

Výskum herbicídnosti nových derivátov *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu

M. FURDÍK, E. SIDÓOVÁ, S. PRIEHRADNÝ

*Laboratórium chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava*

Opisuje sa príprava nových derivátov *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu, syntetizovaných za účelom štúdia vzťahu štruktúrnych zmien (vyvolaných rôznou substitúciou na *N*-amínoskupine) k herbicídnej účinnosti.

Skúmaný rad látok mal nižšiu herbicídnu účinnosť (tab. 2) v porovnaní so štandardnými herbicídmi (tab. 3) a výraznejšiu účinnosť prejavil len pri vyššej koncentrácii účinnej látky. Najaktívnejší bol *N*-(2,4-dinitrofenylamino)-derivát.

Kedže v práci [1] niektoré deriváty *N*-aminobicyklo[2,2,1]hept-5-én-2,3-dikarboximidu, ako aj jeden derivát jeho 1,4-endoxoanalóga sa okrem synergetičnosti na pyretrum ukázali aj herbicídne účinnými, v tejto práci sme skúmali herbicídnu účinnosť nových derivátov *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu.

Experimentálna časť

Fyzikálne konštanty, analytické údaje a výtázky syntetizovaných látok uvádzame v tab. 1.

N-Substituované-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidy

N-Substituent: *N*-(acetylamino)- (*I*), *N*-(chlóracetylamino)- (*II*), *N*-(fenacetylamino)- (*III*), *N*-(benzoylamino)- (*IV*), *N*-(furoylamino)- (*V*)

Zlúčeniny *I*—*V* sme pripravili v princípe podľa postupu, ako ho nižšie uvádzame pre *N*-(fenacetylamino)derivát.

Reakčnú zmes, obsahujúcu 9 g (0,05 mólu) *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu, 7,72 g (0,05 mólu) chloridu kyseliny fenylacetovej a 7,5 g (0,05 mólu) suchého *N,N*-dietylanilínu, sme 1 hodinu refluxovali v 100 ml suchého benzénu. Nato sme za vákua oddestilovali rozpúšťadlo a destilačný zvyšok sme rozptýlili v 200 ml vody teplej 50 °C. Po ochladení sme získali 13,75 g produktu o b. t. 153—154 °C (Kofler) za rozkladu. Prekryštalizovaním z etylalkoholu za použitia aktívneho uhlia sa bod topenia nezmenil.

N-(Diacetylamino)-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid (*VI*)

5,4 g (0,03 mólu) *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu sme rozpustili v 60 ml acetanhydridu pri 100 °C a reakčnú zmes sme pri tejto teplote udržiavali 30 minút. Potom sme z nej oddestilovali acetanhydrid za vákua a destilačný zvyšok sme

prekryštalizovali z benzénu. Získali sme 3,4 g látky o b. t. 143,5–146 °C (Kofler) za rozkladu.

Pre vzorku na analýzu sme získanú látku dvakrát prekryštalizovali z metanolu za použitia aktívneho uhlia. Takto pripravená vzorka mala b. t. 146,5–147,5 °C (Kofler) za rozkladu.

N-(Arylamino)-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid

N-(Arylamino): *N*-(anilino)- (VII), *N*-(*p*-nitroanilino)- (VIII),
N-(2,4-dinitroanilino)- (IX)

Látky VII–IX sme pripravili podľa postupu, ktorý sme uplatnili pri príprave *N*-anilinoderivátu, ako ho uvádzame nižšie.

16,6 g (0,1 mólu) anhydridu kyseliny 1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarbónovej sme miernym zahriatím rozpustili v 150 ml ľadovej kyseliny octovej. Pridali sme 10,8 g (0,1 mólu) fenylylhydrazínu a reakčnú zmes sme 1 hodinu refluxovali pod spätným chladičom. Do horúceho roztoku sme pridali ca 50 °C teplú vodu do prvého zákalu a trochu aktívneho uhlia. Po povarení, filtrácii a ochladení sa z roztoku vylúčilo 18 g látky o b. t. 185–190 °C (Kofler).

Pre vzorku na analýzu sme látku dvakrát prekryštalizovali z etylalkoholu za použitia aktívneho uhlia, čím sme získali produkt o b. t. 189–191 °C (Kofler) za rozkladu.

N-(Benzalamino)-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid (X)
a jeho deriváty

Deriváty: *N*-(*o*-chlórbenzalamino)- (XI), *N*-(*p*-chlórbenzalamino)- (XII), *N*-(*o*-nitrobenzalamino)- (XIII), *N*-(*m*-nitrobenzalamino)- (XIV), *N*-(*p*-nitrobenzalamino)- (XV), *N*-(*o*-hydroxybenzalamino)- (XVI), *N*-(*p*-dimetylamino-benzalamino)- (XVII).

Syntézu uvedených látok sme v princípe uskutočnili podľa postupu, ktorý sme použili v práci [1] pre analogické 1,4-endometylénové deriváty.

Bis(1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid) (XVIII)

8,3 g (0,05 mólu) anhydridu kyseliny 1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarbónovej sme 30 minút refluxovali pod spätným chladičom so zmesou 3,2 g (0,025 mólu) 25 % hydrazínhydrátu a 50 ml vody. Z roztoku sa vyzrážalo 6,4 g kryštalického produktu, ktorý sa rozkladal pri 176–177 °C. Látka po rekryštalizácii z acetónu sa chovala nezmenene.

Výsledky a diskusia

Východiskovou reakčnou zložkou pre syntézy finálnych látok zvoleného typu bol diénový adukt maleínanhydridu s furánom, t. j. anhydrid kyseliny 1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarbónovej, z ktorého sme pripravili medzistupňovú reakčnú zložku, a to *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarbo-

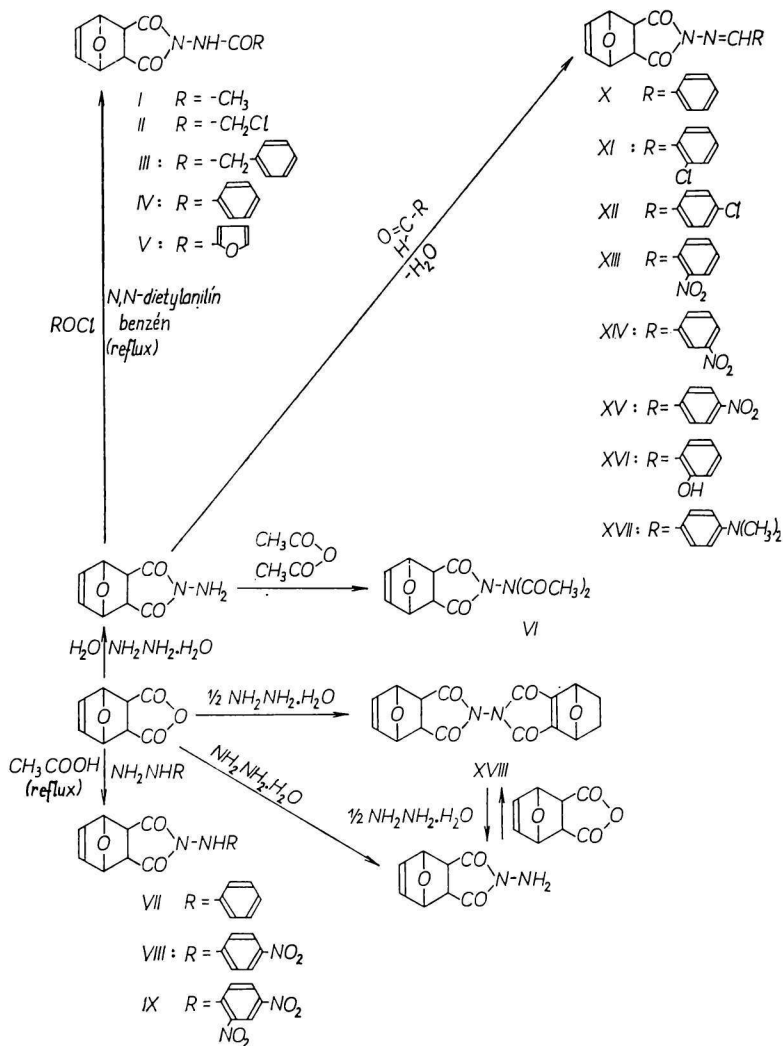
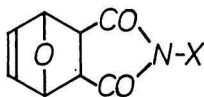












Schéma 1

ximid pôsobením vodného roztoku hydrazínhydrátu [1] a finálne látky *N*-anilino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid a jeho nitroderiváty (*VII–IX*) pôsobením fenyhydrazínu, resp. jeho nitroderivátov. Kým reakciu s hydrazínhydrátom sme vykonali vo vodnom prostredí, pri reakcii s fenyhydrazínom a jeho derivátmi sa ako reakčné prostredie osvedčila ľadová kyselina octová.

Acetyláciou *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu nadbytkom acetanhydridu sme získali *N*-(diacetylamino)derivát (*VI*). Obdobným

Tabuľka 1
Prehľad pripravených finálnych látok



Látky	X	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	Analýza % N		Výťažok %
					vypočítané	zistené	
I	—NH—CO—CH ₃	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄	222,20	183—185 za rozkladu	12,61	12,57	46,4
II	—NH—CO—CH ₂ —Cl	C ₁₀ H ₉ ClN ₂ O ₄	256,64	152—155 za rozkladu	10,92	11,18	24,4
III	—NH—CO—CH ₂ — 	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	298,29	152—154 za rozkladu	9,39	9,29	92,3
IV	—NH—CO— 	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄	284,25	rozklad nad 151 °C	9,85	9,71	94,8
V	—NH—CO— 	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₅	274,23	rozklad nad 177 °C	10,22	10,12	76,9
VI	—N $\begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₅	264,23	146,5—147,5 za rozkladu	10,60	10,62	42,9
VII	—NH— 	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃	256,25	189—191 za rozkladu	10,93	10,99	70,3
VIII	—NH— 	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₅	301,25	189—192 za rozkladu	13,95	13,88	76,4
IX	—NH— 	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₇	346,25	233,5—235,5 za rozkladu	16,18	16,17	89,0
X	—N=CH— 	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	268,26	153—155,5 za rozkladu	10,44	10,57	64,6
XI	—N=CH— 	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₃	302,71	153—155,5 za rozkladu	9,26	9,11	55,0
XII	—N=CH— 	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₃	302,71	159—160	9,26	9,20	72,5
XIII	—N=CH— 	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₅	313,26	149—151	13,42	13,59	37,6

Pokračovanie tabuľky 1

Látky	X	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	Analýza % N		Výťažok %
					vypo- čítané	ziste- né	
XIV		C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₅	313,26	152—154 za rozkladu	13,42	13,49	52,6
XV		C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₅	313,26	163—165 za rozkladu	13,42	13,56	53,2
XVI		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄	284,26	163—164 za rozkladu	9,86	10,03	34,0
XVII		C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₃	311,33	rozklad nad 191 °C	13,50	13,51	55,6
XVIII		C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₆	328,27	rozklad nad 176 °C	8,54	8,74	78,0

spôsobom sme účinkom anhydridu kyseliny 1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarbónovej na uvedený *N*-aminoderivát získali bis(1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid) (XVIII). Tento bisderivát sme pripravili aj priamo z anhydridu kyseliny 1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarbónovej pôsobením polovičného množstva (1/2 mólu na 1 mól anhydridu) hydrazínhydrátu, a naopak povarením s vodným roztokom hydrazínhydrátu možno bisderivát previesť na *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid (schéma 1).

Monoacylderiváty (I—V) sme pripravili pôsobením ekvimolárneho množstva príslušného acylchloridu na *N*-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid v prostredí benzénu za prítomnosti *N,N*-dietylanilínu použitého na viazanie vznikajúceho HCl.

N-Benzalaminoderiváty (X—XVII) sme pripravili podľa postupu [1] pri furalovom deriváte kondenzáciou *N*-amino-1,4-cyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu s benzaldehydom, resp. s jeho príslušnými derivátmi (pozri schému 1).

Výťažky syntetizovaných látok uvedených typov uvádzame v tab. 1.

Pripravené látky sa skúmali na herbicídnoš z aspektu vzťahu štruktúrnych zmien k biologickej účinnosti. Sledoval sa účinok pri aplikácii do pôdy štandardnou metódou [2, 3]. Pozitívne výsledky sa dostali pri aplikácii do pôdy pred vysiatím (tab. 2), hoci aj tu nedosahujú syntetizované dikarboximidy hranicu pôsobenia štandardných herbicídov. Najlepšie ohodnotený *N*-(2,4-

Tabuľka 2

Test herbicídnosti pripravených látok aplikáciou do pôdy

Testované látky	Pšenica		Horčica		Cukrová repa		Pohánka		Hrach		Kukurica	
	Bonitačné hodnoty podľa dávky účinnej látky v kg/ha											
	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0
I	2,5	1	2	0	1	0	3,5	2	3	2	1,5	0
II	0	0	1	0	0	0	4,5	2	3	2	1	0
III	2,5	1	2,5	1	1	0	4,5	3,5	3,5	2,5	2,5	1,5
IV	1	0	0	0	0	0	4,5	3,5	3	2	2,5	1
V	2	0	1	0	0	0	4,5	2	3,5	2	1	0
VI	2,5	1	2,5	0	1	0	4,5	2,5	3,5	2	2,5	1
VII	2	0	2	0	2	0	5	3	3,5	2,5	2,5	0
VIII	0	0	0	0	1	0	5	3	3	2	2	0
IX	3	2	5	2,5	4	2,5	5	2,5	3	2,5	2,5	1
X	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
XI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XII	0	0	0	0	1,5	0	1,5	0	0	0	0	0
XIII	0	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XIV	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XV	0	0	0	0	0	0	1,5	0	0	0	0	0
XVII	0	0	0	0	0	0	4	1	2	1	0	0
XVIII	0	0	1,5	0	0	0	3	2	3	2	2	1
A	2,5	1	2	1,5	0	0	4,5	2	4	2	2,5	1
B	0	0	0	0	0	0	2,5	0	2	0	1,5	0

A = N-amino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid,

B = N-furalamino-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid.

Bonitačná stupnica 0–5; 0 = nepoškodené; 5 = totálne uhynutie.

-dinitroanilino)derivát (*IX*) prejavuje síce zjavnú fytotoxicitu i pri nižšej dávke (10 kg/ha), avšak pri tejto pôsobia skúšané štandardy vysoko fytocídne (tab. 3). Pozoruhodným účinkom na sledované modelové rastliny sa tento derivát vyznačuje až pri dávke 31,6 kg/ha. Táto intenzita nemá závažnejší herbicídny význam. Za látkou *IX* sa účinnosťou zaraďujú látky *III*, *VI* a východiskový nesubstituovaný *N*-aminoimid. Sú poznateľne slabšie účinné na horčicu a najmä sa líšia nedostatkom účinku na cukrovú repu. Iné substituenty na *N*-aminoskupine viedli v rôznom stupni k ďalšiemu znižovaniu, až k strate účinku: *N*-(anilino)- (*VII*) a *N*-(benzoylamino)- (*IV*) na pšenicu a horčicu, *N*-(acetylamino)- (*I*) na horčicu a kukuricu, *N*-(furoylamino)- (*V*), *N*-(*p*-nitroanilino)- (*VIII*) a *N*-(chlóracetylamino)- (*II*) na pšenicu, horčicu a kukuricu. K úrovni týchto derivátov, avšak s trocha slabším súhrnným účinkom sa priraduje bis(1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximid) (*XVIII*), ktorým sa súčasne uzatvára predchádzajúci rad látok, vyvolávajúcich zreteľnú, až značnú inhibíciu pohánky a hrachu i pri nižšej použitej dávke.

Tabuľka 3

Test herbicídnosti štandardov aplikáciou do pôdy

Štandard	Dávka účinnej látky kg/ha	Pšenica	Horčica	Cukrová repa	Pohánka	Hrach	Kukurica
<i>Simazín</i>	10,0	4,5	5	5	5	4	0
	3,16	4	5	5	5	4	0
	1,00	4	5		5	3	0
2,4-D	10,0	3,5	5	5	5	5	2
	3,16	2,5	5	5	2	5	0
	1,00	1	5	5	0	4,5	0
Cl-IPC	10,0	5	4	4	5	4,5	5
	3,16	5	3	3	5	1,5	4
	1,00	4,5	1,5	2	3	0	1,5
CMU	10,0	5	5	5	5	4	4
	3,16	5	5		5	3,5	3,5
	1,00	4,5	5	5	5	2	3,5

Fytotoxicky napospol menej účinnými sa ukázali látky *X–XVII* typu *N*-benzalaminoimidu.

Testovaná skupina látok najúčinnjšie a v prevládajúcej miere pôsobila na pohánku a hrach, slabšie a približne v rovnakom stupni na pšenicu, horčicu a kukuricu. V pozadí týchto rastlín zostala cukrová repa (malý účinok pri vyššej dávke).

Všeobecným príznakom herbicídneho účinku sledovaného radu látok bola inhibícia rastu, kombinovaná na kukurici a pohánke prípadne ešte inými známkami bežného poškodenia a na hrachu formatívnymi účinkami prejavujúcimi sa v zakrpatenosti jednotlivých orgánov. Zo vzoriek mal na hrach, pohánku a kukuricu najväčší účinok *N*-(fenacetylamino)derivát (*III*), taký istý účinok na pohánku i *N*-(benzoylamino)derivát (*IV*) a na hrach *N*-anilino-derivát (*VII*). Na pšenicu, horčicu a cukrovú repu sa najaktívnejším ukázal *N*-(2,4-dinitrofenylamino)derivát (*IX*), ktorý však značne atakoval aj ostatné objekty, čím sa prejavil ako látka s charakterom totálneho pôsobenia a zaradil sa súhrnným kvantitatívnym účinkom na prvé miesto v rade skúšaných dikarboximidov.

Ďakujeme J. Grňákovéj z Laboratória chémie PFUK v Bratislave za vykonanie analýz a inž. J. Synakovi, vedúcemu kolektívu v biologickom oddelení Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave, za testovanie herbicídnej účinnosti pripravených látok.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРБИЦИДНОСТИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-АМИНО-1,4-ЭНДОКСОЦИКЛОГЕКС-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА

М. Фурдик, Е. Сидоова, С. Приеградны

Лаборатория химии Естественного факультета Университета им. Коменского,
Братислава

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,
Братислава

Описывается синтез новых производных *N*-амино-1,4-эндоксоциклогекс-5-ен-2,3-дикарбоксимида, которые синтезировались с целью изучить влияние структурных изменений (вызванных различным замещением на *N*-аминогруппе) на гербицидную действенность.

Изучаемый ряд веществ имеет более низкую гербицидную действенность (таб. 2) по сравнению со стандартными гербицидами (таб. 3). Более выразительная действенность наблюдается только при более высоких концентрациях действенного вещества. Наиболее активной оказалась *N*-(2,4-динитрофениламино)-производная.

Preložila T. Dillingeroová

FORSCHUNG DER EIGENSCHAFTEN NEUER DERIVATE
VON *N*-AMINO-1,4-ENDOXOCYKLOHEX-5-EN-2,3-DIKARBOXIMID
ALS UNKRAUTVERTILGUNGSMITTEL

M. Furdík, E. Sidóová, S. Priehradný

Laboratorium für Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský Universität, Bratislava

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
Bratislava

Es wird die Synthese neuer Derivate von *N*-Amino-1,4-endoxocyklohex-5-en-2,3-dikarboximid beschrieben. Diese wurden zur Erforschung des Einflusses von Strukturänderungen (Änderung der Substituenten an der *N*-Amino-Gruppe) auf die herbicide Aktivität hergestellt.

Die Gruppe der studierten Stoffe wies im Vergleich mit standarden Unkrautvertilgungsmitteln (Tab. 3) einen niedrigeren Wirkungsgrad auf (Tab. 2). Eine mehr ausgeprägte Aktivität wurde nur bei höheren Konzentrationen der Stoffe gefunden. Von den studierten Stoffen erwies das *N*-(2,4-dinitrophenylamino)-Derivat die höchste Aktivität.

Preložil V. Jesenák

LITERATÚRA

1. Furdík M., Sidóová E., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae* (v tlači).
2. Linser A., Kiermayer O., *Methoden zur Bestimmung sämtlicher Wuchsstoffe*, 120. Springer-Verlag, Wien 1957.
3. Furdík M., Rapoš P., Štullerová A., Priehradný S., *Chem. zvesti* **17**, 616 (1963).

Do redakcie došlo 3. 3. 1965

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, inž. Eva Sidóová, CSc., Laboratorium chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Dr. Samo Priehradný, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie.