

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ О-α-АЛКОКСИ-β,β,β-ТРИХЛОРЭТИЛГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 22 XII 1970

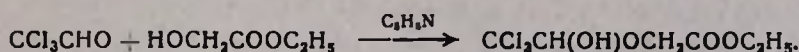
Этиловый эфир гликолевой кислоты с хлоралем в присутствии каталитических количеств пиридина образует карбэтоксиметилполуацеталь хлорала.

Продукт хлорирования последнего со спиртами претерпевает реакцию перэтерификации с образованием этиловых эфиров О-α,β,β,β-тетрахлорэтилгликолевой кислоты.

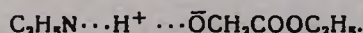
Между тем, α,β,β,β-тетрахлорэтилалкилэфиры реагируют с этиловым эфиром гликолевой кислоты с образованием этиловых эфиров О-α-алкокси-β,β,β-трихлорэтилгликолевых кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

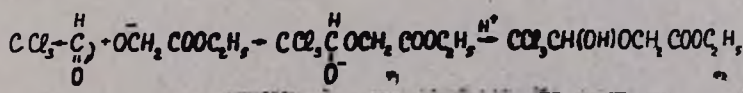
Согласно нашим предыдущим опытам, хлораль с циангидринами альдегидов и кетонов, а также с ацетиленовыми диолами образует соответствующие неустойчивые полуацетали, которые при вакуум-перегонке разлагаются с превращением в исходные продукты [1]. Было интересно изучить взаимодействие хлорала с этиловым эфиром гликолевой кислоты. Опыты показали, что ожидаемый при этом карбэтоксиметилполуацеталь хлорала может быть получен с удовлетворительными выходами только в присутствии каталитических количеств пиридина:



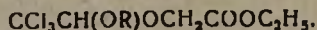
Полученный полуацеталь, в противоположность полуацеталам, содержащим циангруппу или тройную связь, при вакуум-перегонке устойчив. Каталитическое действие пиридина, по-видимому, обусловлено возникновением водородной связи между пиридином и этиловым эфиром гликолевой кислоты:



В полученном таким образом активированном комплексе поляризация связи Н-О усилена, что способствует нуклеофильному присоединению к хлоралу по схеме:

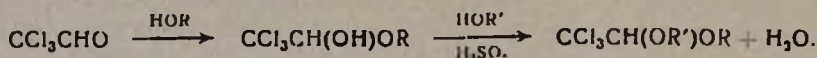


С целью получения соединений с гербицидной активностью нами изучалась возможность синтеза на основе полученного полуацетата этиловых эфиров α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот:

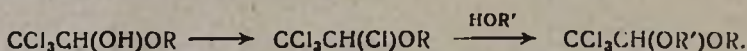


которые, ввиду структурного родства с ранее синтезированными этиловыми эфирами О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты [2], могли представлять определенный интерес в качестве гербицидов.

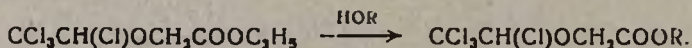
Поскольку намеченные соединения являются полными смешанными ацетатами хлорала, нами были предприняты попытки применить описанные в литературе способы их получения. Согласно одному из известных способов [3], указанные соединения образуются каталитической этерификацией полуацеталей хлорала по схеме:



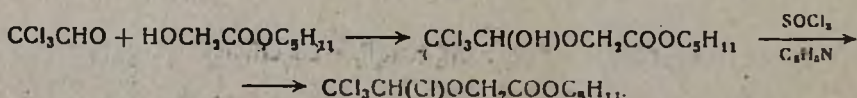
По второму способу полуацетали хлорала превращают в соответствующие хлориды, переходящие в полные ацетали при нагревании со спиртами при высокой температуре:



Нами установлено, что первая из приведенных выше схем неприменима для синтеза этиловых эфиров α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот. Детально был изучен второй путь синтеза. Было установлено, что исходный полуацеталь под действием хлористого тионила и пиридина гладко превращается в этиловый эфир α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты, который со спиртами не образует намеченных продуктов. Как показали опыты, при указанном взаимодействии не выделяется хлористый водород. Поэтому продукты реакции отличаются сравнительно высоким содержанием хлора. Вместе с тем, по своим физико-химическим константам полученные соединения резко отличаются от исходных веществ. Эти данные навели на мысль, что исходный этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты под действием спиртов претерпевает переэтерификацию, что приводит к получению алкиловых эфиров О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты:

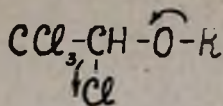
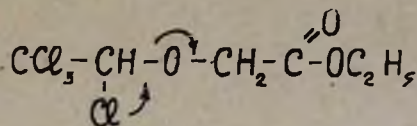


Кроме хороших аналитических данных и M_{R_D} , строение этих эфиров было подтверждено встречным синтезом на примере амилового эфира α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты по схеме:

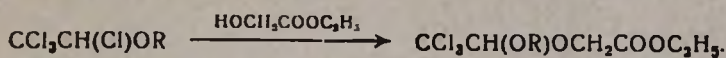


Результаты этих опытов указывают на то, что атом хлора в этиловом эфире О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты менее подвижен, чем в α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфирах.

Это различие следует, по-видимому, объяснить уменьшением поляризации связи С—Сl в этиловом эфире α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты по причине электроотрицательной индукции карбонила карбэтоксильной группы и ослаблением той же связи в α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфирах под действием электроположительной индукции алкильного радикала:



Исходя из этих соображений, справедливо было полагать, что α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфиры с этиловым эфиром гликолевой кислоты будут реагировать легче, чем этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. Действительно, в первом случае реакция протекает очень бурно, с выделением хлористого водорода и приводит к получению этиловых эфиров О- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот с низкими выходами:



Экспериментальная часть

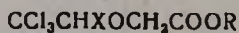
Карбэтоксиметилполуацеталь хлораля. Смесь 6,8 г (0,046 моля) хлораля, 4,8 г (0,046 моля) этилового эфира гликолевой кислоты с т. кип. 152°/680 мм и 0,2 г пиридина нагревают на водяной бане в течение 5 часов и оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции перегоняют и получают 7,8 г (67,8%) карбэтоксиметилполуацетала хлораля с т. кип. 51°/3 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,3970. Найдено %: Cl 42,11. $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$. Вычислено %: Cl 42,36. В ИК спектре соединения найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп: $\nu_{\text{C=O}}$ 1044, 1056, 1107, $\nu_{\text{C-OH}}$ 1256, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 см^{-1} .

Этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. К 13,8 г (0,054 моля) карбэтоксиметилполуацетала хлораля в 25 мл абсолютно-го бензола при перемешивании и охлаждении по каплям приливают 9,3 г (0,078 моля) хлористого тионила в 10 мл абсолютного бензола. Продолжают перемешивание и через 10 минут прибавляют 6,21 г (0,078 моля) пиридина. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения сернистого газа (4 часа), затем к смеси приливают охлажденную воду, экстрагируют эфиром и эфирный экстракт высушивают над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют и получают 9,7 г (65,5%) этилового эфира

О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. $127^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,4553. Найдено %: Cl 52,80. $C_6H_8Cl_4O_3$. Вычислено %: Cl 52,59.

Алкиловые эфиры О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. Смесь 27 г (0,1 моля) этилового эфира α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты и 0,2 моля алкилового спирта нагревают при 150° в течение 15 часов. По окончании реакции содержимое колбы перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных алкиловых эфиров О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты приведены в таблице. Чистота препаратов проверена хроматографированием на окиси алюминия второй степени активности: подвижная фаза — ацетон—петролейный эфир, 1:5, проявление йодом, значение R_f в пределах 0,86—0,899.

Таблица



R	X	Молекулярная формула	Т. кип., °С/мм	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ Cl, %	
							найденно	вычислено
C_2H_5	Cl	$C_7H_{10}Cl_4O_3$	147/5	69,4	1,4810	1,4120	50,36	50,00
изо- C_3H_7	Cl	$C_7H_{10}Cl_4O_3$	133/5	75,8	1,4790	1,4075	50,21	50,00
C_4H_9	Cl	$C_8H_{12}Cl_4O_3$	148/1	84,6	1,4770	1,3650	47,23	47,65
C_5H_{11}	Cl	$C_9H_{14}Cl_4O_3$	163/2	76,0	1,4764	1,3260	45,81	45,50
изо- C_5H_{11}	Cl	$C_9H_{14}Cl_4O_3$	156/2	70,0	1,4760	1,3230	45,30	45,50
γ -Cl крот.	Cl	$C_8H_8Cl_5O_3$	163—165/4	60,0	—	—	53,12	53,70
C_2H_5	C_2H_5	$C_8H_{13}Cl_3O_4$	137/2	38,1	1,4650	1,3012	37,92	38,10
C_3H_7	C_3H_7	$C_9H_{15}Cl_3O_4$	148/2	34,0	1,4630	1,2674	36,01	36,28
C_4H_9	C_4H_9	$C_{10}H_{17}Cl_3O_4$	159/2	35,8	1,4620	1,2320	34,26	34,63
C_5H_{11}	изо- C_5H_{11}	$C_{11}H_{19}Cl_3O_4$	166/3	41,2	1,4600	1,1982	32,85	33,12

Этиловые эфиры О- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот. Смесь 10,4 г (0,1 моля) этилового эфира гликолевой кислоты и 0,1 моля α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфира при перемешивании нагревают при 145 — 150° в течение 16 часов, после чего продукт реакции перегоняют в вакууме и получают этиловые эфиры О- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот, выходы и физико-химические константы которых приведены в таблице.

Амиловый эфир α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты. Смесь 8,0 г (0,054 моля) амилового эфира гликолевой кислоты, 8,1 г (0,054 моля) хлораля и 0,2 г пиридина нагревают на водяной бане в течение 5 часов и оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции перегоняют в вакууме и получают 9,7 г (63,8%) амилового эфира α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. $84^\circ/7$ мм;

n_D^{20} 1,440, d_4^{20} 1,1694. Найдено %: Cl 35,93. $C_9H_{15}Cl_3O_4$. Вычислено %: Cl 36,28.

Амиловый эфир α,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. К 13 г (0,046 моля) этилового эфира α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты в 25 мл абсолютного бензола при перемешивании и охлаждении по каплям приливают 6,66 г (0,056 моля) хлористого тионила в 10 мл абсолютного бензола. Продолжают перемешивание и через 10 минут прибавляют 4,45 г (0,056 моля) пиридина. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения сернистого газа, затем к смеси приливают охлажденную воду, экстрагируют эфиром и высушивают над серноокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют и получают 9 г (81,7%) амилового эфира α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. $165^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,3220. Найдено %: Cl 45,18. $C_9H_{14}Cl_4O_3$. Вычислено %: Cl 45,51.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Օ- α -ԱԼԿՈԲՍԻ- β,β,β -ՏՐԻԽԼՈՐԷԹԻԼԳԼԻԿՈԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱՋՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ գլիկոլաթթվի էթիլային էսթերը պիրիդինի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ քլորալի հետ առաջացնում է քլորալի կարբէթօքսիմեթիլկիտաացետալ: Վերջինիս քլորման պրոդուկտն ալկահոլների հետ փոխազդելիս ենթարկվում է վերաէսթերացման, առաջացնելով Օ- α,β,β,β -տետրաքլորէթիլգլիկոլաթթվի ալկիլային էսթերներ, մինչդեռ α,β,β,β -տետրաքլորէթիլալկիլէթերները գլիկոլաթթվի էթիլային էսթերի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելիս առաջացնում են Օ- α -ալկօքսի- β,β -տրիքլորէթիլգլիկոլաթթուների էթիլային էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Жостанян, Арм. хим. ж., 22, 596 (1969).
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 21, 842 (1968).
3. Ш. Мамедов, Г. Лернер, ЖОХ, 32, 403 (1962).