

Syntéza a herbicídna účinnosť derivátov 1-etinylcyklohexanolu

M. FURDÍK, P. RAPOŠ, A. ŠTULLEROVÁ, S. PRIEHRADNÝ

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie

Pred krátkym časom odborná tlač zaznamenala nádejnú herbicídnu účinnosť 1-etinylcyklohexanolu, resp. 1-etinyl-2-metylcyklohexanolu a ich niektorých derivátov [1]. V našej práci sme si vzali za úlohu overiť príslušné výsledky a v spojitosti s tým pripraviť 1-etinylcyklohexanol a rad jeho derivátov, najmä však jeho nové dosiaľ neopísané deriváty a preskúmať ich účinnosť.

Pri syntézach sme mali možnosť predovšetkým využiť reakčnú schopnosť voľnej hydroxylovej skupiny 1-etinylcyklohexanolu a bis(1-hydroxycyklohexyl)-acetylénu, ktorý vzniká pri jeho syntéze ako vedľajší produkt. Po poznaní herbicídnej aktivity 1-etinylcyklohexanolu sme sa snažili vplývať na jeho vlastnosti v smere prehĺbenia účinku proti trávnaťm druhom burín vytvorením uretánovej skupiny v sérii *N*-aryl-1-etinylcyklohexylkarbamátov podľa analógie k známym herbicídom typu IPC. Rovnaký cieľ sme sa snažili dosiahnuť i syntézou 1-etinylcyklohexylchlóracetátov, vychádzajúc zo známych vlastností esterov kyselín halogénoctových. Keďže modifikácia herbicídnej aktivity sa nemusí získať iba zavedením skupiny vykazujúcej v inej súvislosti alebo sama osebe účinok, pripravili sme ďalší rad zlúčenín typu 1-etinylcyklohexylalkylkarbonátov.

Experimentálna časť

1-Etinylcyklohexanol

Do trojhrdlej banky opatrenej zábrusovým miešadlom a spätným špirálovým chladičom s uzáverom obsahujúcim chlorid vápenatý dáme 240 ml bezvodého *tert*-butylalkoholu, načo postupne pridávame 20 g (0,50 gramatómu) kovového draslíka takou rýchlosťou, aby teplota v banke stúpala a udržiavala sa na bode topenia draslíka. Vzniknutý *tert*-butylalkoholát draselný ochladíme na teplotu miestnosti a pridáme 300 ml bezvodého éteru (až sa alkoholát v éteri úplne rozpustí). Aparatúru prepláchneme prúdom dusíka a začneme privádzať vysušený acetylén (prebublávanie cez konc. H_2SO_4 a vedenie cez granulky KOH) za miešania do reakčnej zmesi ochladenej na $-15^\circ C$ takou rýchlosťou, aby to približne zodpovedalo možnosti jeho pohlcovania éterom, resp. reakčným prostredím (v 100 g éteru sa pri $-15^\circ C$ pohltí 2500 ml acetylénu). Po nasýtení reakčnej zmesi acetylénom (asi po 1 hodine) postupne prikvapkávame z oddelovacieho lievika v priebehu dvoch hodín 49 g (0,50 mólu) cyklohexanónu, rozpusteného v 100 ml bezvodého éteru, a to za súčasného prebublávania acetylénu. V priebehu reakcie sa z reakčnej zmesi vylučuje žltá zrazenina draselnej soli 1-etinylcyklohexanolu. Po skončení reakcie pridáme

do reakčnej zmesi ekvivalentové množstvo nasýteného vodného roztoku chloridu amónneho, potrebného na rozloženie draselného 1-etinylcyklohexanolátu na príslušný alkohol. Po dôkladnom premiešaní éterickú vrstvu oddelíme a vysušíme bezvodým síranom sodným. Po oddestilovaní rozpúšťadiel rektifikáciou cez kolónku získame požadovaný 1-etinylcyklohexanol. Frakciu o b. v. 76,5—77 °C/15 tor získame v množstve 46 g, čo zodpovedá výťažku 76 % teórie na použitý cyklohexanón. Destilačný zvyšok po prekrýštalizovaní zo zmesi benzén—petroléter poskytne 4,4 g kryštálikov bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylénu o b. t. 109—109,5 °C (Kofler).

Analýza

Pre $C_8H_{12}O$ ($M = 124,16$)

vypočítané:	77,36 % C,	9,74 % H;
zistené:	77,28 % C,	9,92 % H.

Bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylén

Do *tert*-butylalkoholátu draselného, pripraveného zo 480 ml bezvodého *tert*-butylalkoholu a 40 g (1 gramatému) kovového draslíka, postupom uplatneným pri príprave 1-hydroxycyklohexylacetylénu pridáme 600 ml bezvodého éteru a po ochladiení roztoku na -15 °C vovádzame do neho prebublávaním acetylén za súčasného prikvpávkávania roztoku 98 g (1 mól) bezvodého cyklohexanónu v 200 ml bezvodého éteru. Reakčnú zmes sfarbenú do žltá udržujeme na -15 °C za stáleho miešania. Zo zmesi sa v priebehu pridávania reakčných zložiek (asi 2 hodiny) nevylučuje nijaká zrazenina a až po jednodinovom státi sa začne z číreho roztoku vylučovať žltá draselná soľ produktu. Reakčnú zmes rozložíme podobne ako pri príprave 1-hydroxycyklohexylacetylénu vodným roztokom ekvivalentového množstva chloridu amónneho, načo oddelíme éterickú vrstvu, vysušíme bezvodým síranom sodným a éter oddestilujeme. Takto získaný destilačný zvyšok (128 g tuhej špinavožltej látky) prekryštalizujeme zo zmesi benzén—petroléter. Vylúčené biele kryštáliky majú b. t. 109—109,5 °C (Kofler). Výťažok je 59 g bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylénu, t. j. 53,2 % teórie na východiskový cyklohexanón.

Analýza

Pre $C_{14}H_{22}O_2$ ($M = 222,32$)

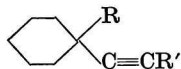
vypočítané:	75,64 % C,	9,97 % H;
zistené:	75,43 % C,	10,15 % H.

N-Aryl-1-etinylcyklohexylkarbamáty (I—V)


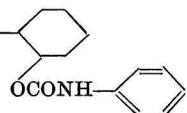
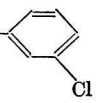
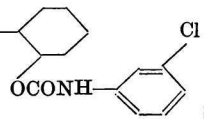
(Aryl = fenyľ (*I*), *p*-chlórfenyl (*II*), *m*-chlórfenyl (*III*), *o*-chlórfenyl (*IV*), 2',5'-dichlórfenyl (*V*))

V dvojhrdlej banke opatrenej spätným chladičom s uzáverom obsahujúcim chlorid vápenatý rozpustíme 0,025 mólu 1-etinylcyklohexanolu v 5 ml bezvodého pyridínu. Do roztoku pridáme 0,025 mólu príslušného fenyľizokyanátu (pri syntéze *I*: fenyľizokyanát, pri *II*: *p*-chlórfenyľizokyanát, pri *III*: *m*-chlórfenyľizokyanát, pri *IV*: *o*-chlórfenyľizokyanát, pri *V*: 2,5-dichlórfenyľizokyanát), načo reakčnú zmes 15 minút zahrievame na refluxnú teplotu a potom ju necháme za občasného pretrepávania dve hodiny stáť pri teplote miestnosti. Po uplynutí reakčnej doby obsah banky vylejeme do 40 ml vody

Tabuľka 1
 Prehľad pripravených finálnych látok



Látka	R	R'	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler) (b. v. °C/tor)	% C	% H	% N	% Cl	Výťažok %
						vypo- čítané zistené	vypo- čítané zistené	vypo- čítané zistené	vypo- čítané zistené	
I		H	$C_{15}H_{17}O_2N$	243,29	96—97			5,75 5,63		53
II		H	$C_{15}H_{16}O_2NCl$	277,74	107—108			5,04 5,20	12,76 12,19	60,1
III		H	$C_{15}H_{16}O_2NCl$	277,74	118—119			5,04 4,86	12,76 12,48	70
IV		H	$C_{15}H_{16}O_2NCl$	277,74	79—80,5			5,04 5,10	12,76 12,80	62
V		H	$C_{16}H_{16}O_2NCl_2$	312,18	84,5—85,5			4,48 4,56	22,43 22,69	63
VI	$-OCOCH_3$	H	$C_{10}H_{14}O_3$	182,21	110—112/16	65,91 66,41	7,74 8,18			64
VII	$-OCOOC_2H_5$	H	$C_{11}H_{16}O_3$	196,24	67—70/0,05	67,29 67,17	8,21 7,94			58,5

<i>VIII</i>	$-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	H	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$	210,26	129—131/14	68,54 68,80	8,64 8,37			60,2
<i>IX</i>	$-\text{OCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$	208,24	132—135/17—18	69,21 68,82	7,69 7,20			75,7
<i>X</i>	$-\text{OCOCH}_3$	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	166,21	92—94/13—14	72,26 72,54	8,49 8,29			66
<i>XI</i>	$-\text{OCOCH}_2\text{Cl}$	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$	200,66	59—61/0,01				17,67 18,15	63,5
<i>XII</i>	$-\text{OCOCCL}_3$	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_3$	269,55	80—81/0,08				39,46 39,80	72,2
<i>XIII</i>	$-\text{Cl}$	H	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}$	142,62	57—59/12				24,85 24,52	62
<i>XIV</i>	$-\text{OCONH}$ 		$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2$	460,55	191—192,5			6,07 6,06		64
<i>XV</i>	$-\text{OCONH}$ 		$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$	529,43	205,5—207			5,31 5,70	13,39 13,52	61

okyslenej 5 ml konc. kyseliny soľnej. Vylúči sa žltkastá olejovitá látka, ktorá státím po 12 hodinách vykryštalizuje. Vylúčenú látku, predstavujúcu surový produkt, odfiltrujeme a prekryštalizujeme z *n*-hexánu. Získame bielu kryštalickú látku. Výťažky surového produktu sa pri látkach *I—V* pohybujú v rozmedzí 95—99 %. Výťažky prekryštalizovaných látok a ich fyzikálne a analytické údaje uvádzame v tab. 1. Ak použijeme nie dostatočne suchý pyridín, vzniká niečo *sym*-difenyľmočoviny nerozpuštnej v *n*-hexáne.

O-(1-Etynylcyklohexyl)alkylkarbonáty (*VI—VIII*)

(Alkyl = metyl (*VI*), etyl (*VII*), *n*-propyl (*VIII*))

O-(1-Etynylcyklohexyl)alykylkarbonát (*IX*)

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom s uzáverom obsahujúcim chlorid vápenatý a teplomerom dáme disperziu 1,1 g sodíka (pripraveného v xyléne) v 50 ml benzénu a v priebehu 20 minút prikvapkáme pri laboratórnej teplote roztok 7,2 g (0,058 mólu) 1-etylnylcyklohexanolu v 10 ml bezvodého benzénu. Vytvorí sa biela vločkovitá zrazenina sodnej soli 1-etylnylcyklohexanolu, ktorú 2 hodiny miešame pri laboratórnej teplote, načo do nej v priebehu 15 minút prikvapkáme 0,055 mólu príslušného chlórmmravčanu (pri syntéze *VI*: metylester kyseliny chlórmmravčej, pri *VII*: etylester kyseliny chlórmmravčej, pri *VIII*: *n*-propylester kyseliny chlórmmravčej a pri *IX*: alylester kyseliny chlórmmravčej). Po pridaní chlórmmravčanu stúpne teplota reakčnej zmesi uvoľneným reakčným teplom spravidla o 20—25 °C (asi na 40—45 °C). Po dvojhodinovom zahrievaní na vriacom vodnom kúpeli reakčnú zmes necháme cez noc pri laboratórnej teplote, načo ju premyjeme vodou. Benzénovú vrstvu oddelíme, vysušíme bezvodým síranom sodným a rozpúšťadlo oddestilujeme. Destilačný zvyšok obsahuje okrem produktu aj 50—55 % nezreagovaného východiskového 1-etylnylcyklohexanolu, ktorý získame späť vákuovou destiláciou tohto zvyšku (ako prednú frakciu a podiel vo vymrazovačke). Bod varu frakcie pri vákuovej destilácii, predstavujúcej príslušný produkt (látky *VI—IX*), uvádzame v tab. 1. Výťažky finálnych látok sa pohybujú v rozmedzí 58,5—75,7 % teórie na spotrebovaný 1-etylnylcyklohexanol (pozri tab. 1).

1-Etynylcyklohexylester kyseliny octovej (*X*)

Prípravu sme uskutočnili podľa [9].

1-Etynylcyklohexylestery kyseliny monochlóroctovej a kyseliny trichlóroctovej (*XI—XII*)

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom s uzáverom obsahujúcim chlorid vápenatý dáme 0,1 mólu bezvodého pyridínu v 90 ml bezvodého benzénu. Nato pridáme po kvapkách pri 0 °C za chladenia 0,1 mólu príslušného acetylchloridu (pri látke *XI* monochlóracetylchlorid, pri látke *XII* trichlóracetylchlorid). Potom v priebehu 15 minút pripustíme roztok 0,1 mólu 1-etylnylcyklohexanolu v 30 ml bezvodého benzénu. Reakčná zmes sa uvoľneným reakčným teplom mierne zahreje, načo ju na vodnom kúpeli vyhrejeme na teplotu 60 °C a udržujeme na tejto teplote jednu hodinu. Reakčnú zmes ochladíme na —15 °C, vylúčený chlorid pyridínia odfiltrujeme a premyjeme benzénom. Filtrát premyjeme vodným roztokom hydrouhličitanu sodného do neutrálnej reakcie. Benzénovú vrstvu vysušíme ešte bezvodým síranom sodným a oddestilujeme z nej benzén.

Destilačný zvyšok vákuove destilujeme a zachytíme príslušnú frakciu očakávaného produktu vo forme bezfarebnej kvapaliny o bode varu a vo výťažku, uvedenom v tab. 1.

Poznámka: Ak sme reakciu uskutočnili pri laboratórnej teplote bez chladenia, reakčná zmes sa sfarbila tmavo a dosiahnuté výťažky pri esterí kyseliny monochlóroctovej boli len 28 %.

1-Etinylcyklohexylchlorid (XIII)

Prípravu sme uskutočnili podľa [10].

Bis(N-fenyl-1-karbamyloxyklohexyl)acetylén (XIV)

Bis(N-m-chlórfenyl-1-karbamyloxyklohexyl)acetylén (XV)

Postup prípravy je v princípe rovnaký ako pri syntéze látok I—V, s tým rozdielom, že mólový pomer východiskových reakčných zložiek, a to bis(1-hydroxyklohexyl)-acetylénu k príslušnému fenylizokyanátu je 1 : 2. Údaje fyzikálne, analytické a o výťažku získaných látok uvádzame v tab. 1.

Diskusia a výsledky

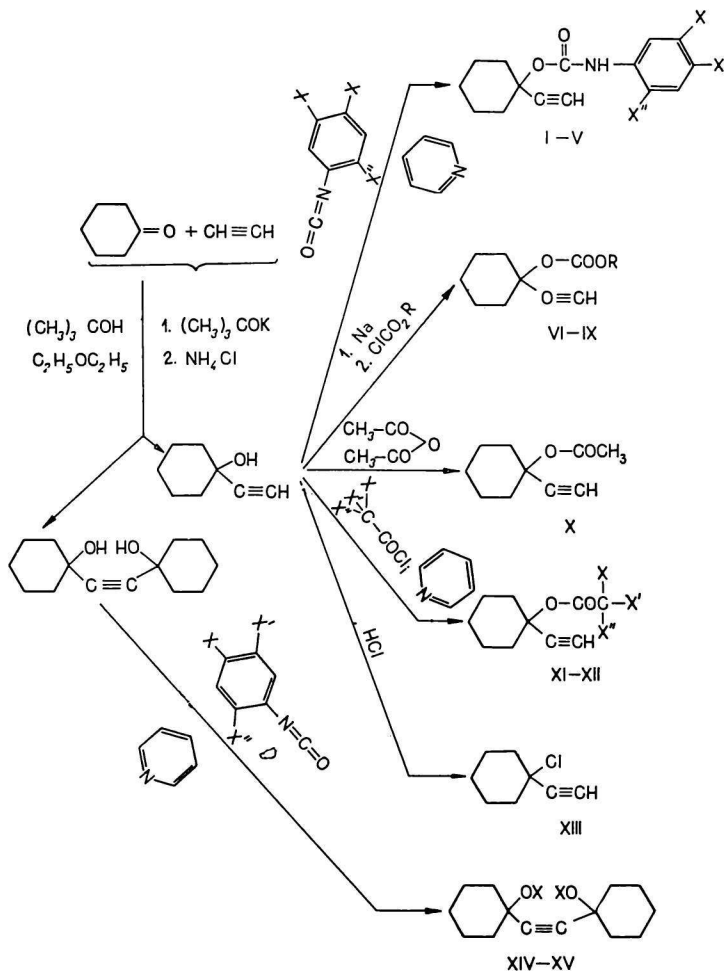
A. Chemická časť

Pri príprave 1-etinylcyklohexanolu z acetylénu a cyklohexanónu sme postupovali podľa nami upravenej metódy P. S. Pinkneya [2], ktorý aplikoval všeobecnú metódu, zavedenú R. G. Gouldom a A. F. Thompsonom [3]. Táto je v podstate modifikáciou Favorského metódy [4], používajúcej lúh draselný ako katalyzátor, zatiaľ čo prv spomenutá metóda používa namiesto neho *terc*-butylalkoholát draselný. Výhoda metódy, ktorú sme použili, spočíva v tom, že reakcia prebieha v homogénnom prostredí, keďže *terc*-alkoholáty sa v nadbytku alkoholu, resp. éteru rozpúšťajú. Pôvodnú metódu sme upravili tak, že sme v začiatkovej fáze reakcie úpobili väčšie množstvo éteru, takže sa použitý *terc*-butylalkoholát draselný rozpustil a nedochádzalo k zapchávaniu trubice pre prívod acetylénu (touto úpravou sa hneď od začiatku reakcie zvýšila aj rozpustnosť acetylénu v reakčnom prostredí), avšak na druhej strane sme znížili množstvo éteru, použitého na rozpustenie cyklohexanónu, v dôsledku čoho sa celkové množstvo éteru nezvýšilo oproti metóde podľa Pinkneya. Po nasýtení reakčnej zmesi dietyléteru a *terc*-butylalkoholátu draselného acetylénom sa začne prikvapkávať roztok cyklohexanónu v dietyléteri za súčasného prebublávania acetylénu pri teplote reakčného prostredia —15 °C. Po skončení reakcie prídavkom chloridu amónneho sa eliminuje použitý alkoholát draselný. Výťažky 1-etinylcyklohexanolu sa pri našich pokusoch pohybovali v rozmedzí 70—80 % teórie na použitý cyklohexanón. Pripomíname, že zatiaľ čo Pinkney neuvádza vznik bis(1-hydroxyklohexyl)acetylénu,

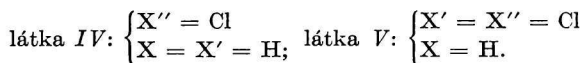
tzv. glykolu, my sme zistili, že táto látka sa tvorí pri príprave 1-etinylcyklohexanolu v množstve asi 5—10 %.

Prípravu bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylénu sme neuskutočnili podľa [5] z východiskového 1-etinylcyklohexanolu, ale sme priamo vyšli z cyklohexanónu a pri reakcii sme postupovali tak, že použitý éterický roztok nebol dostatočne nasýtený acetylénom a cyklohexanón bol v nadbytku.

Z derivátov uvedených dvoch etinylalkoholov sme syntetizovali niektoré estery kyseliny *N*-fenyلكarbamidovej, kyseliny uhličitej, kyseliny octovej, kyselín chlórctových, resp. 1-etinylchlórcyklohexán podľa schémy 1.

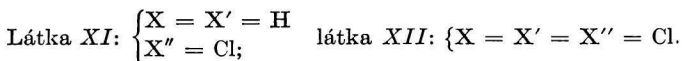


Látka I: $\text{X} = \text{X}' = \text{X}'' = \text{H}$; látka II: $\begin{cases} \text{X} = \text{Cl} \\ \text{X}' = \text{X}'' = \text{H} \end{cases}$; látka III: $\begin{cases} \text{X}' = \text{Cl} \\ \text{X} = \text{X}'' = \text{H} \end{cases}$;

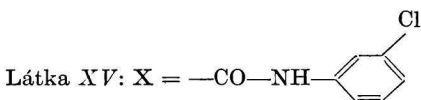
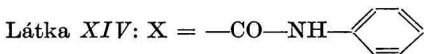


Látka VI: R = CH₃; látka VII: R = C₂H₅; látka VIII: R = *n*-C₃H₇; látka IX: R = CH₂—CH=CH₂.

Látka X.



Látka XIII.



Pri syntéze látok I—V sme postupovali podľa práce [6], predmetom ktorej bola len príprava látky I. Táto práca však výťažky neuvádza (zatiaľ čo my sme dosahovali výťažky 60—70 % teórie). Druhý známy postup [7], líšiaci sa od prvého len izoláciou reakčného produktu (vytrepaním do éteru namiesto vylitia do vody okyslenej kyselinou soľnou), poskytuje nízke výťažky okolo 35 % teórie. Dôležité je použiť suchý pyridín ako reakčné médium, pretože inak prítomnosť vlhkosti zapríčiňuje vznik močovinových derivátov. Podobne sme postupovali aj pri príprave karbamátov na báze bis(1-hydroxycyklohexyl)-acetylénu, t. j. pri látkach XIV a XV

Deriváty kyseliny uhličitej (látky VI—IX) sme pripravili podľa postupu uvedeného v práci [8], avšak za zmenených nami upravených podmienok (predovšetkým reakčná teplota 20—45 °C namiesto 70—90 °C), čím sa dosiahlo podstatné zvýšenie výťažkov z 12 % na 35—43 % teórie. Citovaná práca [8], zameraná len na prípravu látky VII, výťažky neuvádza.

Zatiaľ čo etinylcyklohexylester kyseliny octovej (látka X) sme pripravili podľa [9], zodpovedajúce v literatúre neopísané estery kyseliny chlóractovej a trichlóractovej (látky XI a XII) sme získali pôsobením chloridu príslušnej kyseliny chlóractovej na 1-etinylcyklohexanol v prostredí bezvodého benzénu s prídavkom pyridínu, potrebného na viazanie vznikajúceho chlorovodíka. I tu sa ukázalo veľmi vhodným pracovať pri nižšej teplote okolo 0 °C, pretože pri teplote miestnosti sa získaval tmavo sfarbený surový produkt a výťažky boli značne nižšie (28 % namiesto 70—72 % teórie).

1-Etinylcyklohexylchlorid (látka XIII) sme pripravili podľa [10]. Fyzikálne konštanty 1-etinylcyklohexanolu, jeho 4 známych derivátov (I, VII, X, XIII) a bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylénu sú v zhode s údajmi literatúry.

B. Biologická časť

Herbicídna účinnosť syntetizovaných väčšinou nových dosiaľ neopísaných zlúčenín sa zisťovala metódou inhibície rastu koreňov uhoriek [11], pričom relatívne hodnoty boli vzťahované k príslušnej vodnej alebo alcoholickej kontrole (*K*). Pre porovnanie uvádzame v tab. 2 aj výsledky herbicídnej účinnosti známych herbicídnych štandardov: 2,4-D (Agrion), sodná soľ DNCK (Rafex) a CMU (Monuron).

Testy potvrdili vynikajúcu herbicídnu účinnosť 1-etinylcyklohexanolu, ako aj 1-etinylcyklohexylacetátu (látka *X*). Ako ukazuje výsledok v tab. 2, 1-etinylcyklohexylchlorid má takisto výbornú herbicídnu účinnosť, veľmi blízku uvedeným dvom derivátom a takmer rovnakú ako známa kyselina 2,4-dichlórfenoxyoctová (2,4-D). V rade účinnosti hneď potom nasledujú 1-etinylcyklohexylkarbonáty, najmä ich alylderivát, ktorý vykazuje vynikajúcu herbicídnu účinnosť. Príslušné estery kyseliny monochlóroctovej a kyseliny trichlóroctovej (látky *XI* a *XII*), ako aj látka *XV* sa netestovali metódou inhibície rastu koreňov uhoriek, ale metódou aplikácie do pôdy [12]. Touto metódou sme takisto (okrem látok *I—III* a *XIV*) testovali všetky nami syntetizované látky a pre porovnanie aj 1-etinylcyklohexanol a známe herbicídne výrobky: Simazin, Agrion, Prevenol (CIPC).

Tabuľka 2

Test herbicídnosti inhibíciou rastu koreňov uhoriek

Testované látky*	Priemerná dĺžka koreňa	
	mm	%
kontrola s vodou	35,5	100
kontrola s alkoholom	31,3	100
Agrion (2,4-D)	5,9	16,6
Rafex (Na-soľ DNCK)	22,0	62,0
Monuron (CMU)	21,6	69,0
1-etinylcyklohexanol	3,5	11,0
bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylén	20,3	64,8
<i>I</i>	20,8	66,4
<i>II</i>	22,2	70,9
<i>III</i>	25,1	80,1
<i>IV</i>	28,0	89,4
<i>V</i>	24,4	77,9
<i>VI</i>	11,2	35,7
<i>VII</i>	17,3	55,2
<i>VIII</i>	15,3	48,8
<i>IX</i>	8,6	27,4
<i>X</i>	3,9	12,4
<i>XIII</i>	6,3	20,1
<i>XIV</i>	28,9	92,3

*Aplikovaná koncentrácia skúmaných látok bola 0,01 %.

Z výsledkov testovania herbicídnej účinnosti metódou aplikácie do pôdy [12], ktoré uvádzame v tab. 3, vidieť, že aj látky *XI* a *XII* sa prejavili pozoruhodným herbicídnym účinkom. Z porovnania s účinnosťou 1-etinylcyklohexylacetátu je zrejmé, že štruktúrna zmena, vyvolaná substitúciou jedného vodíka chlóróm, resp. troch vodíkov chlóróm, nespôsobila zhoršenie účinnosti a azda len pri monochlóroctovom deriváte je niečo slabší účinok na uhorky a kukuricu.

Z 1-etinylcyklohexylderivátov, testovaných metódou aplikácie do pôdy, vyznačujú sa výborným totálnym fytocídnym účinkom všetky estery kyselín alkyluhličitých, prejavujúce v priemere rovnaký účinok alebo len nepatrný úbytok účinnosti v porovnaní s najvýznačnejším predstaviteľom tohto radu, t. j. s 1-etinylcyklohexanolom. V porovnaní s 1-etinylcyklohexanolom ich fytocídny účinok na uhorky, hrach, pšenicu a kukuricu je menej výrazný. Kukurica je v tomto ohľade pomerne najviac odolná, hoci aj táto je poznačená príznakmi prudkej rastovej depresie, nedávajúcej predpoklad na pretrvávajúce ďalšie vegetácie. *N*-Chlórfenyl-1-etinylcyklohexylkarbamát prejavuje silný účinok na pohánku a horčicu, dosť značný na hrach pri vyššej dávke a zreteľné napadnutie pšenice. Celkove menej účinný na horčicu, ale najmä na pohánku je *N*-2,5-dichlórfenylanalóg, ktorý vôbec nepôsobí na uhorky, hrach a kukuricu. Podobne sa prejavuje bis(*N*-*m*-chlórfenyl-1-karbamyloxyklohexyl)acetylén (látka *XV*), ktorý navyše vplýva fytocídne pri vyššej dávke na uhorky.

Tabuľka 3
Test herbicídnosti aplikáciou do pôdy

Testované látky	Uhorky		Horčica		Hrach		Pohánka		Pšenica		Kukurica	
	Bonitačné hodnoty* podľa dávky látky v kg/ha											
	31,6	10	31,6	10	31,6	10	31,6	10	31,6	10	31,6	10
Simazin	—	5	—	5	—	4,5	—	5	—	5	—	0
Agrion (2,4-D)	—	5	—	5	—	4,5	—	5	—	4,5	—	0
Prevenol (CIPC)	—	4	—	4,5	—	5	—	5	—	5	—	5
1-etinylcyklohexanol	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4,5	4
IV	1,5	1,5	4	3,7	3	1	3,7	3	2	2	0	0
V	0	0	3	2	0	0	1,5	1	2	2	0	0
VI	5	4,5	5	5	5	5	5	5	5	4,5	4,2	3,7
VII	4,5	4	5	5	5	4,7	5	5	5	4,7	4	3,5
VIII	5	4,5	5	5	5	4,7	5	5	5	4,5	4,5	3,7
IX	4,5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	4,5	4
X	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4,5	4
XI	4,5	3,5	5	5	5	4	5	4,5	4,5	4	3,5	2,5
XII	5	4	5	5	5	4,5	5	5	4,5	4	4	3,5
XIII	0	0	5	4	3,5	2	3,7	2	3	2,5	0	0
XV	4	0	3	2	0	0	3	1	1,7	0	0	0

* Bonitačná stupnica: 0—5.

0 = nepoškodené; 5 = totálne uhy nutie.

1-Etynylcyklohexylchlorid ukazuje herbicídny účinok na horčicu a pri vyšších dávkach značne depresívny účinok na hrach, pohánku a pšenicu. Indiferentne sa prejavuje, čo je zaujímavé, na uhorky a kukuricu.

Záver

Pri prejavení výbornej herbicídnej účinnosti 1-etynylcyklohexanolu treba podčiarknuť prítomnosť voľnej hydroxylovej a predovšetkým etynyllovej skupiny, ktorých substitúcia mala za následok nepatrné až podstatné zníženie inhibičného účinku, resp. zmeny jeho pomeru na jednotlivé modelové rastliny.

Chlorácia benzénového jadra *N*-fenylylkarbamátového derivátu pri pôsobení látok koreňmi nebola prospešná a viedla v rôznom stupni k inaktivácii depresívneho efektu až na jeho bezvýznamnú mieru.

Z výsledkov jasne vyplýva, že ide o nový typ herbicídne aktívnej konfigurácie — s etynylovou skupinou — príslubný pre hľadanie nových syntéz či už na báze diskutovaného radu alebo na báze iných nosných herbicídnych konštitúcií, ktoré by mohli viesť k derivátom s dokonalejšou totálnou, prípadne selektívnou účinnosťou.

Ďakujeme inž. J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz.

Ďakujeme inž. J. Synakovi, vedúcemu kolektívu v biologickom oddelení Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave, za starostlivé testovanie herbicídnej účinnosti pripravených látok.

Súhrn

Podľa reakčnej schémy 1 sa pripravili tieto nové dosiaľ neopísané deriváty 1-etynylcyklohexanolu: *N*-aryl-1-etynylcyklohexylkarbamáty (aryl = *p*-chlór-fenyl, *m*-chlórfenyl, *o*-chlórfenyl a 2',5'-dichlórfenyl), *O*-(1-etynylcyklohexyl)-alkylkarbonáty (alkyl = metyl, *n*-propyl, alyl), 1-etynylcyklohexylestery kyseliny monochlóroctovej a kyseliny trichlóroctovej. Ďalej sa pripravili dva nové deriváty na báze bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylénu, a to bis(*N*-fenylyl-1-karbamyloxy)cyklohexyl)acetylén a bis(*N*-*m*-chlórfenyl-1-karbamyloxy)cyklohexyl)acetylén. Východiskové reakčné zložky 1-etynylcyklohexanol a bis(1-hydroxycyklohexyl)acetylén sa pripravili modifikáciou známych metód [2, 5].

Biologickým testovaním sa overila a potvrdila vynikajúca herbicídna účinnosť 1-etynylcyklohexanolu, 1-etynylcyklohexylchloridu a 1-etynylcyklohexylacetátu. Preskúmala sa aj herbicídna účinnosť nových nami pripravených derivátov. Zistilo sa, že štruktúrnou zmenou, vyvolanou substitúciou jedného

vodíka chlóróm, ako aj troch vodíkov chlóróm v acetylovej skupine 1-etinylcyklohexylacetátu, nenastalo zhoršenie vysokej herbicídnej účinnosti skúmanej látky.

СИНТЕЗ И ГЕРБИЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ЭТИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА

М. Фурдик, П. Рапош, А. Штуллерова, С. Приеградни

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета Университета имени Коменского, Bratislava

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии, Bratislava-Пригород

По реакционной схеме 1 были приготовлены следующие новые неописанные производные 1-этинилциклогексанола: *N*-арил-1-этинилциклогексилкрабаматы (арил = *n*-хлорфенил, *m*-хлорфенил, *o*-хлорфенил и 2',5'-дихлорфенил), *O*-(1-этинилциклогексил)алкилкарбонаты (алкил = метил, *n*-пропил, алил), 1-этинилциклогексилэфир монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот. Дальше были приготовлены два новых производных на основе бис(1-гидроксициклогексил)ацетиленов а то: бис(*N*-фенил-1-карбамилоксициклогексил)ацетилен и бис(*N*-*m*-хлорфенил-1-карбамилоксициклогексил)ацетилен. Приготовление исходных реакционных составных компонентов 1-этинилциклогексанола и бис(1-гидроксициклогексил)ацетиленов мы провели модификацией известных методов [2, 5].

Биологические тесты проверили и подтвердили гербицидное действие 1-этинилциклогексанола, 1-этинилциклогексилхлорида и 1-этинилциклогексилацетата. Было также исследовано гербицидное действие новых, у нас приготовленных, производных. Показалось, что структурным изменением, вызванным замещением одного водорода хлором, как и трех водородов хлором в ацетиловой группе 1-этинилциклогексилацетата не ухудшилось высокое гербицидное действие исследуемого вещества.

SYNTHESE UND HERBIZIDE WIRKSAMKEIT VON DERIVATEN DES 1-ÄTHINYLCYCLOHEXANOLS

M. Furdík, P. Rapoš, A. Štullerová, S. Priehradný

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie, Bratislava-Predmestie

Gemäss dem Reaktionsschema 1 wurden folgende neue und bisher nicht beschriebene Derivate des 1-Äthinylcyclohexanols hergestellt: *N*-Aryl-1-äthinylcyclohexylcarbamate (Aryl = *p*-Chlorphenyl, *m*-Chlorphenyl, *o*-Chlorphenyl und 2',5'-Dichlorphenyl), *O*-(1-Äthinylcyclohexyl)alkylcarbonate (Alkyl = Methyl, *n*-Propyl, Allyl), 1-Äthinylcyclohexylester der Monochloressigsäure und Trichloressigsäure. Weiter wurden zwei neue Derivate auf der Basis von Bis(1-hydroxycyclohexyl)acetylen hergestellt, u. zw.: Bis(*N*-phenyl-1-carbamylloxycyclohexyl)acetylen und Bis(*N*-*m*-chlorphenyl-1-carbamylloxycyclohexyl)acetylen. Die Herstellung der Ausgangsreaktionskomponenten, d. i. des

1-Äthinylcyclohexanols und des Bis(1-hydroxycyclohexyl)acetylen wurde mittels einer Modifikation der bekannten Methoden [2, 5] vorgenommen.

Durch biologische Testung wurde die hervorragende herbizide Wirksamkeit des 1-Äthinylcyclohexanols, des 1-Äthinylcyclohexylchlorids und des 1-Äthinylcyclohexylacetats nachgeprüft und bestätigt, ebenso wurde auch die herbizide Wirksamkeit der neuen, von den Autoren hergestellten Derivate überprüft. Es hat sich gezeigt, dass die Strukturveränderung, hervorgerufen durch die Substitution eines Wasserstoffs durch Chlor, ebenso auch von drei Wasserstoffen durch Chlor in der Acetylgruppe des 1-Äthinylcyclohexylacetats keine Verschlechterung der hohen herbiziden Wirksamkeit der untersuchten Substanz eingetreten ist.

LITERATÚRA

1. Lesauve Y. K., Josephs M. Y., *Weeds* **9**, 103 (1961).
2. Pinkney P. S. a spolupracovníci, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 974 (1936).
3. Gould R. G., Thompson A. F., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 340 (1935).
4. Moulin F., *Helv. Chim. Acta* **34**, 2416 (1951).
5. Norman G. a spolupracovníci, *J. Chem. Soc.* **1938**, 987.
6. Cameron, Monsanto Chem. Comp., U. S. pat. 2 844 590 (1958).
7. Dow. Chem. Corp., Brit. pat. 772 121 (1957).
8. Dow. Chem. Corp., Brit. pat. 803 203 (1957).
9. Ruppe H., Messner W., *Helv. Chim. Acta* **11**, 453 (1928).
10. Hennion G. F., Nelson K. W., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2144 (1957).
11. Ready D., Grant V. R., *Botan. Ges.* **109**, 39 (1947).
12. Linser A., Kiermayer O., *Methoden zur Bestimmung sämtlicher Wuchsstoffe*. Springer Verlag, Wien 1957; Zbirovský M., Myška J., Zemánek J., *Herbicides*, 261. Nakladatelství ČSAV, Praha 1960.

Do redakcie došlo 18. 2. 1963

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, inž. Alžbeta Štullerová, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Inž. Pavel Rapoš, dr. Samo Priehradný, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie.