

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.82+782

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

XVIII. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 3,4,5-ТРИХЛОРТИЕНИЛ-2-КАРБИНОЛА
 И ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ

С. Г. КОНЬКОВА, А. А. САФАРЯН и А. Н. АКОПЯН

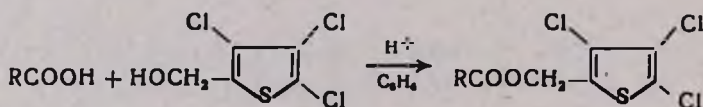
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 II 1981

Известно, что производные тиофена отличаются физиологической активностью. Согласно литературе [1], 3,4,5-трихлортиофен обладает нематоцидным свойством, а различные производные хлоридов тиофена являются стимуляторами роста растений, дефолиантами и гербицидами [2].

Ранее нами был предложен новый метод синтеза 3,4,5-трихлортиофена с высоким выходом из 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиена и элементарной серы [3] и осуществлены некоторые его реакции [4—6], в том числе получен 3,4,5-трихлортиофен-2-карбинол.

В настоящей работе описан синтез сложных эфиров 3,4,5-трихлортиофен-2-карбинола и одноосновных кислот.



R=CH₃ (I), C₂H₅ (II), CH₃(CH₂)₃ (III), CH₃(CH₂)₅ (IV), CH₃(CH₂)₇ (V),
 CH₃(CH₂)₉ (VI), CH₃(CH₂)₁₁ (VII), CH₃(CH₂)₁₃ (VIII).

Наиболее удовлетворительным оказалось проведение реакции в среде бензола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (спирт : кислота, 1,75 : 1), кроме случаев I и II (1 : 1,75).

Экспериментальная часть

Общая методика этерификации. Смесь 0,052 моля карбинола, 0,3 моля карбоновой кислоты в 60 мл бензола, содержащую 0,2 г *n*-толуол-

Таблица

Выходы и физико-химические константы 3,4,5-трихлортениловых эфиров карбоновых кислот

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	Cl	S	C	H	Cl	S
I	CH ₃	65	125/3—4	1,5193	1,5548	32,78	1,93	41,01	11,97	32,37	1,92	41,04	12,33
II	CH ₂ CH ₃	81	135—136/3—4	1,4546	1,5460	35,14	2,39	37,17	11,30	35,10	2,55	38,93	11,70
III	(CH ₂) ₂ CH ₃	75	133—134/2	1,3942	1,5395	37,24	2,50	36,55	11,61	37,56	2,43	37,04	11,13
IV	(CH ₂) ₃ CH ₃	65	147—148/1—2	1,3560	1,5328	39,17	3,54	35,53	10,65	39,80	3,65	35,32	10,61
V	(CH ₂) ₄ CH ₃	65	156—157/1—2	1,3220	1,5304	41,80	4,06	33,07	10,02	41,83	4,12	33,75	10,14
VI	(CH ₂) ₅ CH ₃	65	174/2	1,2624	1,5230	44,67	4,85	30,25	8,98	45,41	4,94	31,00	9,31
VII	(CH ₂) ₇ CH ₃	47	184—185/1—2	1,2392	1,5192	46,67	6,42	29,65	8,74	46,89	5,31	29,79	8,95
VIII	(CH ₂) ₈ CH ₃	64	193/1—2	1,2306	1,5185	48,84	5,49	27,11	8,55	48,45	5,65	28,66	8,61

сульфокислоты, нагревают в колбе с обратным холодильником и водоотделителем до прекращения выделения воды (10—15 ч), причем после 5-часового нагрева снова добавляют 0,2 г *п*-толуолсульфокислоты. По окончании реакцию смесь промывают водным раствором соды, водой, сушат и отгоняют бензол в небольшом вакууме. Остаток отфильтровывают от избытка карбинола и эфир очищают вакуум-перегонкой. Результаты опытов приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 2690413 (1954); [С. А., 49, 560 d (1955)].
2. Яп. пат. 45—14559 и 45—14560 (1970).
3. С. Г. Конькова, С. А. Карамян, А. Н. Акопян, Авт. свид. СССР 523095 (1975), Бюлл. изобр. № 28, 63 (1976).
4. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 14, 1978 (1978).
5. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 13, 2428 (1977).
6. А. Н. Акопян, С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, ЖОрХ, 15, 1045 (1979).