

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

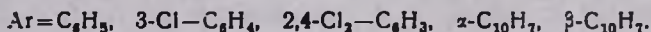
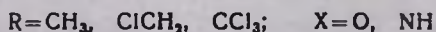
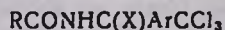
XXIII. α -(АРИЛОКСИ)АРИЛАМИНО- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛОВЫЕ АМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и Д. А. КОСТАНЫАН

В качестве возможных гербицидов получены α -(арилокси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот действием фенолятов натрия на α,β,β,β -тетрахлорэтиловые амиды кислот или взаимодействием пиридиниевых солей этих хлоридов с ароматическими аминами. Аналогично синтезированы также *бис*-N,N-[α -(арилокси)ариламино- β,β,β -трихлорэтил]мочевины и 2-амино-4,6-*бис*-[α -(арилокси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиламино]-*симм*-триазины.

Из полученных соединений α -(β -нафтокси)- β,β,β -трихлорэтиловый амид уксусной кислоты под действием соляной кислоты образует хлористый аммоний и β -нафтол. При деацетилировании α -фениламино- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты получается хлористоводородная соль α -фениламино- β,β,β -трихлорэтиламина.

Как известно, введение в молекулы органических соединений арилокси- или ариламино-радикалов зачастую приводит к заметному усилению их гербицидной активности. Указанные группировки в сочетании с другими функциями в качестве основных структурных фрагментов, входят в состав целого ряда применяемых ныне в сельском хозяйстве гербицидов, в особенности препаратов, полученных на основе арилоксиуксусных кислот, различных производных карбаминовой кислоты, мочевины и т. д. Исходя из этого и в развитие исследований, проведенных по синтезу и изучению новых хлороамидов, содержащих арилокси- и ариламиногруппы, синтезированы соединения со следующей общей формулой:

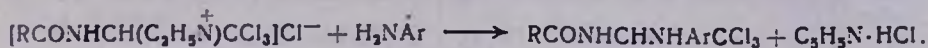


Необходимые для синтеза тетрахлорэтиловые амиды карбоновых кислот были получены ранее разработанным способом: хлорированием α -окси- β,β,β -трихлорэтиловых амидов с помощью пятихлористого фосфора [1].

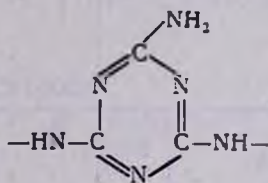
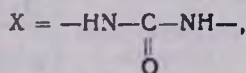
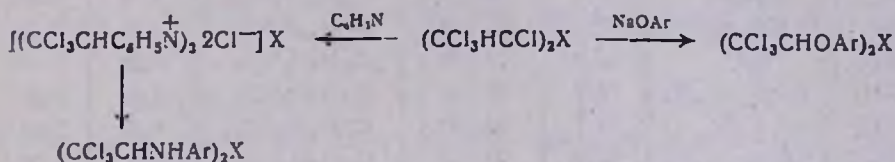
Опыты показали, что фенолы, в отличие от спиртов, с полученными таким образом хлоридами не конденсируются даже при применении средств, отщепляющих хлористый водород, в то время как феноляты натрия легко реагируют, давая ожидаемые α -арилокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды:



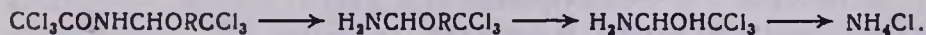
Замену α -хлора в исходных хлоридах на ариламиногруппу удалось осуществить взаимодействием их пиридиниевых солей с ароматическими аминами:



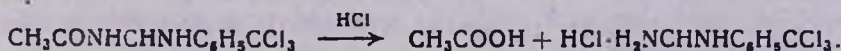
Аналогичным образом, из ранее полученных тетрахлорэтилпроизводных мочевины и *симм.*-триазина были получены *бис*-N,N' [α -(арил-окси)ариламино- β,β,β -трихлорэтил]мочевины и 2-амино 4,6-*бис*-[α -(арил-окси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиламино]-*симм.*-триазины:



Представляло определенный интерес деацетилирование синтезированных аминов, что привело бы к получению труднодоступных α -(арил-окси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиламинов. В этой связи изучалось действие спиртоводной соляной кислоты как на полученные соединения, так и на ранее синтезированные α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды. Было установлено, что при деацетилировании последних и удалении летучих компонентов гидролиза образуется только хлористый аммоний, что указывает не только на отщепление ацетильной группы, но и на расщепление промежуточных α -алкоксиаминов по месту простой эфирной связи. Вероятно, гидролиз протекает по следующей схеме:



В аналогичных условиях α -арил-оксипроизводные, наряду с образованием хлористого аммония, дают фенолы, что показано на примере деацетилирования α -(β -нафтокси)- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. При деацетилировании α -фениламино- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты не имеют места столь далеко идущие реакции гидролиза; из продуктов гидролиза указанного амида была выделена хлористоводородная соль α -фениламино- β,β,β -трихлорэтиламина:



Результаты испытания гербицидной активности полученных соединений будут опубликованы отдельно; выходы, т. пл. и данные анализа приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

RCONHCHOArCCl ₃						
R	Ar	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ N в %	
					найдено	вычислено
CH ₃	C ₆ H ₅	77,9	101—102	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NCI ₃	5,17	4,95
CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	85,4	87—88	C ₁₀ H ₈ O ₂ NCI ₅	4,35	4,00
CH ₃	β-C ₁₀ H ₇	97,9	95—97	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ NCI ₃	4,47	4,21
CH ₃	α-C ₁₀ H ₇	97,2	72—74	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ NCI ₃	4,64	4,21
ClCH ₂	C ₆ H ₅	81,8	74—76	C ₁₀ H ₉ O ₂ NCI ₄	5,22	5,50
ClCH ₂	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	86,2	89—91	C ₁₀ H ₇ O ₂ NCI ₆	4,07	3,62
ClCH ₂	β-C ₁₀ H ₇	72,7	92—94	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ NCI ₄	4,17	3,84
CCl ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	87,9	72—74	C ₁₀ H ₅ O ₂ NCI ₈	3,41	3,03

Таблица 2

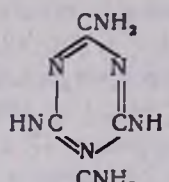
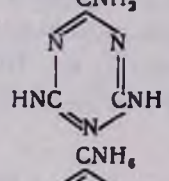
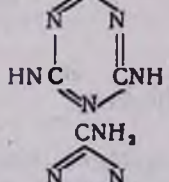
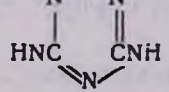
RCONHCHNHArcCl ₃						
R	Ar	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ N в %	
					найдено	вычислено
CH ₃	C ₆ H ₅	76,7	134—135	C ₁₀ H ₁₁ ON ₂ Cl ₃	10,36	9,94
CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	85,4	111—112	C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ Cl ₄	9,23	8,86
CH ₃	α-C ₁₀ H ₇	96,5	168—169	C ₁₄ H ₁₃ ON ₂ Cl ₃	8,19	8,44
ClCH ₂	C ₆ H ₅	70,9	100—101	C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ Cl ₄	9,12	8,86
ClCH ₂	3-Cl-C ₆ H ₄	80,5	75—77	C ₁₀ H ₉ N ₂ Cl ₅	7,67	7,98
CCl ₃	C ₆ H ₅	87,5	110—112	C ₁₀ H ₈ ON ₂ Cl ₆	7,08	7,28
CCl ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	87,5	87—89	C ₁₀ H ₇ ON ₂ Cl ₇	7,11	6,65

Экспериментальная часть

α-Арилокси-β,β,β-трихлорэтиловые амиды кислот. Спиртовой раствор фенолята натрия подвергают перегонке под уменьшенным давлением, и после почти полного удаления спирта к остатку добавляют небольшое количество сухого бензола и эквимолекулярное количество α,β,β,β-тетрахлорэтилового амида кислоты. Смесь при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 минут и оставляют на ночь. На следующий день добавляют эфир, отфильтровывают выпавший хлористый натрий и после удаления растворителей остаток перекристаллизовывают из смеси *n*-гептан—бензол (3:1). *бис-N,N'*-[α-2,4-Дихлорфенокси-β,β,β-трихлорэтил]мочевина получена по вышеуказанной прописи; продукт реакции очищают многократной обработкой *n*-гептаном.

Таблица 3

 $(CCl_3CHXAr)_2X$

X	Ar	X'	Выход н %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	Анализ N в %	
						най- дено	вы- чис- лено
O	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$	70,8	127—129	C ₁₁ H ₁₀ O ₃ N ₂ Cl ₁₀	4,72	4,37
HN	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$	88,1	154—155	C ₁₇ H ₁₆ ON ₄ Cl ₆	10,68	11,09
HN	3-Cl-C ₆ H ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$	93,0	146—148	C ₁₇ H ₁₄ ON ₄ Cl ₈	9,31	9,75
O	C ₆ H ₅		87,5	91—92	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ N ₆ Cl ₆	14,23	14,66
O	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃		50,0	89—90	C ₁₉ H ₁₂ O ₂ N ₆ Cl ₁₀	11,92	11,81
HN	C ₆ H ₅		79,3	106—107	C ₁₉ H ₁₈ N ₆ Cl ₆	19,34	19,61
HN	3-Cl-C ₆ H ₄		73,3	156—158	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ Cl ₈	17,03	17,50

Аналогично получены также 2-амино-бис-4,6-(α -арилокси- β,β,β -трихлорэтиламино)-симм-триазины, причем α -феноксипроизводное выделяют обработкой *n*-гептаном, а α -2,4-дихлорфеноксипроизводное — растворением в толуоле и осаждением *n*-гептаном.

α -Ариламино- β,β,β -трихлорэтиловые амиды кислот. К свежеприготовленной пиридиниевой соли α,β,β,β -тетрахлорэтилового амида кислоты в небольшом количестве бензола, при перемешивании и охлаждении холодной водой прибавляют эквимолекулярное коли-

чество ароматического амида, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 20—30 минут и оставляют на ночь. На следующий день добавляют бензол и обрабатывают водой. Бензольный слой отделяют от водного, высушивают над прокаленным сернокислым натрием, и после удаления растворителя остаток многократно обрабатывают холодной водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из *n*-гептана.

Аналогичным способом получены и выделены α -ариламино- β,β,β -трихлорэтиловые производные мочевины и *симм*-триазина.

Деацетилирование α -этокси- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. К 2,4 г амида прибавляют 20 мл 10% спирто-водной соляной кислоты, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 3 часов, раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Получают 0,52 г хлористого аммония.

Деацетилирование α -(β -нафтоксн)- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. Аналогично, из 2,5 г амида и 20 мл 10% спирто-водной соляной кислоты получают 1,8 г смеси хлористого аммония и β -нафтола. После обработки водой остаток перекристаллизовывают из воды и получают β -нафтол с т. пл. 121°.

Деацетилирование α -фениламино- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. Из смеси 23 г амида и 150 мл 10% спирто-водной соляной кислоты аналогично получают 17 г твердого остатка. Для очистки продукта реакции остаток растворяют в спирте, отфильтровывают от мути, и солянокислую соль α -фениламино- β,β,β -трихлорэтиламина осаждают абсолютным эфиром. Т. пл. 198—199°. Найдено %: N 10,6; Cl 12,7. $C_8H_{10}N_2Cl_4$. Вычислено %: N 10,14; Cl 12,6.

Армянский сельскохозяйственный институт,
кафедра общей химии

Поступило 20 VI 1966

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXIII. ԿԱՐԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ α -(ԱՐԻԼՕՔՍԻ)ԱՐԻԼԱՄԻՆԱ-
- β,β,β -ՏՐԻՔԼՈՐԷԹԻԼԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ի նկատի ունենալով բարձր ակտիվություն ունեցող մի շարք հերբիցիդների կազմում արիլօքսի և արիլամինա-առդիկալների առկաությունը, որպես նոր հնարավոր հերբիցիդներ սինթեզել ենք կարբոնալան թթուների α -(արիլօքսի)արիլամինա- β,β,β -տրիքլորէթիլալին ամիդների թթուների α,β,β,β -տետրաքլորէթիլալին ամիդների վրա ներդրածելով նատրիումի ֆենոլատներով կամ նշված քլորիդների պիրիդինալին աղերը արոմատիկ ամինների հետ առավելագույն մեջ մոցենելով:

Նույն ճանապարհով սինթեզել ենք նաև բիս-N,N'-[α -արիլօքսի]արիլ-ամինա-3,3,3-տրիքլորմիդանյութ և 2-ամինա-4,6-բիս-[α -արիլօքսի]արիլ-ամինա-3,3,3-տրիքլորէթիլամինա]-սիմ-արիազիններ:

Ստացված միացություններից քաջախաթթվի α -(3-նաֆթօքսի)- β,β,β -տրիքլորէթիլալին ամիդն աղաթթվի սպիրտա-շրալին լուծույթի ազդեցությամբ ենթարկվելով խորը փոխարկումների, որպես վերջնական պրոդուկտներ առաջացնում է ամոնիումի քլորիդ և 3-նաֆթոլ: Նույն պայմաններում քաջախաթթվի α -ֆենիլամինա-3,3,3-տրիքլորէթիլալին ամիդից ստացվում է α -ֆենիլամինա-3,3,3-տրիքլորէթիլամինի քլորաշրածնական աղը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 612 (1966).