

Г. З. Раскильдина, Ю. Г. Борисова, В. Ф. Валеев, Н. Н. Михайлова,
С. С. Злотский, Г. Е. Заиков, О. Ю. Емелина

ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И АЦЕТАЛИ, ОБЛАДАЮЩИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Ключевые слова: гербициды, циклические ацетали, дихлоркарбены, моноэфиры пирокатехина, биологическая активность.

Изучена гербицидная активность моноэфиров пирокатехина и хлорсодержащих циклических ацеталей. Найдено, что ряд изученных соединений обладает высокой рострегулирующей способностью по отношению к подсолнечнику и пшенице. Экспериментальные данные в целом подтверждают целесообразность и перспективность создания гербицидов, содержащих эфирные и ацетальные фрагменты, связанные с хлораллильными и хлорциклоалкильными заместителями.

Keywords: herbicides, cyclic acetals, dichlorocarbene, monoesters of catechol, biological activity.

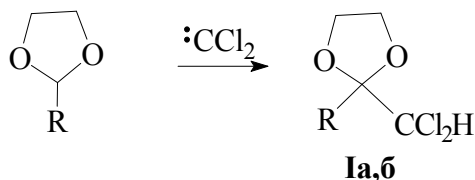
The herbicidal activity of monoesters of catechol and chlorine-containing cyclic acetals was studied. It was found that the studied series of compounds has the high growth regulation ability relative to sunflower and wheat. Experimental data generally confirm the appropriateness and potential of producing of the herbicides containing ether and acetal fragments, which are associated with chloroallyl and chlorocycloalkyl substitutes.

Введение

Известно, что кислородсодержащие соединения, в частности моно- и полихлорированные простые и сложные эфиры и др., обладают высокой биологической активностью и находят применение в качестве химических средств защиты растений [1, 2].

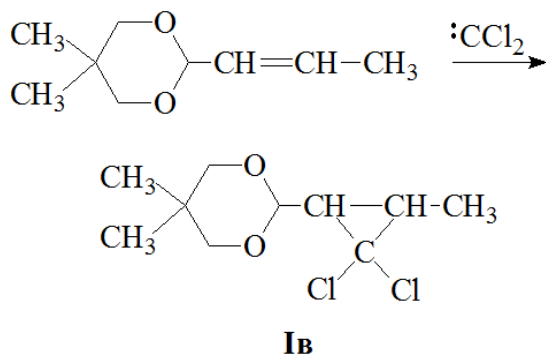
Нами были синтезированы хлорсодержащие 1,3-диоксаланы (**Ia-в**), ариловые эфиры (**Iг-е**) и изучена их гербицидная активность.

Соединения **Ia,б** получены внедрением дихлоркарбенов по C²-H углерод-водородной связи соответствующих циклических ацеталей.

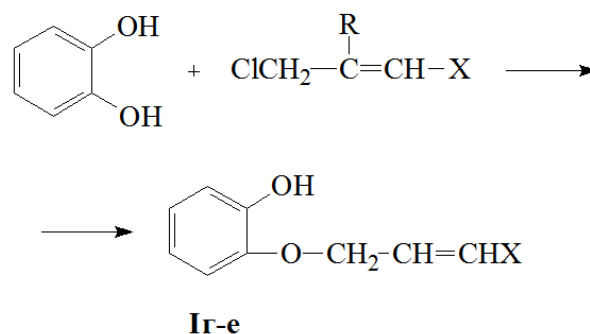


R = Ph (**Ia**), изо-C₃H₇ (**Iб**)

Соединение **Iв** синтезировано циклопропанированием соответствующего производного кротонового альдегида (смесь *цис*-, *транс*-изомеров).



Простые эфиры (**Iг-е**) получали моно-*O*-алкилированием пирокатехина аллилхлоридами.



X=H, R=CH₃ (**Iг**)

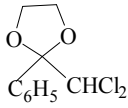
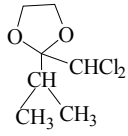
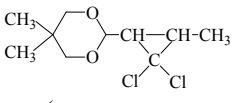
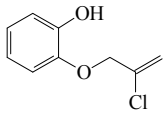
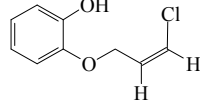
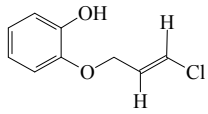
X=Cl, R=H (**Iд,е**, *цис*- и *транс*-соответственно)

Первичное исследование рострегулирующей активности препаратов (**Ia-е**) проводили в лабораторных условиях на проростках подсолнечника и пшеницы по известной методике [3].

Эффективность действия исследуемых соединений (табл. 1) определяли через трое суток экспозиции по отношению к этанолу (Октапон-экстра). Соединение **Ia** максимально ингибирует развитие двудольных растений (подсолнечник) и по активности в 2 раза превосходит эталон (табл. 1). Для однодольных растений максимальный эффект наблюдается в случае производного *цис*-1,3-дихлорпропена (**Iд**). Это соединение в 2 раза эффективнее подавляет рост побега пшеницы, чем эталон.

Из полученных данных следует, что простые моноэфиры пирокатехина и хлорсодержащие циклические ацетали являются перспективными рострегулирующими препаратами.

Таблица 1 – Гербицидная активность препаратов Ia-e

Препарат	Кон-ция мг/л	Двудольное растение (подсолнечник)		Однодольное растение (пшеница)	
		Ингибирование длины побега (%)	Ингибирование массы побега (%)	Ингибирование длины побега (%)	Ингибирование массы побега (%)
 Ia	50.0	87	85	10	12
	100.0	89	87	15	14
 Ib	50.0	67	77	8	7
	100.0	67	77	10	10
 (смесь <i>цис</i> -, <i>транс</i> -) Iv	50.0	30	15	8	6
 Ig	50.0	-	-	70	11
	100.0	-	-	73	12
 (<i>цис</i> -) Id	50.0	-	-	77	11
	100.0	-	-	77	12
 (<i>транс</i> -) Ie	50.0	-	-	67	9
	100.0	-	-	67	10
Эталон Октапон-экстра	50.0	52	21	40	18
	100.0	55	28	49	19

Экспериментальная часть

Первичные биологические испытания соединений **Ia-e** на пшенице (однодольные) и подсолнечнике (двудольные) проводились в лабораторных условиях. Эффективность исследуемых соединений определяли через 3 сут. по длине (L, мм) и массе (m, г) проростков в сравнении с контрольным вариантом (без гербицида).

Соединения **Ia-в** были получены из исходных ацеталей по известной методике [4, 5]. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром загружали 0,1 моль соответствующей циклической ацетали, 300мл хлороформа и 0,004 моль межфазного катализатора триэтилбензиламмонийхлорида. При интенсивном перемешивании и нагревании (48-50°C) к реакционной массе прикапывали 50%-ный раствор NaOH в течение 3-х часов. Затем реакционную массу перемешивали и нагревали еще 5 часов. После чего смесь промывали водой до нейтральной реакции (для разделения эмульсии

добавляли 2 мл абсолютного этанола). Нижний органический слой отделяли и сушили свежeproкаленным MgSO₄, хлороформ отгоняли при атмосферном давлении и остаток перегоняли в вакууме.

Ia - 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолан - выход 92%, бесцветные кристаллы, T_{пл}=65°C; T_{кип}=127°C (1 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H ((CD₃)₂CO, δ, м.д.): 3.89-4.03 (м, 4H, 2CH₂, C⁴H₂ + C⁵H₂); 6.05 (с, 1H, CHCl₂); 7.15-7.33 (м, 5H, C₆H₅).

Ib - 2-дихлорметил-2-изопропил-1,3-диоксолан - выход 85%, бесцветные кристаллы, T_{пл}=36°C; T_{кип}=85°C (10 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H ((CD₃)₂CO, δ, м.д.): 0.95 (д, 6H, 2CH₃, (CH₃)₂CH, J=6.8); 2.41 (с, 1H, CH, (CH₃)₂CH); 4.12-4.35 (м, 4H, 2CH₂, C⁴H₂ + C⁵H₂); 6.16 (с, 1H, CHCl₂). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z, (I_{отн.}, %): 198 M⁺ (нет), 115 (100), 71 (30.21), 43 (61), 155 (83.65), 157 (69.22), 159 (3), 111 (5.12), 113 (4.28), 83 (43.24), 85 (28.30), 87 (8.22).

Iv - 2-(2',2'-дихлор-3'-метилциклопропил)-5,5-диметил-1,3-диоксан (смесь *цис*-, *транс*-изомеров) - выход 42%, кристаллическое соединение, T_{пл}=23°C.

Соотношение изомеров *цис/транс* = 1/2,5. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 237/239/241 M^+ -Н (4/2,5/0,5), 203/205 (5/1,8), 168 (0,2), 153 (6), 128 (28), 115 (81), 69 (100), 56 (74), 41 (42), 45 (27). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0,7 (с., 3H, $-\text{CH}_3$), 1,15 (с., 3H, $-\text{CH}_3$), 1,3 (д., 3H, CH_3 , $-\text{CH}_2-\text{CH}-$, $^3J=7,9$ Гц), 1,4-1,6 (м., 1H, *транс*- $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-$), 1,65-1,8 (м., 1H, *цис*- $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-$), 1,82-1,9 (т., 1H, $-\text{CH}$, $-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-$, $^3J=7,9$ Гц), 3,3-3,7 (м., 4H, $2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 4,2 (д., 1H, $-\text{CH}$, $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$, $^3J=6,5$ Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): *цис*-изомер – 10,71 (C^{14}), 21,97 (C^{10}), 23,10 (C^{11}), 28,30 (C^9), 30,17 (C^5), 36,53 (C^7), 75,69 (C^8), 76,56 (C^4+C^6), 99,01 (C^2); *транс*-изомер – 14,40 (C^{14}), 21,97 (C^{10}), 23,10 (C^{11}), 28,30 (C^9), 30,17 (C^5), 39,10 (C^7), 77,00 (C^8), 96,23 (C^4+C^6), 102,01 (C^2).

Моноэфиры пирокатехина (**Гг-е**) были получены по известной методике [6]. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, загружали 0.1 моль пирокатехина, 0.1 моль хлоралкена, 0.15 моль безводной Na_2CO_3 и 10 мл глицерина. Смесь интенсивно перемешивали и нагревали на масляной бане при температуре 110-120°C. По окончании реакции реакцию массу охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании добавляли 40 мл дистиллированной воды. Полученный раствор экстрагировали толуолом. Экстракт высушивали над свежепрокаленным MgSO_4 , толуол отгоняли при атмосферном давлении и остаток перегоняли в вакууме.

Гг - 2-(2'-хлораллилокси)фенол - выход 93%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип.}}$ 123°C (3 мм. рт. ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 184/186 M^+ (21/7), 149 (22), 133 (3), 121 (4), 109 (100), 77 (5), 65 (3), 53 (12). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.64 (уш.с, 2H, C^8H_2); 5.48 (уш.д, 1H, C^{10}H_2 , $J=1.3$); 5.54 (уш.д, 1H, C^{10}H_2 , $J=1.3$); 5.62 (с, 1H, OH); 6.78–6.98 (м, 4H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 144.82 (C^1), 146.06 (C^2), 115.39 (C^3), 122.75 (C^4),

120.10 (C^5), 112.93 (C^6), 72.87 (C^8), 136.30 (C^9), 114.58 (C^{10}).

Ид - 2-(цис-3'-хлораллилокси)фенол - выход 38%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип.}}$ 98-105°C (1 мм. рт. ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 184/186 M^+ (40/13), 148 (39), 121 (3), 109 (100), 81 (51), 75 (97), 65 (6), 53 (14). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.85 (д.д, 2H, C^8H_2 , $J=5.6$; 1.8); 6.05, (м, 1H, C^9H , $J=5.6$; 5.6; 7.2); 6.28 (м, 1H, C^{10}H , $J=7.2$; 1.8; 1.8); 5.76 (с, 1H, OH); 6.81–7.01 (м, 4H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 145.74 (C^1), 145.02 (C^2), 114.98 (C^3), 120.04 (C^4), 121.97 (C^5), 111.98 (C^6), 64.52 (C^8), 127.03 (C^9), 121.16 (C^{10}).

Ие - 2-(транс-3'-хлораллилокси)фенол - выход 40%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип.}}$ 113-115°C (1 мм. рт. ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 184/186 M^+ (16/4), 148 (41), 121 (3), 109 (69), 81 (38), 75 (100), 65 (5), 53 (11). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.56 (д, 2H, C^8H_2 , $J=5.5$); 6.20 (м, 1H, C^9H , $J=13.3$; 5.5; 1.2); 6.38 (д.д, 1H, C^{10}H , $J=13.3$; 1.2); 5.69 (с, 1H, OH); 6.81–7.01 (м, 4H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 145.98 (C^1), 145.11 (C^2), 115.19 (C^3), 120.13 (C^4), 123.19 (C^5), 112.15 (C^6), 67.21 (C^8), 128.07 (C^9), 122.06 (C^{10}).

Литература

1. С.Ю. Шавшукова, С.В. Швецов, С.С. Злотский, *Современные промышленные гербициды. Получение и применение*. ООО «Монография», Уфа, 2011. 64 с.
2. В.М. Кузнецов, *Химико-технологические основы разработки и совершенствования гербицидных препаративных форм*. Химия, Москва, 2006. 320 с.
3. С.С. Злотский, Г.Г. Бабунова, Н.Н. Михайлова, *Баш. хим. ж.*, **12**, 2, 21-22 (2005).
4. А.Р. Шириязданова, А.Н. Казакова, С.С. Злотский, *Баш. хим. ж.*, **16**, 4, 102-105 (2009).
5. Н.Н. Михайлова. Дисс. канд. хим. наук, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 2009. 134 с.
6. А.А. Богомазова, С.А. Тимофеева, С.С. Злотский, *Изв. выс. учеб. заведений. Химия и хим. технология*, **53**, 12, 8-11 (2010).

© **Г. З. Раскильдина** – Уфимский государственный нефтяной технический университет; **Ю. Г. Борисова** – Уфимский государственный нефтяной технический университет; **В. Ф. Валеев** – Уфимский государственный нефтяной технический университет; **Н. Н. Михайлова** – Уфимский государственный нефтяной технический университет; **С. С. Злотский** – Уфимский государственный нефтяной технический университет, nocturne@mail.ru; **Г. Е. Заиков** – профессор, кафедра «Технология пластических масс», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань; **О. Ю. Емелина** – ассистент, кафедра «Технология пластических масс», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань.

© **G. Z. Raskildina** – Ufa State Petroleum Technological University; **Yu. G. Borisova** – Ufa State Petroleum Technological University; **V. F. Valeev** – Ufa State Petroleum Technological University; **N. N. Mikhaylova** – Ufa State Petroleum Technological University; **S. S. Zlotsky** – Ufa State Petroleum Technological University, nocturne@mail.ru; **G. E. Zaikov** – professor, Department of technology of plastic materials, Kazan National Research Technological University, Kazan; **O. Yu. Emelina** – assistant, Department of technology of plastic materials, Kazan National Research Technological University, Kazan.