

В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Исследования в области синтеза гербицидов

Сообщение IV. К вопросу каталитического действия органических оснований на образование сложных эфиров

Ранее было установлено, что пиридин, алифатические амины и соли пиридиниевых оснований резко ускоряют взаимодействие натриевых солей карбоновых кислот с 1,3-дихлорбутеном-2. На основании этого был разработан доступный метод синтеза высокоактивного гербицида γ -хлоркротилового эфира 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты („кротилина“), его аналогов и γ -хлоркротиловых эфиров различных алифатических и ароматических кислот [1].

Проведенные в этом направлении дальнейшие работы, преследовавшие цель испытания каталитических свойств других оснований, показали, что реакция образования перечисленных эфиров катализируется также в присутствии следов гексаметилентетрамина.

Данное обстоятельство до некоторой степени упрощает синтез γ -хлоркротиловых эфиров карбоновых кислот, так как гексаметилентетрамин доступнее и дешевле пиридина. Ввиду этого при разработке технологии получения „кротилина“ и изготовлении его опытной партии вместо пиридина в качестве катализатора был применен гексаметилентетрамин. Благодаря этому способ получения гербицида стал для производства вполне приемлемым.

В настоящем сообщении приведены также результаты изучения каталитического действия органических оснований на этерификацию солей карбоновых кислот посредством галоидопроизводных, построенных по типу 1,3-дихлорбутена-2, т. е. содержащих хлорметильную группу по соседству с двойной связью.

В качестве таких галоидопроизводных были использованы хлористый и бромистый аллилы, этиловый эфир хлоруксусной кислоты, хлористые бензил, анизил и алкиловые эфиры 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты.

Как можно было ожидать, большинство этих соединений, подобно 1,3-дихлорбутену-2, легко реагируют с натриевыми солями карбоновых кислот лишь в присутствии пиридина, а также гексаметилентетрамина, причем ожидаемые в результате этой реакции эфиры с удовлетворительными выходами (в среднем 60—70% теории) могут быть получены в среде толуола и при небольшом избытке галоидопроизводного.

В этих же условиях без применения катализатора соли карбоновых кислот или не реагируют с галоидопроизводными, или образуют соответствующие эфиры с низкими выходами (см. таблицу 1).

Таблица 1

Каталитическое действие пиридина на образование сложных эфиров из 0.1 моля натриевой соли кислоты в среде 15 мл толуола

Соли карбоновых кислот	Хлорпроизводные	Количество		Нагревание		Выходы эфиров %
		галоидо-производного в молях	пиридина в г	температура в °С	продолжительность в часах	
уксусной	<chem>ClCH2C6H5</chem>	0.13	0.5	130—135	5	64.9
.	.	0.13	—	130—135	5	36
бензойной	<chem>ClCH2COOC2H5</chem>	0.15	1.5	130—135	4	71.4
.	.	0.15	—	130—135	4	—
.	<chem>ClCH2C6H4CH3</chem>	0.13	0.5	145—150	3	72.1
.	.	0.13	—	145—150	3	3.7
фуран-2-карбоновой	<chem>ClCH2C4H3O2COOC2H5</chem>	0.13	0.5	145—150	2	79
.	<chem>ClCH2C4H3O2COOCH3</chem>	0.13	—	145—150	2	—

Было установлено, что на выходы эфиров и скорость их образования влияет также природа реагирующих веществ. Так, 1,3-дихлорбутен-2, хлорметильные производные алкиловых эфиров фуран-2-карбоновой кислоты, бензил- и анизилхлориды реагируют с солями карбоновых кислот сравнительно легче, чем этиловый эфир хлоруксусной кислоты. Поэтому при синтезе этиловых эфиров ацилгликолевых кислот потребовалось увеличить количество катализатора.

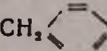
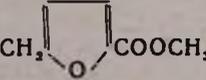
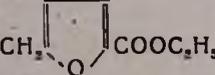
Несмотря на содержание подвижного атома хлора, хлористый аллил с солями карбоновых кислот (бензойной и фуран-2-карбоновой) не реагирует. В аналогичных условиях бромистый аллил взаимодействует с бензоатом натрия и образует ожидаемый эфир.

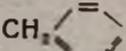
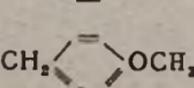
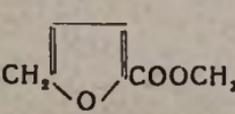
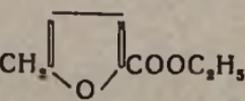
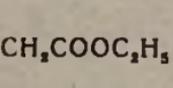
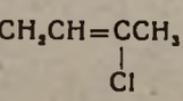
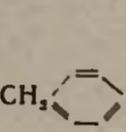
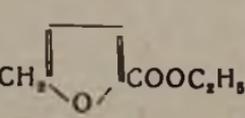
По ряду солей карбоновых кислот труднее всего превращается в эфир ацетат натрия, а легче—соответствующий фураат. Соли остальных кислот занимают промежуточное положение. Оптимальные условия образования полученных соединений и характеризующие их некоторые физико-химические константы приведены в таблице 2.

Экспериментальная часть

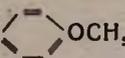
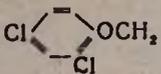
Получение технического γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д. Смесь 300 г технической натриевой соли 2,4-Д, содержащей 65% кислоты

Сложные эфиры RCOOR', полученные из 0,1 моля натриевой соли карбоновой кислоты в среде толуола

R	R'	Количество			T, в °C	Нагревание в часах	T. кип. в °C	Давление в мм	Выход в %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Примечание	
		галлопропан- водного в молях	катализатора									найдено	вычислено		
			пирри- дина	гексаме- тилен- тетр- амина											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	0,13	—	1	130—135	6	66—68	3	54,5	1,4162	1,0938	33,53	33,22	1	
	.	0,15	0,5	—	130—135	5	66—68	3	44,5	—	—	—	—		
	.		0,13	0,5	—	130—135	5	77—80	2	64,9	1,5057	1,0561	41,23	41,81	2
	.		0,13	0,5	—	145—150	5	111—112	1	74,1	1,5190	1,1101	48,05	47,07	3
	.		0,13	—	1	130—135	3	138—140	2	64,1	1,4960	1,2241	47,57	45,60	4
.		0,13	1,5	—	145—150	1,5	141—142	2	71,4	1,4920	1,1838	51,98	50,19	5	
C ₆ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	0,15	—	1,5	130—135	4,5	97—99	3	50,6	1,5182	1,0563	46,54	45,97	6	
	CH ₂ CH=CCH ₃	0,13	0,5	—	130—135	4	143—144	2	73	—	—	—	—	7	
		0,15	1,5	—	130—135	4	137	2	71,2	1,5040	1,1611	53,07	52,70	8	

1	2	3	4	5
C ₅ H ₅		0,13	0,5	—
.		0,13	0,5	—
.		0,13	—	1
.		0,13	0,5	—
		0,15	1,5	—
.		0,13	1	—
.	.	0,13	—	0,5
.		0,13	0,5	—
.		0,13	0,5	—

6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
145—150	3	161—162	2	72.1	1.5680	1.1163	62.17	61.30	9
145—150	3	183—185	1	71.6	1.5710	1.1498	67.50	67.56	10
130—135	3	195—196 (г. пл. 69)	2	65	—	—	—	—	11
145—150	3.5	193—195	2	67.5	1.5451	1.2090	71.92	69.68	12
145—150	2	134—135	2	60	1.4858	1.2158	46.77	45.58	13
130—135	1.5	125	3	67.5	1.5160	1.3707	46.60	46.15	14
130—135	6	125	3	60.5	—	—	—	—	
145—150	3	155—156	2	72.3	1.5540	1.1717	55.04	54.18	15
145—150	2	188	2	79	1.5332	1.2508	64.53	61.56	16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	0,13	0,5	—	145—150	3,5	182—183	2	69,1	1,5595	1,1473	68,22	67,56	17
	.	0,13	0,5	—	145—150	3	203—205 (т. пл. 45—46)	1	63	—	—	—	—	18
.	<chem>CC1=CC=C(C1)OC</chem>	0,13	0,5	—	145—150	1,5	223—224 (т. пл. 80)	1	65	—	—	—	—	19
.	<chem>CC1=CC=C(C1)C(Cl)=C</chem>	0,13	—	1	145—150	3,5	186—188	1	70,6	—	—	—	—	20

Примечания: По литературным данным, для 1—т. кип. 52°/12 мм; n_D^{20} 1,40292; d_4^{20} 0,9701 [2]; 2—т. кип. 92,5—93°/10 мм; n_D^{20} 1,5242; d_4^{21} 1,0400 [3]; 3—т. кип. 137—139°/12 мм; n_D^{15} 1,515; d_4^{15} 1,1150 [4]; 4—в лит. не описан, найдено %: С 54,53; Н 4,91; вычислено %: С 54,54; Н 5,05; 5—в лит. не описан, найдено %: С 56,54; Н 5,65; вычислено %: С 56,60; Н 5,66; 6—т. кип. 242°; d_{25}^{25} 1,0511 [5]; 7—описан нами [1]; 8—т. кип. 277—279°; $d_{20,4}^{20,4}$ 1,1509 [6]; 9—т. кип. 323—324°; $n_D^{21,5}$ 1,5685; d_4^{19} 1,1224 [7]; 10—т. кип. 207—208°/12 мм; 11—в лит. не описан, найдено %: С 64,30; Н 5,18; вычислено %: С 64,61; Н 4,61; 12—в лит. не описан, найдено %: С 65,56; Н 5,24; вычислено %: С 65,69; Н 5,10; 13—в лит. не описан, найдено %: С 54,87; Н 5,31; вычислено %: С 54,54; Н 5,05; 14—в лит. не описан, найдено %: С 17,71; 17,68; вычислено %: С 17,70; 15—т. кип. 173—175°/3 мм; n_D^{25} 1,5513 [8]; 16—в лит. не описан, найдено %: С 58,91; Н 4,70; вычислено %: С 59,09; Н 4,90; 17—в лит. не описан, найдено %: С 74,55; Н 5,95; вычислено %: С 74,79; Н 5,78; 18—Вагнер и сотрудники [9] для бензильного эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты указывают т. пл. 156°С, что не соответствует действительности. Повторение синтеза предложенным этими авторами способом—действием хлорангидрида кислоты на бензильный спирт—дало идентичный с синтезированным нами эфиром продукт; 19—в лит. не описан, найдено %: С 21,24; 21,16; вычислено %: С 20,82; 20—описан нами [1].

по экстракции, 360 г сырого 1,3-дихлорбутена-2 и 1,65 г продажного гексаметилентетрамина при перемешивании нагревают на масляной бане при 130—135°C в течение 5—6 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия и избыток дихлорбутена удаляют в слабом вакууме. Остаток — темно-бурая густая жидкость весом 300—330 г — представляет собою технический γ -хлоркротиловый эфир 2,4-Д, вполне пригодный для борьбы с сорной растительностью в посевах зерновых культур. По данным анализа, он обычно имеет следующий состав:

эфира—72—75%; дихлорбутена—0,6—1,2%; свободной кислоты—0,5—1%.

Получение сложных эфиров карбоновых кислот в среде толуола. Смесь 0,1 моля натриевой соли кислоты, 0,13—0,15 молей галоидопроизводного, 0,5—1,5 г катализатора и 15 мл толуола при перемешивании нагревают на масляной бане. Соотношение реагирующих веществ, количество катализатора, температура бани и продолжительность нагревания в каждом отдельном случае приведены в таблице 2.

По окончании реакции к смеси прибавляют 60—100 мл эфира и 50 мл воды, эфирный слой 1—2 раза промывают маленькими порциями 1%-ного раствора едкого натра, затем водой и высушивают над прокаленным хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме.

В ы в о д ы

Показано, что при синтезе γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д, а также других γ -хлоркротиловых эфиров вместо пиридина в качестве катализатора успешно может быть применен гексаметилентетрамин.

Одновременно установлено, что реакция образования других сложных эфиров путем взаимодействия натриевых солей карбоновых кислот с галоидопроизводными, содержащими хлорметильную группу по соседству с двойной связью, также ускоряется в присутствии следов пиридина и гексаметилентетрамина.

Разработанный на основании этого метод получения сложных эфиров является вполне доступным и поэтому может иметь препаративное значение.

Из числа полученных соединений γ -хлоркротиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты, этиловый эфир фуроилгликолевой кислоты, 4-метоксибензиловый эфир 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты и алкиловые эфиры 5-ацилоксиметилфуран-2-карбоновых кислот описываются впервые.

Վ. Վ. Դովլատյան և Թ. Օ. Չախրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV. էսթերների զոլացման վրա օրգանական հիմքերի կատալիտիկ ազդեցության նարցի շուրջը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է արված, որ 2,4-դիքլորֆենօքսիքացալսաթթվի γ -քլորկրոտիլալին էսթերի [1], ինչպես նաև ալլ թթուների γ -քլորկրոտիլալին էսթերների [2, 3] սինթեզի ժամանակ պիրիդինի փոխարեն որպես կատալիզատոր կարելի է հաջողությամբ օգտագործել հեքսամեթիլենտետրամինը:

Միաժամանակ հաստատված է, որ կրկնակի կապին հարևան քլորմեթիլալին խումբ պարունակող հալոգենածանցյալների (հատկապես քլորքացալսաթթվի էթիլէսթերի, բենզիլ- և անիզիլքլորիդների ու 5-քլորմեթիլֆուրան-2-կարբոնական թթվի ալկիլէսթերների) և կարբոնական թթուների նոտրիումական աղերի փոխազդեցությամբ համապատասխան էսթերների առաջացման ունակցիան նույնպես արագանում է պիրիդինի, ինչպես նաև հեքսամեթիլենտետրամինի ներկալուծությամբ (տես. աղյուսակ 1): Մշակված է էսթերների ստացման միանգամալն մատչելի պրեպարատիվ մեթոդ:

Ստացված միացութունների գոլացման օպտիմալ պայմանները, ինչպես նաև նրանց բնութագրող մի քանի ֆիզիկաքիմիական հաստատունները բերված են 2 աղյուսակում:

Ստացված էսթերներից ֆուրան-2-կարբոնաթթվի γ -քլորկրոտիլալին էսթերը, ֆուրիլալիլալի էթիլալին էսթերը, ֆենօքսիքացալսաթթվի բենզիլալին էսթերը, 2,4-դիքլորֆենօքսիքացալսաթթվի 4-մեթօքսիբենզիլալին էսթերը և 5-ացիլօքսիմեթիլֆուրան-2-կարբոնական թթուների ալկիլալին էսթերները նկարագրվում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 125, 201 (1959); В. В. Довлатян, Т. О. Чахрян, там же 12, 277 (1959).
2. T. Curtius, J. pr. Ch. (2) 85, 168 (1917).
3. A. Hesse, O. Zeitschel, J. pr. Ch. (2) 64, 256 (1901); Gladstone, J. Chem. Soc. 45, 246 (1884).
4. M. Tiffeneau, Führer, Bull. Soc. Chim. (4) 15, 169 (1914); G. Vavon, Ann. Chim. (9) 1, 158 (1914).
5. Schiff, Pharm. Chem. 1, 387 (1887).
6. J. Wislicenus, Andrejew, Lieb. Ann. 133, 284 (1855).
7. L. Claisen, Ber. 29, 649 (1896); Cotton, Mouton, Ann. Chim. (10) 28, 218 (1913).
8. E. Elle, R. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 74, 547 (1952).
9. Ch. Wagner, Ch. Hamner, H. Sell, J. Am. Chem. Soc. 75, 4861 (1953).