

УДК 547.495.1+547.495.2+547.496.3+632.954

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

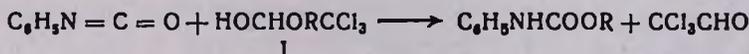
α -АЛКОКСИ- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛ-N-ФЕНИЛКАРБАМАТЫ И
 N- α -АЛКОКСИ- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛ-N'-ФЕНИЛМОЧЕВИНЫ И -ТИОМОЧЕВИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯЧ и Д. А. КОСТАНЯН

Показано, что фенилизоцианат с полуацеталами хлоралей при комнатной температуре образует α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил-N-фенилкарбаматы, а при температуре кипящей водяной бани — алкил-N-фенилкарбаматы и хлораль.

Установлено, что при метилировании хлоральаммиака посредством диметилсульфата в щелочной среде вместо α -метокси- β,β,β -трихлорэтиламина образуется хлороформ. Фенилизоцианат и -тиоцианат с хлоральаммиаком дают N- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-N'-фенилмочевину и -тиомочевину. Строение полученных соединений доказано их встречным синтезом: конденсацией фенилмочевины и -тиомочевины с хлоралем. Действием пятихлористого фосфора на полученные соединения были синтезированы N- α,β,β,β -тетрахлорэтил-N'-фенилмочевина и -тиомочевина, которые со спиртами, в присутствии пиридина, дают N- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил-N'-фенилмочевины и -тиомочевины. Первые представители этого ряда соединений были получены также метилированием исходных α -оксипроизводных диметилсульфатом.

Ранее было показано, что при действии арилокснуксусных кислот на полуацетали хлоралей в условиях каталитической азеотропной этерификации, вместо ожидаемых α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловых эфиров образуются алкиловые эфиры кислот и хлораль [1]. В продолжение исследований, проведенных по синтезу и изучению гербицидов, в которых алкокситрихлорэтильная группа сочетается со сложноэфирной функцией, изучалось взаимодействие фенилизоцианата и -изотиоцианата с полуацеталами хлоралей. Было установлено, что при температуре кипящей водяной бани и в присутствии следов пиридина, фенилизоцианат, с полуацеталами хлоралей образует алкил-N-фенилкарбаматы и хлораль.

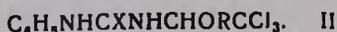


Между тем, при комнатной температуре и при трехдневном стоянии смеси тех же исходных продуктов с 78—90% выходами образуются нормальные продукты конденсации: α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил-N-фенилкарбаматы:



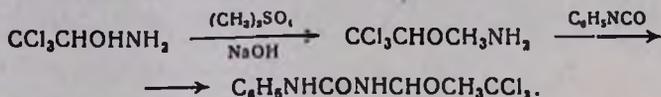
В аналогичных условиях фенилизотиоцианат с полуацеталами хлоралей не реагирует. С целью сопоставления гербицидных свойств получен-

ных карбаматов и соответствующих двузамещенных производных мочевины и тиомочевины, было интересно получить N- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил-N'-фенилмочевины и -тиомочевины с общей формулой



где X=O, S; R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇.

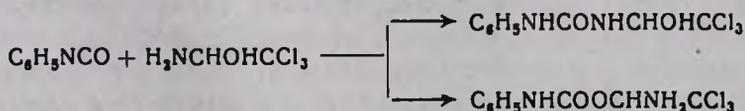
Первый представитель этого ряда соединений можно было получить метилированием хлоральамина с дальнейшей конденсацией полученного α -метокси- β,β,β -трихлорэтиламина с фенилизоцианатом по схеме:



Было установлено, что исходный хлоральамина под действием метилирующей смеси (диметилсульфат и водный раствор едкого натра) не подвергается метилированию и даже при низкой температуре быстро расщепляется с образованием хлороформа. Поскольку N-ацетилпроизводное хлоральамина, т. е. α -метокси- β,β,β -трихлорэтил-амид уксусной кислоты, как было показано нами ранее [2], в аналогичных условиях гладко метилируется, то следовало полагать, что хлоральамина под действием щелочи вначале выделяет аммиак, затем имеет место расщепление хлорала до хлороформа, что было доказано также отдельным опытом:



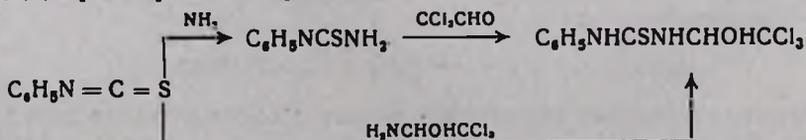
Учитывая, что N-ацетилпроизводное хлоральамина сравнительно стойко к действию щелочи, была предпринята попытка метилировать N- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-N'-фенилмочевину, которая могла быть получена конденсацией хлоральамина с фенилизоцианатом. Учитывая наличие свободной аминной и гидроксильной групп, следовало ожидать образование или карбамата или производного мочевины:



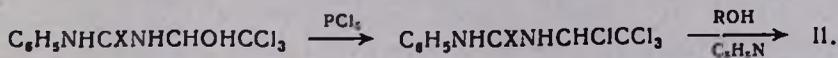
Выяснилось, что хлоральамина с фенилизоцианатом реагирует за счет аминной функции. Строение полученной при этом N- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-N'-фенилмочевины было доказано ее встречным синтезом из фенилмочевины и хлорала:



Аналогичным образом из фенилизоцианата была получена N- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-N'-фенилтиомочевина:

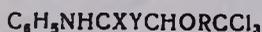


Синтезированные соединения были подвергнуты хлорированию посредством пятихлористого фосфора, что привело к получению N- α,β,β,β -тетрахлор-N'-фенилмочевины и -тиомочевины, которые затем под действием спиртов и пиридина дали N- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил-фенилмочевины и -тиомочевины:



Выходы, т. пл. и данные анализа синтезированных соединений указаны в таблице. Результаты испытания их гербицидной активности будут опубликованы отдельно.

Таблица



R	X	Y	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ, % N	
						найдено	вычислено
CH ₃	O	NH	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl ₃	95,0	191—192	9,42	9,41
C ₂ H ₅	O	NH	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl ₃	88,0	151—152	8,60	8,99
n-C ₃ H ₇	O	NH	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl ₃	94,2	130—131	9,02	8,57
изо-C ₃ H ₇	O	NH	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl ₃	71,7	121—122	8,91	8,57
CH ₃	S	NH	C ₁₀ H ₁₁ OSN ₂ Cl ₃	74,1	95—97	9,15	8,93
C ₂ H ₅	S	NH	C ₁₁ H ₁₃ OSN ₂ Cl ₃	57,5	55—57	8,93	8,54
CH ₃	O	O	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ NCl ₃	90,0	75—76	5,09	4,96
n-C ₃ H ₇	O	O	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ NCl ₃	84,0	71—72	4,63	4,28
изо-C ₃ H ₇	O	O	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ NCl ₃	78,5	105—106	4,54	4,28

Экспериментальная часть

Действие метилирующей смеси на хлоральаммиак. В 30 мл воды растворяют 24,7 г (0,15 моля) хлоральаммиака, хорошо охлаждают охладительной смесью и при перемешивании добавляют сначала 18,9 г (0,15 моля) диметилсульфата, а затем по каплям—6,4 г (0,16 моля) едкого натра, растворенного в 15 мл воды. Перемешивание продолжают до полного исчезновения осадка. Маслянистый слой отделяют, высушивают над безводным серноокислым магнием, отгоняют хлороформ (11,4 г), а в вакууме—диметилсульфат (17 г); т. кип. 59—61°/5 мм, n_D^{20} 1,3898, d_4^{20} 1,3209. По данным литературы [3], т. кип. 76°/15 мм, n_D^{20} 1,3874, d_4^{15} 1,3348.

Взаимодействие фенилизоцианата с хлоральаммиаком. Смесь 5 г (0,042 моля) фенилизоцианата и 7 г (0,042 моля) хлоральаммиака нагревают на водяной бане до получения однородной массы, затем колбу закрывают пробкой и оставляют на ночь. На следующий день к содержимому колбы прибавляют 20—30 мл n-гептана и смесь на-

гревают на водяной бане до размягчения твердого продукта. Образующиеся после охлаждения кристаллы отфильтровывают, растворяют в ацетоне и вновь осаждают водой. Получают *N*- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевину. Выход 9 г (75%), т. пл. 146—147°. Найдено %: N 9,71. $C_9H_9O_2N_2Cl_3$. Вычислено %: N 9,88.

Взаимодействие фенилизотиоцианата с хлоральаммиаком
Смесь 6,75 г (0,05 моля) фенилизотиоцианата и 8,23 г (0,05 моля) хлоральаммиака нагревают на водяной бане при температуре 50—55° до образования однородной смеси. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять на два дня, полученный продукт обрабатывают смесью 20 мл *n*-гептана и 20 мл толуола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и получают *N*- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевину. Выход 9 г (60%), т. пл. 119—120°. Найдено %: N 9,85. $C_9H_9OSN_2Cl_3$. Вычислено %: N 9,45.

N- α -Окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевина. К смеси 20,4 г (0,15 моля) фенилмочевины и 10 мл четыреххлористого углерода при перемешивании и охлаждении холодной водой прибавляют 23,6 г (0,16 моля) хлорала. Из-за быстрого затвердевания смеси перемешивание прекращают, нагревают ее на водяной бане в течение двух часов и оставляют на ночь. На следующий день полученный продукт хорошо измельчают в ступке, обрабатывают водой, отфильтровывают, несколько раз промывают водой и высушивают на водяной бане до постоянного веса. Выход 40 г (97%), т. пл. 147—148°. Найдено %: N 10,11. $C_9H_9O_2N_2Cl_3$. Вычислено %: N 9,88. Смешанная проба депрессии т. пл. не дает.

N- α -Окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевина. Смесь 15 мл четыреххлористого углерода, 42 г (0,3 моля) тиомочевины и 44,3 г (0,3 моля) хлорала перемешивают до полного затвердевания смеси, нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день содержимое колбы измельчают, тщательно обрабатывают водой, отфильтровывают и высушивают при 60°. Выход 81 г (93,6%), т. пл. 119—120°. Найдено %: N 9,68. $C_9H_9OSN_2Cl_3$. Вычислено %: N 9,45. Смешанная проба депрессии т. пл. не дает.

N- α,β,β,β -Тетрахлорэтил-*N'*-фенилмочевина. К смеси 25 мл сухого эфира, 14,2 г (0,05 моля) *N*- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевины при охлаждении охладительной смесью прибавляют 11,5 г (0,055 моля) хорошо измельченного PCl_5 . Смесь перемешивают в течение 30 минут, затем прекращают охлаждение, продолжают перемешивание еще два часа и оставляют на ночь. На следующий день смесь охлаждают, выпавший хлорид отфильтровывают, промывают небольшими порциями *n*-гептана и высушивают в эксикаторе. Выход 14 г (92,5%). Плавится с разложением при 215—217°. Найдено %: N 9,17. $C_9H_8ON_2Cl_4$. Вычислено %: 9,27.

N- α,β,β,β -Тетрахлорэтил-*N'*-фенилтиомочевина. Смесь 30 мл сухого эфира, 29,95 г (0,1 моля) *N*- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевины и 23 г (0,11 моля) PCl_5 при охлаждении водой пе-

ремешивают в течение 3—4 часов и оставляют на ночь. На следующий день при охлаждении и перемешивании к смеси добавляют 50 мл *n*-гептана, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход 30,8 г (96,8%). Плавится с разложением при 92—93°. Найдено %: N 8,96. $C_9H_8N_2SCl_4$. Вычислено %: N 8,74.

N- α -Метокси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевина. К смеси 10 мл метанола и 1,6 г (0,02 моля) пиридина при охлаждении водой прибавляют 6,04 г (0,02 моля) *N*- α,β,β,β -тетрахлорэтил-*N'*-фенилмочевины. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день смесь обрабатывают 40 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают на воздухе. Сырой продукт перекристаллизовывают из бензола. Аналогично получены этокси-, пропокси- и изопропокси-производные.

N- α -Метокси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевина. К смеси 15 мл метанола и 2,4 г (0,03 моля) пиридина при охлаждении водой прибавляют 8 г (0,025 моля) *N*- α,β,β,β -тетрахлорэтил-*N'*-фенилтиомочевины и оставляют на ночь. На следующий день к смеси прибавляют 50 мл воды и выделившуюся маслообразную массу несколько раз обрабатывают водой до получения кристаллов. Аналогично получено этоксипроизводное.

O-Метиллирование *N*- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевины диметилсульфатом. К смеси 25 мл ацетона, 11,3 г (0,04 моля) *N*- α -окси- β,β,β -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевины и 5,04 г (0,04 моля) диметилсульфата при охлаждении охладительной смесью и энергичном перемешивании из капельной воронки по каплям, прибавляют 1,8 г едкого натра в 8 мл воды. Смесь перемешивают в течение двух часов, удаляют охладитель, продолжают перемешивание еще два часа и оставляют на ночь. На следующий день к смеси прибавляют 70 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 10,8 г (91%), т. пл. 191—192°. Смешанная проба депрессии т. пл. не дала.

\alpha-Метокси- β,β,β -трихлорэтил-*N*-фенилкарбамат. К 7,1 г (0,06 моля) фенилизоцианата при охлаждении водой добавляют 10,77 г (0,06 моля) монометилового ацетала хлораля, 2—3 капли пиридина, колбу закрывают пробкой и при комнатной температуре оставляют на три дня. Полученный карбамат перекристаллизовывают из *n*-гептана. Аналогично получены пропиловое и изопропиловое производные.

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

α -ԱԼԿՕԳՄԻ- β, β, β -ՏՐԻՔԼՈՐ-N-ՖԵՆԻԼԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐ ԵՎ
N- α -ԱԼԿՕԳՄԻ- β, β, β -ՏՐԻՔԼՈՐԷԹԻԼ-N'-ՖԵՆԻԼՄԻՉԱՆՑՈՒԹԵՐ ԵՎ -ԹՈՄԻՉԱՆՑՈՒԹԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Յուլյց է տրված, որ ֆենիլիզոցիանատը սենյակային շերմաստիճանում քլորալի կիսաացետալների հետ առաջացնում է α -ալկօքսի- β, β, β -տրիքլորէթիլ-N-ֆենիլկարբամատներ, իսկ եռացող ջրային բաղնիքի շերմաստիճանում՝ ալիլիլ-N-ֆենիլկարբամատներ և քլորալ:

Հաստատված է, որ քլորալամոնիակը հիմնային միջավայրում դիմեթիլսուլֆատով մեթիլելիս α -մեթօքսի- β, β, β -տրիքլորէթիլամինի փոխարեն անջատվում է քլորոֆորմ:

Ֆենիլիզոցիանատը և -իզոթիոցիանատը քլորալամոնիակի հետ առաջացնում են N- α -օքսի- β, β, β -տրիքլորէթիլ-N'-ֆենիլմիզանյուլթ և -թիոմիզանյուլթ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով՝ քլորալի հետ ֆենիլմիզանյուլթի և -թիոմիզանյուլթի կոնդենսումով: Հիշյալ միացությունների վրա ֆոսֆորի պենտաքլորիդով ներգործելով ստացված են N- $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -տետրաքլորէթիլ-N'-ֆենիլմիզանյուլթ և -թիոմիզանյուլթ, որոնք պիրիդինի ներկայութեամբ սպիրտների հետ առաջացնում են N- α -ալկօքսի- β, β, β -տրիքլորէթիլ-N'-ֆենիլմիզանյուլթեր և -թիոմիզանյուլթեր: Այս կարգի միացությունների առաջին ներկայացուցիչներն ստացված են նաև ելանյութային α -օքսի ածանցյալները դիմեթիլսուլֆատով մեթիլելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж. 19, 59 (1966).
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж. 19, 612 (1966).
3. Словарь органических соединений 1, ИЛ, Москва, 1949, 956.