

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №3, 2006** Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07(0.88.8)

**СИНТЕЗ ВОЗМОЖНЫХ ПЕСТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИЭТИЛБРОМИДА**

Т. Л. ДЖИВАНШИРЯН

Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 19 V 2005

В качестве возможных пестицидов синтезированы некоторые производные 2,4-дихлорфеноксиэтилбромида – сложный эфир и амид 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), четвертичная аммониевая соль, производное гидразина, а также N-, S-замещенные производные дитиокарбаминовой кислоты.

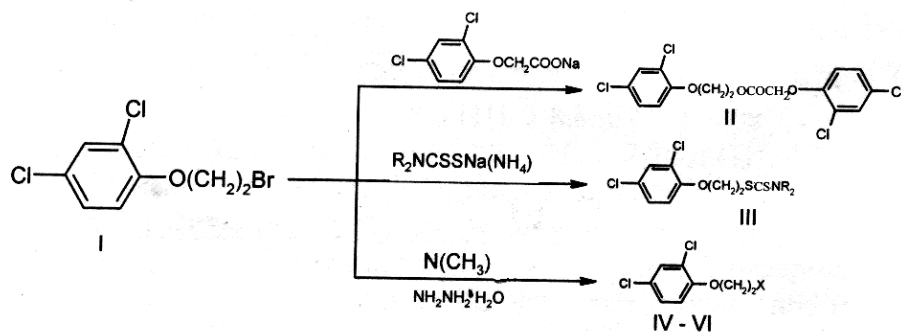
Некоторые из синтезированных соединений проявляют рострегулирующую активность, в частности, 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир 2,4-Д – гербицид, а бромид 2,4-дихлорфеноксиэтиламмония – стимулятор роста и по активности сравним с гетероауксином.

Библ. ссылок 6.

Вовлечение 2,4-дихлорфеноксиэтилбромида I в сферу исследований, проводимых нами ранее по поиску пестицидов на основе арилоксиэтилбромидов, привело бы к разработке более эффективных препаратов ввиду наличия в них дихлорфеноксигруппы, являющейся одним из основных фрагментов, повышающих гербицидную активность соединений [1].

Ниже описаны некоторые синтезы возможных пестицидов на основе соединения I. Показано, что I с натриевой солью 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты образует 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир II, а под действием солей дитиокарбаматов – соответствующие S-замещенные производные III.

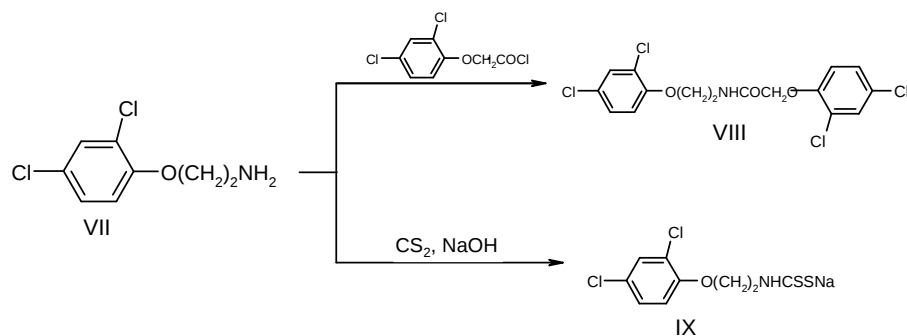
Взаимодействием I с триметиламином и гидразином получены четвертичная аммониевая соль IV и производные гидразина V, VI [2].



$\text{R} = \text{H}(\text{IIIa}), \text{CH}_3(\text{IIIb}), \text{C}_2\text{H}_5(\text{IIIb}).$

$\text{X} = \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^- (\text{IV}), \text{NHNH}_2 (\text{V}), \text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl} (\text{VI}).$

Ацилированием ранее синтезированного 2,4-дихлорфеноксиэтиламина VII [3] получен соответствующий амид VIII. С учетом высокой активности N-, S-замещенных производных дитиокарбаматов [3-5] VII под действием смеси сероуглерода и щелочи переведен в N-(2,4-дихлорфеноксиэтил)дитиокарбамат IX.



В ряду синтезированных соединений найдены новые гербициды и регуляторы роста, из которых особый интерес в качестве гербицида представляет 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир 2,4-Д, а бромистый триметил-2,4-дихлорфеноксиэтиламмоний является стимулятором роста растений и по активности сравним с известным регулятором роста гетероауксином [6].

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе ацетон-гексан (2:3), проявитель -2% AgNO_3 + 0,4% бромфеноловый синий + 4% лимонная кислота. Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре "Mercury -300 Varian".

2,4-Дихлорфеноксиэтиловый эфир-2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (II). Смесь 2,8 г (0,01 моля) натриевой соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, 2,76 г (0,01 моля) I, 0,3 мл хлорхолинхлорида (кат.) в 10 мл

диметилформамида нагревают 8 ч при 100°C. Растворитель отгоняют, осадок промывают водой, фильтруют, сушат. Выход 3,1 г (76%). Т.пл. 83-85°C, R_f 0,50. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4,28 м (2H, OCH₂); 4,54 м (2H, OCH₂); 4,82 с (2H, OCH₂CO); 6,98 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,08 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,14 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,22 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,34 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}); 7,35 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}). Найдено, %: Cl 34,48. C₁₆H₁₂O₄Cl₄. Вычислено, %: Cl 34,60.

S-2,4-Дихлорфеноксиэтилдитиокарбамат (IIIa). К охлажденному раствору 2,65 г (0,024 моля) дитиокарбамата аммония в 10 мл диметилформамида прибавляют 6,5 г (0,024 моля) I. Нагревают 8 ч при 50°C, фильтрат сушат, промывают водой, перекристаллизовывают эфиром. Выход 5,5 г (82%). Т.пл. 53-55°C, R_f 0,52. Найдено, %: Cl 24,95; S 23,20. C₉H₉OCl₂NS₂. Вычислено, %: Cl 25,18; S 22,70.

N,N-Диметил-S-β-(2,4-дихлорфенокси)этилдитиокарбамат (IIIб) получен аналогично IIIa. Выход 98%. Т.пл. 77-79°C, R_f 0,55. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,43 уш. (3H, CH₃); 3,53 уш. (3H, CH₃); 3,68 т (2H, J 6,4, SCH₂); 4,25 т (2H, J 6,4, OCH₂); 7,10 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,21 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,33 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}). Найдено, %: Cl 22,77; N 4,33; S 20,35. C₁₁H₁₃OCl₂NS₂. Вычислено, %: Cl 22,90; N 4,52; S 20,64.

N,N-Диэтил-S-β-(2,4-дихлорфенокси)этилдитиокарбамат (IIIв) получен аналогично IIIa. Выход 83%. Т.пл. 45-47°C, R_f 0,55. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,27 т (3H, J 7,2, CH₃); 1,32 т (3H, J 7,2, CH₃); 3,68 т (2H, J 6,4, SCH₂); 3,78 к (2H, J 7,2, NCH₂); 4,00 к (2H, J 7,2, NCH₂); 4,26 т (2H, J 6,4, OCH₂); 7,10 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,21 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,33 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}). Найдено, %: Cl 20,83; N 4,09; S 18,70. C₁₃H₁₇OCl₂NS₂. Вычислено, %: Cl 21,00; N 4,14; S 18,93.

Бромистый триметил-(2,4-дихлорфеноксиэтил)аммония (IV). К раствору 0,3 г (0,005 моля) триметиламина в 10 мл бензола добавляют 1,35 г (0,005 моля) I. Через неделю фильтруют, сушат. Выход 1,42 г (87%). Т.пл. 138-40°C. Найдено, %: Br⁻ 24,15; N 4,10. C₁₁H₁₆OCl₂BrN. Вычислено, %: Br⁻ 24,32; N 4,25.

β-(2,4-Дихлорфенокси)этилгидразин (V). К 4,05 г (0,015 моля) I в 15 мл этилового спирта по каплям прибавляют 5,1 мл гидразингидрата, кипятят 6 ч. Избыточный гидразин и спирт отгоняют. К остатку прибавляют 1,15 г (0,016 моля) едкого кали, экстрагируют бензолом, перегоняют. Выход 2,0 г (91%). Т.кип. 180-82°C (4 мм рт ст) R_f 0,54. Найдено, %: Cl 32,02; N 12,56. C₈H₁₀OCl₂N₂. Вычислено, %: Cl 32,13; N 12,67.

Гидрохлорид β-(2,4-дихлорфенокси)этилгидразина (VI). К 0,3 г (0,0013 моля) V прибавляют 3 мл 10% раствора соляной кислоты, перемешивают, оставляют на ночь, сушат, промывают гексаном. Выход 0,23 г (70%). Т.пл. 170-72°C. Найдено, %: Cl⁻ 13,59; N 10,66. C₈H₁₁OCl₂N₂. Вычислено, %: Cl⁻ 13,79; N 10,87.

2,4-Дихлорфеноксиэтиламид 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (VIII). К смеси 0,52 г (0,0025 моля) VII и 0,25 г (0,0025 моля) триэтиламина в 10 мл бензола при охлаждении по каплям прибавляют 0,6 г (0,0025 моля) хлорангидрида 2,4-Д. Нагревают 5 ч при 50°C, удаляют растворитель,

промывают водой, фильтруют, сушат. Выход 0,9 г (87%). Т.пл. 125-126°C, R_f 0,53. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,65 к (2H, J 5,7, NCH₂); 4,12 т (2H, J 5,7, OCH₂); 4,55 с (2H, OCH₂); 7,03 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,08 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,18 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,21 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,34 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}); 7,35 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}); 7,78 т (1H, J 5,7, NH). Найдено, %: Cl 34,45; N 3,31. C₁₆H₁₃O₃Cl₄N. Вычислено, %: Cl 34,70; N 3,42.

N-2,4-Дихлорфеноксипропилдитиокарбамат натрия (IX). К охлажденной смеси 2,2 г (0,011 моля) VII, 0,41 г (0,011 моля) едкого натра в 5 мл бензола прибавляют 0,84 г (0,011 моля) сероуглерода, оставляют на ночь. Фильтруют, сушат. Выход 3,0 г (91%). Т. пл. 135-137°C. Найдено, %: N 4,47; S 20,93; Cl 23,11. C₉H₈OCl₂NNaS₂. Вычислено, %: N 4,60; S 21,05; Cl 23,35.

2,4-ԴԻՔԼՈՐՖԵՆՕՔՍԻԵԹԻԼԲՐՈՄԻԴԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՀՆԱՐԱՎՈՐ ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Թ. Լ. ՋԻՎԱՆՇԻՐՅԱՆ

Որպես հնարավոր պեստիցիդներ սինթեզվել են 2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլ տեղակալված 2,4-Դ-ի բարդ եթերն ու ամիդը, հիդրազինային ածանցյալը, նրա հիդրոքլորիդը և չորրորդային ամոնիումային աղը: Սինթեզվել են նաև N- և S-(2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլ)դիթիոկարբամատները:

Սինթեզված միացությունների շարքում որոշ ներկայացուցիչներ ցուցաբերում են աճակարգավորիչ ակտիվություն, դրանցից մասնավորապես 2,4-Դ-ի 2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլ եթերը հերբիցիդ է, իսկ 2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլամոնիումի բրոմիդը՝ աճախթանիչ և ակտիվությամբ համեմատելի է հետերոաուկսինի հետ:

SYNTHESIS OF THE POSSIBLE PESTICIDES ON THE BASE OF 2,4-DICHLORPHENOXYETHYLBROMIDE

T. L. JIVANSHIRYAN

The 2,4-dichlorophenoxyethyl substituted ester and amide of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, hydrazine derivative, its hydrochloride and quaternary ammonium salt as possible pesticides are synthesized. The N- and S-(2,4-dichlorophenoxyethyl) dithiocarbamates are obtained also. Some representatives of these compounds show the growth regulating activity, in particular 2,4-dichlorophenoxyethyl ester of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid is herbicide, and 2,4-dichlorophenoxyethyl ammonium bromide is growth stimulator and in activity is compared with heteroauxine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 267.
- [2] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Дживанширян Т.Л. // ДНАН Армении, 2003, т.103, №2, с. 131.
- [3] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Дживанширян Т.Л. // ДНАН Армении, 2002, т. 102, №1, с. 57.
- [4] ՀՀ Արտոնագիր № 1323A2, 2003.
- [5] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Геворкян Р.А., Киноян Ф.С. // Хим.ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 85.
- [6] Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 36.