамида, 18,5 г (0,1 моля) фталимидокалия и 19,6 г (0,1 моля)  $\alpha$ -этокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлорида при перемешивании нагревают на масляной бане при 130—135° в течение пяти часов. После охлаждения добавляют 60—70 мл воды, и выпавший фталимид отфильтровывают. Выход 12,5 г, т. пл. 233°, что соответствует данным литературы [7]. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. Фильтрат экстрагируют эфиром и выделяют 5 г  $\alpha,\beta,\beta$ -трихлорвинилэтилового эфира, т. кип. 48—51°/3 мм,  $d_4^{20}$  1,3056,  $n_D^{20}$  1,4690.  $M_{RD}$  найдено 37,43, вычислено 37,03. По литературным данным [8] т. кип. 160°/760 мм,  $d^{19}$  1,3322.

*$\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Тетрахлорэтиловый амид уксусной кислоты.* К смеси 25 мл сухого эфира и 20,65 г (0,1 моля)  $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилового амида уксусной кислоты при перемешивании и охлаждении охладительной смесью медленно прибавляют 23 г (0,11 моля) пятихлористого фосфора. После двухчасового перемешивания смесь оставляют на ночь. На следующий день, для полного осаждения хлорида, прибавляют 30 мл сухого *n*-гептана и выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством *n*-гептана и высушивают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Выход 18,5 г (82,22%), т. пл. 127—128°. Аналогично получен  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтиловый амид хлоруксусной кислоты.

*$\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Тетрахлорэтиловый амид феноксиуксусной кислоты.* К смеси 25 мл сухого эфира и 15 г (0,05 моля)  $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилового амида феноксиуксусной кислоты, при умеренном перемешивании и охлаждении охладительной смесью, постепенно прибавляют 11,5 г (0,055 моля) пятихлористого фосфора и после тридцатиминутного перемешивания оставляют на ночь. На следующий день реакционную колбу хорошо охлаждают смесью льда с поваренной солью, выпавший осадок отфильтровывают, высушивают в эксикаторе. Выход 14 г (88%), т. пл. 84—85°. Аналогично получены остальные амиды.

*Пиридиниевые соли  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтиловых амидов кислот.*  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Тетрахлорэтиловые амиды кислот растворяют в сухом эфире и при охлаждении холодной водой и умеренном перемешивании из капельной воронки по каплям прибавляют эквимолекулярное количество сухого пиридина, растворенного в небольшом количестве сухого эфира. Перемешивание продолжают в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день выпавшую соль отфильтровывают, промывают сухим эфиром и высушивают в эксикаторе.

*$\alpha$ -Алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловые амиды кислот.* Пиридиниевые соли  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтиловых амидов при охлаждении холодной водой растворяют в трехкратном количестве спирта, и смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение часа; после однодневного стоя-

ния обрабатывают водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и после перекристаллизации из водного спирта (1:2) высушивают на воздухе. Поскольку пиридиниевая соль  $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилового амида трихлоруксусной кислоты сильно гигроскопична,  $\alpha$ -алкоксиамиды этой кислоты были получены взаимодействием эквивалентных количеств исходного хлорида и сухого пиридина в избытке спирта.

**Метилирование  $\alpha$ -окси- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтилового амида уксусной кислоты диметилсульфатом.** К смеси 10,4 г (0,05 моля)  $\alpha$ -окси- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтилового амида уксусной кислоты и 6,3 г (0,05 моля) диметилсульфата при 60° и энергичном перемешивании, медленно, по каплям, прибавляют 4,4 г (0,11 моля) едкого натра, растворенного в 10 мл воды. При указанной температуре продолжают перемешивание еще час, затем смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают до постоянного веса. Выход 6 г (54,4% теории), т. пл. 121—122°. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает.

Армсельхозинститут  
Кафедра общей химии

Поступило 16 XII 1965

## ՀԵՐԲԻՑԻԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XX. Կարբոնական քրուների  $\alpha$ -ալիֆոսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլային ամիդներ

Վ. Վ. Դովլարյան և Դ. Ս. Կոստանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քլորալի մնացորդ պարունակող հնարավոր հերբիցիդներ ստանալու նպատակով սինթեզել ենք կարբոնական թթուների գրականութլան մեջ չնկարագրված  $\alpha$ -ալիֆոսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլային ամիդներ:

Կարբոնական թթուների նախկինում սինթեզված  $\alpha$ -օքսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլային ամիդները ֆոսֆորի պենտաքլորիդի հետ փոխազդելով վեր են ածված համապատասխան քլորիդների, որոնք պիրիդինիումային աղերի ձևով հեշտութլամբ ռեակցիայի մեջ են մտնում սպիրտների հետ, առաջացնելով սպասվող ամիդները:

Ցուլց է տրված, որ  $\alpha$ -ալիֆոսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլքլորիդները հեքսամեթիլենտետրամինի հետ միացման պրոդուկտներ չեն առաջացնում, իսկ կալիումի ֆթալիմիդի ազդեցութլամբ ենթարկվում են դեհիդրոքլորման, առաջացնելով  $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորվինիլեթերներ և ֆթալիմիդ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костянян, Арм. хим. ж., 19, 59 (1966).
2. С. Friedel, Bull. soc. chim. France, [2], 28, 171 (1877).
3. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 353 (1961).
4. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, вып. 1, Госхимиздат, Ленинград 1949, 451.
5. F. M. Litterscheld, K. Timme, Lieb. Ann., 324, 56 (1904).
6. В. В. Довлатян, Сб. научных трудов Арм. СХИ, 14, 339 (1964).
7. Словарь органических соединений, 3, ИЛ, Москва, 1949, 476.
8. L. Godefroy, С. г., 102, 871 (1886).