

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ДИГАЛОИДМЕТОКСИБЕНЗОИЛГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 16 I 1968

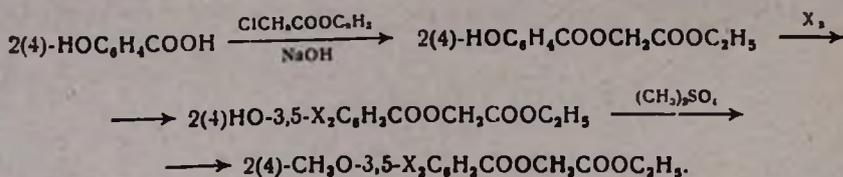
С целью получения новых О-замещенных производных гликолевой кислоты взаимодействием 2(4)-оксибензоатов натрия с этилхлорацетатом получены этиловые эфиры О-2(4)-оксибензоилгликолевых кислот. Галоидированием и последующим метилированием полученных эфиров синтезированы этиловые эфиры 3,5(6)-дигалоид-2(4)-метоксибензоилгликолевых кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 1.

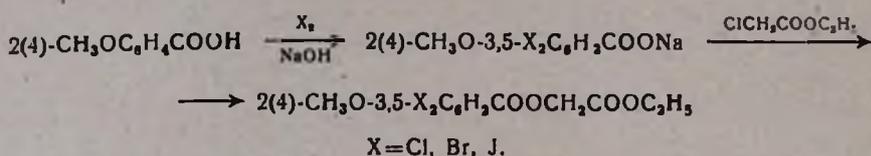
Для борьбы с некоторыми злостными и трудно поддающимися действию препаратов типа 2,4-Д сорняками, в частности с горчаком розовым, обычно применяют различные производные 2,3,6-трихлорбензойной и 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислот (препараты 2-КФ, трисбен-200, банвел-Д), а также 3,5-дийод-4-оксибензонитрил (иоксинил).

Поскольку в основе строения перечисленных соединений лежит галоидбензоильный радикал, содержащий в некоторых случаях также гидроксильную или метоксильную группу, было интересно получить алкиловые эфиры окси- или метоксидигалоидбензоилгликолевых кислот и в качестве гербицидов сопоставить с ранее синтезированными нами алкиловыми эфирами О-ацилгликолевых кислот, один из представителей которых—этиловый эфир О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты (препарат № 50)—оказался эффективным средством для селективной борьбы с двудольными сорняками в посевах зерновых.

Применяя ранее разработанный способ синтеза сложных эфиров, основанный на взаимодействии натриевых солей карбоновых кислот с галоидными алкилами в присутствии каталитических количеств пиридина [1], действием этилхлорацетата на салицилат натрия и 4-оксибензоат натрия в присутствии пиридина были получены этиловые эфиры О-2-окси- и 4-оксибензоилгликолевых кислот. Галогенирование и последующее метилирование последних привело к синтезу этиловых эфиров 3,5-дигалоид-4-окси- или 3,5-дигалоид-2-оксибензоилгликолевых кислот по схеме:



Строение полученных эфиров было доказано их встречным синтезом — взаимодействием метоксидигалоидбензоатов натрия с этилхлор-ацетатом:



Выходы, некоторые свойства и данные анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

ArCOOCH₂COOC₂H₅

Ф о р м у л а Ar	Молеку- лярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Галоген, %	
							найде- но	вычис- лено
2-CH ₃ O-3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Cl ₂	72,0	192—195,4	—	1,5342	1,3615	23,54	23,10
4-CH ₃ O-3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Cl ₂	60,0	186—187/3	—	1,5330	1,3556	23,32	23,10
2-CH ₃ O-3,5-J ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ J ₂	73,0	—	56*	—	—	51,54	51,83
4-CH ₃ O-3,5-J ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ J ₂	91,4	—	72—74**	—	—	51,68	51,83
2-CH ₃ O-3,5-Br ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Br ₂	80,4	—	жидкие крист.	—	—	40,81	40,40
4-CH ₃ O-3,5-Br ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Br ₂	64,5	—	118—122	—	—	40,79	40,40
2-CH ₃ O-3,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Cl ₂	80,5	—	60—61**	—	—	23,49	23,10

* Перекристаллизация из октана;

** из гексана.

По данным предварительных лабораторно-вегетационных испытаний (проблемная лаборатория Арм. СХИ, Ц. М. Галстян), из числа полученных соединений наиболее высокой гербицидной активностью обладают этиловые эфиры 2-метокси-3,5-дихлор- и 2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликолевых кислот, которые при внесении в почву в умеренных дозах (3, 4, 5, 10 кг/га) почти на 100% уничтожают двудольные растения (горох, щирца колосистая), но практически не влияют на рост и развитие злаков, между тем как аналогичные препараты 2-КФ, трисбен-200, банвел-Д при тех же нормах расхода уничтожают также культурные однодольные растения.

Экспериментальная часть

Этиловые эфиры 2-окси- и 4-оксибензоилгликолевых кислот.

Смесь 32 г (0,2 моля) салицилата натрия, 36,75 г (0,3 моля) этилхлор-ацетата и 0,6 г пиридина при перемешивании нагревают на масляной бане при 145—150° в течение 4,5 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от хлористого натрия, промывают эфиром, эфирный раствор высушивают над сульфатом магния. После удаления эфира и избытка этилхлорацетата остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 149—150°/3.м.м. Выход 35,5 г (79,2%); $n_D^{20} = 1,5188$; $d_4^{20} = 1,2145$; MR_D найдено 54,93, вычислено 55,24. Найдено %: С 58,80; Н 5,25. $C_{11}H_{12}O_5$. Вычислено %: С 58,92; Н 5,35.

Этиловые эфиры 2-окси- и 4-окси-3,5-дихлорбензоилгликолевых кислот. Через смесь 10,3 г (0,045 моля) этилового эфира 2-оксибензоилгликолевой кислоты в присутствии следов йода при температуре 100° пропускают 3,26 г (0,091 моля) сухого хлора. После полного удаления хлористого водорода кристаллическую массу перекристаллизовывают из гексана. Выход 12,9 г (96%); т. пл. 60°. Найдено %: Сl 24,50. $C_{11}H_{10}O_5Cl_2$. Вычислено %: Сl 24,23.

Аналогичным путем получен этиловый эфир 4-окси-3,5-дихлорбензоилгликолевой кислоты. Выход 68,5 %; т. пл. 100—102° (гексан). Найдено %: Сl 24,33. $C_{11}H_{10}O_5Cl_2$. Вычислено %: Сl 24,23.

Этиловые эфиры 2-окси-3,5- и 4-окси-3,5-дидоббензоилгликолевых кислот. К раствору 16,8 г (0,075 моля) этилового эфира 2-оксибензоилгликолевой кислоты в 95 мл ледяной уксусной кислоты по каплям приливают 25,75 г (0,17 моля) хлористого йода в 68,4 мл ледяной уксусной кислоты, а затем 303 мл воды. Выпадает осадок ожидаемого эфира, который отфильтровывают. Выход 30 г (81%); т. пл. 112—116° (гексан). Найдено %: J 53,06. $C_{11}H_{10}O_5J_2$. Вычислено %: J 53,36. Получен также этиловый эфир 4-окси-3,5-дидоббензоилгликолевой кислоты. Выход 84,5 %; т. пл. 104—106° (гексан). Найдено %: J 52,96. $C_{11}H_{10}O_5J_2$. Вычислено %: J 53,36.

Этиловые эфиры 2(4)-окси-3,5-дибромбензоилгликолевых кислот. Растворяют 11,2 г (0,05 моля) этилового эфира 2-оксибензоилгликолевой кислоты в 20 мл четыреххлористого углерода, охлаждают до 0° и при хорошем перемешивании медленно по каплям прибавляют 12,4 г (0,08 моля) брома в 10 мл четыреххлористого углерода, поддерживая температуру при 0—5°. Перемешивают еще 2 часа. Оставляют на ночь, затем промывают водой, содержащей немного бисульфита натрия, 10 %-ным раствором едкого натра, снова водой и высушивают над серноокислым магнием. Отгоняют растворитель, продукт кристаллизуется. Выход 17 г (89%); т. пл. 70—72° (гексан). Найдено %: Br 41,40. $C_{11}H_{10}O_5Br_2$. Вычислено %: Br 41,88. Аналогично получен этиловый эфир 4-окси-3,5-дибромбензоилгликолевой кислоты. Выход 57%; т. пл. 96—98° (спирт—вода). Найдено %: Br 41,53. $C_{11}H_{10}O_5Br_2$. Вычислено %: Br 41,88.

Метилирование этиловых эфиров 2(4)-окси-3,5-дигалоидбензоилгликолевых кислот. К 0,1 моля исходного эфира, растворенного в 50 мл ацетона, прибавляют 0,05 моля углекислого калия и смесь нагревают на водяной бане. При кипении раствора по каплям приливают 0,1 моля диметилсульфата, смесь при перемешивании продолжают нагревать в течение 12 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от осадка, из фильтрата удаляют ацетон и остаток перегоняют в вакууме.

Этиловый эфир 2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликолевой кислоты. Смесь 20 г (0,082 моля) 2-метокси-3,6-дихлорбензоата натрия, 15,2 г (0,124 моля) этилхлорацетата и 0,12 г пиридина при перемешивании нагревают на масляной бане при 145—150° в течение 4,5 часов. По окончании реакции приливают 20 мл воды для растворения хлористого натрия и экстрагируют эфиром, эфирный раствор высушивают над сернистым магнием. После удаления эфира и избытка этилхлорацетата остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 180—183°/3 мм. Выход 20,3 г (80,5%); т. пл. 60—61° (гексан). Найдено %: Cl 23,49. $C_{11}H_{10}O_5Cl_2$. Вычислено %: Cl 23,15.

ՀԵՐԲԻՑԻԳՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

ԵՐԿԱՍՈՒԳՆԱՍԵՐՕՐՏՄԻՔՆԵՆԶՈՒԳԼԻԿՈՒԱԹՔՈՒՆՆԵՐԻ ԷՔՐԻԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Ե Վ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ռ փ ու մ

Գլիկոլաթթվի 0-տեղակալված ածանցյալների ստացման նպատակով նատրիումի 2(4)-օքսիբենզոատների և էթիլքլորացետատի փոխազդմամբ ստացվել են 2(4)-օքսիբենզոիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերները: Ստացված միացությունների հալոգենման ճանապարհով սինթեզվել են 3,5(8)-դի-հալոգեն-2(4)-մեթօքսիբենզոիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР. ХН. 12. 417 (1959).