

Z ZAGADNIENŹ OTRZYMYWANIA ŚRODKÓW CHWASTOBÓJCZYCH. VII. ESTRY KWAŚÓW ARYLOKSYOCTOWYCH I NITROALKOHOLI ALIFATYCZNYCH *

SOME PROBLEMS OF OBTAINING WEED KILLERS. VII. ESTERS OF ARYLOXYACETIC ACIDS AND ALIPHATIC NITROALCOHOLS

Wiesław SOBÓTKA, Zygmunt ECKSTEIN i Tadeusz URBAŃSKI

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Światowy wzrost produkcji selektywnych herbicydów typu kwasów aryloksyoctowych jest dowodem dużego zainteresowania odbiorców tymi niezwykle skutecznymi związkami chemicznymi. Preparaty takie jak 2,4-D lub metokson stosowane w postaci soli sodowych lub alkiloaminowych w ilości 1 kg/ha dają na ogół wystarczające zniszczenie roślin dwuliściennych w uprawach zbożowych. Dalszy postęp w tej dziedzinie zaznaczył się w stosowaniu bardziej aktywnych (fizjologicznie) preparatów. Okazało się więc np., że estry kwasów chlorofenoksyoctowych są bardziej aktywne niż same kwasy lub ich sole. W przypadku estru etylowego 2,4-D już w ilości 300 g/ha związek ten niszczy chwasty dwuliścienne w uprawach roślin jednoliściennych¹⁾. Estry w porównaniu z kwasami fenoksyoctowymi odznaczają się większą zdolnością przenikania do tkanek roślinnych. Jednak estry niższych alkoholi mają znaczną lotność tzn. już w niskich temperaturach stężenie par tych związków osiąga poziom zdolny do uszkodzenia roślin. Pary te mogą, przy silnym wietrze, zniszczyć uprawy roślin na sąsiednich terenach w okolicach obszarów traktowanych herbicydami.

Modyfikując fragment alkoholowy estru przez zwiększenie długości łańcucha lub wprowadzenie podstawników można otrzymać estry o znacznie obniżonej lotności.

Wydawało nam się interesujące przyrządzenie szeregu estrów niektórych fizjologicznie czynnych kwasów aryloksyoctowych i nitroalkoholi alifatycznych. Obciążając cząsteczkę reszty alkoholowej estru grupą nitro-

* Publikacja XXXIX z zakresu reakcji nitrozwiązków alifatycznych.

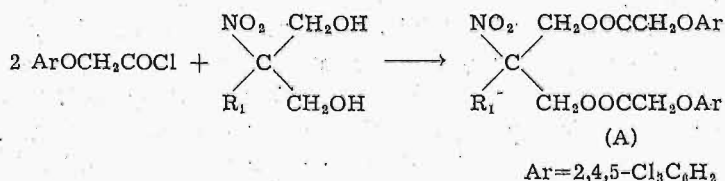
wą chcieliśmy w ten sposób zmniejszyć lotność i zbliżyć się do związków pochodnych polialkoholi.

W literaturze znajduje się wzmianka tylko o dwu związkach tego typu. Mianowicie opisano i zbadano estry 2-nitro-2-metylo-propanolu-1 z kwasem 2,4-dwuchloro- i 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowym ²⁾.

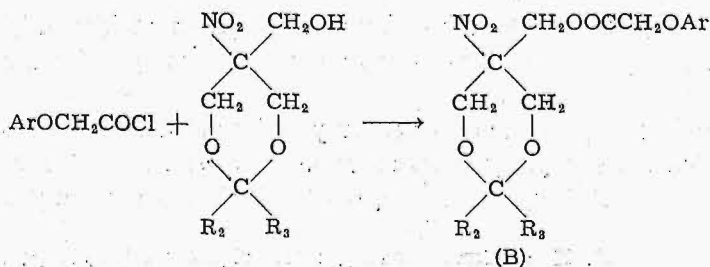
W pracy niniejszej otrzymano szereg estrów nitroalkoholi parafinowych z następującymi kwasami aryloksyoctowymi: 2,4-dwuchloro-, 2,4,5-trójkchloro- i 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowym. Spośród kilku możliwych metod estryfikacji alkoholi tego typu wybrano metodę reakcji chlorków kwasowych w środowisku pirydynowym (metoda a) lub chloroformowo-pirydynowym (metoda b). Do estryfikacji użyto łatwo dostępnych nitroalkoholi pochodnych trzech pierwszych przedstawicieli szeregu homologicznego nitroalkanów (nitrometanu, nitroetanu i nitropropanu) takich jak: 2-chloro-, 2-bromo-, 2-metylo-, 2-etylo-2-nitropopandiolu-1,3, trójhdroksymetylonitrometanu, 1-nitro-3,3,3-trójkchloropropanolu-(2), 5-nitro-5-hydroksymetylo-2-fenilo-1,3-dioksanu i 5-nitro-5-hydroksymetylo-2,2-dwumetylo-1,3-dioksanu.

Chlorki kwasów fenoksyoctowych otrzymano działaniem na odpowiednie kwasy aryloksyoctowe chlorkiem tionylu ³⁾.

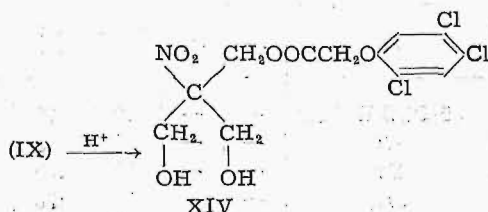
Poddając estryfikacji trójhdroksymetylonitrometan oraz nitro- lub chlorowconitrodiole w środowisku chloroformowo-wopirydynowym (metoda b) jedynie z użyciem chlorku kwasu 2,4,5-trójkchlorofenoksyoctowego otrzymano krystaliczne estry (A):



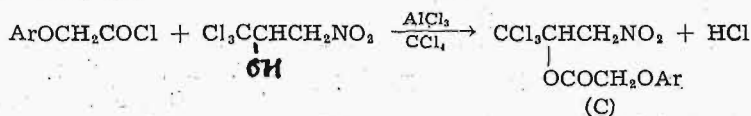
W reakcji acylowania chlorkami kwasów 2,4,5-trójkchloro-, 2,4-dwuchloro- oraz 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego grupy hydroksymetylowej 5-nitro-5-hydroksymetylo-2-fenilo- i 5-nitro-5-hydroksymetylo-2,2-dwufenilo-1,3-dioksanu w sposób opisany w jednej z prac poprzednich ⁴⁾ otrzymano krystaliczne estry (B):



Układ *m*-dioksanowy w związkach tego typu ulega w kwaśnym środowisku rozszczepieniu do odpowiedniego glikolu i ketonu lub aldehydu użytego do zamknięcia pierścienia. Działaniem alkoholowego roztworu chlorowodoru na ketal (IX) (tablica 1) otrzymaliśmy krystaliczny produkt jego otwarcia:

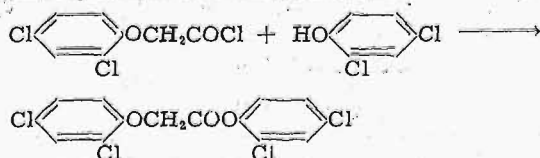


Próby estryfikacji 1-nitro-3,3,3-trójjchloropropanolu-(2) podanymi powyżej metodami nie dały pozytywnych rezultatów. Natomiast zastosowanie bezwodnego chlorku glinowego jako katalizatora w roztworze czterochlorku węgla doprowadziło do otrzymania estrów tego nitroalkoholu (metoda c) z 30% wydajnością. W przypadku użycia do reakcji chlorków kwasu 2,4-dwuchloro- i 2,4,5-trójjchlorofenoksyoctowego otrzymano krystaliczne estry (C):



Metoda estryfikacji (c) została niedawno opisana w literaturze ⁵⁾ dla trójjchloroetanolu i innych chlorków kwasowych.

Stwierdzono, że w wyniku reakcji chlorku kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego z 1-nitro-3,3,3-trójjchloropropanolem-(2) powstaje ubocznie 2',4'-dwuchlorofenoksyoctan-2,4-dwuchlorofenolu:



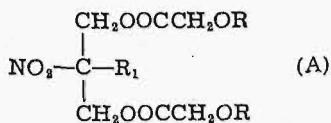
Związek ten nie dawał depresji temperatury topnienia z produktem kondensacji 2,4-dwuchlorofenolu z chlorkiem kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego opisanym w literaturze ⁶⁾.

Własności otrzymanych estrów kwasów aryloksyoctowych i nitroalkoholi parafinowych przedstawiono w tablicy 1.

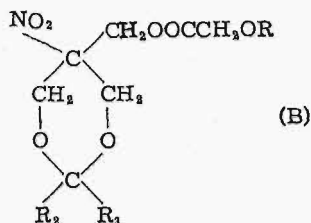
Opisane przez nas estry poddano badaniom biologicznym. Zbadano ich „lotność” oraz zdolność hamowania wzrostu roślin w porównaniu ze znanymi estrami 2,4-D.

Badanie „lotności” estrów przeprowadzono na ziarnach gorczycy białej (*Sinapis alba*). Kielkujące ziarna gorczycy, w ilości 100 sztuk, w jed-

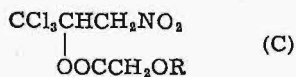
Tablica 1

V COOCH₂

L. p.	R	R ₁	R ₂	R ₃	wyd. %	t. t. °C	% N obl.	% N znal.	Metoda otrzym.
I	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂ OCH ₂	—	—	20	108	1,7	1,9	b
II	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	Cl	—	—	25	113	2,2	2,2	b
III	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	Br	—	—	22	105	2,0	2,3	b
IV	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	CH ₃	—	—	17	138	2,3	2,4	b
V	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	C ₂ H ₅	—	—	17	125	2,3	2,4	b



L. p.	R	R ₁	R ₂	R ₃	wyd. %	t. t. °C	% N obl.	% N znal.	metoda otrzym.
VI	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	—	H	C ₆ H ₅	20	115	3,0	3,2	a
VII	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₅	30	148	3,3	3,3	a
VIII	2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₅	38	103	3,4	3,7	a
IX	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	—	CH ₃	CH ₃	25	128	3,4	3,6	a
X	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	CH ₃	CH ₃	31	105	3,7	3,7	a
XI	2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃	—	CH ₃	CH ₃	10	98	3,9	4,1	a



L. p.	R	R ₁	R ₂	R ₃	wyd. %	t. t. °C	% N obl.	% N znal.	metoda otrzym.
XII	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	—	—	28	65	3,4	3,7	c
XIII	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	—	—	—	30	80	3,1	3,3	c

nym powtórzeniu, umieszczono w zamkniętym eksykatorze na krążku bibuły zwilżonym 5 ml wody, nad 100 mg badanego estru w temperaturze 24°. Obserwacji dokonywano po 24 godzinach przyjmując za 100% ilość nasion skielkowanych w kombinacji kontrolnej. Jako wzorca użyto chemicznie czystego estru etylowego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego ⁷⁾.

Wyniki przedstawiono w tablicy 2.

Estry przedstawione w tablicy 2 uporządkowano w kolejności zmniejszającej się wartości $\left(\frac{n}{w}\right)$, tj. procentowej ilości nie skiełkowanych nasion pod wpływem „lotności” badanego związku do procentowej ilości nie skiełkowanych nasion pod wpływem „lotności” chemicznie czystego

Tablica 2

Wyniki badań lotności niektórych estrów na ziarnach gorczycy białej (*Sinapis alba*)

L. p.	Ester	Procent nasion gorczycy nie skiełkowanych po 24 godzinach w temperaturze 24°		$\left(\frac{n}{w}\right)$
		ester badany (n)	chemicznie czysty ester etylowy 2,4-D (w)	
1	VII	79,0	37,0	2,14
2	II	65,0	31,6	2,05
3	VI	84,4	44,6	1,89
4	IX	67,8	41,4	1,64
5	XIV	67,8	48,4	1,40
6	IV	70,0	60,0	1,11
7	III	42,1	39,8	1,05
8	XII	41,3	42,5	0,97
9	VIII	31,9	44,8	0,71
10	X	23,8	45,5	0,52
11	XI	22,6	50,0	0,45
12	Ester butylowy 2,4-D	97,5	32,3	3,02
13	Ester „fuzlowy” 2,4-D	93,9	43,9	2,14

estru etylowego 2,4-D. Dla porównania podano odpowiednie wartości dla estru butylowego i „fuzlowego” kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego. W zestawieniu powyższym widać dwie grupy związków: 1—7 to substancje o „lotności” wyższej od wzorca, dla których wartość $\left(\frac{n}{w}\right)$ jest większa od jedności oraz 8—11, dla których wartość $\left(\frac{n}{w}\right)$ jest niższa od jedności, co świadczy o ich niższej „lotności” od wzorcowego związku, tj. chemicznie czystego estru etylowego 2,4-D.

Badania aktywności biologicznej estrów na roślinach pomidorów (test epinastii)⁸⁾, w przypadku użycia 0,10/o-owych i 0,010/o-owych roztworów

w lanolinie, wykazały wysoką aktywność związków (IX) i (XI) oraz dość silną aktywność estrów (VII) i (XII) (tablica 3).

Tablica 3

Wyniki badań aktywności na roślinach pomidorów. (test epinastii)

L. p.	Ester	Wygięcie liścia pomidora po 24 godzinach przy stężeniu*	
		0,1 %	0,01 %
1	VII	++	+
2	II	—	—
3	VI	+	+
4	IX	+++	+++
5	XIV	++	—
6	IV	—	—
7	III	—	—
8	XII	++	+
9	VIII	—	—
10	X	+	+
11	XI	+++	++

* +++ b. aktywny
 ++ średnio aktywny
 + b. słabo aktywny
 — nieaktywny

Z porównania danych tablic 2 i 3 widać, że najbardziej interesujące są związki (XI) i (XII). Związek (XII) typujemy do dalszych badań. Może on dawać złożony efekt ze względu na swą niską „lotność” i znaczną szybkość przenikania do tkanek rośliny. Wyniki naszych badań potwierdza spostrzeżenie Waina, który podał, że również 1-nitro-3,3,3-trójcholoropropanol-(2) wykazuje działanie chwastobójcze ⁹⁾.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie estrów kwasów fenoksyoctowych i nitroalkoholi alifatycznych (I—XIII)

Metoda a (związki VI—XI)

Do mieszaniny 0,02 mola 5-nitro-5-hydroksymetylo-2,2-dwumetylo- (lub -2-fenyl)-1,3-dioksanu i 15 ml pirydyny dodano w temperaturze 0° 0,03 mola chlorku kwasu aryloksyoctowego. Po 30 minutowym ogrzewaniu w temp. 60—65° produkt wydzielano przez wylanie do 200 ml wody z lodem. Wydzieloną żywicową pozostałość rozpuszczano w bezwodnym alkoholu i oczyszczano przez kilkakrotną krystalizację z 95%-owego etanolu.

Metoda b (związki I—V)

Do mieszaniny 0,02 mola nitrodiolu, 0,04 mola chlorku kwasu aryloksyoctowego w 40 ml chloroformu dodano 12 ml pirydyny. Po 30 min. ogrzewaniu w 50° usuwano rozpuszczalnik przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt wydzielano i oczyszczano w sposób opisany w metodzie a.

Metoda c (związki XII—XIII)

Do mieszaniny 0,04 mola nitroalkoholu, 0,04 mola chlorku kwasu aryloksyoctowego i 20 ml czterochlorku węgla dodano porcjami 4 g bezwodnego chlorku glinu i ogrzewano na łaźni wodnej do ustania wydzielania chlorowodoru. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość ekstrahowano eterem. Po przemyciu ekstraktu eterowego wodą do zaniku odczynu kwaśnego rozpuszczalnik oddestylowano a produkt oczyszczano przez kilkakrotną krystalizację z mieszaniny eteru naftowego i octanu etylu (10:1).

Otrzymywanie 2,4,5-trójklorofenoksyoctanu 2-nitro-2,2-bis-(hydroksymetylo)-etylu (XIV)

Mieszaninę 5,5 g (0,014 mola) estru kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego i 5-nitro-5-hydroksymetylo-2,2-dwumetylo-1,3-dioksanu (IX) w 30 ml alkoholowego roztworu chlorowodoru ogrzewano do wrzenia przez 5 min. i wylano do 300 ml wodnego roztworu węglanu jednosodowego. Wydzielony produkt oczyszczano przez krystalizację z chloroformu. Otrzymano 1 g substancji o t. t. 80—82°.

Analiza:

$C_{12}H_{12}O_7NCl_3$ — Obliczono: 3,6% N;

otrzymano: 3,9% N.

Autorzy składają wyrazy serdecznego podziękowania mgrowi S. Byrdemu (Doświadczalna Stacja Ochrony Roślin Instytutu Barwników i Półproduktów w Pszczynie) za przeprowadzenie badań biologicznych.

Otrzymano 30. X. 1957.

LITERATURA CYTOWANA

1. Mielnikow N. N., Baskakow Ju. A., Bokarijew K. S., *Chemia środków chwastobójczych i roślinnych hormonów wzrostowych*, Warszawa 1956.
2. Newman M. S., Fones W. S., Renoll M. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 718 (1947).
3. Freed V. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2112 (1946); pat. ang. 573 5 10; *Chem. Abs.*, 42, 2234 (1949); pat. franc. 920 108; *Chem. Zentr.*, 1947 II, 1034; Hill C. M., Towns M. B., Senter G., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 257 (1949).
4. Malinowski S., Urbański T., *Roczniki Chem.*, 25, 183 (1951).
5. Hill C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2329 (1954).
6. Kalinowski M. L., Kalinowski L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1970 (1948).
7. Eckstein Z., *Roczniki Chem.*, 30, 633 (1956)

8. Zimmerman P. W., Hitchcock A. E., *Contr. Boyce Thompson Inst.*, 8, 337 (1937).
9. Wain R. L., *Kurzfassungen der Vorträge. IV Internationaler Pflanzenschutz-Kongress, Hamburg 1957*, str. 70.

SUMMARY

Three types of esters of alcohols, containing a nitro group have been prepared: (A), (B) and (C).

(A) are esters of 2-substituted derivatives of 2-nitropropanediol with 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. The esters have been prepared by acting on the alcohols with acid chloride in chloroform in presence of pyridine (method b).

(B) are esters of 5-nitro-5-hydroxymethyl-1,3-dioxane and 2,4-dichloro-, 2,4,5-trichloro- and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acids. The esters have been prepared by acting on the alcohols with acid chlorides (method a) in pyridine medium.

The compounds with their melting points and yields are tabulated (table 1).

One of the compounds (B) -(IX) was subjected to the action of alcoholic hydrochloride, which produced the opening of the 1,3-dioxane ring with formation of the compound (XIV).

(C) are esters of 1-nitro-3,3,3-trichloro-propane-2-ol and 2,4-dichloro- and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acids. We did not succeed in forming these esters by both methods (a) and (b). It was necessary to use anhydrous aluminium chloride in carbon tetrachloride solution (method c⁵). When 2,4-dichlorophenoxyacetic acid was used — 2,4-dichlorophenyl-2',4'-dichlorophenoxyacetate was formed as by-product.

All esters were subjected to examination of their biologic activity. Their „volatility” was tested on mustard seeds and inhibition of growth of plants was examined on tomato plants by the epinasty test. In both cases ethyl ester of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was used as a standard substance.

The results of biologic tests are tabulated (tables 2 and 3).

*Institute of Organic Synthesis,
Polish Academy of Science,
Warszawa*