

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

XXIV. СИНТЕЗ α -АЦИЛАМИНО- β,β -ДИХЛОРАКРИЛОНИТРИЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 16 I 1968

При взаимодействии цианистого натрия с α,β,β,β -тетрахлорэтиламидами кислот, наряду с замещением атома хлора на циангруппу, имеет место дегидрохлорирование образующегося нитрила с образованием α -ациламино- β,β -дихлоракрилонитрилов.

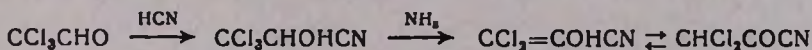
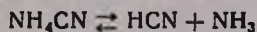
Действием цианистого натрия на N-арил-N'- α,β,β,β -тетрахлорэтилмочевины синтезированы N-арил-N', α -циан- β,β -дихлорвинилмочевины.

Библ. ссылок 5.

Известно, что хлораль под действием цианистого водорода с хорошими выходами образует нитрил трихлормолочной кислоты [1]. При замене цианистого водорода на цианистый аммоний можно было ожидать образования из хлорала α -амино- β,β,β -трихлорпропионитрила.

В развитие исследований, проведенных по синтезу и изучению гербицидных препаратов с гидрофильной функцией, намечалось конденсацией указанного нитрила с арилизоцианатами и последующим гидролизом полученных при этом N-арил-N', α -циан- β,β,β -трихлорэтилмочевин получить в качестве возможных гербицидов N,N'-замещенные производные мочевины, содержащие остаток β,β,β -трихлорпропионовой кислоты.

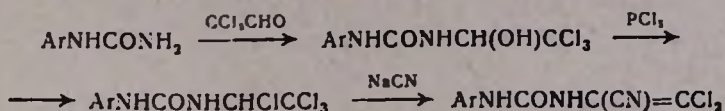
Однако, как показали наши опыты, хлораль под действием цианистого аммония дает, в основном, нитрил β,β -дихлорпировиноградной кислоты. Образование последнего можно объяснить следующими превращениями:



В связи с этим изучалась возможность получения α -амино- β,β,β -трихлорпропионитрила с применением в качестве исходного вещества ранее описанного α,β,β,β -тетрахлорэтиламида уксусной кислоты, который, как было показано ранее [2], за счет α -хлора легко вступает в различные реакции нуклеофильного замещения. При действии цианистого натрия на указанный хлорид следовало ожидать образования

В дальнейшем было найдено, что $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтиламиды других кислот, в условиях вышеуказанной реакции также образуют α, N -ациламино- β, β -дихлоракрилонитрилы.

Аналогичным образом, по нижеуказанной схеме были синтезированы N -арил- N', α -циан- β, β -дихлорвинилмочевины:



ИК спектры полученных соединений находятся в хорошем соответствии с их предполагаемой структурой. В ИК спектрах найдены полосы поглощения при частотах, характерных для групп: $\text{CN} - 2230 \text{ см}^{-1}$, $\text{C}=\text{C} - 1600 \text{ см}^{-1}$, $\text{NH} - 3330-3335 \text{ см}^{-1}$, $\text{C}=\text{O}$ амидной — 1635 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Взаимодействие хлораля со смесью хлористого аммония и цианистого натрия. К 14,7 г (0,01 моля) хлораля при перемешивании и охлаждении по каплям прибавляют 5,3 г (0,1 моля) хлористого аммония и 4,9 г (0,1 моля) цианистого натрия, растворенных в 20 мл воды. Смесью перемешивают еще 2—3 часа, экстрагируют эфиром и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. Выход 9 г (65,2%), т. кип. $99-102^\circ/3-4 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,500$, $d_4^{20} 1,5598$, M_{RD} найдено 25,88, вычислено 25,54. По данным литературы т. кип. нитрила β, β -дихлорпировиноградной кислоты $111-113^\circ/12 \text{ мм}$ [4].

α, N -Ацетиламино- β, β -дихлоракрилонитрил. К 10,8 г (0,22 моля) цианистого натрия, растворенного в 35 мл воды, при сильном охлаждении (соль + лед) и перемешивании прибавляют 22,5 г (0,1 моля) N - $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилацетамида с т. пл. $127-128^\circ$; смесь перемешивают в течение 8—10 часов. Осадок отфильтровывают, несколько раз промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 16,1 г (90%), т. пл. $134-135^\circ$ (из толуола). Найдено %: N 15,74; Cl 39,31. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{OCl}_2$. Вычислено %: N 15,63; Cl 39,67.

α, N -Хлорацетиламино- β, β -дихлоракрилонитрил. К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 20 мл воды, при охлаждении (соль + лед) и перемешивании прибавляют 13 г (0,05 моля) N - $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилхлорацетамида. Смесью перемешивают 4—5 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 7,5 г (70%), т. пл. $124-125^\circ$ (спирт—вода). Найдено %: N 12,72. $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{OCl}_3$. Вычислено %: N 13,13.

α, N -Трихлорацетиламино- β, β -дихлоракрилонитрил. К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 20 мл воды, при охлаждении (соль + лед) и перемешивании прибавляют 16,4 г (0,05 моля) N - $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилхлорацетамида, перемешивают 4—5 часов и отфильтровывают. Фильтр хорошо промывают водой и высуши-

вают на воздухе. Выход 9 г (63,8%), т. пл. 132—133° (спирт — вода). Найдено %: N 10,09. $C_5H_9N_2OCl_2$. Вычислено %: N 9,91.

α,N-Ацетиламино-β,β-дихлоракриламид. К 1,79 г (0,01 моля) α,N-ацетиламино-β,β-дихлоракрилонитрила прибавляют 3 г концентрированной соляной кислоты и оставляют при комнатной температуре. Осадок постепенно растворяется, после растворения оставляют 5—6 минут и обрабатывают насыщенным раствором углекислого натрия. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 1,6 г (80,8%), т. пл. 207—208° (с разложением). Найдено %: N 13,72. $C_5H_8N_2O_2Cl_2$. Вычислено %: N 14,21.

Этиловый эфир α-амино-β,β-дихлоракриловой кислоты. Через раствор 8,9 г (0,05 моля) α,N-ацетиламино-β,β-дихлоракрилонитрила в 60 мл абсолютного этанола, пропускают 4,02 г (0,11 моля) сухого хлористого водорода. Смесь нагревают на водяной бане 15 минут. Выпавший хлористый аммоний отфильтровывают, из фильтрата удаляют этанол, остаток протирают эфиром. Полученный хлоргидрат α-амино-β,β-дихлоракриловой кислоты растворяют по возможности в малом количестве воды, нейтрализуют углекислым натрием, полученные кристаллы фильтруют. Выход 3 г (32,6%), т. пл. 116—117° (из гексана). Найдено %: N 7,70. $C_5H_7O_2NCl_2$. Вычислено %: N 7,60.

Хлоргидрат имеет т. пл. 153—154°. Найдено %: N 6,52; Cl 15,9. $C_5H_8O_2NCl_2$. Вычислено %: N 6,32; Cl 16,09.

Дихлорпировиноградная кислота. К 3,6 г (0,02 моля) α,N-ацетиламино-β,β-дихлоракрилонитрила прибавляют 20 мл 20% соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2 часов, отгоняют избыток соляной кислоты, остаток растворяют в метиловом спирте и отфильтровывают выпавшую соль. Из фильтрата отгоняют спирт, остаток экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток кристаллизуется. Выход дихлорпировиноградной кислоты 2,7 г (80%), т. пл. 115—116°. По литературным данным [5] т. пл. 115—116°.

N-Фенил-N',α-циан-β,β-дихлорвинилмочевина. К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 2,5 мл воды, при охлаждении и перемешивании прибавляют 15,1 г (0,05 моля) N-фенил-N'-α,β,β,β-тетрахлорэтилмочевины, перемешивают 8—10 часов и отфильтровывают. Осадок хорошо промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 8,3 г (64,8%), т. пл. 184—186° (с разложением). Найдено %: N 16,25. $C_{10}H_7ON_3Cl$. Вычислено %: N 16,40.

N-4-Хлорфенил-N',α-окси-β,β,β-трихлорэтилмочевина. К 17 г (0,1 моля) 4-хлорфенилмочевины в 30 мл четыреххлористого углерода прибавляют 14,7 г (0,1 моля) хлораля и нагревают на водяной бане в течение 4 часов. Отгоняют четыреххлористый углерод, остаток выливают в стакан с горячей водой, отфильтровывают, несколько раз промывают горячей водой. Выход 30,1 г (95%), т. пл. 234—235° (с разложением). Найдено %: N 9,15. $C_9O_8O_2N_2Cl_4$. Вычислено %: N 8,80.

N-4-Хлорфенил-N', α , β , β , β -тетрахлорэтилмочевина. К 15,6 г (0,05 моля) N-4-хлорфенил-N', α -окси- β , β , β -трихлорэтилмочевины в 20 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении прибавляют 11,5 г (0,055 моля) пятихлористого фосфора. Оставляют на ночь, прибавляют 20 мл n-гексана и отфильтровывают. Выход 11,3 г (67%), т. пл. 229—230° (с разложением). Найдено %: N 8,32. $C_9H_7ON_2Cl_5$. Вычислено %: N 8,54.

N-Хлорфенил-N', α -циан- β , β -дихлорвинилмочевина. К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 25 мл воды при охлаждении и перемешивании прибавляют 16,8 г (0,05 моля) N-4-хлорфенил-N'- α , β , β , β -тетрахлорэтилмочевины и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 11,3 г (77,8%), т. пл. 216—217° (с разложением) (диоксан — вода). Найдено %: N 14,26. $C_{10}H_6ON_2Cl_2$. Вычислено %: N 14,45.

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXIV. α -ԱՑԻԼԱՄԻԱ- β , β -ԴԻՓԼՈՐԱԿՐԻԱՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Է Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է թթուների α , β , β , β -տետրաքլորէթիլամիդների և նատրիումի ցիանիդի փոխազդման ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ ալա փոխազդման ժամանակ α -դիրքում գտնվող հալոգենի ատոմը CN խմբով տեղակալվելու հետ միաժամանակ տեղի է ունենում նաև միջանկյալ նիտրիլի դեհիդրաքլորում, որը հանգեցնում է α -ացիլամիդ- β , β , β -դիքլորակրիլանիտրիլների առաջացման:

Նույն եղանակով սինթեզված են նաև N-արիլ-N', α -ցիանդիքլորվինիլ-միդանյութեր:

Սինթեզված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է նրանց հիդրոլիզով և սպեկտրալ անալիզի տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, кн. I, Госхимиздат, Москва, 1949, стр. 42.
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 612 (1966).
3. O. Diels, C. Seib., Ber., 42, 4062 (1909).
4. A. Kotz, C. Otto, Beilst., 3, 623 (221).
5. М. Е. Клименко, ЖРФХО, 49, 289 (1917); С. А., 17, 3163 (1963).