

Príspevok k etinylácii aduktov diénov s metylvinylketónom a s *N*-substituovanými maleínimidmi Výskum herbicídnej účinnosti finálnych látok

V. SUTORIS, M. FURDÍK

*Katedra organickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Syntetizovali sa etinylkarbinoly etinyláciou exocyklických ketónov (aduktov radu 1,3-diénov s metylvinylketónom) a bicyklických dikarboximidov lítno-hlinitým komplexom acetylénu. Potvrdil sa vplyv priestorového činiteľa tohto komplexu na výťažok etinylačnej reakcie v súhre s priestorovým činiteľom karbonylovej reakčnej zložky.

Skúmala sa herbicídna účinnosť pripravených etinylkarbinolov, z ktorých najmä látka *I* preukázala takmer súhlasnú účinnosť ako štandardná látka 2,4-D.

Niektoré etinylkarbinoly a ich deriváty, najmä získané na báze cyklohexanónu, preukázali vynikajúcu herbicídnu účinnosť [1]. V tejto práci sa zameriavame na výskum herbicídnej účinnosti produktov etinylácie predmetných aduktov, ktoré na rozdiel od uvedenej predchádzajúcej práce nemajú karbonylovú skupinu v skelete cyklu.

Experimentálna časť syntetická

Analytické údaje o syntetizovaných zlúčeninách sú uvedené v tab. 1.

3-Hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propín (I)

Metóda A

7,6 g (0,2 mólu) lítiumalumíniumhydridu sa odváži do 400 ml suchého tetrahydrofuránu (THF). Do tejto zmesi sa potom zavádza acetylén, ktorý sa púšťa cez vymrazovaciu zmes (éter + CO₂), koncentrovanú H₂SO₄ a tuhý KOH. Ukončenie reakcie sa pozná podľa toho, že prestane jemné penenie, spôsobené unikajúcim vodíkom. Priebeh možno pozorovať aj podľa tepelného sfarbenia — exotermická reakcia. 3-Acetyl-bicyklo[2,2,1]-hept-5-en sa pridá za 20 minút, pričom sa pozorovalo mierne zahriatie reakčnej zmesi. Reakcia prebiehala za stáleho miešania. Po skončení pridávania 3-acetyl-bicyklo[2,2,1]-hept-5-en sa reakčná zmes 4 hodiny zahrieva na vodnom kúpeli. THF sa oddestiloval, pridalo sa dvojnásobné množstvo, t. j. 800 ml éteru a rozklad sa urobil 3 %-nou HCl alebo nasýteným roztokom NH₄Cl. Po filtrovaní sa éterický roztok sušil síranom sodným a po opätovnej filtrácii sa éter oddestiloval. Zvyšok sa destiloval pri 2 torr. Izolovala sa frakcia o b. v. 73—76 °C. Výťažok je 36 %, počítané na ketón.

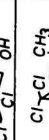
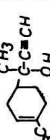
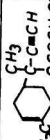
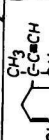
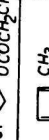
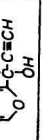
Infračervené spektrum:

$\tilde{\nu}_{\text{C-H}}$ 3310 cm⁻¹, 2115 cm⁻¹,

$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ 3610 cm⁻¹, 3450 cm⁻¹,

$\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ 3070 cm⁻¹.

Tabuľka 1

Zlú- čeni- na	Štruktúrny vzorec	Sumárny vzorec	M	B. v. °C/torr (b. t. °C Kofler)	Analýza					
					% C		% H		% Cl	
					vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené
I		$C_{11}H_{14}O$	162,22	73—76/2	81,54	81,60	8,70	8,82	—	—
II		$C_{11}H_{18}O$	166,25	88/9	79,57	79,51	10,92	10,81	—	—
III		$C_{11}H_{10}Cl_4O$	299,99	130—133/1,5	—	—	—	—	47,26	47,35
IV		$C_{11}H_{12}Cl_6O$	372,90	153/6	35,41	35,28	3,24	3,19	57,02	57,16
V		$C_{11}H_{16}O$	164,24	84—86/1,5	80,55	80,47	9,83	9,78	—	—
VI		$C_{13}H_{17}O_2Cl$	240,72	129/1	64,79	64,67	7,10	7,16	14,70	14,58
VII		$C_{10}H_{13}OCl$	184,65	103—105/3	—	—	—	—	19,16	19,30
VIII		$C_{12}H_{14}O_2Cl_2$	261,13	132/1	—	—	—	—	27,16	27,25
IX		$C_8H_6O_2$	136,14	60—62/1	70,64	70,56	5,92	6,00	—	—
X		$C_{14}H_{17}O_2N$	231,27	(168)	—	—	—	—	—	6,12
XI		$C_{17}H_{15}O_2N$	265,29	(192)	—	—	—	—	—	5,40

Metóda B

Potrebný etylmagnéziumbromid sa pripravil z 2,4 g (0,1 mólu) horčíka a 10,9 g (0,1 mólu) etylbromidu v 100 ml suchého tetrahydrofuránu. Do banky, ktorá je opatrená prívodom acetylénu, chladičom, miešadlom a oddeľovacím lievikom, pridalo sa 100 ml suchého THF, 0,2 g Cu_2Cl_2 a začal sa pridávať acetylén, ktorý sa púšťal cez vymrazovaciu zmes, koncentrovanú H_2SO_4 a tuhý KOH za súčasného prikvapkávania roztoku etylmagnéziumbromidu. Reakčný roztok sa mierne penil od unikajúceho etánu. Po skončení penenia sa acetylén za miešania zavádzal ešte jednu hodinu. Potom sa po kvapkách pridalo 13,6 g (0,1 mólu) 3-acetyl-bicyklo[2,2,1]hept-5-enu, pričom sa pozorovalo mierne zvýšenie teploty reakčného prostredia. Reakčná zmes sa za normálnej teploty miešala ešte 5 hodín a jednu hodinu sa zahrievala na reflux. Po ochladení sa uskutočnil rozklad nasýteným roztokom NH_4Cl . THF sa odfiltroval a zvyšok sa 2 krát extrahoval éterom. Po vysušení síranom horečnatým sa rozpúšťadlá oddestilovali z vodného kúpeľa a ostatok sa destiloval za vákuu. Žiadaný produkt sa izoloval pri 74 °C/3 torr. Výťažok je 30 %.

3-Hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propán (II)

Etylmagnéziumbromid sa pripravil z 4,8 g (0,2 mólu) horčíka a 21,8 g (0,2 mólu) etylbromidu v 200 ml suchého éteru. Za prikvapkávania 27,2 g (0,2 mólu) 3-acetyl-bicyklo[1,2,2]hept-5-enu počas dvoch hodín sa pozorovala exotermická reakcia. Rozklad sa uskutočnil nasýteným roztokom NH_4Cl . Po vysušení a oddestilovaní éteru a nezreagovaného ketónu sa izolovala frakcia pri 88 °C/9 torr. Výťažok je 62 %.

3-Hydroxy-3-metyl-3-(1',4',5',6'-tetrachlór-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-3-yl)propín (III)

Z 1,9 g (0,05 mólu) LiAlH_4 v 100 ml THF sa pripravil lítno-hlinitý komplex acetylénu spôsobom uvedeným pri príprave 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)-propínu (I). Po pridaní 54,8 g (0,2 mólu) 3-acetyl-1,4,5,6-hexachlór-bicyklo[2,2,1]hept-5-enu reakčná zmes sa 4 hodiny zahrievala pod spätným chladičom s chlóralkaliom uzáverom. Po oddestilovaní THF sa rozklad robil v éteri nasýteným roztokom NH_4Cl . Po vysušení a oddestilovaní éteru sa izolovala frakcia o b. v. 130—133 °C/1,5 torr. Výťažok je 54 %, počítané na ketón.

3-Hydroxy-3-metyl-3-(1',4',5',6',7',7'-hexachlór-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-3-yl)propán (IV)

Syntéza sa uskutočnila rovnakou metódou ako pri 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propáne (II). Produkt sa destiloval pri 153 °C/6 torr. Reakcia prebiehala na 80 %.

3-Hydroxy-3-metyl-3-(1'-metylcyklohex-1'-en-4'-yl)propín (V)

Reakcia sa uskutočnila na základe prípravy lítno-hlinitého komplexu acetylénu ako v predchádzajúcich postupoch, napríklad pri príprave 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propínu. Reakčná zmes sa po pridaní 1-acetyl-4-metylcyklohex-4-enu zahrievala na reflux jednu hodinu. Po oddestilovaní THF sa rozklad

uskutočnil v éteri. Vákuovou destiláciou sa izoloval 3-hydroxy-3-metyl-3-(1'-metylcyklohex-1'-en-4'-yl)propín, ktorý mal bod varu pri 84—86 °C/1,5 torr. Výťažok je 82 %.

3-Chlóracetyl-3-metyl-3-(1'-metylcyklohex-1'-en-4'-yl)propín (VI)

Príprava sa uskutočnila ako pri 3-chlóracetyl-3-metyl-3-(1'-chlórcyklohex-1'-en-4'-yl)propíne (VIII). 3-Chlóracetyl-3-metyl-3-(1'-metylcyklohex-1'-en-4'-yl)propín sa izoloval pri 129 °C/1 torr. Výťažok je 35 %.

3-Hydroxy-3-metyl-3-(1'-chlórcyklohex-1'-en-4'-yl)propín (VII)

Lítno-hlinitý komplex acetylénu sa pripravil z 3,8 g (0,1 mólu) LiAlH_4 v 200 ml suchého THF spôsobom uvedeným pri príprave 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propínu (I). Po pridání 63,3 g (0,4 mólu) 1-acetyl-4-chlórcyklohex-4-enu sa reakčná zmes ešte 2 1/2 hodiny zahrievala na 45 °C. Oddestilovaný THF sa nahradil 500 ml éteru a rozklad sa uskutočnil nasýteným roztokom NH_4Cl . 3-Hydroxy-3-metyl-3-(1'-chlórcyklohex-1'-en-4'-yl)propín sa izoloval pri 103—105 °C/3 torr. Výťažok je 85 %, počítané na ketón.

3-Chlóracetyl-3-metyl-3-(1'-chlórcyklohex-1'-en-4'-yl)propín (VIII)

Do 9,2 g (0,05 mólu) 3-hydroxy-3-metyl-3-(1'-chlórcyklohex-1'-en-4'-yl)propínu, 30 ml benzénu a 3,8 g (0,05 mólu) pyridínu sa za stáleho miešania pri teplote 0 °C prikvapkávalo v priebehu 30 minút 5,7 g (0,05 mólu) chlóracetylchloridu. Po trojhodinovom miešaní za normálnej teploty sa reakčná zmes ešte jednu hodinu refluxovala. Po odfiltrovaní chloridu pyridínia sa benzénový roztok dvakrát premyl po 10 ml vody, vysušil sa síranom sodným a oddestiloval sa. Vzniknutý 3-chlóracetyl-3-metyl-3-(1'-chlórcyklohex-1'-en-4'-yl)propín sa destiloval pri 132 °C/1 torr. Výťažok je 57 %.

3-Hydroxy-3-metyl-3-furylpropín (IX)

Syntéza sa uskutočnila rovnakým spôsobom ako pri príprave 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propínu (I). 3-Hydroxy-3-metyl-3-furylpropín sa destiloval pri 60—62 °C/1 torr. Výťažok je 72 %.

N-Izopropyl-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-(2'-hydroxy-2'-etinylnpyrolid)-5'-on (X)

Lítno-hlinitý komplex acetylénu sa pripravil za rovnakých podmienok ako pri 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propíne (I). N-Izopropyl-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximid sa rozpustil v 20 ml suchého THF a pridával sa v priebehu dvoch hodín pri teplote 10—15 °C. Ďalší postup bol rovnaký ako pri príprave N-fenyl-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-(2'-hydroxy-2'-etinylnpyrolid)-5'-onu (XI). Kryštalizácia sa uskutočnila zo zmesi rozpúšťadiel (acetón—éter) (2 : 3). Bod topenia je 168 °C, výťažok je 64 %, počítané na východiskový imid.

N-Fenyl-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-(2'-hydroxy-2'-etinyl-pyrolid)-5'-on (XI)

Lítно-hlinitý komplex acetylénu sa pripravil za rovnakých podmienok ako pri 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propíne (I). *N*-Fenyl-bicyklo[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dikarboximid sa pred pridávaním rozpustil v 30 ml suchého THF. V priebehu dvoch hodín sa pridal celý objem za udržiavania teploty pri 10 až 15 °C. Po ďalšom jedn hodinovom miešaní sa obsah 4 hodiny refluxoval. THF sa oddestiloval a pridalo sa 500 ml éteru. Rozklad komplexu sa uskutočnil pri teplote —2 °C až +5 °C 3 %-nou HCl. Éter sa odfiltroval a sušil sa síranom horečnatým. Po oddestilovaní éteru zostatok sa kryštalizoval zo zmesi acetón—éter (1 : 5). Bod topenia je 192 °C, výťažok je 47 %, počítané na východiskový imid.

Experimentálna časť spektrálna

Infračervené spektrá pripravených látok sa merali na dvojlúčovom spektrofotometri Zeiss UR-10.

Tabuľka 2

Polohy niektorých absorpčných pásov na infračervených spektrách syntetizovaných zlúčenín

Zlúče- nina	$\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CH}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{all. C-H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$	
I	3310 s	2115 sl	3610 str 3450 s	3070 str	1640 sl	1340 str	1120 s	2985 s 2878 str		
II			3600 str 3500 s	3060 s	1667 sl 1648 sl 1636 sl	1385 str 1343 str	1140 str	2960 s 2880 s		
III	3310 s	2120 sl	3600 str 3460 sl	3008 sl	1605 s			2995 str 2960 str 2943 str 2880 sl		
V	3320 s	2115 sl	3620 str 3480 sl	3013 sl				2970 str 2935 s 2832 str		
VII	3315 s	2120 sl	3620 str 3475 str		1670 s			2990 str 2940 s 2910 str 2850 str		
X		2120 sl	3580 sl		1655 s			2950 s 2865 s	3275 sl 3230 str	ben- zé- nový kruh
XI		2120 str	3610 str		1663 s 1605 sl				3330 str 3234 str	1480 s

Použila sa technika merania tenkých filmov medzi okienkami (látky *I*, *II*), suspenzií v parafínovom oleji (látky *X*, *XI*) a roztokov v chloride uhličitom (látky *III*, *V*, *VII*) v 0,1 mm kvete.

Polohy niektorých typických pásov sú uvedené v tab. 2.

Výsledky a diskusia

Exocyklické ketóny, ktoré slúžili ako východisková reakčná zložka pre etynyláciu, sme pripravili opísaným spôsobom Dielsovou—Alderovou reakciou príslušných 1,3-diérov s metylvinylketónom [2]. Použili sa tieto diény: cyklopentadién, tetrachlórcyklopentadién, hexachlórcyklopentadién, izoprén a chloroprén (schéma 1). Keďže bicycklické adukty cyklopentadiénu a jeho derivátov s metylvinylketónom, ako aj uvedené adukty sú pri použitých reakčných

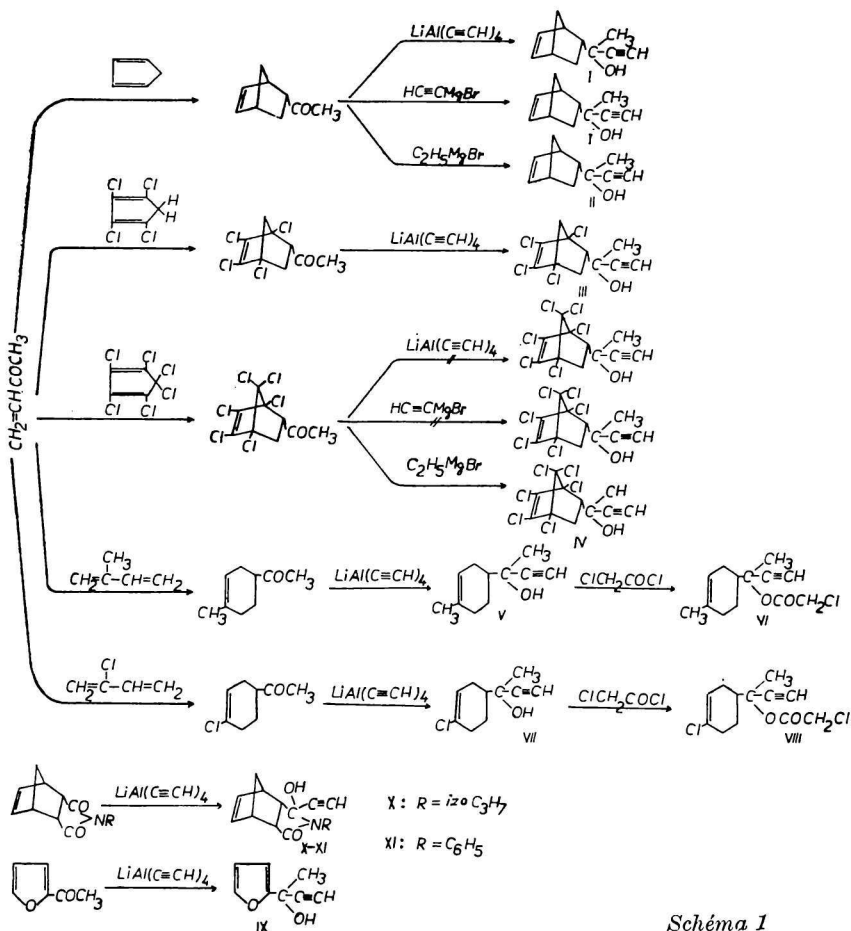


Schéma 1

podmienkach [2, 3] prakticky *endo*-izomérnej štruktúry, nerozdeľovali sme reakčný produkt na izoméry.

Ďalšou reakčnou zložkou pre etynyláciu bol *N*-izopropyl-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximid a *N*-fenyl-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximid, ktoré sme pripravili známym spôsobom [3]. Okrem toho sme na porovnanie použili ako karbonylovú zložku aj fural.

Etynyláciu uvedených karbonylových zložiek sme uskutočnili podľa známej metódy pôsobením lítno-hlinitého komplexu acetylénu [4] v prostredí THF. Pri látke *I* sme okrem tohto spôsobu etynyláciu vykonali aj pôsobením Grignardovho činidla. Výťažky etynylácie lítno-hlinitým komplexom sa pohybovali v rozmedzí 35–85 % na východiskovú karbonylovú zložku. Z práce [4] je známe, že sa pri etynylácii lítno-hlinitým komplexom acetylénu uplatňuje priestorový činiteľ tohto činidla v súhre s priestorovým činiteľom karbonylovej zložky. Naše výsledky zodpovedajú tomuto poznatku. Najvyššie výťažky (82–85 %) sme dosiahli pri etynylácii aduktov chloroprénu a izoprénu, ktorým chýba *endo*-mostík, spôsobujúci priestorovú prekážku. Pri adukte hexachlór-cyklopentadiénu obsahujúcom *endo*-dichlórmetylénový mostík sme nezískali etynlovaný produkt ani pôsobením lítno-hlinitého komplexu, ani Grignardovým činidlom, zatiaľ čo látku *I*, ktorá má menej objemný *endo*-metylénový mostík, sme pripravili vo výťažku 36 %. Pre porovnanie uvádzame, že podľa práce [5] etynylácia bicyklických ketónov, najmä s *endo*-metylénovým mostíkom, acetylidom sodným dáva výťažky asi 80 %.

Tabuľka 3

Bonitácia účinku štandardov pri aplikácii do pôdy

Zlúčenina	Hrach		Pšenica		Pohánka		Cukrová repa		Horčica		Kukurica	
	Dávka substancie 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>I</i>	5	3,5	5	4	5	4	5	5	5	5	5	2,5
<i>II</i>	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0
<i>III</i>	0	0	3	0	3	2	4	2,5	2,5	0	2,5	1,5
<i>VII</i>	0	0	3	1,5	2,5	1	1,5	1	2,5	1,5	2	1
<i>V</i>	4	2,5	3,5	2	3	2	5	2	5	2,5	2,5	2
<i>IX</i>	1,5	0	3,5	2,5	3	0	4	1	2,5	0	2	1
<i>X</i>	0	0	2	1	—	—	1	0	2,5	1	1	0
<i>XI</i>	1	0	0	0	—	—	0	0	0	0	0	0

V prípade finálnych látok *X* a *XI* sme etynyláciu východiskových bicyklických dikarboximidov takisto uskutočnili lítno-hlinitým komplexom v prostredí THF na rozdiel od spôsobu, opísaného v literatúre pre etynyláciu *N*-substituovaných ftalimidov acetylidom lítnym v kvapalnom amoniaku [6].

Identita syntetizovaných finálnych látok sa okrem elementárnej analýzy potvrdila aj interpretáciou infračervených absorpčných spektier. Pri etynylovaných karbinoloch *I*, *III*, *V*, *VII*, ako aj pri etynylovaných dikarboximidoch *X*, *XI* sa zistili absorpčné maximá v oblasti 3280–3250 cm⁻¹ zodpovedajúce vibrácii $\equiv\text{C}-\text{H}$ a maximá v oblasti 2120–2110 cm⁻¹ zodpovedajúce vibrácii $\text{C}\equiv\text{C}$. Ďalej sa pri uvedených látkach zaznamenali maximá v oblasti 3620–3610 cm⁻¹, zodpovedajúce vibrácii $\text{O}-\text{H}$ terciárnych alkoholov. Okrem toho prítomnosť skupín OH pri látkach *V* a *VII* sa potvrdila prípravou esterov pôsobením chloridu kyseliny chlórctovej (látky *VI*, *VIII*). Pri etynylácii bicyklických dikarboximidov (látky *X*, *XI*), ako sme zistili, nenastalo ani čiastočné rozštiepenie imidického cyklu, ako to pozorovali autori práce [6] pri etynylácii *N*-substituovaných ftalimidov.

Účinok sa sledoval v štandardných screening-testoch pri aplikácii do pôdy a na list [1, 7] (tab 3 až 5).

Namiesto štandardných fotomisiiek (0,1 m²) sa pri týchto látkach použili menšie kruhové vegetačné nádoby (3,16 dm²) a z modelových rastlín sa vynechala pohánka.

V skupine 3-hydroxy-3-metyl-propínderivátov *I*–*IX* upozornil na seba význačným inhibičným účinkom pri aplikácii do pôdy 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propín (*I*). Pri dávke 31,6 kg/ha úplne potlačil vzhádzanie všetkých modelových rastlín (pôda v nádobe bola bez akejkoľvek

Tabuľka 4

Bonitácia účinku štandardov pri aplikácii do pôdy

Herbicíd	Dávka účinnnej látky v kg/ha	Hrach	Pšenica	Pohánka	Cukrová repa	Horčica	Kukuri- ca
<i>Simazín</i>	10,0	3,5	5	5	5	5	0
	3,16	3	4,5	5	5	5	0
	1,0	3	4,5	5	5	5	0
2,4-D	10,0	5	4	4,5	5	5	2
	3,16	5	3	2	5	5	2
	1,0	5	2,5	1	4	5	1,5
CIPC	10,0	5	5	5	4	4	5
	3,16	1	5	5	3	3,5	4
	1,0	0	5	4	0	0	2,5

Tabuľka 5

Bonitácia účinku štandardov pri aplikácii na list

Zlúčenina	Pohánka		Cukrová repa		Horčica		Pšenica		Hrach	
	Koncentrácia účinnej látky v %									
	1,0	0,1	1,0	0,1	1,0	0,1	1,0	0,1	1,0	0,1
I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
II	1	0	0	0	1	0	1,5	0	0	0
III	2,5	0	2	0	3	0	0	0	0	0
VII	1	0	0	0	2,5	0	1,5	0	1,5	0
V	3	1	0	0	2,5	0	2	0	1	0
IX	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X	0	0	0	0	1,5	0	0	0	0	0
2,4-D	4	3,5	5	5	4,5	4	0	0	3,5	2
DNOK	5	5	5	5	5	5	0	0	2	0

vegetácie); pri dávke 10,0 kg/ha, ktorá bola spoločná so štandardmi, pôsobil na pšenicu, pohánku, cukrovú repu, horčicu a kukuricu celkom alebo takmer súhlasne ako 2,4-D, iba na hrach bol menej účinný. Takisto kvalitatívnym prejavom bola táto látka zhodná s 2,4-D (silné retardovanie až zamedzenie rastu bez iných vedľajších príznakov). Treba však povedať, že táto podobnosť 3-hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propínu s 2,4-D je len pri pôsobení cez korene. Pri aplikácii na nadzemné orgány sa nijaké pôsobenie pri tejto látke nezistilo, čo je jej značným nedostatkom pred 2,4-D. Zaznačený vysoký účinok pri aplikácii do pôdy je podmienený jednak prítomnosťou acetylenickej väzby — zodpovedajúci derivát s trojuhlíkatým parafinickým alkylom II sa herbicídne neprejavil — jednak substituentom bicyklo[2,2,1]-hept-5-(-en-3'-yl), ktorého výmenou za iný substituent, resp. chloráciou sa znižovala fytotoxicita až na herbicídne nevýznamnú mieru. Substituent (1'-metyl-cyklohex-1'-en-4'-yl) (V) pri nižšej dávke porovnateľnej so štandardmi ešte znateľne inhiboval všetky sledované rastliny, kým substituent (1',4',5',6'-tetrachlór-bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl) už len pohánku, cukrovú repu a slabo kukuricu (hrach vôbec fytotoxicky neovplyvnil), substituent -furyl (IX) pri nižšej dávke zreteľnejšie pôsobil iba na pšenicu a (1'-chlór-cyklohex-1'-en-4'-yl) VII účinkoval slabo na pšenicu a horčicu; vôbec ne-

poškodil hrach, podobne ako substituent pri zlúčenine *III*. Pri vyššej dávke sa pri všetkých spomenutých substituentoch prejavil značný fyto toxický účinok na väčšinu pokusných rastlín. Sumárna aktivita sa znižovala v rade substituentov pri zlúčeninách *V*, *IX*, *III*, *VII*. Treba však poznamenať, že hoci aj výraznejší účinok pri takejto hladine nemá už závažnejší herbicídny význam.

3-Hydroxy-3-metyl-3-(bicyklo[2,2,1]hept-5'-en-3'-yl)propín ako najlepšie o-hodnotený pri aplikácii do pôdy je vhodný jednak na podrobnejšie biologické testy, jednak na ďalšie obmenné syntézy v polohe 3-propinyl-alkínu, aby sa mohla posúdiť herbicídna hodnota prípadných nových substituentov, resp. utvrdiť voľba už testovaných hydroxylových a metylových substituentov.

Látky *I*, *III* a *VII* sa orientačne testovali aj na insekticídnu účinnosť, pričom sa ukázali ako slabo insekticídne účinné.

Ďakujeme D. Hatalovej a J. Grňákovéj z Laboratória chémie Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave za vykonanie analýz a kolektívu Biologického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za preskúmanie herbicídnej účinnosti.

ЗАМЕТКА К ЭТИНИЛИРОВАНИЮ АДДУКТОВ ДИЕНОВ
С МЕТИЛВИНИЛКЕТОНОМ И С *N*-ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛЕИНИМИДАМИ
ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРБИЦИДНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ФИНАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

В. Суторис, М. Фурдик

Кафедра органической химии Естественного факультета Университета им. Коменского,
Братислава

Синтезировались этинилкарбинолы этинилизацией экзоциклических кетонов (аддуктов ряда 1,3-диенов с метилвинилкетонам) и бициклических дикарбоксимидов LiAl-комплексом ацетилена. Было подтверждено влияние пространственного фактора этого комплекса на выход реакции этинилирования в согласии с пространственным фактором карбонильного реакционного компонента.

Была изучена гербицидная деятельность полученных этинилкарбинолов, из которых особенно вещество *I* обладало почти такой же деятельностью, как и стандартное вещество 2,4-D (см. таб. 3).

Preložil M. Fedoroňko

BEITRAG ZUR ÄTHINYLIERUNG DER ADDUKTE VON DIENEN
MIT METHYLVINYLKETON UND MIT N-SUBSTITUIERTEN MALEINIMIDEN

FORSCHUNG DER HERBIZIDEN WIRKSAMKEIT VON FINALEN STOFFEN

V. Sutoris, M. Furdík

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

Es wurden Äthynylcarbinole durch Äthinylierung exocyclischer Ketone (der Addukte der Reihe der 1,3-Diene mit Methylvinylketon) und bicyclischer Dicarboximide mit dem LiAl-Komplex des Acetylens synthetisiert. Es wurde der Einfluß des Raumfaktors dieses Komplexes auf die Ausbeute der Äthinylierungsreaktion im Zusammenspiel mit dem Raumfaktor der Carbonyl-Reaktionskomponente bestätigt.

Ferner wurde die herbizide Wirksamkeit der hergestellten Äthynylcarbinole untersucht, unter denen insbesondere der Stoff *I* eine mit dem Standardstoff 2,4-D nahezu übereinstimmende Wirksamkeit aufgewiesen hat (s. Tab. 3).

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Furdík M., Rapoš P., Štullerová A., Priehradný S., *Chem. zvesti* **17**, 616 (1963).
2. Dinwiddie J. G., Jr., McManus S. P., *J. Org. Chem.* **30**, 766 (1965).
3. Furdík M., Sutoris V., Drábek J., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom **3**, Fasc. 2—3, 99 (1959).
4. Gavrilenko V. V., Ivanov L. L., Zacharkin I. L., *Ž. obšč. chim.* **35**, 635 (1965).
5. Görlich B., Hildebrandt G., *Chem. Ber.* **91**, 2388 (1958).
6. Ried W., Fastabend W., *Chem. Ber.* **95**, 1962 (1962).
7. Šály A., Ondrejka J., Gahér S., *Polnohospodárstvo* **9**, 129 (1962).

Do redakcie došlo 11. 7. 1966

Adresu autorov:

Doc. RNDr. Viktor Sutoris, CSc., prof. Ing. Mikuláš Furdík, Katedra organickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.