

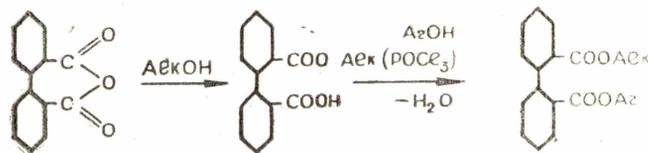
ЭФИРЫ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ II. СИНТЕЗ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. П. КУЛЕВ, Р. Н. ГИРЕВА, А. П. БЕЛЯЕВА

Среди производных дифеновой кислоты несомненный практический интерес представляют сложные эфиры, могущие найти применение в качестве пластификаторов, инсектицидов, репеллентов и гербицидов. С этой стороны эфиры дифеновой кислоты изучены весьма мало.

В данном сообщении описывается синтез арилалкиловых эфиров дифеновой кислоты.

Все эфиры получались по схеме



Кипячением дифенового ангидрида с избытком алифатического спирта сначала получался кислый эфир [1], который затем нагреванием до 125—130° в течение 3—4 часов в присутствии хлорокси фосфора этерифицировался фенолами [2].

При проведении реакции в этих условиях обнаружилась способность моноэфиров дифеновой кислоты дегидратироваться и изомеризоваться в эфиры флуоренонкарбоновой кислоты



До сих пор такое превращение, происходящее под влиянием дегидратирующих агентов (концентрированной серной кислоты, безводного хлористого алюминия), было известно только для самой дифеновой кислоты [3] и ее ангидрида [4].

Превращение в флуоренонкарбоновую кислоту или ее эфир сопровождается появлением ярко-желтой окраски.

Особенно легко переходит в производное флуоренонкарбоновой кислоты метилэфир дифеновой кислоты, из которого в некоторых случаях, например при этерификации с 2-нитрофенолом, не

удаётся получить средний алкиларилловый эфир, так как скорость перехода монометилдифената в эфир кетокислоты, по-видимому, превосходит скорость этерификации кислого эфира. К аналогичным результатам приводит нагревание монометилового эфира дифеновой кислоты с хлор-окисью фосфора в отсутствие фенола при температуре 125—130° в течение 4 часов. В значительно меньшей степени способен к такому превращению моноэтиловый эфир, вследствие чего последний и использовался для синтеза фениловых эфиров.

Полученные здесь эфиры 9-оксофлуорен-4-карбоновой кислоты, так же как и сама кислота, растворяются в концентрированной серной кислоте с характерным красным окрашиванием [5].

Для идентификации этих эфиров, возникающих в качестве побочных продуктов, с такими же эфирами, синтезированными из флуоренон-карбоновой кислоты, были сняты спектры поглощения в ультрафиолете на спектрофотометре СФ-4 (рис. 1).

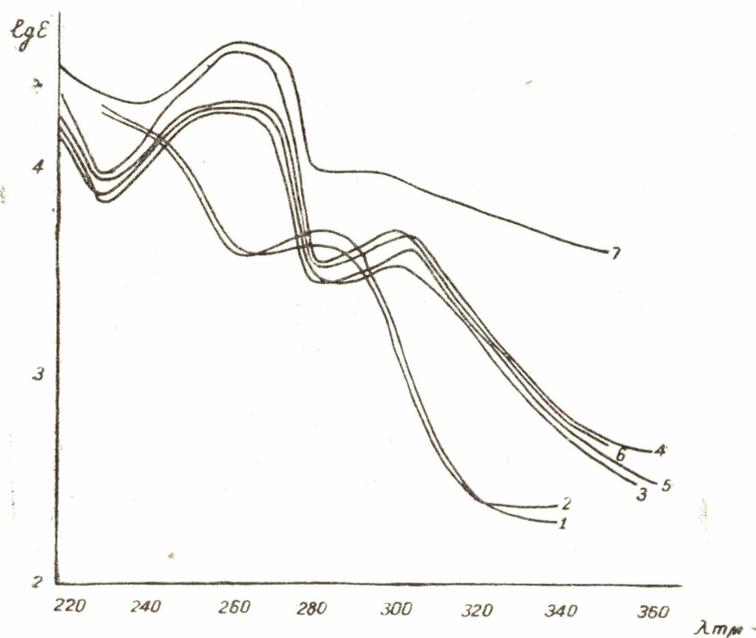


Рис. 1. Спектры поглощения дифеновой и флуоренонкарбоновой кислот и их эфиров в этиловом спирте

1—дифеновая кислота; 2—моноэтилдифенат; 3—флуоренонкарбоновая кислота; 4—метилловый эфир флуоренонкарбоновой кислоты, полученный из кислоты; 5—метилловый эфир флуоренонкарбоновой кислоты, полученный из метилового эфира дифеновой кислоты; 6—этиловый эфир флуоренонкарбоновой кислоты, полученный из кислоты; 7—этиловый эфир флуоренонкарбоновой кислоты, полученный из этилового эфира дифеновой кислоты.

Как видно из рис. 1, эфиры, полученные этими способами, идентичны друг другу.

В ряде случаев при получении средних смешанных эфиров частично происходит переэтерификация, т. е. замещение этильного радикала арильным, в результате чего возникает полный диарилловый эфир дифеновой кислоты. Так, синтез 4-нитро-(III), 3-нитро-(VI), 2,4-динитро-(VIII) и 2, 4, 6-трибромфенилэтилдифенатов (XI) сопровождается частичным образованием ди-(4-нитро-(IV), 3-нитрофениловых (VII),

бис-(2, 4-динитрофенилового) и бис-(2, 4, 6-трибромфенилового) эфиров дифеновой кислоты.

Получение 3-нитрофенилэтилового эфира осуществляется нагреванием реакционной смеси при 120—125° в течение 1 часа. Синтез 2, 4, 6-тринитрофенилэтилдифената проводится в течение 5 часов при 140—150°, так как при более низкой температуре реакция не идет; при этом в незначительном количестве получается этиловый эфир флуоренонкарбоновой кислоты.

Большая часть полученных эфиров хорошо растворяется в обычных органических растворителях. В спирте значительно хуже растворим ди-3-нитрофенилдифенат, почти нерастворим 2, 4-динитрофенилэтилдифенат и 2, 4, 6-тринитрофенилэтилдифенат. Растворимые в спирте эфиры перекристаллизовывались из него, а нерастворимые многократно отмывались этим растворителем до постоянной температуры плавления.

Спектры поглощения в ультрафиолете полученных эфиров приведены на рис. 2.

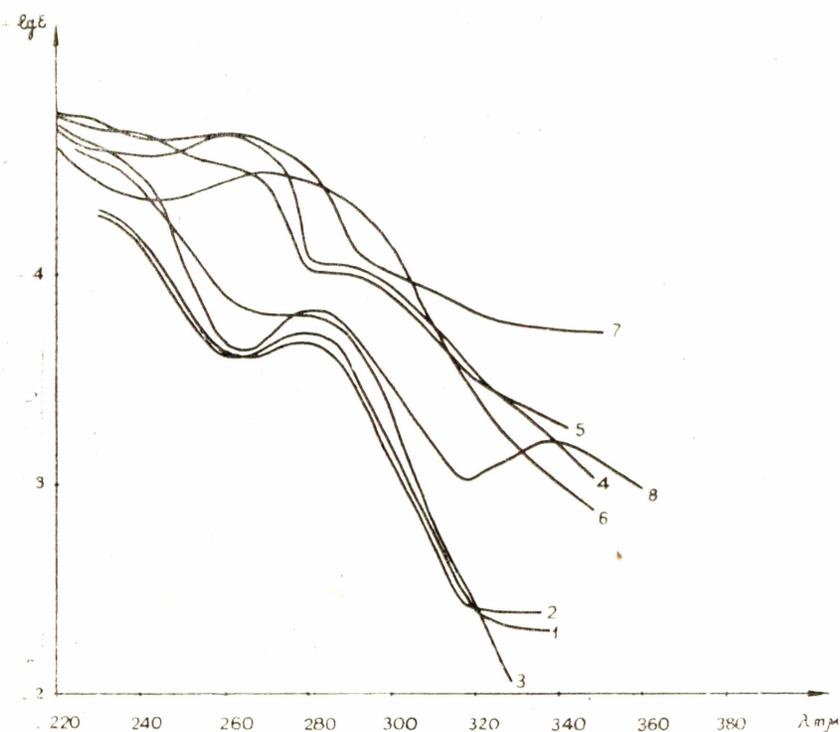


Рис. 2. Спектры поглощения дифеновой кислоты и ее эфиров в этиловом спирте и диоксане

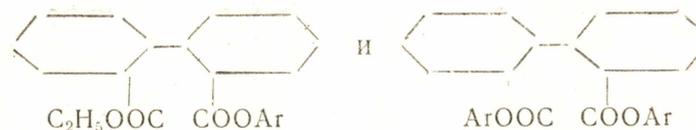
1—дифеновая кислота; 2—моноэтилдифенат; 3—фенилэтилдифенат; 4—2-нитрофенилэтилдифенат; 5—2,6-динитрофенилэтилдифенат; 6—ди-4-нитрофенилдифенат; 7—2, 4, 6-тринитрофенилэтилдифенат; 8—2, 4, 6-трибромфенилэтилдифенат.

Экспериментальная часть

Фенилметилловый эфир дифеновой кислоты (1). 7,1 г монометилового эфира дифеновой кислоты и 2,63 г фенола нагревают в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. При 120° к смеси по каплям прибавляют 2,9 г хлорокиси фосфора. Реакцию ведут в течение 4 часов при 125—130° и постоянном перемешивании. По окончании нагревания еще теплую реакционную смесь в виде густой сиропообразной почти бесцветной жидкости выливают в холод-

Таблица 1

Арилэтиловые и диарилловые эфиры дифеновой кислоты



№ п. п.	Наименование эфиров	Характеристика эфиров		Анализ				
		внешний вид	т. пл. °С	найдено, N %	найдено, Br %	эмпирическая формула	вычислено, % N	вычислено, % Br
III	4-нитрофенилэтилдифенат	слегка желтоватые кристаллы	68—69	3,69 3,95	—	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$	3,58	—
IV	Ди-4-нитрофенилдифенат	серовато-желтый порошок	158—165	5,92 5,58	—	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$	5,79	—
V	2-нитрофенилэтилдифенат	зеленовато-желтые кристаллы		3,64	—	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$	3,58	—
VI	3-нитрофенилэтилдифенат	слегка желтоватые кристаллы	74—75°	3,66	—	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$	3,58	—
VII	Ди-3-нитрофенилдифенат	желтоватые кристаллы	115	5,58	—	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$	5,79	—
VIII	2,4-динитрофенилэтилдифенат	желтоватые кристаллы	225—230	6,81	—	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$	6,42	—
IX	2,6-динитрофенилэтилдифенат	светло-желтые кристаллы	102—103	6,38 6,09	—	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$	6,42	—
X	2, 4, 6-тринитрофенилэтилдифенат		217—220	9,05	—	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_{10}\text{N}_3$	8,73	—
XI	2, 4, 6-трибромфенилэтилдифенат	белые кристаллы	110—111	—	41,77	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}_3$	—	42,13

ную воду. В колбе остается в небольшом количестве смолистая темноокрашенная масса. Оба продукта многократно промывают водой, раствором соды, снова водой и перекристаллизовывают из разбавленного (70%) спирта. После нескольких перекристаллизаций главный продукт—фенилметилловый эфир—белые мелкие кристаллы с т. пл. 65—66°.

Найдено %: С 75,42; 75,70; Н 4,26; 4,40, $C_{21}H_{16}O_4$.

Вычислено %: С 75,90; Н 4,82.

Смолистая масса, перекристаллизованная из водного спирта, — желтые мелкие кристаллы с т. пл. 130°—представляет собой метилловый эфир 9-оксофлуорен-4-карбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Фенилэтиловый эфир дифеновой кислоты (II). Получают аналогично (I) из 21,2 г моноэтилдифената, 7,39 г фенола и 4,28 г хлорокиси фосфора. Эфир в виде густого масла многократно перекристаллизовывают из водного спирта, получают белые кристаллы с т. пл. 58—60°.

Найдено %: С 75,97; Н 5,41, $C_{22}H_{18}O_4$.

Вычислено %: С 76,30; Н 5,20.

В очень незначительном количестве при этом образуется этиловый эфир флуоренонкарбоновой кислоты в виде желтых мелких игл с т. пл. 100—102°.

Аналогично получают замещенные фенилэтиловые эфиры дифеновой кислоты из 0,011 М моноэтилдифената, 0,011 М замещенного фенола и 0,008 М хлорокиси фосфора. Характеристика эфиров и их анализ приведены в табл. I.

Выводы

1. Синтезирован ряд замещенных и незамещенных жирноароматических и ароматических эфиров дифеновой кислоты. Сняты УФ-спектры полученных соединений.

2. Установлена способность кислых эфиров дифеновой кислоты дегидратироваться и изомеризоваться в соответствующие эфиры флуоренонкарбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Dean, E. N. White, a. D. Me Nell, J. Appl. Ch. 3, 469, 1953.
2. А. М. Беркенгейм, Химия и технология синтетических лекарственных средств, 419, ОНТИ, Москва, 1935.
3. C. Graebe, C. Mensching, Ber. 13, 1303, 1880; C. Graebe Ch. Aubin Ber. 20, 845, 1887; Lieb Ann. 247, 275, 261, 1888; H. Stobbe, S. Seydel, Lieb Ann. 370, 134, 1909.
4. R. Gotz, Monatsh, 23, 29, 1902; H. Pick, Monatsh. 25, 980, 1904.
5. C. Graebe, Ch. Aubin, Lieb Ann. 247, 261, 1888.