

## Синтез гербицидов

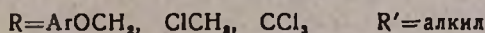
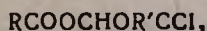
### XVI. $\alpha$ -Алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловые эфиры арилокси- и галоидуксусных кислот

В. В. Довлатян и Д. А. Костанян

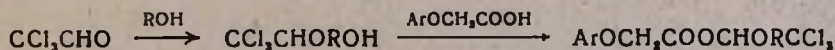
В качестве возможных гербицидов получены и охарактеризованы  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловые эфиры галоидуксусных и арилоксиуксусных кислот, описываемые впервые. Установлено, что при взаимодействии арилоксиуксусных кислот с полуацетатами хлорала вместо ожидаемых эфиров образуются алкиловые эфиры кислот и хлоральгидрат. Под действием фенолята калия  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловый эфир хлоруксусной кислоты, в основном дегидрохлорируясь, превращается в соответствующий  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta$ -дихлорвиниловый эфир. Ароксиацелирование полуацеталей хлорала осуществлено посредством соответствующих хлорангидридов и под действием эквимолекулярного количества пиридина. Показана возможность получения эфиров галоидарилоксиуксусных кислот путем хлорирования  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилового эфира феноксиуксусной кислоты.

Ранее было установлено, что  $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловые амиды различных карбоновых кислот, полученные конденсацией амидов с хлоралем, проявляют высокую гербицидную активность, причем, если наличие в них галоидарилоксиацетильных групп обеспечивает сплошное гербицидное действие, то галоидацетильные радикалы, наоборот, способствуют только усилению противозлаковой активности синтезированных амидов [1].

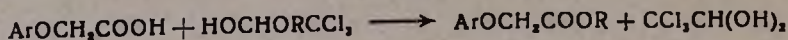
Представлялось интересным получение соединений, в которых алкокситрихлорэтильная группа сочеталась бы со сложноэфирной функцией:



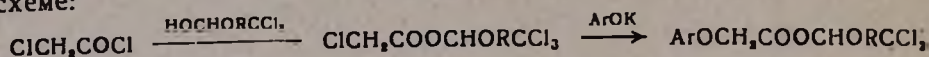
Прежде всего изучалась возможность синтеза этих эфиров по схеме:



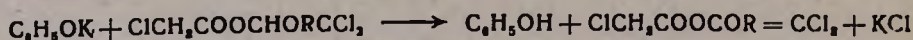
Однако оказалось, что при этерификации кислот полуацетатами хлорала, осуществляемой под каталитическим действием *n*-толуолсульфокислоты и путем азеотропной отгонки образующейся в результате реакции воды, вместо ожидаемых  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловых эфиров образуются алкиловые эфиры арилоксиуксусных кислот и хлоральгидрат:



Затем была сделана попытка синтезировать эфиры по следующей схеме:



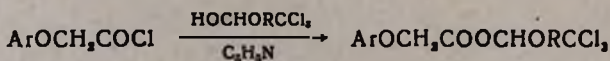
Было установлено, что в основной стадии данной схемы  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta$ -трихлорэтиловые эфиры хлоруксусной кислоты под действием фенолята калия, вместо обычного феноксилирования, подвергаются, в основном, дегидрохлорированию, с образованием свободного фенола и  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta$ -дихлорвиниловых эфиров хлоруксусной кислоты:



В ИК-спектре полученного эфира винилового типа обнаружено поглощение, характерное для хлорзамещенной винильной группы при  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Далее, карбонильная группа характеризуется интенсивным поглощением при  $1700 \text{ см}^{-1}$ ; повышение частоты от нормального значения ( $1720\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$ ) объясняется электроотрицательной индукцией атома хлора, находящегося у  $\alpha$ -углерода, чем и доказано наличие хлорацетильной группы в полученных эфирах.

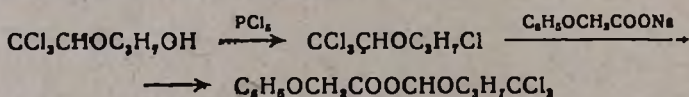
Склонность  $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta$ -трихлорэтиловых эфиров хлоруксусной кислоты и родственных им соединений к реакциям дегидрохлорирования, легко протекающим под действием щелочных агентов, отмечалась в литературе. Так, Патерно и Писати [2], а в дальнейшем Годфрой [3] показали, что  $\alpha$ -этокси- $\beta,\beta$ -трихлорэтилхлорид при взаимодействии со спиртовым едким кали, не образуя диэтилацетата хлораля, дегидрохлорируется с превращением в  $\alpha,\beta$ -трихлорвинилэтиловый эфир.

Учитывая, что аномальное взаимодействие арилоксиуксусных кислот с полуацетатами хлораля связано с обменной реакцией, протекающей между последними и свободными кислотами, ароксиацетилирование полуацетатей осуществлялось посредством хлорангидридов кислот:



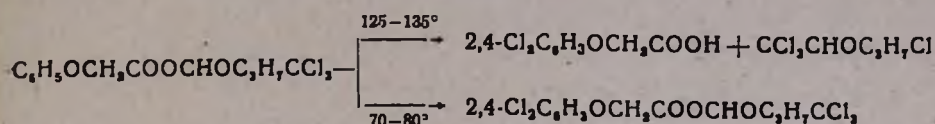
Выходы, некоторые константы и данные анализа приведены в таблице.

Строение синтезированных эфиров подтверждено встречным синтезом одного из них —  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta$ -трихлорэтилового эфира феноксиуксусной кислоты по следующей схеме:



Изучалась также возможность синтеза эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты хлорированием соответствующих эфиров фенок-

сиуксусной кислоты; подвергнут хлорированию  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловый эфир феноксиуксусной кислоты. Было установлено, что при температуре 125—135° под действием газообразного хлора исходный эфир в основном расщепляется с образованием хлорированной кислоты и  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлорида, но при пониженной температуре хлорирование протекает сравнительно гладко, и ожидаемый продукт реакции получается с 83% выходом:



Результаты испытания гербицидной активности полученных эфиров будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

*Получение полуацеталей хлораля.* К навеске хлораля при встряхивании добавляют эквимолекулярное количество абсолютного спирта и закрывают пробкой. Через 30 минут продукт реакции переливают в колбу Вюрца и перегоняют при обыкновенном давлении. Выход количественный, константы полученных полуацеталей соответствовали данным литературы [4].

*Взаимодействие феноксиуксусной кислоты с моноацеталем хлораля.* Смесь 15,2 г (0,1 моля) феноксиуксусной кислоты, 23 г (0,11 моля) монопропилацетала хлораля, 60 мл дихлорэтана и 0,5 г *p*-толуолсульфокислоты при энергичном перемешивании нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения воды в водоотделителе.

По окончании реакции смесь отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель и остаток — пропиловый эфир феноксиуксусной кислоты, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 113—116°/1 мм. Выход 15,2 г или 80% теории,  $d_4^{20}$  1,0931,  $n_D^{20}$  1,4975.  $M_{rD}$  найдено 51,97, вычислено 52,69. Найдено %: С 68,28; Н 6,82;  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 68,04; Н 7,21.

*Получение  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилового эфира хлоруксусной кислоты.* К смеси 30 мл сухого эфира и 7,35 г (0,065 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты при перемешивании и охлаждении охладительной смесью по каплям добавляют 5,14 г (0,065 моля) пиридина, растворенного в 20 мл сухого эфира, а затем 13,5 г (0,065 моля) монопропилацетала хлораля. При перемешивании реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 3-х часов и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 50 мл воды, отделяют эфирный слой, водный 2 раза экстрагируют эфиром, эфирный раствор промывают 5% раствором бикарбоната натрия, высушивают над прокаленным серноокислым натрием, отгоняют эфир и оста-

ток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 114—116°/1 мм; выход 11,3 г (65% теории). Указанным способом получены другие эфиры данной кислоты.

*Взаимодействие фенолята калия с  $\alpha$ -изопропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиловым эфиром хлоруксусной кислоты.* К смеси 60 мл сухого бензола и 2,82 г (0,03 моля) фенола при перемешивании медленно прибавляют 1,68 г (0,03 моля) едкого кали. Затем, на масляной бане отгоняют азеотроп до полного удаления воды, после чего добавляют 10,5 г (0,03 моля)  $\alpha$ -изопропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилового эфира хлоруксусной кислоты и смесь нагревают на масляной бане при 125—130° в течение 6 часов. После охлаждения добавляют 50 мл эфира, фильтруют, от фильтрата отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 127—129°/1 мм. Выход 5,5 г (60% теории);  $d_4^{20}$  1,3236,  $n_D^{20}$  1,4890.  $MR_D$  найдено 53,97, вычислено 51,96. Найдено %: Cl 42,60.  $C_7H_9O_2Cl_3$ . Вычислено %: Cl 43,03.

*Арилоксиацетилирование полуацеталей хлорала.* К хлорангидриду арилоксиуксусной кислоты, растворенному в двукратном количестве абсолютного бензола, при энергичном перемешивании и охлаждении до -8, -10° по каплям добавляют эквимолекулярное количество сухого пиридина, растворенного в абсолютном бензоле.

Перемешивание и охлаждение смеси продолжают еще 30 минут, и затем по каплям добавляют эквимолекулярное количество полуацетала хлорала, растворенного в абсолютном бензоле. После 30-ти минутного перемешивания удаляют охлаждающую смесь и продолжают перемешивание в течение 4—5 часов. Для растворения выпавшего осадка добавляют воды, отделяют бензольный слой, водный слой экстрагируют эфиром, смешивают с бензольным экстрактом и промывают 5% раствором бикарбоната натрия до полного прекращения выделения углекислого газа.

Соединенные экстракты высушивают над безводным серноокислым натрием и после удаления растворителя остаток перегоняют при пониженном давлении (не более 1—2 мм остаточного давления). Некоторые эфиры после удаления растворителей закристаллизовываются, последние перекристаллизовывают из *n*-гептана.

*Взаимодействие  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлорида с натриевой солью феноксиуксусной кислоты.* Смесь 20 мл сухого толуола, 8,6 г (0,047 моля) натриевой соли феноксиуксусной кислоты, 17 г (0,072 моля)  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлорида и 0,07 г пиридина при перемешивании нагревают на масляной бане в течение 10 часов при 150—160°. После охлаждения добавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром, высушивают над серноокислым натрием, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 178—181°/1 мм; выход 11,2 г (70% теории);  $d_4^{20}$  1,2928,  $n_D^{20}$  1,5116,  $MR_D$  найдено 79,21, вычислено 78,17. При стоянии закристаллизовывается, т. пл. 46—48°.

| R   | R'                          | Молекулярная формула                              | Выход в % |
|---|-----------------------------|---|-----------|
| $\text{ClCH}_2$   | $\text{C}_3\text{H}_7$      | $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_4$    | 65        |
| $\text{ClCH}_2$   | изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_4$    | 60        |
| $\text{CCl}_3$  | $\text{C}_2\text{H}_5$      | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_6$       | 30        |
| $\text{CCl}_3$  | изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_6$       | 30,1      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$                        | $\text{CH}_3$               | $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 61,2      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$                        | $\text{C}_2\text{H}_5$      | $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 66,11     |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$                        | $\text{C}_3\text{H}_7$      | $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 83,33     |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$                        | изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_3$ | 78,43     |
| 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$                   | $\text{C}_2\text{H}_5$      | $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 45,61     |
| 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$                   | $\text{C}_3\text{H}_7$      | $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 71,43     |
| 2- $\text{CH}_3$ -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$ | $\text{CH}_3$               | $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 39,06     |
| 2- $\text{CH}_3$ -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5$      | $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 67,6      |
| 2- $\text{CH}_3$ -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$ | $\text{C}_3\text{H}_7$      | $\text{C}_{14}\text{O}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 71,7      |
| 2- $\text{CH}_3$ -4- $\text{ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$ | изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4$ | 55        |
| 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$        | $\text{CH}_3$               | $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_5$    | 61,6      |
| 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$        | $\text{C}_2\text{H}_5$      | $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_5$ | 87,66     |
| 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$        | $\text{C}_3\text{H}_7$      | $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}_5$ | 83        |
| 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2$        | изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}_5$ | 82,61     |

| Т. кип.<br>в °С/мм | Т. пл.<br>в °С | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Cl в %  |           |
|--------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|---------|-----------|
|                    |                |                              |                              | найдепо         | вычислено | найдепо | вычислено |
| 114—116/1          | —              | 1,3757                       | 1,4710                       | 57,70           | 57,29     | 49,75   | 50,00     |
| 107—109/1          | —              | 1,3750                       | 1,4700                       | 57,64           | 57,29     | 49,70   | 50,00     |
| 127—128/3          | —              | 1,5195                       | 1,4782                       | 63,17           | 62,41     | 62,51   | 62,82     |
| 108—111/2          | —              | 1,4621                       | 1,4750                       | 64,89           | 65,38     | 60,18   | 60,51     |
| 162—167/2          | 44—45          | —                            | —                            | —               | —         | 33,90   | 33,97     |
| 170—173/2          | 87—88          | —                            | —                            | —               | —         | 32,24   | 32,52     |
| 178—181/1          | 46—48          | 1,2979                       | 1,5136                       | 79,16           | 78,17     | 30,91   | 31,19     |
| 158—159/2          | 64—65          | —                            | —                            | —               | —         | 31,10   | 31,19     |
| 185—187/1          | 37—38          | —                            | —                            | —               | —         | 39,00   | 39,22     |
| 193—197/2          | 49—50          | —                            | —                            | —               | —         | 37,53   | 37,76     |
| 196—199/4          | —              | 1,3947                       | 1,5333                       | 80,59           | 78,42     | 39,15   | 39,22     |
| 193—197/1          | —              | 1,3501                       | 1,5230                       | 85,08           | 83,04     | 37,52   | 37,76     |
| 199—201/1          | —              | 1,3329                       | 1,5179                       | 83,65           | 87,66     | 35,30   | 35,71     |
| 189—192/1          | 45—47          | —                            | —                            | —               | —         | 35,41   | 35,71     |
| 193—196/1          | —              | 1,4952                       | 1,5400                       | 80,26           | 78,67     | 46,10   | 46,40     |
| —                  | 51—52          | —                            | —                            | —               | —         | 45,52   | 45,85     |
| —                  | 50—52          | —                            | —                            | —               | —         | 42,91   | 43,24     |
| —                  | 90—92          | —                            | —                            | —               | —         | 43,35   | 43,24     |

Т. пл. смешанной пробы образцов эфира, полученных этим способом и феноксиацетилизированием монопропилацетата хлорала, депрессии не дает.  $\alpha$ -Пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлорид получен указанным в литературе<sup>1</sup> способом [5] — действием пятихлористого фосфора на полуацеталь хлорала.

**Хлорирование  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилового эфира феноксиуксусной кислоты.** К 15 г исходного эфира добавляют несколько кристаллов иода и при 70—80° пропускают газообразный хлор до привеса 3 г. Полученное кристаллическое вещество растворяют в эфире и промывают 5% раствором бикарбоната натрия, эфирный экстракт высушивают над сульфатом магния, удаляют эфир и остаток перекристаллизовывают из *n*-гептана. Выход 15 г (83% теории), т. пл. 50—52°. Смешанная проба образцов эфира, полученных этим способом и 2,4-дихлорфеноксиацетилизированием монопропилацетата хлорала, депрессии не дает. При подкислении водного слоя соляной кислотой выпадает 1,6 г 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, т. пл. 138° (из бензола). Проведен аналогичный опыт при температуре 125—135°. При этой температуре реакция в основном протекает в сторону образования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты,  $\alpha$ -пропокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилхлорида и небольшого количества основного продукта.

Армсельхозинститут  
Кафедра общей химии

Поступило 23 VIII 1965

## ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶ

XVI. Արիւօքսի- և հալոգենքացախաթթուների  $\alpha$ -ալիլօքսի- $\beta,\beta,\beta$ -տրիքլորէթիլալից էսթերներ

Վ. Վ. Դովլատյան և Դ. Ա. Կոստանյան

Ա մ փ ո փ ո : մ

Որպես հնարավոր հերքիցիդներ սինթեզվել և բնութագրվել են արիլօքսի- և հալոգենքացախաթթուների  $\alpha$ -ալիլօքսի- $\beta,\beta,\beta$ -տրիքլորէթիլալից էսթերներ, որոնք նկարագրվում են առաջին անգամ: Հաստատված է, որ արիլօքսիքացախաթթուները քլորալի կիսաացետալներով էսթերացնելիս սպասվող էսթերների փոխարեն գոյանում են ելանյութ թթուների ալիլալից էսթերներ ու քլորալիդրատ:

Ցույց է տրված նաև, որ քլորքացախաթթվի  $\alpha$ -պրոպօքսի- $\beta,\beta,\beta$ -տրիքլորէթիլալից էսթերը կալիումի ֆենոլատի ազդեցությամբ ենթարկվելով հիմնականում դեհիդրոքլորման, վեր է ածվում համապատասխան  $\alpha$ -պրոպօքսի- $\beta,\beta$ -դիքլորվինիլալից էսթերի:

Նախատեսնված էսթերներն ստացված են քլորալի կիսաացետալների արիլօքսիացետիլացմամբ՝ օգտագործելով համապատասխան քլորանհիդրիդների և քլորաջրածին խող նյութեր (պիրիդին): Նկարագրվող էսթերների կա-

ոուցվածքը հաստատված է նրանց հանդիպակած սինթեզով: Այդ նպատակով քլորալի կիսաացետալները ֆոսֆորի լինտաքլորիդի ազդեցությամբ փոխարկված են համապատասխան քլորիդներ, որոնք պիրիդինի հետքերի ներկալությամբ փոխազդվելով արիլօքսիքացախաթթուների նատրիումական աղերի հետ, վեր են ածված սպասվող էսթերներ:

2,4-Դիքլորֆենօքսիքացախաթթվի  $\alpha$ -պրոպօքսի- $\beta$ , $\beta$ -տրիքլորէթիլալին էսթերը ստացված է նաև ֆենօքսիքացախաթթվի համապատասխան էսթերի քլորման ճանապարհով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Сборник научных трудов АрмСХИ 14, 339 (1964); Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 220 (1964).
2. E. Paterno, *Pisati*, *Gass. chim. Ital.* 2, 337 (1872).
3. L. Godefroy, *C. r.* 102, 871 (1886).
4. Словарь орг. соединений 1, ИЛ Москва, 1949, 418.
5. F. Neher, W. Foster, *J. Am. Chem. Soc.* 31, 410 (1909).