

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ-
 И 3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

VII. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

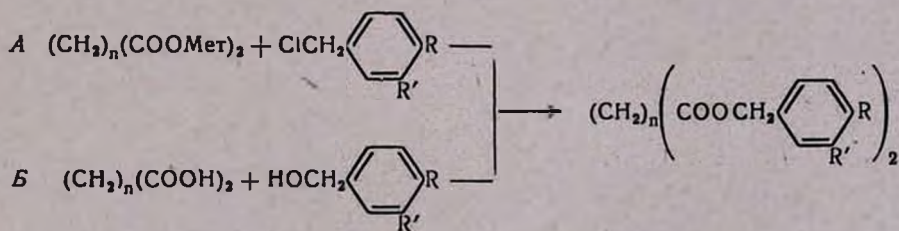
А. А. БАБАЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 13 VI 1972

Ранее нами описан синтез 3-нитро-4-окси(метокси)бензиловых эфиров ряда карбоновых кислот [1], некоторые из которых, как например 3-нитро-4-оксибензиловый эфир 2,4 дихлорфеноксиуксусной кислоты [2], показали высокую гербицидную активность. Исходя из этого, нам казалось интересным синтезировать 3-нитро-4-окси(метокси)бензиловые эфиры некоторых дикарбоновых кислот; для сравнения получены также незамещенные бензиловые эфиры этих же кислот.

Синтез производился, как и в случае монокарбоновых кислот [1], двумя способами: А—взаимодействием бензилхлоридов с натриевой (калиевой) солью дикарбоновой кислоты, Б—взаимодействием соответствующих бензиловых спиртов с кислотой в присутствии катализатора (H₂SO₄).



n=0, 2, 4, 6; R=H, OH, OCH₃; R'=H, NO₂; Meт=Na, K.

В то время как незамещенные бензиловые эфиры нам не удалось получить по способу А, этим способом 3-нитро-4-окси(метокси)бензиловые эфиры получены с удовлетворительными выходами. Это можно объяснить известным положительным влиянием как электроноакцепторных, так и электронодонорных пара-заместителей галоидбензолов при нуклеофильной атаке.

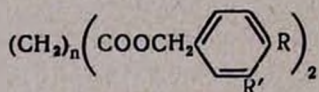
Экспериментальная часть

Взаимодействие соли кислоты с хлоридом (способ А). Смесь 0,02 моля натриевой (калиевой) соли дикарбоновой кислоты, 0,04 моля хлорида и 50 мл толуола нагревают на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 12 час. Обработка продуктов реакции проводится как в случае эфиров монокарбоновых кислот [1].

Взаимодействие кислоты со спиртом (способ Б). Раствор 0,1 моля кислоты, 0,2 моля спирта, 0,5 г конц. серной кислоты в 100 мл дихлорэтана нагревают до кипения. Далее процесс ведут как и для эфиров монокарбоновых кислот [1].

В случае 3-нитро-4-окси (метокси) бензил производных получены вещества желтого цвета, которые перекристаллизовывались из этанола. Незамещенные бензиловые эфиры получены в виде вязких продуктов, они очищались промывкой горячим петролевым эфиром (табл.).

Таблица



п	R	R'	Выход, %		Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
			способ				С		Н		N	
			А	Б			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
0	OCH ₃	NO ₂	71,4	59,5	62—64	C ₁₈ H ₁₆ O ₁₀ N ₂	51,48	51,15	3,96	3,83	6,77	6,66
	OH	NO ₂	70,5	97,4	95—96	C ₁₈ H ₂₂ O ₁₀ N ₂	48,74	48,98	3,58	3,08	7,36	7,14
	H	H	—	36,3	109—110	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	71,58	71,10	5,26	5,22	—	—
2	OCH ₃	NO ₂	73,5	32,3	48—50	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀ N ₂	53,38	53,57	4,15	4,50	6,23	6,24
	OH	NO ₂	55,3	47,8	73—75	C ₁₈ H ₁₆ O ₁₀ N ₂	51,39	51,61	3,38	3,83	6,28	6,66
	H	H	—	43,1	*	C ₁₈ H ₁₀ O ₄	72,18	72,47	6,14	6,08	—	—
4	OCH ₃	NO ₂	57,9	63,8	45—47	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀ N ₂	55,15	55,46	5,04	5,09	5,89	5,87
	OH	NO ₂	52,9	45,4	48—50	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀ N ₂	53,59	53,57	4,50	4,45	6,39	6,24
	H	H	—	62,5	*	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	73,68	73,59	6,45	6,79	—	—
6	OCH ₃	NO ₂	57,9	44,6	57—58	C ₂₄ H ₁₈ O ₁₀ N ₂	57,48	57,13	5,89	5,55	5,55	5,55
	OH	NO ₂	52,9	89,4	45—47	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀ N ₂	55,30	55,46	5,46	5,07	5,95	5,87
	H	H	—	64,3	*	C ₂₂ H ₂₆ O ₄	75,40	75,11	7,58	7,38	—	—

* Вязкий продукт.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Р. М. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 147 (1971).
- Г. А. Дарбинян, Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, В. С. Хачатрян, Э. А. Карапетян, Авт. свид. СССР 288449 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 36, стр. 165.