

ПРОИЗВОДНЫЕ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

II. Эфиры замещенных моноамидов 2,2'-дифеновой кислоты

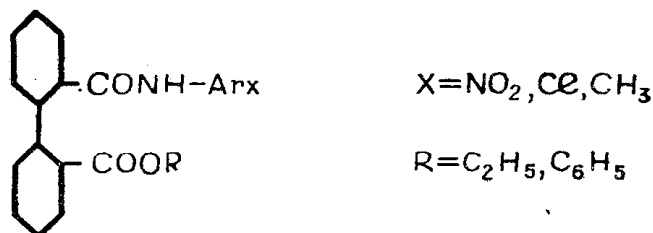
Л. П. КУЛЕВ, Г. М. СТЕПНОВА

Как уже сообщалось ранее [1], некоторые из полученных нами замещенных амидов дифеновой кислоты заслуживают внимания как вещества с высокой гербицидной активностью.

Известно также, что эфиры ароматических карбоновых кислот, как правило [2], обладают значительно более сильным и резко выраженным избирательным гербицидным действием, чем сами кислоты.

Производные дифеновой кислоты в этом отношении вообще не изучены.

Представляло интерес синтезировать соединения со смешанными функциями, т. е. эфиры моноамидов 2,2'-дифеновой кислоты общей формулы



Указанные производные дифеновой кислоты получались из соответствующих амидов путем нагревания их с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты или фенолом в присутствии хлорокиси фосфора (по аналогии с известным синтезом салола).

Продукты реакции представляют собой смолоподобные вещества, переходящие в кристаллическое состояние после тщательной обработки их раствором соды и многократной перекристаллизации из спирта.

Хлор- и нитрозамещенные амиды дифеновой кислоты вступают во взаимодействие с этиловым спиртом и фенолом значительно легче, чем амиды, не содержащие электроотрицательных заместителей.

Все описанные здесь эфиры амидов — кристаллические вещества, растворимые в спирте, ацетоне, эфире, бензоле, хлорбензоле.

Данные о гербицидной активности полученных соединений будут сообщены позднее.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир моноанилида дифеновой кислоты (I). Получен из 15,8 г моноанилида дифеновой кислоты [3], 80 мл

этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты нагреванием в колбе с обратным холодильником и мешалкой на водяной бане в течение 3 часов. Реакционную массу, не охлаждая, выливают в холодную воду. Смолоподобный продукт промывают водой, затем раствором соды и перекристаллизовывают из спирта. Бесцветные кристаллы с т. пл. 96°. Найдено % : N 4,20. $C_{22}H_{19}O_3N$. Вычислено % : N 4,05.

Этиловый эфир моно-2-нитроанилида дифеновой кислоты (II). Получен аналогично (I) из 18,1 г моно-2-нитроанилида дифеновой кислоты, 80 мл этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты. Крупные светло-желтые блестящие кристаллы с т. пл. 100°. Найдено % : N 7,18. $C_{22}H_{18}O_5N_2$. Вычислено % : N 7,17.

Этиловый эфир моно-3-нитроанилида дифеновой кислоты (III). Получен аналогично (I) из 18,1 г моно-3-нитроанилида дифеновой кислоты, 80 мл этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты. Мелкие почти бесцветные кристаллы с т. пл. 90—91°. Найдено % : N 7,2. $C_{22}H_{18}O_5N_2$. Вычислено % : N 7,17.

Этиловый эфир моно-4-нитроанилида дифеновой кислоты (IV). Получен аналогично (I) из 18,1 г моно-4-нитроанилида дифеновой кислоты, 80 мл этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты. Почти бесцветные иглы с т. пл. 109—110°. Найдено % : N 7,36. $C_{22}H_{18}O_5N_2$. Вычислено % : N 7,17.

Этиловый эфир моно-4-хлоранилида дифеновой кислоты (V). Получен аналогично (I) из 17,57 г моно-4-хлоранилида дифеновой кислоты, 80 мл этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты. Бесцветные блестящие кристаллы с т. пл. 65—66°. Найдено % : N 3,79. Cl 9,50. $C_{22}H_{18}O_3NCl$. Вычислено % : N 3,69; Cl 9,35.

Этиловый эфир моно-2-толуидида дифеновой кислоты (VI). Получен аналогично (I) из 16,55 г моно-2-толуидида дифеновой кислоты, 80 мл этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты. Бесцветные кристаллы с т. пл. 70—72°. Найдено % : N 3,90. $C_{23}H_{21}O_3N$. Вычислено % : N 3,90.

Этиловый эфир моно-4-толуидида дифеновой кислоты (VII). Получен аналогично (I) из 16,55 г моно-4-толуидида дифеновой кислоты, 80 мл этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты. Бесцветные кристаллы с т. пл. 70—72°. Найдено N 4,09. $C_{23}H_{21}O_3N$. Вычислено % : N 3,90.

Этиловый эфир моно-1-нафтиламида дифеновой кислоты (VIII). Получен аналогично (I) из 18,35 г моно-1-нафтиламида дифеновой кислоты, 80 мл этилового спирта и 20 мл концентрированной серной кислоты. Бесцветные иглы с т. пл. 92°. Найдено % : N 3,56. $C_{26}H_{21}O_3N$. Вычислено % : N 3,54.

Фениловый эфир моно-2-нитроанилида дифеновой кислоты (IX). 18 г моно-2-нитроанилида дифеновой кислоты, 4,64 г фенола нагревают в колбе с обратным холодильником и мешалкой до 60° и прибавляют по каплям 2,1 г хлорокиси фосфора; повышают температуру до 140—145° и нагревают при перемешивании 4 часа. Содержимое колбы выливают в воду, образовавшийся смолоподобный продукт тщательно промывают 10-проц. раствором соды и перекристаллизовывают из спирта. Белый мелкокристаллический порошок с т. пл. 110°. Найдено % : N 6,24. $C_{20}H_{12}O_5N_2$. Вычислено % : N 6,40.

Фениловый эфир моно-3-нитроанилида дифеновой кислоты (X). Получен аналогично (IX) из 18,1 г моно-3-нитроанилида дифеновой кислоты, 4,7 г фенола, 2,1 г хлорокиси фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 150—151°. Найдено % : N 6,19. $C_{26}H_{18}O_5N_2$. Вычислено % : N 6,40.

Фениловый эфир моно-4-нитроанилида дифеновой кислоты (XI). Получен аналогично (IX) из 18,1 г моно-4-нитроанилида дифеновой кислоты, 4,7 г фенола, 2,1 г хлорокиси фосфора. Светло-желтые кристаллы с т. пл. 121—122°. Найдено % : N 6,37. $C_{26}H_{18}O_5N_2$. Вычислено % : N 6,40.

Фениловый эфир моноанилида дифеновой кислоты (XII). Получен аналогично (IX) из 15,85 г моноанилида дифеновой кислоты, 4,7 г фенола и 2,1 г хлорокиси фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 124—125°. Найдено % : N 3,54. $C_{26}H_{19}O_3N$. Вычислено % : N 3,56.

Фениловый эфир моно-2-толуида дифеновой кислоты (XIII). Получен аналогично (IX) из 16,55 г моно-толуида дифеновой кислоты, 4,7 г фенола, 2,1 г хлорокиси фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 126°. Найдено % : N 3,65. $C_{27}H_{21}O_3N$. Вычислено % : N 3,44.

Фениловый эфир моно-4-толуида дифеновой кислоты (XIV). Получен аналогично (IX) из 16,55 г моно-4-толуида дифеновой кислоты, 4,7 г фенола, 2,1 г хлорокиси фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 120°. Найдено % : N 3,35. $C_{27}H_{21}O_3N$. Вычислено % : N 3,44.

Фениловый эфир моно-4-хлоранилида дифеновой кислоты (XV). Получен аналогично (IX) из 17,51 г моно-4-хлоранилида дифеновой кислоты, 4,7 г фенола, 2,1 г хлорокиси фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 119—120°. Найдено % : N 3,25. $C_{26}H_{18}O_3NCl$. Вычислено % : N 3,27.

Фениловый эфир моно-1-нафтиламида дифеновой кислоты (XVI). Получен аналогично (IX) из 18,35 г моно-1-нафтиламида дифеновой кислоты, 4,7 г фенола, 2,1 г хлорокиси фосфора. Блестящие бесцветные кристаллы с т. пл. 155—156°. Найдено % : N 3,36. $C_{30}H_{21}O_3N$. Вычислено % : N 3,16.

Выводы

1. Синтезированы этиловые и фениловые эфиры моноамидов дифеновой кислоты.
2. Установлено, что амиды с электроотрицательными заместителями (хлор, нитрогруппа) вступают во взаимодействие с этиловым спиртом и фенолом значительно легче, чем анилид и толуидиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Кулёв, Г. М. Степнова. Известия ТПИ, т. 111, 16, 1961.
2. Ю. А. Баскаков. Итоги науки. Биологические науки. 2. Химические средства стимуляции и торможения физиологических процессов растений. Изд. АН СССР, 124, 1958.
3. W. H. Warran und R. A. Briggs. Über die Einwirkung von Thionilchlorid auf einige Anilsäuren. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 26—30, 1931.