

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- и  
3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

## IV. СИНТЕЗ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН и Р. М. ХАЧАТРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 I 1970

Синтезированы потенциальные гербициды—3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры некоторых карбоновых кислот конденсацией соли кислоты с хлоридом или этерификацией кислоты соответствующим спиртом. Показано, что, в отличие от 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловых спиртов, бензиловый спирт реагирует с  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой кислотой с образованием эфира.

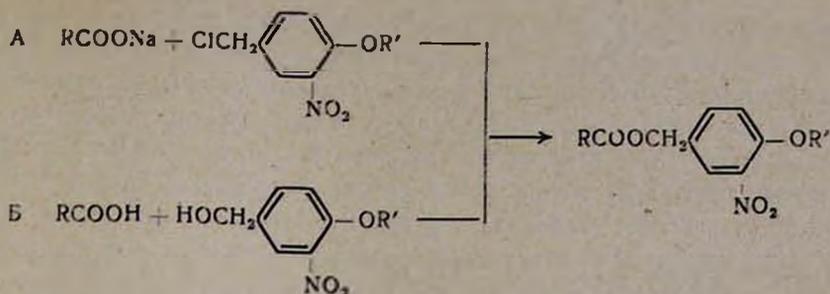
Табл. 2. библиографические ссылки 11.

Как известно, карбоновые кислоты и их производные занимают исключительно важное место в ряду соединений, обладающих гербицидной активностью.

Обнаружены активные соединения и среди бензиловых эфиров карбоновых кислот. Так, указывается на высокую гербицидную активность бензинового эфира трихлоруксусной кислоты [1], 2,3,6-трихлорбензиловых эфиров хлоруксусной [2] и  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой кислот [3], 3,5-дихлор-2-оксибензинового эфира  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой кислоты [4]. Бензиловый эфир хлоруксусной кислоты, будучи мало токсичным для растений, является ингибитором прорастания клубне- и корнеплодов [5].

Исходя из этих данных, нам казалось интересным синтезировать бензиловые эфиры ряда карбоновых кислот, содержащие нитро- и окси-(метокси)бензиловые группы. Эти соединения, сочетая фрагменты гербицидов различного типа—карбоновых кислот и нитрофенолов, могли бы обладать интересными гербицидными свойствами. Синтез осуществлен исходя из 3-нитро-4-окси-[6] и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов [7] непосредственно путем взаимодействия с солями карбоновых кислот (способ А) или их превращением в карбинолы и дальнейшей этерификацией (способ Б).

Для получения эфиров, кроме муравьиной и уксусной, были взяты кислоты, остатки которых входят в молекулы известных гербицидов и их аналогичные—хлор-, трихлор-, фенокси-, 4-хлорфенокси-, 2,4-дихлорфеноксидуксусные,  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовая и нитробензойная. Указанные кислоты и их соли, за исключением трихлоруксусной и  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой, нормально реагируют с карбинолом и хлоридом, соответственно.



$R = \text{H, CH}_3, \text{ClCH}_2, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2,$   
 $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2; R' = \text{H, CH}_3.$

Способ Б удобен в том случае, когда соль карбоновой кислоты трудно получается в чистом виде, однако в большинстве случаев он дает более низкий выход эфира, чем способ А. В случае взаимодействия 3-нитро-4-оксибензилового спирта с кислотами не исключалась возможность получения эфира и за счет фенольного гидроксила. Идентичность температуры плавления и отсутствие депрессии смешанных проб эфиров, полученных обоими способами, показывает, что эта реакция практически не имеет места.

Конденсация натриевой соли уксусной кислоты с 3-нитро-4-оксибензилхлоридом и конденсация соли хлоруксусной кислоты с обоими хлоридами проведены в условиях, описанных для получения 3-нитро-4-метоксибензилового эфира уксусной кислоты—в среде ледяной уксусной кислоты [8].

Оптимальные условия конденсации натриевых солей ароксуксусных кислот с 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридами были изучены на примере 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Реакция проводилась в среде растворителя (толуола) и без него в присутствии каталитических количеств уротропина, как и при конденсации этой же соли с 1,3-дихлорбутеном-2 [9] и в отсутствие катализатора. Наилучшие результаты получены при проведении реакции в среде небольшого количества толуола с 20—30%-ным избытком соли кислоты при 95—100°. При этерификации карбоновых кислот 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловыми спиртами удовлетворительные результаты дало применение серной кислоты в качестве катализатора в среде дихлорэтана с непрерывной отгонкой образующейся воды в виде азеотропной смеси [3].

При применении обоих способов в вышеуказанных и более жестких условиях не удалось получить 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры трихлоруксусной и  $\alpha, \alpha$ -дихлорпропионовой кислот. Очевидно, что при действии солей упомянутых карбоновых кислот на 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлориды реакция нуклеофильного замещения затрудняется с одной стороны, ослаблением нуклеофильности кислотного остатка под влиянием атома галогена, а с другой—ослаблением электрофильности бензильного радикала под влия-

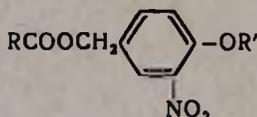
нием пара-окси(метокси)группы. По-видимому, вследствие электроотрицательности кислотного остатка [11] аналогичный случай имеем при действии свободных кислот на 3-нитро-4-метоксибензиловые спирты. Следует полагать, что влияние окси(метокси)группы имеет более решающее значение, поскольку, как показали наши опыты, бензиловый спирт реагирует нормально с  $\alpha, \alpha$ -дихлорпропионовой кислотой, правда при более жестких условиях, чем с остальными изученными кислотами.

Изучение гербицидных свойств синтезированных эфиров проводилось в отделе гербицидов Научно-исследовательского института защиты растений Министерства сельского хозяйства Арм. ССР (Г. А. Дарбинян, В. С. Хачатрян). О результатах испытаний будет сообщено отдельно.

### Экспериментальная часть

3-Нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры муравьиной, уксусной, хлоруксусной и п-нитробензойной кислот (табл. 1). а) Взаимодействие соли кислоты с хлоридом. Смесь 0,45 моля карбоновой кислоты, 0,3 моля хлорида и 200 мл ледяной уксусной кислоты нагревают на водяной бане при постоянном перемешивании в течение 8 часов. Реакционную массу разбавляют водой и экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над серноокислым магнием. После удаления эфира остаток при стоянии закристаллизовывается.

Таблица 1



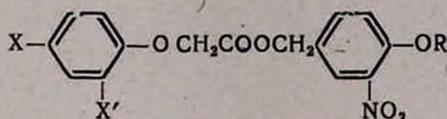
R	R'	Молекулярная формула	Выход, %		Т. пл., °С	Анализ, %			
			способ А	способ Б		N		Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$	—	76,1	65—67	7,38	7,10	—	—
H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$	—	44,5	73—75	6,39	6,63	—	—
$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$	83,5	90,0	55—56	6,80	6,63	—	—
$\text{ClCH}_2$	H	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{NCl}$	—	90,1	53—54	5,97	5,70	14,52	14,46
$\text{ClCH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NCl}$	47,6	77,1	92—93	5,74	5,39	13,54	13,68
$\text{NO}_2$ 	H	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$	—	78,2	130—132	9,01	8,80	—	—
$\text{NO}_2$ 	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$	—	55,3	58—60	8,41	8,80	—	—

б) Взаимодействие кислоты с карбинолом. Раствор 0,1 моля спирта, 0,1 моля кислоты и 0,5 г концентрированной серной кислоты в 80—100 мл

дихлорэтана нагревают до кипения в колбе Вюрца с прямым холодильником. Отогнавшийся дихлорэтан после отделения его от воды и сушки над сернокислым магнием возвращается в реакционную колбу. Процесс продолжается до прекращения отгонки воды. Содержимое колбы (после прибавления дихлорэтана до первоначального объема) промывают водным раствором бикарбоната натрия. Органический слой сушат и растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Остаток представляет собой кристаллическое вещество; оно очищается перекристаллизацией из этанола.

*Бензиловый эфир α,α-дихлорпропионовой кислоты.* Смесь 7,15 г (0,05 моля) бензинового спирта и 7,5 г (0,05 моля) α,α-дихлорпропионо-вой кислоты нагревают при 140—160° в течение 4 часов; образовавшуюся воду удаляют через прямой холодильник. Остаток перегоняют в вакууме 131—136°/15 мм. Выход 7,5 г (63,65%);  $n_D^{20}$  1,4836;  $d_4^{20}$  1,2049. Най-дено  $M_{RD}$  55,286.  $C_{10}H_{10}O_2Cl_2F_3$ . Вычислено  $M_{RD}$  56,049. Найдено %: Cl 30,75; 30,40. Вычислено %: Cl 30,47.

Таблица 2



X	X'	R	Молекулярная формула	Выход, %		Т. пл., °С	Анализ, %			
				способ А	способ Б		N		Cl	
							найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	H	H	$C_{15}H_{13}O_6N$	62,1	33,0	—*	4,59	4,62	—	—
H	H	$CH_3$	$C_{16}H_{15}O_6N$	76,4	—	76	4,52	4,41	—	—
Cl	H	H	$C_{15}H_{12}O_6NCl$	64,3	49,3	—*	4,14	4,19	10,48	10,49
Cl	H	$CH_3$	$C_{16}H_{14}O_6NCl$	58,5	47,4	61	4,46	3,98	9,83	10,08
Cl	Cl	H	$C_{15}H_{11}O_6NCl_2$	95,7	80,6	95—97	3,70	3,76	19,16	19,05
Cl	Cl	$CH_3$	$C_{16}O_{13}O_6NCl_2$	53,2	—	79—82	4,00	3,63	18,60	18,38

\* Вязкая масса, очищалась промывкой петролевым эфиром.

*3-Нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры ароксисукус-ных кислот (табл. 2). а) Взаимодействие соли кислоты с хлоридом.* Смесь 0,4 моля хлорида, 0,48 моля соли кислоты (20% избытка) и 50 мл толуола нагревают на кипящей водяной бане при постоянном переме-шивании в течение 10—12 часов. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, многократно промывают водой, сушат на воз-духе и перекристаллизовывают из этанола или четыреххлористого угле-рода.

*б) Взаимодействие кислоты с карбинолом.* Проведено в условиях, описанных для эфиров муравьиной и других кислот.

3-ՆԻՏՐՈՒ-4-ՕՔՍԻ- եվ 3-ՆԻՏՐՈՒ-4-ՄԵԹՕՔՍԻՐԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ  
ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

IV. ԿԱՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ինչպես հայտնի է, կարբոնաթթուների և նրանց ածանցյալների շարքում կան հերթիցիդային հատկություններով բազմաթիվ միացություններ:

Սույն աշխատանքում նկարագրված է մի շարք կարբոնաթթուների (մրջնաթթվի, քացախաթթվի, քլոր-, ֆենօքսի-, պ-քլորֆենօքսի-, 2,4-դի-քլորֆենօքսիքացախաթթուների և պ-նիտրոբենզոյական թթվի) 3-նիտրո-4-օքսի և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլային էսթերների սինթեզը թթվի, ազի և քլորիդի, ինչպես նաև թթվի ու համապատասխան սպիրտի փոխներգործությամբ:

Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլային սպիրտի, բենզիլային սպիրտը նորմալ կերպով ունակ-ցիայի մեջ է մտնում α,α-դիքլորպրոպիոնաթթվի հետ, առաջացնելով համա-պատասխան էսթերներ, որով բացահայտվում է պարաօքսի (մեթօքսի) խմբի բացասական ազդեցությունն ուսումնասիրվող ունակցիաների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 2518852, [С. А. 48, 3208 (1952)].
2. Пат. США 2861096, [РЖ Хим, 1960, 43976].
3. Пат. США 2815367, [РЖ Хим, 1960, 54677].
4. Пат. США 2809992, [РЖ Хим, 1950, 4674].
5. Пат. США 2807639, [С. А. 52, 4687 (1958)].
6. Г. Т. Есаян, Г. А. Дарбинян, Г. А. Конджикян, Г. А. Папаян, А. А. Бабаян, В. С. Хачатрян, Э. Е. Оганесян, Г. Шекоян, Гос. комитет СМ Арм. ССР по координации научно-последовательских работ; Науч.-тех. сб., Сер. «Химия и хим. технология», 1962, № 2, 9.
7. Г. Т. Есаян, А. А. Мушегян, А. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).
8. R. Quillet, Y. Germain, С. г., 202, 1442 (1936).
9. В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 125, 201 (1959).
10. Г. Т. Есаян, Г. А. Дарбинян, Р. М. Хачатрян, А. А. Бабаян, В. С. Хачатрян, Авт. свид. СССР № 248657, бюлл. изобр., № 24 (1969).
11. О. А. Реутов, «Теоретические основы органической химии», Изд. МГУ, Москва, 1964, стр. 417.