

ЭФИРЫ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

III. СИНТЕЗ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ЖИРНЫХ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

[Л. П. КУЛЕВ], Р. Н. ГИРЕВА, И. Л. ХАЛФИНА

В связи с изысканием новых инсектицидов нами предпринят синтез ряда хлорзамещенных эфиров дифеновой кислоты: монотрихлорэтилового, гексахлордиэтилового и арилтрихлорэтиловых.

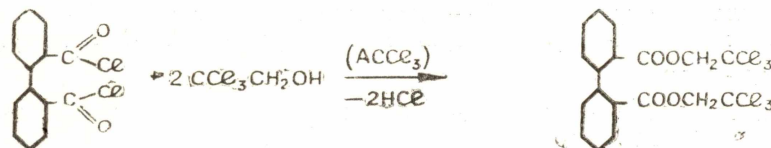
В литературе [1] описано получение ряда сложных эфиров одно- и двухосновных карбоновых кислот этерификацией тригалоидзамещенных спиртов кислотами или хлорангидридами в присутствии безводных галогенидов металлов (FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_3 и др.). Наиболее активным катализатором из них оказалось хлорное железо.

Эта реакция каталитической этерификации галогенидами металлов и использовалась нами для получения хлорзамещенных эфиров дифеновой кислоты.

Необходимый для синтеза трихлорэтиловый спирт получался из хлораля путем обмена степенями окисления между альдегидом и этиловым спиртом в присутствии этилата алюминия [2].

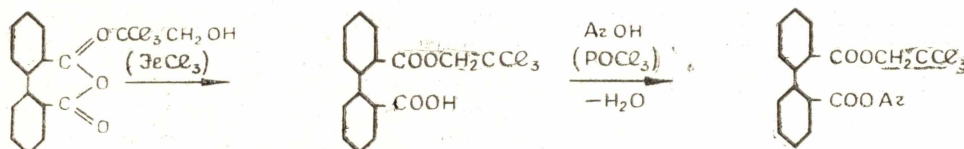
Хлорангидрид дифеновой кислоты был получен действием на нее хлористым тионил.

Синтез гексахлордиэтилдифената из хлорангидрида дифеновой кислоты и трихлорэтанола осуществлялся по схеме:



Получить этот эфир из дифеновой кислоты или ее ангидрида не удалось.

Хлорзамещенные жирноароматические эфиры синтезировались по схеме:



Монотрихлорэтилдифенат возникает из дифенового ангидрида под воздействием катализатора — безводного хлорного железа или хлористого алюминия. Нагреванием кислого эфира с фенолами в присутствии хлорокси фосфора получались средние эфиры [3].

Все полученные эфиры представляют собой кристаллические вещества, растворимые в обычных органических растворителях.

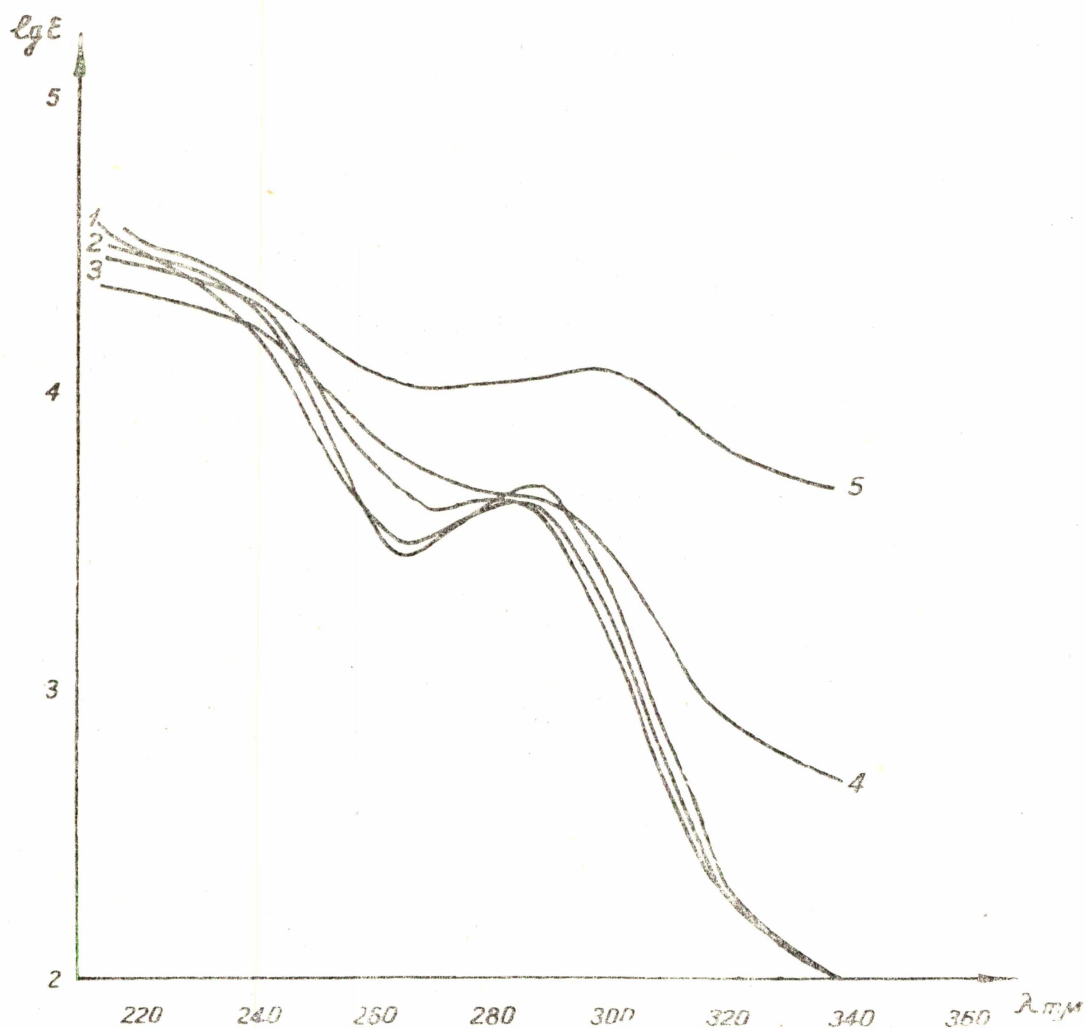


Рис. 1. Спектры поглощения эфиров дифеновой кислоты в этиловом спирте.

I—монотрихлорэтилдифенат, II—гексахлордиэтилдифенат, III—фенилтрихлорэтилдифенат, IV—2-нитрофенилтрихлорэтилдифенат, V—2,4-динитрофенилтрихлорэтилдифенат.

Спектры поглощения этих эфиров в ультрафиолете сняты на спектрофотометре СФ-4.

Экспериментальная часть

Монотрихлорэтиловый эфир дифеновой кислоты (I). Смесь 8,96 г ангидрида дифеновой кислоты, 5,98 г трихлорэтанола, 1,94 г безводного хлорного железа и 30 мл хлороформа в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, нагревают на водяной бане при 25—50° в течение 6 часов. Фильтруют. Остаток после испарения растворителя—белое кристаллическое вещество—перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 8 г (54%). Т. пл. 142,5—143°. Найдено %: Cl 28,11. $C_{16}H_{11}O_4$, Cl₃. Вычислено %: Cl 28,51.

Гексахлордиэтиловый эфир дифеновой кислоты (II). Получают аналогично (I) из 5,58 г полного хлорангидрида дифеновой кислоты, 5,98 г трихлорэтанола, 0,8 г безводного хлористого алюминия и 25 мл четыреххлористого углерода. Нагревание ведут до прекращения выделения хлористого водорода, на что требуется около 8 часов. Выход 3,35 г (33,1%). Белое кристаллическое вещество с т. пл. 67—68°.

Найдено %: Cl 41,33. $C_{18}H_{12}O_4Cl_3$. Вычислено %: Cl 42,17.

Фенилтрихлорэтиловый эфир дифеновой кислоты (III). 3 г монотрихлорэтилдифената, 0,754 г фенола и 0,25 мл хлорокиси фосфора нагревают при постоянном перемешивании до 150° в течение 3—4 часов до прекращения выделения хлористого водорода. Горячую реакционную массу выливают в воду, промывают раствором соды и водой. Смолообразный продукт перекристаллизовывают из этилового спирта. Получают 2,58 г (72%) белого кристаллического вещества с т. пл. 53—55°.

Найдено %: Cl 23,67. $C_{22}H_{15}O_4Cl_3$. Вычислено %: Cl 23,69.

2-Нитрофенилтрихлорэтиловый эфир дифеновой кислоты (IV). Получают аналогично (III) из 3 г монотрихлорэтилдифената, 1,12 г 2-нитрофенола и 0,25 мл хлорокиси фосфора. Белые кристаллы с т. пл. 101—103°.

Найдено %: N 2,83; Cl 21,42. $C_{22}H_{16}O_6NCl_3$.

Вычислено %: N 2,61; Cl 21,45.

2,4-Динитрофенилтрихлорэтиловый эфир дифеновой кислоты (V). Получают аналогично (III) из 1,86 г монотрихлорэтилдифената, 0,92 г 2,4-динитрофенола и 0,16 мл хлорокиси фосфора. Слегка желтоватые кристаллы с т. пл. 106—107°. Найдено %: N 5,09; Cl 19,57. $C_{22}H_{13}O_8N_2Cl_3$.

Вычислено %: N 5,19; Cl 19,74.

Выводы

1. Синтезированы монотрихлорэтиловый, гексахлордиэтиловый, фенилтрихлорэтиловый, 2-нитро- и 2,4-динитрофенилтрихлорэтиловые эфиры дифеновой кислоты. Сняты УФ-спектры полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Hill, J. Am. Ch. Soc. **76**, 2329, 1954.
2. Синт. орг. преп., **2**, 485, Инлит, Москва, 1949.
3. А. М. Беркенгейм, Химия и технология синтетических лекарственных средств, 419, ОНТИ, Москва, 1935.