

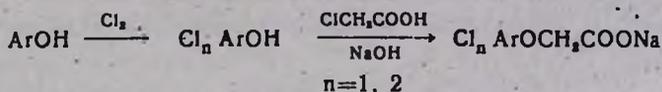
В. В. Довлатян

Исследования в области синтеза гербицидов

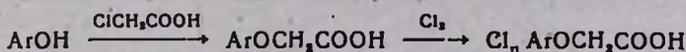
Сообщение VIII. К вопросу синтеза γ -хлоркротиловых эфиров арокси- и хлоруксусных кислот

Из ранее разработанных методов получения γ -хлоркротиловых эфиров ароксиуксусных кислот наиболее приемлемым оказался способ, основанный на конденсации натриевых солей кислот с 1,3-дихлорбутеном-2, легко осуществляемый в присутствии следов органических оснований в качестве катализатора [1—4].

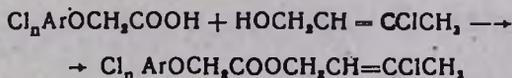
Указанный способ практически выгоден, в особенности если необходимые соли получаются не из соответствующих кислот, а непосредственно из хлорфенолов путем их конденсации с хлоруксусной кислотой под действием едкого натра по схеме:



Однако в последнее время галоидароксиуксусные кислоты в промышленности начали получать хлорированием ароксиуксусных кислот:



В связи с этим из способов синтеза указанных эфиров значительный интерес может представить тот, по которому эфиры получают из свободных галоидароксиуксусных кислот. Согласно этому способу кислоты этерифицируются γ -хлоркротиловым спиртом без применения катализаторов, при небольшом избытке спирта и при высокой температуре (150—155°):

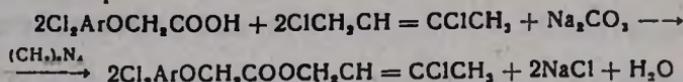


Опыты, проведенные с целью усовершенствования этого способа, показали, что процесс протекает сравнительно гладко и эфиры получают с более высокими выходами при осуществлении реакции в среде дихлорэтана, при температуре кипящей водяной бани и в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты.

Как и следовало ожидать, для эффективной этерификации кислот большое значение имеет также азеотропная отгонка выделившейся при реакции воды с растворителем.

Несмотря на эти улучшения, данный способ несколько неудобен в том отношении, что при его применении возникает необхо-

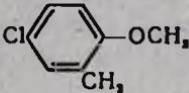
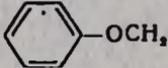
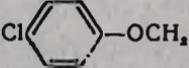
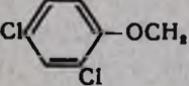
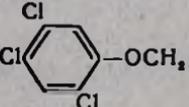
димось омыления 1,3-дихлорбутена-2 в γ -хлоркротиловый спирт. В дальнейшем указанное затруднение было устранено разработкой видоизмененного способа синтеза, сущность которого заключается во взаимодействии свободных кислот с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием кальцинированной соды и в присутствии уротропина в качестве катализатора:



Экспериментальная часть

Этерификация кислот γ -хлоркротиловыми спиртом. В 0,5 л круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с водоотделителем и механической мешалкой, помещают 0,1 моля кислоты, 0,13 моля γ -хлоркротилового спирта с т. кип. 88—90°/37 мм, 40 мл дихлорэтана и 0,252 г *p*-толуолсульфокислоты. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—4,5 часов. За это время в водоотделителе собирается около 1,7—2 мл воды. По охлаждении к смеси приливают 40—60 мл дихлорэтана, промывают разбавленным раствором соды и высушивают над безводным хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме. Выходы и некоторые физические константы полученных эфиров приведены в таблице.

Таблица

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	n_D^{20}
ClCH_2	70,9	89—90/2	—	1,4780
Cl_2C	72,2	89/2	—	1,4895
	76,1	182—184/2	жидкие кристаллы	
	81,08	155—156/2	—	1,5270
	93,4	174/2	62—63*	
	84,1	186—188/2	33—34**	
	75,5	199—200/3	67*	

* Перекристаллизованы из *n*-гептана.

** Перекристаллизованы из 70% водного спирта.

Этерификация кислот 1,3-дихлорбутеном-2. В 0,5 л трехлукбусную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 30 мл 1,3-дихлорбутена-2 с т. кип. 122—125°. Пустив в ходу мешалку, к содержимому колбы добавляют 0,19 г уротропина, а спустя 10—15 минут 22,1 г 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 139°, затем 9 г кальцинированной соды.

Смесь нагревают на масляной бане при 140—145° в течение 4—4,5 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия и избыток дихлорбутена удаляют в слабом вакууме. Остаток, темно-бурая жидкость весом 31—32 г, представляет собою сырой γ-хлоркротиловый эфир 2,4-Д. По данным анализа, полученный продукт обычно имеет следующий состав: γ-хлоркротилового эфира 2,4-Д 87—90%, дихлорбутена 0,5—1,5%, свободной кислоты 2—3%.

Дробной перегонкой в вакууме из сырого эфира получают чистый эфир с т. кип: 186—188°/2 мм, т. пл. 33—34°. Выход 26—27 г, или 84—87% теории.

Аналогично получен γ-хлоркротиловый эфир 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты; выход 75—80% теории, т. пл. 67°.

В ы в о д ы

Установлено, что галоидарокси- и хлоруксусные кислоты под действием γ-хлоркротилового спирта в среде дихлорэтана при применении каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты и азеотропной отгонке выделившейся при реакции воды с высокими выходами образуют ожидаемые γ-хлоркротиловые эфиры. Установлено также, что галоидароксиуксусные кислоты могут быть этерифицированы непосредственно 1,3-дихлорбутеном-2 под действием кальцинированной соды в присутствии следов уротропина в качестве катализатора.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դավթարյան

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VIII: Արօքսի- և քլորքացախաթթուների γ-քլորկրոտիլաին էտերների սինթեզի հարցի շուրջը

Ա մ փ ո փ ո լ ո մ

Հաստատված է, որ հալոգենարօքսի և հալոգենքացախաթթուների էտերացումը γ-քլորկրոտիլաին սպիրտով ավելի հարթ է ընթանում և γ-քլորկրոտիլաին էտերները ստացվում են ավելի բարձր ելքերով, երբ ռեակցիան կատարվում է գիջլորէթանի միջավայրում և կատալիտիկ քանակութլուհներով

պ-տոլուոյսուլֆոթթվի ներկայութեամբ: Թթուների համարյա լրիվ էսթերացումը ապահովելու տեսակետից էական նշանակություն ունի նաև ռեակցիայի հետևանքով գոյացած ջրի աղեղարոպային թորումը լուծիչի հետ:

Միաժամանակ ցույց է տրված, որ հալոգենարօքսի քաղախաթթուները կարող են էսթերանալ նաև ուղղակի 1,3-դիքլորբուտեն-2-ով, կալցինացված սոդայի ազդեցութեամբ և ուրոտրոպինի հետքերի ներկայութեամբ՝ որպես կատալիզատորի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Авт. свид. № 119185 (16 IV 1958).
2. В. В. Довлатян, Авт. свид. № 126689 (28 V 1959).
3. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 195 (1959).
4. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 4 (1959).