

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ О-α-N-АЦЕТИЛАМИНО-β,β,β-ТРИХЛОРЭТИЛ- ГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

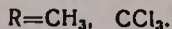
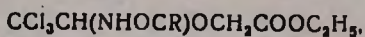
В качестве возможных гербицидов группы О-замещенных производных гликолевой кислоты синтезированы этиловые эфиры О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевых кислот. Синтез этих соединений осуществлен цианметилированием полученных ранее α,β,β,β-тетрахлорэтиламидов карбоновых кислот с последующим превращением полученных О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксациетонитрилов в на-меченные продукты. Строение последних доказано встречным синтезом.

Из числа полученных соединений в качестве гербицида определенный интерес представляет О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксациетонитрил, который подавляет рост злаков и практически не влияет на развитие бобов.

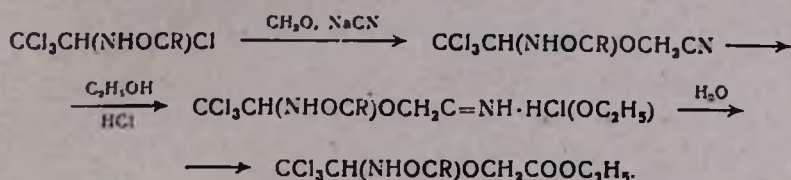
Высокая гербицидная активность препаратов типа 2,4-Д, фактически являющихся О-галоидарилгликолевыми кислотами, указывает на то, что О-замещенные производные гликолевой кислоты могут представить определенный интерес, в качестве средств борьбы с сорной растительностью.

С учетом этого и с целью получения гербицидных препаратов повышенной активности, нами ранее были получены этиловые эфиры О-арилоксациетилгликолевых кислот, из которых этиловый эфир О-2,4-дихлорфеноксациетилгликолевой кислоты (препарат 50) нашел практическое применение в борьбе с двудольными сорняками в посевах зерновых культур [1].

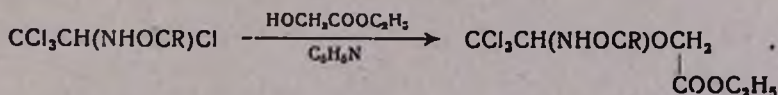
В настоящей статье описываются синтез и результаты предварительных испытаний этиловых эфиров О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевых кислот общей формулы:



В качестве исходных продуктов для синтеза необходимых эфиров, были взяты α,β,β,β-тетрахлорэтиламиды карбоновых кислот. Было установлено, что указанные хлориды под действием смеси формальдегида и цианистого натрия, подобно хлорангидридам кислот, образуют ожидаемые нитрилы. Последние под действием этилового спирта и хлористого водорода легко переходят в соответствующие хлористоводородные соли иминоэфиров, которые затем, разлагаясь водой, дают этиловые эфиры О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевых кислот:



Строение полученных соединений было доказано их встречным синтезом—взаимодействием исходных хлоридов с этилгликолятом в присутствии пиридина:



Физиологическая активность этих соединений изучалась на фоне ранее синтезированных гербицидов — α -окси- β,β,β -трихлорэтиламидов уксусной и трихлоруксусной кислот.

По предварительным данным наиболее высокую гербицидную активность проявляют промежуточные О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрилы.

Особенно нужно отметить О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрил, который по сравнению с этиловым эфиром О- α -N-трихлорацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты содержит на одну CCl_3CO токсифорную группу меньше, но в дозах 6 и 12 мг/кг воздушно-сухой почвы полностью уничтожает пшеницу и овсюг. Доза 3 мг/кг препарата также оказала фототоксическое действие: при этом накопление зеленой массы пшеницы было подавлено на 60, овсяга — на 50 и кукурузы — на 77,3%.

Эти предварительные данные были подтверждены новым опытом, где гербицидная активность О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрила изучалась на фоне α -окси- β,β,β -трихлорэтилацетамида. Выяснилось, что О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрил по гербицидной активности превосходит α -окси- β,β,β -трихлорэтилацетамид (см. табл.).

Данные таблицы свидетельствуют также, что О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрил, в отличие от α -окси- β,β,β -трихлорацетамида, практически не влияет на рост и развитие гороха, следовательно, в перспективе он может быть применен в качестве противозлакового гербицида в посевах бобовых.

Таблица

Действие О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрила и α -окси- β,β,β -трихлорацетамида на растения

Соединения	Доза препарата, мг/кг	Кукуруза	Горох	Пшеница	Овсяг
Контроль	—	100	100	100	100
$\text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{OCH}_2\text{CN})\text{CCl}_3$	3	52,5	102,8	—	35,5
	6	30,0	108,3	—	16,0
	12	5,0	97,2	—	—
$\text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{OH})\text{CCl}_3$	3	65,0	77,7	42,3	34,2
	6	45,0	61,1	23,5	31,6
	12	37,5	75,0	—	23,7

Экспериментальная часть

О-α-N-Ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолонитрил. В минимальном количестве воды растворяют 3,2 г (0,065 моля) цианистого натрия и при охлаждении ледяной водой по каплям приливают 5,1 г (0,068 моля) 40%-ного формалина. Продолжая перемешивание и охлаждение, маленькими порциями добавляют 13,5 г (0,060 моля) α,β,β,β-тетрахлорэтилацетамида, перемешивают еще час и отсасывают продукт реакции. Выход 12,4 г (86,77%), т. пл. 116—118°. Найдено %: N 11,56. $C_6H_7O_2N_2Cl_3$. Вычислено %: N 11,40.

Аналогичным путем получен *О-α-N-трихлорацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолонитрил*. Выход 81,6% теории, т. пл. 72—73°. Найдено %: N 7,90. $C_6H_4O_2N_2Cl_6$. Вычислено %: N 8,00.

Солянокислая соль О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксиацетиламиноэтилового эфира. Через смесь 7,0 г (0,028 моля) *О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолонитрила* с 25 мл абсолютного эфира и 1,5 г (0,032 моля) абсолютного этилового спирта, при охлаждении льдом и солью, пропускают сухой ток хлористого водорода до насыщения и смесь оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции отфильтровывают и несколько раз промывают абсолютным эфиром. Выход 7,3 г (71,4%), т. разл. 99—101°.

Аналогичным путем получают солянокислую соль *О-α-N-трихлорацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксиминоэтилового эфира*. Выход 77,7%, т. разл. 102—104°.

Этиловый эфир О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевой кислоты. 11,0 г (0,033 моля) солянокислой соли *О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксиацетиламиноэтилового эфира* перемешивают с 15 мл воды и оставляют при комнатной температуре в течение 2 часов. Выпадает белый осадок этилового эфира *О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевой кислоты*, который отфильтровывают. Выход 7 г (71,4%), т. пл. 72—74°. Найдено %: N 5,00. $C_8H_{12}O_4NCl_3$. Вычислено %: N 4,82.

Аналогичным путем получен этиловый эфир *О-α-N-трихлорацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевой кислоты*. Выход 91,7%, т. пл. 59—61°. Найдено %: N 4,04. $C_8H_8O_4NCl_6$. Вычислено %: N 3,73%.

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 8 VI 1967

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԶ

Օ-α-N-ԱՅԵՏԻԼԱՄԻՆԱ-β,β,β-ՏՐԻԽԼՈՐԷԹԻԼԳԼԻԿՈԼՆԻՏԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ ԵՎ Կ. Ա. ԷԼԼԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գլխավորաթիվի Օ-տեղակալված ածանցյալների շարքից սինթեզվել են որպես հնարավոր հերբիցիդներ՝ Օ-α-N-ացետիլամինա-β,β,β-տրիքլորէթիլ-

դիվիդուաթթուների էթիլէսթերներ։ Սինթեզն իրականացվել է նախապես ստացված կարրոնական թթուների $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -տետրաբլորէթիլամիդների ցիանմեթիլման ճանապարհով ստացված Օ- α -N-ացետիլամինա- β, β, β -տրիբլորէթիլդիվիդուանիտրիլները վերը նշված միացութիւնների փոխարկելով։ Վերջիններիս կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով։

Ստացված միացութիւններից որպես հերթիցիդ որոշակի հետաքրքրութիւն է ներկայացնում Օ- α -N-ացետիլամինա- β, β, β -տրիբլորէթիլդիվիդուանիտրիլը, որը ճնշում է հացազգիների աճը և գործնականորեն չի ազդում յորազգիների վրա։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Авторское свидетельство № 755023/23—4, от 11/XII—1961 г.; Авторское свидетельство № 755029/28—4 от 13/VI—1962 г.; Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 475 (1963).