

СИНТЕЗ И ГЕРБИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРОВ И АМИДОВ АРИЛОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОАЦЕТАЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Г.З. Раскильдина, Е.А. Яковенко, Л.М. Мрясова, С.С. Злотский

Гульнара Зинуровна Раскильдина *, Евгения Андреевна Яковенко, Семен Соломонович Злотский
Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062
E-mail: graskildina444@mail.ru *, yakovenko_ea@bk.ru, nocturne@mail.ru

Луиза Минибулатовна Мрясова

Лаборатория исследований гербицидных препаратов, Лаборатория препаративных форм, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством, ул. Ульяновых, 65, Уфа, Российская Федерация, 450112
E-mail: luizaai29@mail.ru

Изучена гербицидная активность сложных эфиров и амидов на основе коммерчески доступных хлорангидридов фенокси- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот. Получены сложные эфиры 2,2-метил-4-оксиметил-1,3-диоксолана, 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксана и 1,3-диоксолан-4-илметанола и 1,3-диоксан-5-ола (формалей глицерина), а также амиды, содержащие гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты. Хлорангидриды, 1,3-диоксациклоалканы и вторичные амины были получены согласно стандартным базовым методикам. На основе данных исходных соединений синтезированы сложные эфиры и амиды за короткое время и с количественным выходом (более 90%). В результате синтеза смеси 1,3-диоксолан-4-илметил фенилацетата и 1,3-диоксан-5-ил фенилацетата выявлено преобладание содержания 5-ти звенного циклического производного над 6-ти звенной структурой, что очевидно связано с большей активностью в реакции этерификации первичного спирта, чем вторичного. Данные скрининга показали, что активность по отношению к пшенице 1,3-диоксоланового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты превосходит эталон Октапон-Экстра. В отношении гороха, близки к эталону по ингибированию массы побега производные 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана. N-бензил-N-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]-2-феноксиацетамид и N-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]-N-(1,3-диоксолан-4-илметил)-2-феноксиацетамид при первичном скрининге на горохе и пшенице проявили заметный гербицидный эффект, близкий по значению к эталонному. Результаты тестирования синтезированных бензамидов на пшенице показали, что при концентрации 100 мг/л соединения действуют примерно так же, как эталонный препарат при дозе 50 мг/л. Полученные результаты доказывают перспективность создания гербицидных препаратов на основе хлорангидридов фенокси- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот, содержащих 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, поэтому данные объекты весьма привлекательны для дальнейшего изучения и синтеза биологически активных соединений, содержащих вышеуказанные фармакофорные группы.

Ключевые слова: хлорангидриды, гербициды 1,3-диоксациклоалканы, сложные эфиры, амиды, биологическая активность

SYNTHESIS AND HERBICID ACTIVITY OF ARYLOXYACETIC ACIDS AND AMIDES OF ARYLOXY ACETIC ACIDS CONTAINING CYCLOACETAL FRAGMENT

G.Z. Raskil'dina, E.A. Yakovenko, L.M. Mryasova, S.S. Zlotskii

Gul'nara Z. Raskil'dina *, Evgeniya A. Yakovenko, Simon S. Zlotskii

Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov str., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: graskildina444@mail.ru *, yakovenko_ea@bk.ru, nocturne@mail.ru

Luisa M. Mryasova

Laboratory of herbicidal preparation studies, Laboratory of preparative forms, Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators with Experimental Production, Ulyanov str., 65, Ufa, 450112, Russia

E-mail: luizaai29@mail.ru

The herbicidal activity of esters and amides based on commercially available phenoxy chlorides and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids was studied. Esters of 2,2-methyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane, 5-ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxane and 1,3-dioxolan-4-ylmethanol and 1,3-dioxane-5-ol (glycerin formulas), as well as amides containing gem-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments were obtained. The acid chlorides, 1,3-dioxacycloalkanes and secondary amines were prepared according to standard basic methods. Esters and amides were synthesized from these starting compounds in a short time and with a quantitative yield (more than 90%). As a result of the synthesis of a mixture of 1,3-dioxolan-4-ylmethyl phenylacetate and 1,3-dioxan-5-yl phenylacetate, the content of the 5-ring cyclic derivative over the 6-chain structure was predominant, which is obviously associated with greater activity in the esterification reaction of primary alcohol than secondary. The screening results showed that the activity relative to wheat of the 1,3-dioxalane ester of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid is superior to the Octagon-Extra standard. With respect to peas, derivatives of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane are close to the standard for inhibition of shoot mass. The results of N-benzyl-N-[(2,2-dichlorocyclopropyl) methyl] -2-phenoxyacetamide and N-[(2,2-dichlorocyclopropyl) methyl]-N-(1,3-dioxolan-4-ylmethyl)-2-phenoxyacetamide with respect to peas and wheat also showed a marked herbicidal effect, close in value to the reference one. The test results of synthesized benzamides on wheat showed that, at a concentration of 100 mg/l, the compounds act approximately the same as the reference preparation at a dose of 50 mg/l. The obtained results prove the prospects of creating herbicidal preparations based on phenoxy- chlorides and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids containing 1,3-dioxacycloalkane fragments. Therefore, these objects are very attractive for further study and synthesis of biologically active compounds containing the above pharmacophore groups.

Key words: acid chlorides, herbicides, 1,3-dioxacycloalkanes, esters, amides, biological activity

Для цитирования:

Раскильдина Г.З., Яковенко Е.А., Мрясова Л.М., Злотский С.С. Синтез и гербицидная активность эфиров и амидов арилоксиуксусных кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 91–97

For citation:

Raskil'dina G.Z., Yakovenko E.A., Mryasova L.M., Zlotskii S.S. Synthesis and herbicid activity of aryloxyacetic acids and amides of aryloxy acetic acids containing cycloacetal fragment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 91–97

ВВЕДЕНИЕ

Производные арилоксиуксусных кислот широко используются в качестве гербицидов и регуляторов роста растений [1, 2]. Известно, что для того, чтобы избежать привыкания к конкретному гербициду, необходимо модифицировать его молекулу [3].

В этой связи мы осуществили синтез производных арилоксиуксусных кислот, содержащих 1,3-диоксациклановые фрагменты, и оценили их гербицидную активность. Ранее нами было показано, что присутствие циклоацетального фрагмента в молекулах простых и сложных эфиров повышает их гербицидную активность [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series "Carlo Erba" с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50-280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин., температура детектора 250 °С, температура испарителя 300 °С. Хроматомасс-спектры записывали на приборах «Fisons» (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и «Focus» с масс-спектрометрическим детектором Finigan DSQ II (температура ионного источника 200 °С, температура прямого ввода 50-270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, колонка Thermo TR-5MS 50·2,5·10⁻⁴ м, расход гелия 0,7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-400» (¹H 400,13 МГц) в CDCl₃.

Спирты **2** и **3** получены по известным методикам, их и физико-химические свойства соответствуют литературным данным [5-7].

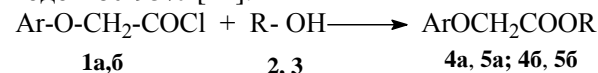
Используемые в реакции *N*-(1,3-диоксолан-4-илметил)амины с количественным выходом образуются при взаимодействии аминов с 4-хлорметил-1,3-диоксоланом [8].

N-(1,3-диоксолан-4-ил-метил)амины получали реакцией нуклеофильного замещения соответствующими аминами экзоциклического атома хлора в 4-хлорметил-1,3-диоксолане. Данную реакцию вели под действием микроволнового излучения.

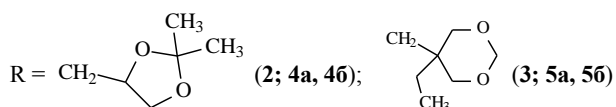
Формали триола **6a** и **6b** были получены при конденсации формальдегида глицерином. Согласно данным ГЖХ и ¹H ЯМР соотношение 5-ти и 6-ти звенных структур в смеси **6a** и **6b** соответствует 1,5 : 1, как описано ранее в работе [9].

Общая методика синтеза сложных эфиров 4a,б, 5a,б, 7a,б

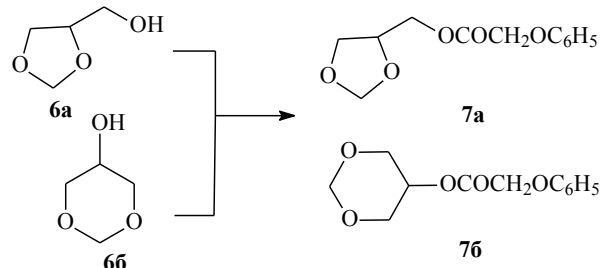
Исходя из коммерчески доступных хлорангидридов арилуксусных кислот **1a,б** и оксиметил-1,3-диоксациклоалканов **2,3** были получены соответствующие сложные эфиры **4a,б, 5a,б** с выходом 80-95% [11].



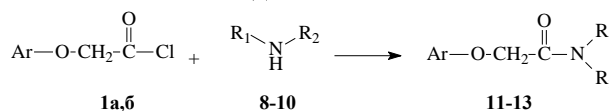
Ar = C₆H₅ (**1a, 4a, 5a**); 2,4-Cl₂C₆H₃ (**1б, 4б, 5б**)




Реакцией хлорангидрида **1a** со смесью формаль- глицерина **6a,б** (соотношение **6a:6б** = 6:4) синтезирована с количественным выходом смесь изомерных эфиров **7a,б** (соотношение **7a:7б** = 8:2). Увеличение содержания 5-ти звенного производного **7a** очевидно связано с большей активностью в этерификации первичного спирта **6a**, чем вторичного **6б**.





Используя ранее полученные [8] *втор-* амины, содержащие циклоацетальный и *гем-*дихлорциклопропильный фрагменты **8-10**, мы синтезировали соответствующие амиды арилуксусных кислот **11-13** с выходом 50-70%.



Ar = C₆H₅ (**1a, 11, 12**); 2,4-Cl₂C₆H₃ (**1б, 13**);

R¹ = C₆H₅CH₂ (**8, 10, 11, 13**);  (**9, 12**);

R² =  (**8, 9, 11, 12**);  (**10, 13**)

К смеси 0,05 моль соответствующего спирта (2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана **2**, 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксана **3**, либо смеси 1,3-диоксолан-4-илметанола и 1,3-диоксан-5-ола **6a** и **6б**) и 0,05 моль пиридина при перемешивании добавляли 0,05 моль хлорангидрида (феноксиуксусного **1a** либо 2,4-дихлорфеноксиуксусного **1б**). Смесь перемешивали в течение 3 ч. Затем в реакционную массу вливали смесь из 15 г льда и 30 мл 1N HCl. Органический остаток отделяли, сушили, отфильтровывали и перегоняли на вакууме.

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил феноксиацетат (4a). Выход 94%, бесцветная жидкость с резким запахом, T_{кип} = 180 °С (4 мм рт.ст.).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1,20 (с, 3H, C⁷H₃), 1,50 (с, 3H, C⁶H₃), 3,65 (дд, 1H, C⁴H, ²J 5,6, ³J 6,9, ³J 4,9), 3,95 (дд, 2H, C⁵H₂, ²J 6,9, ³J 5,6), 4,20 (дд, 2H, C⁸H₂, ²J 4,9, ³J 5,6), 4,60 (с, 2H, C¹²H₂), 6,80-7,40 (5H, Ph-). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 25,24 (C⁷), 26,61 (C⁶), 63,14 (C⁸), 65,45 (C⁴), 69,77 (C¹²), 71,12 (C⁵), 109,88 (C²), 114,56-129,60 (5H, Ph-), 157,64 (C¹⁴), 168,79 (C¹⁰).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): M^+ 266 (18), 251 (68), 117 (17), 107 (100), 101 (32), 79 (14), 77 (50), 72 (12), 59 (10), 51 (9).

(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)метил феноксиацетат (5а). Выход 89%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 192$ °C (3 мм рт.ст.).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0,73 (т, 3H, C^{12}H_3 , 2J 7,6), 1,15 (дд, 2H, C^{11}H_2 , 2J 7,6, 3J 7,6), 3,41 (д, 2H, C^6H_2 , 2J 11,5), 3,73 (д, C^4H_2 , 2J 11,5), 4,35 (с, 2H, C^7H_2), 4,65 (с, 2H, C^{13}H_2), 4,90 (дд, 2H, C^2H_2 , 2J 6,0), 6,85-7,30 (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 6,53 (C^{12}), 23,47 (C^{11}), 36,34 (C^5), 64,71 (C^7), 67,30 (C^{13}), 71,39 (C^6+C^4), 93,96 (C^2), 114,24-129,38 (5H, Ph-), 157,55 (C^{15}), 168,81 (C^9). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): M^+ 280 (14), 186 (92), 152 (40), 107 (100), 94 (16), 79 (28), 77 (80), 69 (38), 55 (16), 51 (15).

Смесь 1,3-диоксолан-4-илметил фенилацетата (7а) и 1,3-диоксан-5-ил фенилацетата (7б). Выход 80%, соотношение 8/2, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 173$ °C (3 мм рт.ст.).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 3,55 (кв, 1H, C^5H_a , 2J 8, 3J 5,2), 3,83 (кв, 1H, C^5H_b , 2J 8, 3J 6,7), 4,04 (м, 1H, C^4H_1), 4,18 (д, 2H, C^6H_2 , 3J 4,6), 4,58 (с, 2H, C^{10}H_2), 4,85 (д, 2H, C^2H_2 , 2J 2,1), 6,8-7,3 (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 62,20 (C^6), 66,45 (C^{10}), 71,52 (C^5), 72,89 (C^4), 95,35 (C^2), 114,56-129,57 (Ph-), 157,61 (C^{12}), 168,82 (C^8). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): M^+ 238 (18), 152 (10), 144 (100), 107 (60), 79 (22), 77 (72), 73 (20), 57 (16), 51 (14).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 3,91 (д, 4H, C^4H_2 , C^6H_2 , 2J 15,5), 4,64 (с, 2H, C^{10}H_2), 4,69 (д, C^2H_2 , 2J 2,8), 4,75 (д, C^5H_2 , 2J 6,4), 6,8-7,3 (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 60,00 (C^5), 65,00 (C^{10}), 68,14 (C^4+C^6), 93,56 (C^2), 114,56-129,57 (Ph-), 157,61 (C^{12}), 168,59 (C^8). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 238 (18), 152 (14), 144 (100), 107 (60), 86 (6), 79 (22), 77 (72), 57 (16), 51 (14).

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил (2,4-дихлорофенокси) ацетат (4б). Выход 88%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 215$ °C (3 мм рт.ст.).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1,34 (с, 3H, C^7H_3), 1,42 (с, 3H, C^6H_3), 3,72 (д, 1H, C^4H_1 , 2J 5,7, 3J 7,2, 3J 5,9), 4,19 (дд, 2H, C^5H_2 , 2J 7,2, 3J 5,7), 4,25 (д, 2H, C^8H_2 , 2J 5,9, 3J 5,7), 4,75 (с, 2H, C^{12}H_2), 6,75-7,45 (3H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 25,25 (C^7), 26,62 (C^6), 63,13 (C^8), 66,02 (C^5), 66,26 (C^{12}), 73,22 (C^4), 109,99 (C^2), 114,70-130,36 (Ph-), 152,25 (C^{14}), 167,88 (C^{10}). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334/336/338 (10/6/2), 319/321/323 (100/72/8), 175/177/179 (66/38/8),

145/147/149 (14/9/2), 133/135/137 (8/14/2), 109/111/113 (8/14/2), 101 (44), 73 (28), 57 (14), 43 (96).

(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)метил (2,4-дихлорофенокси)ацетат (5б). Выход 80%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 230$ °C (3 мм рт.ст.).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0,75 (т, 3H, C^7H_3 , 2J 7,4, 3J 7,5), 1,15 (дд, 2H, C^8H_2 , 2J 7,5, 3J 7,4), 3,35 (д, 2H, C^6H_2 , 2J 11,5), 3,65 (д, 2H, C^4H_2 , 2J 11,5), 3,95 (д, 2H, C^9H_2 , 2J 11,6), 4,51 (д, 2H, C^2H_2 , 2J 5,2), 4,70 (с, 2H, C^{13}H_2), 6,75-7,30 (3H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 6,75 (C^7), 23,59 (C^8), 36,92 (C^5), 65,74 (C^9), 67,33 (C^{13}), 71,73 (C^4+C^6), 94,04 (C^2), 114,06-130,14 (Ph-), 152,19 (C^{15}), 167,94 (C^{11}). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): M^+ 349 348/350/352 (44/30/2), 220/222/224 (58/32/6), 186(56), 175/177/179 (80/46/6), 162/164/166 (24/18/2), 145/147/149 (32/24/4), 133(8), 109/111/113 (22/40/14), 97/99/101 (12/86/2), 81/83 (36/30), 67/69/71 (32/100/2), 55/57 (32/24), 41/43 (74/58).

Общая методика синтеза амидов 11-13

К смеси 0,05 моль соответствующего амина (*N*-бензил-1-(2,2-дихлороциклопропил)метанамина **8**, [(2,2-дихлороциклопропил)метил] (1,3-диоксолан-4-илметил)амина **9** или *N*-бензил-2-(2,4-дихлорофенокси)-*N*-(1,3-диоксолан-4-илметил)ацетамид **10**) и 0,05 моль пиридина при перемешивании добавляли 0,05 моль хлорангидрида (феноксиуксусной **1а** либо 2,4-дихлорофеноксиуксусной **1б** кислоты). Смесь перемешивали в течение 3 ч. Затем в реакционную массу вливали смесь из 15 г льда и 30 мл 1N HCl. Органический остаток отделяли, сушили, отфильтровывали и отгоняли растворитель.

***N*-бензил-*N*-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]-2-феноксиацетамид (11).** Выход 50%, желтая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1,46 (т, 1H, C^3H_a , 2J 2,8), 1,67 (т, 1H, C^3H_b , 2J 2,8), 1,91-1,99 (м, 1H, C^1H), 3,20-3,30 (дд, 2H, C^6H_2 , 2J 5,8), 4,21(с, 2H, C^8H_2), 4,65 (с, 2H, C^{11}H_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 25,86 (C^3), 29,54 (C^2), 46,84 (C^6), 60,14 (C^1), 65,75 (C^8), 72,44 (C^{17}), 114,70-130,41(2 Ph-), 138,19 (C^9), 158,08 (C^{19}), 172,48 (C^{15}). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): M^+ 363 (2), 107 (16), 91 (100), 77 (24), 65 (9), 51 (4).

***N*-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]-*N*-(1,3-диоксолан-4-илметил)-2-феноксиацетамид (12).** Выход 56%, желтая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1,25 (т, 1H, C^3H_a , 2J 7,0), 1,41 (т, 1H, C^3H_b , 2J 7,0), 1,95 (м, 1H, C^1H_2), 2,05(д, 1H, C^3H_1 , 2J 6,0, 3J 5,7), 3,55 (д, 2H, C^6H_2 , 2J 7,3), 3,60 (д, 2H, C^4H_2 , 2J 7,3), 3,75 (д, 2H, C^5H_2 , 2J 6,7, 3J 5,7), 4,10 (д, 1H, C^2H_1 , 2J 4,5, 3J 7,0), 4,85(с, 2H, C^{10}H_2), 6,85-7,35(5H, Ph-).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 25,34 (C^3), 29,35 (C^1), 47,38 (C^4), 51,13 (C^6), 60,52 (C^2), 67,72 (C^{10}), 68,09 (C^5), 76,80 (C^2), 95,63 (C^2) 114,58-129,62 (Ph-), 157,99 (C^{12}), 168,85 (C^8). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 358 (0,3), 322/324 (1/0,4), 274/276/278 (25/20/5), 152/154/156 (5/3/0,8), 123/125/127 (9/6/1), 107 (76), 84 (55), 71 (100), 43 (27).

N-бензил-2-(2,4-дихлорфенокси)-N-(1,3-диоксолан-4-ил)ацетамид (13). Выход 70%, бесцветная жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 3,32 (д., 1H, C^6H_5 , 2J 5,3), 3,44 (д., 1H, C^6H_5 , 2J 5,2), 3,56 (дд, 2H, C^4H_2 , 2J 6,2, 3J 5,9), 4,85 (м., 1H, C^5H), 5,04 (дд, 2H, C^8H_2 , 2J 7,0, 3J 5,3), 5,10 (с, 2H, C^{10}H_2), 5,22 (д, 2H, C^{11}H_2 , 2J 2,1), 6,56-7,34 (8H, 2 Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 50,34 (C^6), 56,05 (C^8), 66,44 (C^{10}), 71,93 (C^4), 72,62 (C^5), 107,2 (C^{11}), 114,08-158,12 (2 Ph-), 173,81 (C^{12}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гербицидную активность соединений **4а,б**, **5а,б**, **11-13** и смеси изомеров **7а,б**, определяли в лабораторных условиях на пшенице и горохе по методике, изложенной в работах [4, 10, 12].

По активности на пшенице 1,3-диоксолановый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты **4б** [13-16] превосходит эталонный Октапон Экстра (2-этилгексиловый эфир 2,4-Д) и ингибирует длину проростка гороха, не влияя на его массу [17-19]. Отметим, что аналогичное производное феноксиуксусной кислоты **4а** слабо влияет на рост и развитие пшеницы и гороха.

Эфир **5а** обладает высокой способностью ингибировать массу побега пшеницы (в 2 раза активнее эталона) и на уровне эталона тормозит рост гороха. 1,3-Диоксолановый эфир **5б** по способности ингибировать длину и массу как пшеницы, так и гороха не уступает стандарту [20].

Смесь 5-ти и 6-ти звенных эфиров бензилоксиуксусной кислоты **7а,б** проявляет незначительную гербицидную эффективность как на пшенице, так и на горохе.

Тестирование бензамидов **11-13** на пшенице показало, что при концентрации 100 мг/л они действуют примерно так же, как эталонный препарат при дозе 50 мг/л (ингибирование длины несколько хуже, тогда как ингибирование массы более эффективно).

Таблица

Гербицидная активность производных арилоксиуксусных кислот ($t = 24-25^\circ\text{C}$, эталон «Октапон Экстра») *Table. The herbicidal activity of aryloxyacid derivatives ($t = 24-25^\circ\text{C}$, the standard «Oktapon Extra»)*

Препарат	Концентрация, мг/л	Длина побега		Масса побега	
		Средняя, мм	Ингибирование, %	Средняя, г	Ингибирование, %
Пшеница					
Контроль (без гербицидов)			-	14	-
4а	50	76	+9	14	4
	100	55	22	12	16
4б	50	12	84	10	30
	100	10	86	9	38
5а	50	28	60	11	60
5б	50	14	80	12	16
	100	11	84	9	33
7а,б	50	56	20	13	6
	100	51	26	13	9
11	50	60	43	13	21
	100	62	44	14	25
12	50	66	39	13	25
	100	51	53	10	40
13	50	50	64	11	59
Эталон	50	13	82	10	32
Горох					
Контроль (без гербицидов)		18	-	72	-
4а	5	22	+20	66	8
	10	15	15	71	1
4б	5	7	62	66	9
	10	7	59	64	10
5а	5	11	27	62	1
	10	10	22	70	2
5б	5	9	51	61	15
	10	9	52	61	19
7а,б	5	20	+8	64	11
	10	18	1	63	12
Эталон	5	13	29	60	17

ВЫВОД

Полученные данные показывают, что производные арилоксиуксусных кислот, содержащие циклоацетальный фрагмент, могут эффективно использоваться в качестве гербицидов, выступать как заменители алкиловых эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Работа выполнена за счет финансирования гранта Российской научного фонда (проект № 15-13-10034).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганиуллина Э.Р., Вороненко Б.И., Кузнецов В.М., Мазитов Р.М., Злотский С.С., Дехтярь Т.Ф. Гербицидная и биологическая активность гем-дихлорциклопропанов на основе арилаллиловых эфиров. *Башк. хим. журн.* 2008. Т. 15. № 3. С. 53-56.
2. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Валиев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью. *Вест. Казан. техн. ун-та.* 2014. Т. 17. № 15. С. 166-169.
3. Кузнецов В.М., Богомазова А.А., Ширiazданова А.Р., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Гербицидная активность некоторых кислородсодержащих соединений. *Баш. хим. журн.* 2010. Т. 17. № 3. С. 33-35.
4. Шавшукова С.Ю., Швецов С.В., Злотский С.С. Современные промышленные гербициды. Получение и применение. Уфа: ООО "Монография". 2011. С. 64.
5. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 95-101. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5475.
6. Тугарова А.В., Казакова А.Н., Камнев А.А., Злотский С.С. Синтез и бактерицидная активность замещенных циклических ацеталей. *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. № 10. С. 1652-1655.
7. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Получение, строение и превращения циклических формалей глицирина. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 9. С. 2095-2099.
8. Яковенко Е.А., Булатова Ю.И., Миракян С.М., Валиев В.Ф., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент. *Баш. хим. журн.* 2016. Т. 23. № 4. С. 94-98.
9. Богомазова, А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Современная химия циклических ацеталей. Получение. Реакции. Свойства. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Acad. Publ. 2012. P. 87.
10. Гиниятуллина Э.Х., Злотский С.С. Синтез и трансформации циклических ацеталей. *Баш. хим. журн.* 2010. Т. 15. № 3. С. 578-580.
11. Яковенко Е.А., Байбуртли А.В., Раскильдина Г.З. О-ацилирование диоксановых спиртов хлорангидридами. *Баш. хим. журн.* 2017. Т. 24. № 2. С. 52-56.
12. Казакова А.Н., Тимофеева С.А., Юмакаева Ю.М., Хайруллина А.Ф., Злотский С.С. Синтез аминов, содержащих циклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты. *Баш. хим. журн.* 2010. Т. 17. № 4. С. 19-23.
13. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Селективная функционализация первичной гидроксильной группы в триолах. *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88. Вып. 10. С. 1414-1419.
14. Тимофеева С.А., Гиниятуллина Э.Х., Кузнецов В.М., Удалова Е.А., Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Гербицидная активность ряда замещенных циклических ацеталей. *Баш. хим. журн.* 2011. Т. 18. № 3. С. 71-73.

REFERENCES

1. Ganiullina E.R., Voronenko B.I., Kuznetsov V.M., Mazitov R.M., Zlotckiy S.S., Dekhtyar T.F. The herbicide and biological activity of gem-dichlorocyclopropanes based on arilallil esters. *Bash. Khim. Zhurn.* 2008. V. 15. N 3. P. 53-56 (in Russian).
2. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Valiev V.F., Mikhailova N.N., Zlotskii S.S., Zaikov G.E., Emelina O.Yu. Substituted ethers and acetals with biological activity. *Vestn. Kazan. Tekh. Un-ta.* 2014. V. 17. N 15. P. 166-169 (in Russian).
3. Kuznetsov V.M., Bogomazova A.A., Shiriazdanova A.R., Mikhailova N.N., Zlotsky S.S. Herbicidal activity of some oxygen-containing compounds. *Bash. Khim. Zhurn.* 2010. V. 17. N 3. P. 33-35 (in Russian).
4. Shavshukova S.Yu., Shvetsov S.V., Zlotsky S.S. Modern industrial herbicides. Producing and application. Ufa: OOO "Monografiya". 2011. P. 64 (in Russian).
5. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Mryasova L.M., Kuznetsov V.M., Zlotskii S.S. Plant growth regulators based on cyclic ketals and their derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 95-101 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017601.5475.
6. Tugarova A.V., Kazakova A.N., Kamnev A.A., Zlotckiy S.S. Synthesis and bactericidal activity of substituted cyclic acetals. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2014. V. 84. N 10. P. 1652-1655 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363214100119.
7. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotckii S.S. Preparation, structure and converting of cyclic formals of glycerol. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2015. N 9. P. 2095-2099 (in Russian).
8. Yakovenko E.A., Bulatova Yu.I., Mirakyan S.M., Valiev V.F., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Raskildina G.Z. Derivatives of alcohols and amines containing cyclopropane and cycloacetal fragment. *Bash. Khim. Zhurn.* 2016. V. 23. N 4. P. 94-98 (in Russian).
9. Bogomazova, A.A., Mikhailova N.N., Zlotsky S.S. Modern chemistry of cyclic acetals. Receipt. Reactions Properties Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Acad. Publ. 2012. P. 87 (in Russian).
10. Giniyatullina E.Kh., Zlotskii S.S. Synthesis and transformation of cyclic acetals. *Bash. Khim. Zhurn.* 2010. V. 15. N 3. P. 578-580 (in Russian).
11. Yakovenko E.A., Baiyburtli A.V., Raskildina G.Z. O-acylation of dioxane alcohols with acid chlorides. *Bash. Khim. Zhurn.* 2017. V. 24. N 2. P. 52-56 (in Russian).
12. Kazakova A.N., Timofeeva S.A., Yumakaeva Yu.M., Khairullina A.F., Zlotskii S.S. Synthesis of amines containing cyclopropane and 1,3-dioxolane fragments. *Bash. Khim. Zhurn.* 2010. V. 17. N 4. P. 19-23 (in Russian).
13. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotckiy S.S. Selective functionalization of the primary hydroxyl groups in triols. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 10. P. 1414-1419 (in Russian).
14. Timofeeva S.A., Giniyatullina E.K., Kuznetsov V.M., Udalova E.A., Shavshukova S.U., Zlotckii S.S. The herbicidal activity of some substituted cyclic acetals. *Bash. Khim. Zhurn.* 2011. V. 18. N 3. P. 71-73.

15. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М.: Минсельхоз России. 2011. 397 с.
16. Казакова А.Н., Кузнецов В.М., Мусавирова Л.Р., Михайлова Н.Н., Богомазова А.А., Мудрик Т.П., Злотский С.С. Гербицидная активность замещенных гем-дихлорциклопропанов. *Баш. хим. журн.* 2013. Т. 20. № 1. С. 8-10.
17. Дмитриева И.Г., Дядюченко Л.В., Доценко С.П. Химические аспекты разработки новых регуляторов роста и гербицидных антидотов для сельскохозяйственных растений. *Труды Куб. гос. аграр. ун-та.* 2015. № 5. С. 99-103.
18. Куликова Н.А., Лебедева Г.Ф. Гербициды и экологические аспекты их получения. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. С.150. 18.
19. Сухоцкий М.И. Применение гербицидов в садоводстве. *Совр. садов.* 2015. № 2. С. 123-125.
20. Сафаров М.Г. Гербициды: 2,4-Д. *Сорос. обр. журн.* 2001. Т. 7. № 9. С. 57-62.
15. State catalog of pesticides and agrochemicals permitted for using in the Russian Federation. M.: Ministry of Agriculture of Russia. 2011. 397 p. (in Russian).
16. Kazakova, A.N., Kuznetsov V.M., Musavirova L.R., Mikhailova N.N., Bogomazova A.A., Mudrik T.P., Zlotsky S.S. Herbicidal activity of substituted hem-dichlorocyclopropanes. *Bash. Khim. Zhurn.* 2013. V. 20. N 1. P. 8-10 (in Russian).
17. Dmitrieva I.G., Dyadyuchenko L.V., Dotsenko S.P. Chemical aspects of the development of new growth regulators and herbicidal antidotes for agricultural plants. *Trudy Kub. Gos. Agrar. Un-ta.* 2015. N. 5. P. 99-103 (in Russian).
18. Kulikova N.A., Lebedeva G.F. Herbicides and environmental aspects of their production. M: Mos. State Univ of. M.V. Lomonosov. 2010. P. 150 (in Russian).
19. Sukhotsky M.I. The use of herbicides in gardening. *Sovrem. Sadovodstvo.* 2015. N 2. P. 123-125 (in Russian).
20. Safarov M.G. Herbicides: 2,4-D. *Soros Obraz. Zhurn.* 2001. V. 7. N 9. P. 57-62 (in Russian).

*Поступила в редакцию 18.01.2018
Принята к опубликованию 22.10.2018*

*Received 18.01.2018
Accepted 22.10.2018*