

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-Н углерод-водородной связи соответствующих циклических ацеталей. Соединение Ib синтезировано циклопропанированием соответствующего производного кротонового альдегида (смесь цис-, транс-изомеров). Простые эфиры (Iг-е) получали моно-О-алкилированием пирокатехина аллилхлоридами. 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 (Id). 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-е

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
Iб	50.0	30	15	8	6	Iг	50.0
Iг	50.0	-	-	70	11	100.0	-
Iд	50.0	-	-	73	12	(цис-)	Iд
Iе	50.0	-	-	77	11	100.0	-
(транс-)	Iе	50.0	-	67	9	100.0	-
Эталон	Октапон-экстра	50.0	52	21	40	18	100.0
		55	28	49	19		

Экспериментальная часть Первичные биологические испытания соединений Ia-е 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 свежепрокаленным MgSO_4 , хлороформ отгоняли при атмосферном давлении и остаток перегоняли в вакууме. Ia - 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолан выход 92%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}}=65^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}=127^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 3.89-4.03 (м, 4H, 2CH_2 , $\text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_5\text{H}_2$); 6.05 (с, 1H, CHCl_2); 7.15-7.33 (м, 5H, C_6H_5). Ib - 2-дихлорметил-2-изопропил-1,3-диоксолан - выход 85%, бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}}=36^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}=85^\circ\text{C}$ (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 0.95 (д, 6H, 2CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J=6.8$); 2.41 (с, 1H, CH , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 4.12-4.35 (м, 4H, 2CH_2 , $\text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_5\text{H}_2$); 6.16 (с, 1H, CHCl_2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн., %): 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). Ic - 2-(2',2'-дихлор-3'-метилциклопропил)-5,5-диметил-1,3-диоксан (смесь цис-, транс-изомеров) - выход 42%, кристаллическое соединение, $T_{\text{пл}}=230^\circ\text{C}$. Соотношение изомеров цис/транс = 1/2,5. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн., %): 237/239/241 $\text{M}^+ - \text{H}$ (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 , $-\text{CH}_3-\text{CH}-$, $3J=7,9$ 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 (Iг-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 реакционную 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. Ig - 2-(2'-хлораллилокси)фенол - выход 93%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}}=123^\circ\text{C}$ (3 мм. рт. ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн., %): 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/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}). Id - 2-(цис-3'-хлораллилокси)фенол - выход 38%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}}=98-105^\circ\text{C}$ (1 мм. рт. ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн., %): 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/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 (C1), 145.02 (C2), 114.98 (C3), 120.04 (C4), 121.97 (C5), 111.98 (C6), 64.52 (C8), 127.03 (C9), 121.16 (C10). Ie - 2-(транс-3'-хлораллилокси)фенол - выход 40%, бесцветная жидкость, Ткип. 113-115°C (1 мм. рт. ст.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (ютн., %): 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/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 (C1), 145.11 (C2), 115.19 (C3), 120.13 (C4), 123.19 (C5), 112.15 (C6), 67.21 (C8), 128.07 (C9), 122.06 (C10).