

A-28

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Н. А. АЛИЕВ

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ
ГЕРБИЦИДНЫХ И ФУНГИЦИДНЫХ АРИЛАМИДОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

Руководители —
доктор химических наук профессор
Н. Н. МЕЛЬНИКОВ,
кандидат химических наук
Н. И. ШВЕЦОВ-ШИЛОВСКИЙ

Москва — 1967

✓
МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
им. И. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи.

Н. А. АЛИЕВ

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ГЕРБИЦИДНЫХ
И ФУНГИЦИДНЫХ АРИЛАМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Органическая химия, № 072

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1967 г.

54
A28

OK

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте химических средств защиты растений Министерства химической промышленности.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Н.Н.Мельников;
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Н.И.Швецов-Шиловский

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Т.М.Фрунзе;
кандидат химических наук, доцент Е.Т.Головин.

Ведущее предприятие - ордена Трудового Красного Знамени Институт химии растительных веществ АН УЗССР.

Автореферат разослан "16" ноябрь 1967 г.

Защита диссертации состоится " " декабрь 1967 г.

на заседании Ученого совета Московского института тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова по адресу:
Москва, М.Пироговская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского института тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова и ВНИИХСЗР.

Ученый секретарь совета
института

/П.Ф.Федоров/

297327

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Казахской ССР

Производство химических средств защиты растений неуклонно возрастает, так как вредители и болезни растений не менее чем на треть снижают урожай в мире и значительный ущерб наносят сорняки. Механическое удаление сорняков путем прополки посевов очень трудоемко и обходится дорого. Согласно прогнозам специалистов в 1975 году из общего количества пестицидов производство гербицидов составит 36 %.

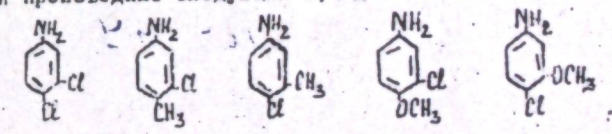
По масштабам применения второе место среди гербицидов занимают препараты на основе соединений, содержащих группу $-N-C(=O)$ к ним относятся производные мочевины, карбаминных кислот и ариламины. Последние перспективны с точки зрения их сравнительно легкой доступности, химической устойчивости и низкой токсичности для теплокровных. Некоторые препараты на основе ариламидов уже нашли практическое применение в качестве избирательных гербицидов, например, пропанид, дикрил, солан, карсил, потаблан и ципраимид. Среди амидов и анилидов карбоновых кислот найдены не только гербициды, но и вещества обладающие самым разнообразным биологическим действием.

До начала нашей работы систематическое изучение зависимости биологической активности амидов от их химического строения проводились недостаточно.

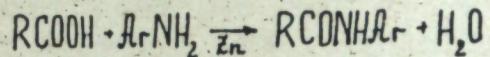
Настоящее исследование посвящено изысканию и разработке способов получения новых пестицидов в ряду ариламидов карбоновых кислот и установлению зависимости биологической активности веществ этого ряда от химического строения.

I. В качестве основных объектов исследования были выбраны 3,4-дизамещенные амиды алифатических кислот, содержащие в ацильном остатке один и два атома галогена, кратные связи, алкокси, арилкокси, алкилтио- и арилтиогруппы. Далее изучены амиды 2-хлор, 2,3,4- и 2,3,5-трихлорбензойных кислот, а также N-ацилбензо-ксазолон и их 6-хлор, 6-нитроаналоги.

Большинство синтезированных в данной работе анилидов представляют собой производные следующих 3,4-дизамещенных ароматических аминов:

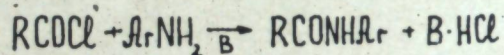


Перечисленные замещенные амины являются слабыми основаниями, близкими по основности к анилину. Заместители, находящиеся в положении 3 и 4 практически не экранируют аминогруппу и не влияют существенно образом на процесс ацилирования низшими карбоновыми кислотами. Поэтому для синтеза ариламинов простейших карбоновых кислот использовалась реакция прямого аминоллиза в присутствии каталитических количеств цинковой пыли:



Для производных кислот с большим молекулярным весом и высокой температурой кипения удалось добиться снижения температуры и увеличения скорости процесса ацилирования, добавляя в реакционную массу растворитель. Соединения синтезированные прямым аминоллизом приведены в таблице I.

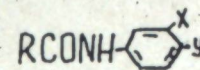
Ариламины непредельных и галоидсодержащих карбоновых кислот были получены из ароматических аминов и хлорангидридов кислот в присутствии акцептора хлористого водорода /диметиламин/.



Синтезированные этим путем соединения, представленные в таблице 2, получены с высоким выходом, некоторое снижение которого наблюдалось лишь в случае производных α,β -дихлорпропионовой кислоты, легко отщепляющих HCl.

Аналогично были получены производные галоидбензойных кислот. Из них амиды и анилиды 2,3,4- и 2,4,5-трихлорбензойных кислот изучены на том основании, что производные 2,3,6-трихлорбензойной кислоты /ТХБ/ легко проникают в растения, перемещаются в них и это дает возможность предполагать системные свойства у их изомеров и производных. В производстве 2,3,6-ТХБ получаются наряду с основным продуктом и другие изомеры. Смесь, оставшаяся после выделения 2,3,6-ТХБ состоит, главным образом, из 2,3,4 и 2,4,5-ТХБ. Разделение последних проводилось путем дробного осаждения из смеси нитровых солей кислот разбавленным раствором HCl. Выделенные в чистом виде кислоты с помощью PCl_5 превращены в хлорангидриды, из которых действием алифатических и ароматических аминов полу-

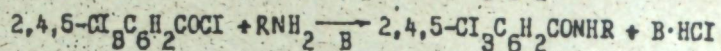
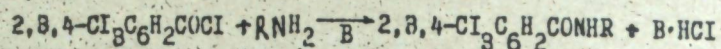
Таблица I



№ пп.	R	X	Y	Выход в %	Т.пл. в °С.	Р-тель для перекристаллизации
1.	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	Cl	H	83	Т.кип. 208-210° /16 мм/ $d_{4}^{20} 1,347$, $n_D^{20} 1,5510$ MR _D -59, 49, выч. 59, 80	
2.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2-\text{CH}_2$	Cl	H	48	92-93	петр.эф. + бал.
3.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2-\text{CH}_2$	H	Cl	48	117-118	сп. + вода
4.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ x/	Cl	Cl	62	70-71	петр.эф. + бал.
5.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2-\text{CH}_2$ x/	Cl	Cl	66	80-81	"-
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	Cl	Cl ₃	80	84	"-
7.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2$	Cl	CH ₃	68	145-146	сп. + вода
8.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	Cl	CH ₃	93	54-55	петр.эф. + бал.
9.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2-\text{CH}_2$	Cl	CH ₃	92	71-72	"-
10.	CH_3-CH_2	CH ₃	Cl	91	99-100	"-
11.	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	CH ₃	Cl	76	77-78	"-
12.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2-\text{CH}$	CH ₃	Cl	82	132-133	сп. + вода
13.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	CH ₃	Cl	75	70-71	петр.эф. + бал.
14.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2-\text{CH}_2$	CH ₃	Cl	80	77-78	"-
15.	CH_3-CH_2	OCH ₃	Cl	39	51-53	"-
16.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	OCH ₃	Cl	43	63-65	"-
17.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2$	OCH ₃	Cl	54	99-100	сп. + вода
18.	CH_3CH_2	Cl	OCH ₃	53	124-125	"-
19.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	Cl	OCH ₃	78	85-86	"-
20.	$/\text{CH}_3/\text{CH}_2$	Cl	OCH ₃	65	115-116	"-

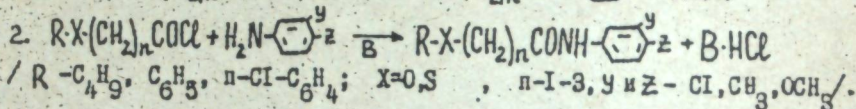
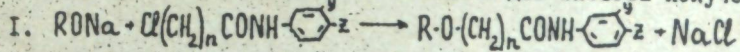
x/ синтезирован ранее другим методом 100.

ченны соответствующие амиды /таблица 3/.

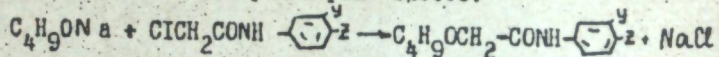


При переходе от ариламинов алифатических кислот к алкилокси- и арилокси-аналогам следовало ожидать увеличения биологической активности, так как появление эфирной группы должно способствовать их проникновению через липоидно-восковые оболочки растений.

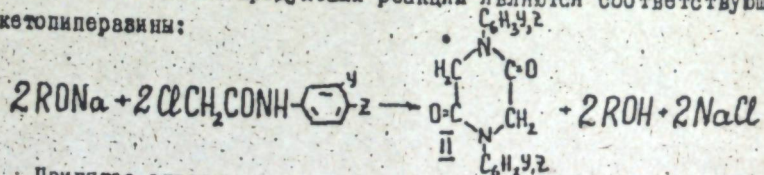
Для синтеза этих веществ возможны два способа получения.



В первую очередь был выбран первый способ.



Соединения, отвечающие общей формуле I синтезированы из дивалентных анилидов 1- хлоралифатических кислот и алкоголята натрия в абсолютно безводной среде. Следует подчеркнуть, что при приготовлении алкоголята и при проведении реакции нужно тщательно избегать влаги. Таким образом, нам удалось синтезировать m-3,4-дихлорфенилбутоксинацетамид с выходом 27%. Подобная реакция хорошо изучена для хлорацетамида. Однако при подробном изучении этой реакции с 3,4-дизамещенными анилидами хлоруксусной кислоты выяснилось, что главными продуктами реакции являются соответствующие дикетопиперазины:



Принятое строение соединений II подтверждается определением молекулярного веса и данными ИК-спектров, где имеются интенсивные полосы с частотой 1690 см⁻¹, которая соответствует колебаниям двух C=O групп в дикетопиперазиновом кольце. Полосы 1490 см⁻¹ и 1600 см⁻¹ подтверждают присутствие замещенных фенильных радикалов.

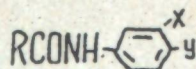


Таблица 2.

№ пп	R	X	Y	Выход в %	T _{пл.} в °C.	R-гель для перекристаллизации
1.	CH ₂ =CH	Cl	H	65	106-107	сл. + вода
2.	ClCH ₂ -CHCl	H	H	69	112-113	"-
3.	ClCH ₂ -CHCl	Cl	H	51	98-99	"-
4.	ClCH ₂ -C(CH ₃)(Cl)-	незам.	амид.	82	76-77	пет.эф. + бэл.
5.	ClCH ₂ -C(CH ₃)(Cl)-	H	H	99	т. кип. 190°/16 мм/ n _D ²⁰ 1,5650 m _D ²⁵ 1,5591 54,14	
6.	ClCH ₂ -C(CH ₃)(Cl)-	Cl	H	96	58-59	сл. + вода
7.	ClCH ₂ -CHCl	Cl	Cl	53	109-110	петр.эф. + бэл.
8.	ClCH ₂ -C(CH ₃)(Cl)-	Cl	Cl	77	64-65	"-
9.	CH ₂ =CH	Cl	Cl	96	188-189	сл. + вода
10.	CH ₂ =CH	Cl	CH ₃	96	122-128	"-
11.	ClCH ₂ -CHCl	Cl	CH ₃	61	106-107	петр.эф. + бэл.
12.	ClCH ₂ -C(CH ₃)(Cl)-	Cl	CH ₃	56	48-50	сл. + вода
13.	CH ₂ =CH	CH ₃	Cl	75	115-116	"-
14.	CH ₂ =C(CH ₃)-	CH ₃	Cl	93	100-101,5	петр.эф. + бэл.
15.	ClCH ₂ CHCl	CH ₃	Cl	84	97-98	сл. + вода
16.	CH ₃ CH ₂ CHCl	Cl	Cl	86	84-85	CH ₂ CH ₂
17.	CH ₃ CHClCH ₂	Cl	Cl	89	73-74	"-
18.	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂	Cl	Cl	67	86-87	"-
19.	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂	Cl	CH ₃	93	91-92	"-

Таблица 3

№ пп.	R	R'	Выход в %	T.пл. в °C	P-тель для перекристаллизации
2-CIC ₆ H ₄ CONRR'					
I.	H	3-Cl-C ₆ H ₄	97	134-135	сп. + вода
2.	H	3,4-CH ₃ , Cl-C ₆ H ₃	94	134-135	"
3.	H	3,4-Cl, CH ₃ C ₆ H ₃	86	133-134	эфир
4.	H	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	колич.	150-151 ^{x/}	"
2,3,4-Cl ₃ C ₆ H ₂ CONRR'					
5.	H	C ₂ H ₅	57	106-107	дихлорэтан
6.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	47	55-56	"
7.	/CH ₃ / ₂ CH	/CH ₃ / ₂ CH	60	136-137	"
8.	H	C ₆ H ₅	80	208-209	"
9.	H	2-CIC ₆ H ₄	99	166-167	"
10.	H	3-CIC ₆ H ₄	99	158-159	"
11.	H	4-CIC ₆ H ₄	97	172-173	"
12.	H	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	97	158-159	"
13.	H	3,4-ClCH ₃ C ₆ H ₃	99	164-165	"
2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂ CONRR'					
14.	H	C ₂ H ₅	98	168-169	"
15.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	98	52-53	"
16.	/CH ₃ / ₂ CH	/CH ₃ / ₂ CH	65	123-124	"
17.	H	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	92	165-166	"
18.	H	3,4-ClCH ₃ C ₆ H ₃	98	185-186	"

● x/ Литературные данные ⁷ - т.пл. 146-147°.

Следующая сильная полоса около 1335 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям CH₂ групп. В области колебаний N-H-связи /3400-3500 см⁻¹/ отсутствует полоса поглощения.

Так как способ получения ариламинов алкилокси- и арилокси-алкилкарбоновых кислот основанный на реакции алкоколятов с анилами α-галондифатических кислот дает низкие выходы желаемых продуктов, 3,4-дизамещенные анилиды упомянутых кислот синтезированы с высокими выходами через хлорагидриды с соответствующими аминами в присутствии диметиланилина.

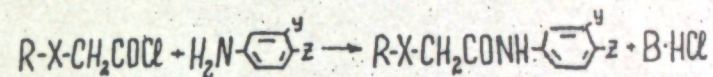
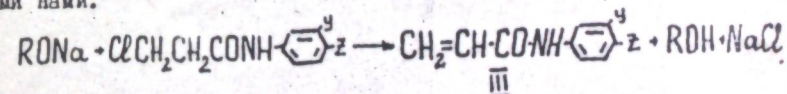


Таблица 4

№ пп.	R	X	Y	Z	Выход в %	T.пл. в °C	P-тель для перекристалл.
I.	C ₆ H ₅	O	Cl	Cl	27,3	75-75,5	сп. + вода
2.	C ₆ H ₅	O	CH ₃	Cl	94,5	108,5-109	спирт
3.	C ₆ H ₅	O	Cl	CH ₃	97	105-106	"
4.	C ₆ H ₅	O	Cl	OCH ₃	75,3	106,5	"
5.	C ₆ H ₅	O	OCH ₃	Cl	83,3	159-160,5	"
6.	C ₆ H ₅	S	Cl	Cl	92,5	103-104	"
7.	C ₆ H ₅	S	Cl	CH ₃	84,3	85-86	"
8.	C ₆ H ₅	S	CH ₃	Cl	84	96,5-97	"

Из анилидов β-галондокислот при действии алкоколята /или фенолята/ натрия образовались соответствующие акриламилиды, идентифицированные пробой смешения с известными образцами, полученными нами.



Этот метод может служить удобным способом получения ариламинов непредельных кислот. Намеченные анилиды β-алкокси- и β-арилоксипропионовых кислот получены с высокими выходами через хлор-

ангидриды соответствующих кислот /таблица 5/.

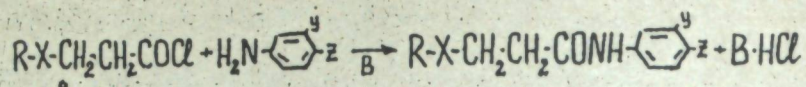
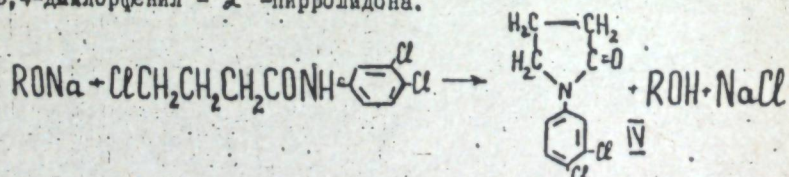


Таблица 5

№ пп	K	X	Y	Z	Выход в %	T. пл. в °C.	P-тель для перекистал.
1.	C ₄ H ₉	O	Cl	Cl	62	T. кип. 224-225°/2мм/ n _D ²⁰ -I,5462	
2.	C ₄ H ₉	O	Cl	CH ₃	78	T. кип. 202°/2мм/ 20,5 n _D ²⁰ -I,5275	
3.	C ₆ H ₅	O	Cl	Cl	96,7	112-113	спирт
4.	C ₆ H ₅	O	Cl	CH ₃	95,4	116-117	-
5.	C ₆ H ₅	S	Cl	Cl	58,5	Густая масса не перегоняющ. при 0,65 мм	
6.	C ₄ H ₉	S	Cl	CH ₃	65,8	50-51	Петр.эф+бал.
7.	C ₆ H ₅	S	Cl	Cl	78	80-81	спирт
8.	C ₆ H ₅	S	Cl	CH ₃	83,5	85-86,5	"

При действии алкоголята натрия или фенолята натрия на 3,4-дихлорфениламид γ -хлормасляной кислоты имело место внутримолекулярное отщепление элементов HCl с образованием γ -лактама-N-3,4-дихлорфенил - α -пирролидона.



Строение IV изучалось с помощью масс- и ИК-спектров. Предложенное строение этого соединения подтверждается на ичим в его масс-спектре пика иона с m/e 229 [M⁺], фрагментов 201 [M-CO], 187 [M-CH₂-CO] и 174 [M-CH₂-CH=CO], образующихся за счет отщепления элементов пирролидонового кольца из молекулярного иона, фрагмента с m/e 145 [M-N=O], который появляется за счет

выброса радикала пирролидонового кольца из молекулярного иона. Самый интенсивный пик масс-спектра с m/e 174 относится к устойчивому иону $\alpha-\langle \text{C}_4\text{H}_7 \rangle-\text{NH}-\text{CH}_2$, образовавшемуся путем отщепления радикала CH₂-CH=O из молекулярного иона.

В ИК-спектре IV в области 1700 см⁻¹ имеется полоса поглощения, которая соответствует колебаниям C=O группы. Полосы 1495 см⁻¹ и 1600 см⁻¹ характеризуют колебание фенильного кольца. Частота 1335 см⁻¹ приписывается колебаниям CH₂ групп. В области 3400-3500 см⁻¹ отсутствует полоса связи N-H.

3,4-дизамещенные амиды γ -арилхлормасляных кислот, свойства которых приведены в таблице 6, синтезированы с высокими выходами через хлорангидриды и с соответствующими аминами в присутствии диметиланилина.

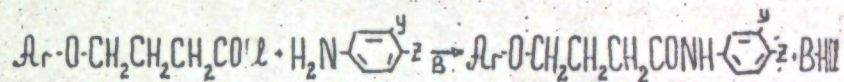
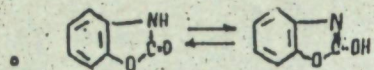


Таблица 6

№ п.п.	Ar	X	Y	Z	Выход в %	T. пл. в °C.	P-тель для перекистал.
1.	C ₆ H ₅	O	Cl	Cl	51	89-90	петр.эф. + бал.
2.	C ₆ H ₅	O	Cl	CH ₃	60	80-81	"
3.	4-ClC ₆ H ₄	O	Cl	Cl	79	100	спирт
4.	4-ClC ₆ H ₄	O	Cl	CH ₃	85,8	115-116	"

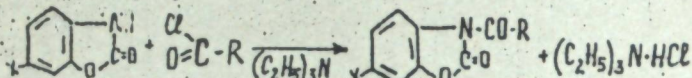
В развитие этих работ представлялось интересным синтезировать смешанные амиды двух кислот. Интересным примером таких амидов могут служить ацилбензоксазолы, так как бензоксазолон можно рассматривать как внутренний эфирамид угольной кислоты. Изучение производных бензоксазолон интересно еще и в том отношении что он и некоторые его производные являются естественными фунгицидами, присутствующими в семенах растений, устойчивых к некоторым заболеваниям /например, в семенах пшеницы устойчивой к ржавчине/.

Для бензоксазолонов возможны лактамная и лактимная форма, причем в большинстве реакций участвует лактамная.

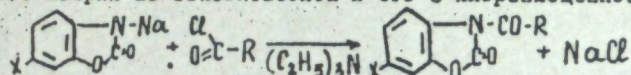


В сильно щелочной среде бензоксазолон образует соли, отвечающие лактамной форме.

Несмотря на то, что бензоксазолон доступные вещества, их ацильные производные были почти не изучены. Мы разработали простой, удобный способ ацилирования бензоксазолонов хлорангидридами кислот в присутствии триэтиламина



или их хлорангидридов кислот с металлическими солями бензоксазолонов. Последнюю реакцию проводили в водной среде или растворе диоксана, с использованием соли, полученной действием металлического натрия на бензоксазолон и его 6-хлорзамещенное.

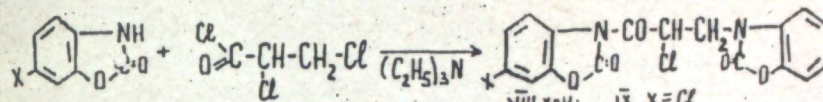


Свойства полученных веществ приведены в таблице 7.

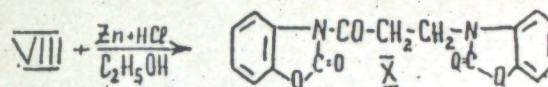
Таблица 7.

№ пп.	R	X	Метод получения	Выход в %	T:пл. в °C	R-гель для перекристаллизации
1	CH ₂ =CH	H	I	78	90-91	n-гептан
2	CH ₂ =C/CH ₃	H	I	44,3	85-86	"
3	CH ₃ -CHCl	H	I	74	78-79	"
4	ClCH ₂ -CH ₂	H	8	47,8	88-89	петр. эф. + бэл.
5	ClCH ₂ -C/Cl/CH ₃	H	I	78,8	99-100	"
6	o-Cl-C ₆ H ₄	H	2	74,3	70-71	сп. + вода
7	CH ₂ =CH	NO ₂	I	54,6	145-148	ацет. + n-гепт.
8	CH ₂ =CH	Cl	I	65,4	135-136	n-гептан
9	CH ₂ =C/CH ₃	Cl	I	56,4	100-101	"
10	CH ₃ -CHCl	Cl	I	68,9	95-97	"
11	ClCH ₂ -CH ₂	Cl	8	44	106-107	петр. эф. + бэл.
12	ClCH ₂ -C/Cl/CH ₃	Cl	I	64,2	54-55	"
13	o-Cl-C ₆ H ₄	Cl	2	67,5	123-124	"

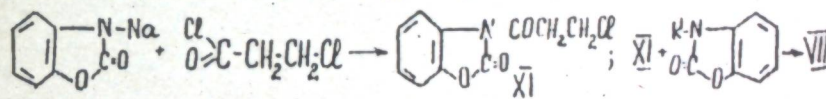
Интересно протекают реакции бензоксазолона /У/ и 6-хлорбензоксазолона /У1/ с α,β - дихлорпропионилхлоридом /УП/ в присутствии триэтиламина. Встречным синтезом показано, что в реакцию вступает не только атом хлора связанный с атомом карбонильной группы, но и галоид находящийся при β -углеродном атоме.



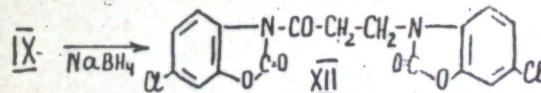
Для доказательства строения УШ восстановили действием Zn пыли в соляной кислоте до 8- [β - /N - бензоксазолонил/ -пропионид] - бензоксазолона /X/:



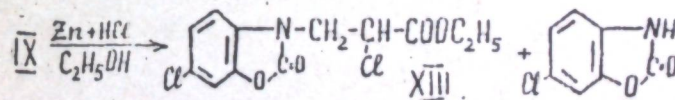
В свою очередь это соединение было синтезировано следующим путем: из Na-производного бензоксазолона и хлорангидрида β - хлорпропионовой кислоты в безводном диоксане получен N-(β-хлорпропионил/ -бензоксазолон /XI/, который действием K-соли У превращали в X, идентичный образцу, полученному восстановлением УШ.



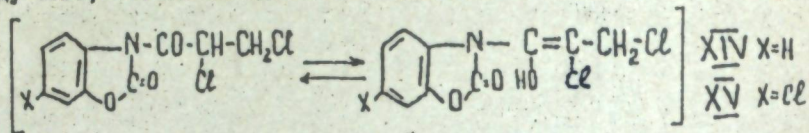
Строение IX доказано аналогичным путем, но восстановление последнего проводили с помощью боргидрида натрия,



поскольку при обработке IX Zn + HCl в спиртовом растворе одновременно происходит гидролиз и этерификация, в результате чего образуется этиловый эфир β - /6-хлорбензоксазолонил/ - α - хлорпропионовой кислоты /XIII/:



Образование УШ и ІХ при реакции У и УІ с α,β -дихлорпропионилхлоридом в присутствии триэтиламина объясняется тем, что /ХІУ/ и /ХУ/, которые по-видимому, являются промежуточными продуктами реакции, хлор в α -положении дезактивирован за счет енолизации. Благодаря этому подвижность атома хлора в β -положении увеличивается, так как он находится в "алильном положении" и, напротив, подвижность галоида в α -положении уменьшается ввиду того, что он находится в "винильном" положении:



Факт енолизации α -хлорацилбензоксазолонов подтверждается ИК-спектрами α -хлорпропионид/ β -хлорбензоксазолона /ХУІ/, УШ, ІХ в различных агрегатных состояниях. В спектрах этих соединений имеются интенсивные полосы в области поглощения ОН-группы, участвующих в образовании водородных связей. ИК-спектр ХУІ запрессованного в бромистый калий, позволяет утверждать, что ХУІ в кристаллическом состоянии находится в смеси двух форм, кетонной и енольной, находящихся в равновесии друг с другом. Наличие енольной формы подтверждается поглощением, относящимся к колебаниям группы-ОН. Это объясняется тем, что в условиях кристаллического состояния обе таутомерные формы оказываются энергетически весьма близкими.

В спектре ХУІ / CCl_4 / разбавленного раствора присутствует узкая полоса с частотой 3480 см^{-1} , которую следует отнести к колебанию свободной группы-ОН. Появление этой полосы при разбавлении свидетельствует, что молекулы енольной формы ХУІ в четыреххлористом углероде ассоциированы межмолекулярными водородными связями. Отсутствие полосы 1742 см^{-1} , относящегося к колебанию карбонильной группы в α -хлорамидной группировке, /которая присутствует в спектре ХУІ, запрессованного в таблетку из КВг/ позволяет утверждать, что ХУІ в растворе CCl_4 находится почти полностью в енольной форме. Такое изменение равновесия между енольной и кетонной формой при переходе от кристаллического состояния к раствору в CCl_4 , диэлектрическая постоянная которого равна

2,23, дает основание предполагать, что кетонная форма обладает большим дипольным моментом, чем енольная форма, и ее концентрация должна возрастать при переходе в среду с большей диэлектрической постоянной. Последнее предложение доказано снятием ИК-спектра ХУІ в растворе ацетонитрила, диэлектрическая постоянная которого равна 37,5.

Учитывая все вышеуказанное, а также, что для ХІУ и ХУ кето-енольное равновесие должно быть сдвинуто в сторону енола больше, чем для ХУІ из-за влияния еще одного атома хлора и принимая во внимание диэлектрическую постоянную бензола равную 2,3, можно утверждать, что ХІУ и ХУ имеют в бензольном растворе / в котором проводилась реакция/, енольную форму.

Наличие одного атома хлора в β -положении недостаточно для появления енолизации N-ацилбензоксазолонов, что было доказано ИК-спектрами N- β -хлорпропионил-бензоксазолона и его β -хлорзамещенного.

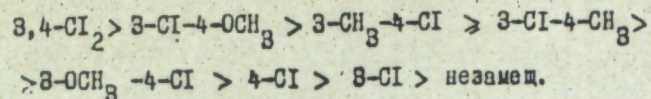
П. Пестицидная активность полученных соединений

Испытания гербицидных и фунгицидных свойств синтезированных соединений проводились соответствующими лабораториями ВНИИХСЗР, в условиях теплицы при дождевой обработке на реди-се и пшенице, и в фазу вегетации на пшенице, рисе, просе, реди-се, сахарной свекле и хлопчатнике в дозах 1,25-10 кг/га. Оценка проводилась путем сравнения снижения веса зеленой массы растений. Эталонном служил препарат пропанид.

Определялась также степень ингибирования реакции Хилла, модельной реакции одного из этапов фотосинтеза на изолированных хлоропластах двухнедельных проростков гороха.

Среди испытанных соединений выявлен активный дождевой гербицид α,β -дихлоризобутирамид и ряд последующих гербицидов.

Результаты этих испытаний позволяют сделать некоторые выводы о зависимости гербицидной активности от строения. Наиболее четко эту зависимость можно проследить для степени ингибирования реакции Хилла /У 50/, которая снижается у алиамидов алифатических кислот в следующем ряду: /указано положение заместителей: X и Y в RCONH- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ /



1. Наиболее активными гербицидами в большинстве случаев являются 3,4-дихлоранилиды.

2. Замена атома Cl в 3-м положении фенильного кольца 3,4-дихлоранилидов на CH₃ группу также приводит к активному гербициду и повышает избирательность. Эти свойства почти не меняются при переходе к 3-хлор-4-метильным изомерам.

3. При замене одного атома Cl в 3,4-дихлорзамещенных анилидах на CH₃-O группу положение метокси-группы играет решающую роль, во всех случаях соединения с CH₃-O группой в 4-положении были гораздо активнее, чем соответствующие анилиды с метоксигруппой в положении 3.

4. Среди монохлоранилидов имеются избирательные гербициды, большинство из них уступает соответствующим 3,4-дихлоранилидам.

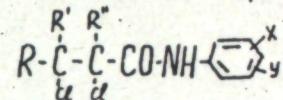
5. Активность соединений также зависит от строения алифатической части молекулы RCONHAr. Анилиды нормальных жирных кислот, содержащие четное число углеродных атомов в алифатической части R, обычно более активны, чем соответствующие ариламины с нечетным числом атомов углерода. Замена нормального радикала на разветвленный у бутирамида, как правило, вызвала усиление гербицидного действия, тогда как при переходе от валераминов к изовалерамидам происходило снижение активности.

6. Среди изомерных α, β- и γ-хлорбутирамилидов α-хлорзамещенные обладают наибольшей активностью.

7. Анилиды акриловой кислоты действуют наиболее избирательно. Замена атома водорода на CH₃ группу у этой кислоты, то-есть при переходе от акриловой к метакриловой кислоте гербицидная активность резко увеличивается, тогда как присоединение по двойной связи двух атомов галогена приводит к значительному уменьшению активности.

8. Очень слабая активность наблюдалась у 3,4-дизамещенных анилидов галоидароматических, алкилкси-, арилокси-алкил- и алкилтио-, арилтиоалкилкарбоновых кислот.

Синтезированные в настоящей работе соединения испытывались в качестве фунгицидов *in vitro* на спорах и мицелиях возбудителей ряда грибковых заболеваний растений, причем эталоном служил фйгон /2,3-дихлорнафтохинон/. Наиболее активными препаратами, подавляющими споры грибов *Phytophthora infestans*, *Botrytis cinerea* и мицелии последнего биообъекта, *Fusarium moniliforme*, *Venturia inaequalis* оказались ариламины α,β-дихлоркарбоновых кислот общей формулы



и некоторые анилиды непредельных кислот. Среди них найдены соединения, превышающие по фунгицидному действию фйгон. Соединения этого ряда нефитоцидны при испытаниях на листьях гортензии.

Из 3,4-дизамещенных анилидов алкокси-, арилоксиалкил-, алкилтио- и арилтиоалкилкарбоновых кислот наиболее интересными препаратами оказались N-3,4-дихлорфенил-β-бутоксипропионамид и его N-3-хлор-4-метильный аналог. Эти вещества в отношении мицелий *Botrytis cinerea* и *Fusarium moniliforme* превосходят эталон.

Среди ацильных производных бензоксазолонов только N-акрил-6-нитро-бензоксазолон по своему действию на споры *Phytophthora infestans* не уступает фйгону, но малоактивен против других биообъектов.

Испытания препаратов против ржавчины пшеницы, вызываемой *Puccinia graminis Pers.* проводились в теплице на зеленых растениях, причем изучались защитное, искореняющее и системное действие. Наиболее активными оказались ариламины α,β-дихлоркарбоновых кислот, которые не уступают эталонам /цинк и хлористый никель/, а также проявляют заметную системную активность.

Второй группой веществ, проявивших высокую активность против ржавчины злаковых были N-ацильные производные бензоксазолона, его 6-хлор- и 6-нитрозамещенных, которые близки по своему действию к эталонам. N-ацил-6-хлорбензоксазолоны проявляют более высокое защитное, искореняющее и системное действие, чем N-ацилбензоксазолоны.

Моллискоцидное действие прлученных соединений определялось ст.н.сотрудн.ВИГИС Гороховым В.В. Из числа испытанных арилами-дов эффективными препаратами против наземных моллюсков

Agriolimax sp., Succinea putris, Eulota frut.

оказались 3-хлор-4-метиланилиды алифатических кислот в концен-трациях 1:1000, 1:5000 и в некоторых случаях 1:10000. Указанные препараты представляют большой интерес для дальнейшего изучения в качестве моллюскоцидов. В настоящее время ведутся производст-венные испытания наиболее активного из них - N-/3-хлор-4-метилфенил/-бутирамида, который при повторных испытаниях пока-зал высокую активность.

ВЫВОДЫ

1. С целью ивыскания новых гербицидов и фунгицидов синте-зированы 95 неописанных в литературе замещенных анилидов алифа-тических и ароматических кислот, содержащих различные функцио-нальные группы в углеводородном радикале. Разработан общий спо-соб получения ариламидов алифатических кислот прямым их амино-лизом ароматическими аминами в присутствии каталитических коли-честв цинковой пыли с азестропной отгонкой воды.

Изучено взаимодействие ароматических аминов с хлорангидри-дами карбоновых кислот в присутствии различных акцепторов хло-ристого водорода.

2. При взаимодействии алкоголятов с ариламидами α -галои-далифатических кислот в отличие от известного случая с хлора-цетамидом, образуются диварилдикетопиперазины. Тогда как при реакции замещенных анилидов хлоруксусной кислоты с алкоголятом натрия в абсолютно безводной среде получают соответствующие алкоксиацетанилиды.

3. Показано, что из анилидов β -галоидокислот с алкоголя-тами и фенолятами натрия образуются соответствующие анилиды не-предельных кислот, строение которых доказано встречным синтезом.

4. Найдено, что при взаимодействии алкоголятов и фенолятов щелочных металлов с замещенными аниламидами γ -хлормасляной кис-

лоты главными продуктами реакций являются N-арилпирролидоны, строение которых изучалось с помощью масс- и ИК-спектров.

5. Взаимодействием галоидангидридов алкилокси- и арилокси- алкил-, алкилтио- и арилтиоалкилкарбоновых кислот с 3,4-диза-мещенными анилинами синтезирован ряд неописанных в литературе фунгицидных ариламидов указанных кислот.

6. При взаимодействии хлорангидридов кислот с бензоксазоло-ном и его производными в среде органического растворителя с при-менением триэтиламина и из Na-солей тех же бензоксазолонов в сухом диоксане получен ряд неописанных в литературе N-ацил-бензоксазолонов, некоторые из которых обладают фунгицидными свой-ствами.

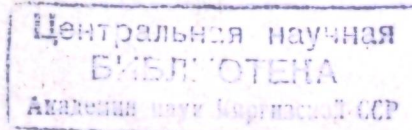
а/ Установлено, что в результате реакции бензоксазолона с α, β -дихлорпропионилхлоридом в органическом растворителе в присутствии триэтиламина в реакцию вступает не только атом га-лоида связанный с атомом углерода карбонильной группы, но и га-лоид, находящийся при β -углеродном атоме. Такое течение реак-ций наблюдается и для 6-хлорбензоксазолона. Строение продуктов реакций доказано встречным синтезом.

б/ Показано, что в реакции производных α, β -дихлорпропио-новой кислоты с бензоксазолонами в присутствии триэтиламина участвует атом хлора β -положении, а хлор в α -положении дез-активирован за счет енолизации. Этот факт подтвержден данными ИК-спектров.

7. В результате изучения гербицидной активности и ингиби-рования реакции Хилла синтезированных веществ выявлены некото-рые закономерности зависимости гербицидной активности соединений от строения. Показано, что гербицидные действия ариламидов раз-личных кислот в значительной мере зависит не только от именения характера и положения заместителей фенильного кольца, но и от строения углеводородного радикала кислоты. Так, например, при введении алкилокси-, арилоксиалкил- и алкилтио-, арилтиоалкиль-ных групп происходит резкое снижение гербицидной активности с одновременным усилением фунгицидного действия.

19. 7. 55

297327



8. При изучении гербицидной активности синтезированных веществ, найдено несколько соединений, обладающих достаточно высокой гербицидной активностью и избирательностью, которые заслуживают дальнейшего изучения для выяснения возможности практического использования их в сельском хозяйстве.

9. Найден ряд новых фунгицидов, которые проходят испытания в полевых условиях. Среди них наиболее интересными оказались ариламиды α,β -дихлоркарбоновых кислот, фунгицидная активность которых впервые выявлена в результате настоящей диссертационной работы.

10. Интересным фактом является наличие у некоторых ариламидов кислот моллюскоцидного действия по отношению к наземным моллюскам. Одно из этих веществ 3-хлор-4-метилфенилбутирамид проходит производственные испытания. Следует отметить, что моллюскоцидное действие ариламидов впервые отмечено в результате настоящей работы.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих печатных работах:

1. Н.А. Алиев, Н.Н. Мельников, Н.И. Швецов-Шиловский "Гербициды и регуляторы роста растений. XIII. Синтез некоторых замещенных ариламидов", ХОХ, 36, 638 /1966/.
2. Н.А. Алиев, С.Н. Иванова, Н.Н. Мельников, Н.И. Швецов-Шиловский. "Синтез некоторых N-ацилбензоксазолонов", ХГС № 3, 429 /1967/.
3. Н.А. Алиев, С.Н. Иванова, Н.Н. Мельников, Н.И. Швецов-Шиловский, "Тезисы доклада на Всесоюзной межвузовской конференции "Связь строения и свойств в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений", Свердловск, 1967, 92.
4. А.С. Куприянова, Н.А. Алиев, Н.Н. Мельников, М.И. Лузнова, "Зависимость степени ингибирования реакции Хилла от химического строения анилидов", Х-я в с/х, № 10, 29 /1967/.

5. Л.Д. Стонов, С.С. Кольцова, Н.А. Алиев, Н.Н. Мельников, Н.И. Швецов-Шиловский. "Новые гербициды избирательного действия". Авт. свид. 1882II, Изобрет. промыш. образцы, тов. знаки, 2I, 1966, 18I.
6. Н.А. Алиев, М.А. Санин, Н.Н. Мельников, Н.И. Швецов-Шиловский, Н.М. Голишин, Л.А. Зиновьева. "Новые фунгициды - ариламиды α,β -дихлоркарбоновых кислот". Авт. свид. 190903. Изобрет. промыш. образцы, тов. знаки, № 3, 1967.
7. Л.В. Путилова, Н.А. Алиев, Н.И. Швецов-Шиловский, Н.Н. Мельников. "Некоторые амиды 2,3,4- и 2,4,5-трихлорбензойных кислот" сб. "Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза", 162 /1967/.
8. Н.А. Алиев, С.Н. Иванова, Н.Н. Мельников, Н.И. Швецов-Шиловский, А.Ф. Васильев. "О строении продуктов взаимодействия производных бензоксазолонов с α,β -дихлорпропионилхлоридом в присутствии триэтиламина", ХГС /в печати/.
9. Н.Н. Мельников, Н.А. Алиев, Н.И. Швецов-Шиловский. "Гербициды и регуляторы роста растений. Синтез некоторых замещенных ариламидов алифатических карбоновых кислот, их алкокси-, арилокси-, алкилтио- и арилатио-аналогов". ХОХ /в печати/.

Л-95794 от 5 и 1967. Зак. 1605. Тир 200.
Репринт типографии ВИА им В.В.Куйбышева

24