

Ариловые эфиры малотоксичных карбоновых кислот являются ценными полупродуктами ряда химических процессов по производству лекарственных препаратов, витаминов и душистых веществ. Среди арилатов найдены модификаторы пищевых продуктов, антиоксиданты, ингибиторы коррозии, присадки и смазочным маслам, пестициды, растворители для атомной промышленности и другие [1]. Поэтому разработка доступных способов получения арилатов актуальна. Ариловые эфиры кислот трехвалентного фосфора, будучи доступными соединениями, являются полупродуктами синтеза большого числа фосфорорганических соединений. Они имеют и прикладное значение [2,3]. В работах [4,5] на примере уксусной и бензойной кислот было показано, что взаимодействие карбоновой кислоты с ариловыми эфирами фосфористой, алкил- и арилфосфонистых кислот может быть с успехом использовано для получения ариловых эфиров этих кислот. В данной публикации представлено изучение возможности использования данной реакции для синтеза ариловых эфиров хлоруксусной, пропионовой, масляной, фенилуксусной, феноксиуксусной, каприновой и 2,4-ди(трет.амил)феноксиуксусной кислот. В ходе данного исследования были использованы ариловые эфиры кислот трёхвалентного фосфора, приведённые в экспериментальной части ранее опубликованной нашей работы [5]. Аналогично данным, приведённым в сообщении [5], смесь карбоновой кислоты и соответствующего фосфорного эфира нагревали в токе углекислого газа в среде кипящего растворителя в течение 15-35 часов. Растворитель упаривали и продукт реакции перегоняли в вакууме. Для освобождения от кислых примесей продукт растворяли в инертном растворителе, промывали разбавленным раствором соды или щёлочи, водой и сушили над хлористым кальцием. После отгонки растворителя кристаллические продукты очищали перекристаллизацией из водного спирта. Жидкие продукты дополнительно перегоняли в вакууме. Опыты показали, что взаимодействие приведённых карбоновых кислот с ариловым эфиром кислоты трёхвалентного фосфора с успехом может быть использовано для получения арилатов. Арилатцелаты, синтезированные в ходе исследования, были охарактеризованы путём сравнения с литературными данными или с модельным образцом соединения, полученным реакцией хлорангидрида кислоты с фенолом в присутствии триэтиламина в среде инертного растворителя. Для кристаллических соединений определяли также температуру плавления смешанной пробы модельного образца, выделенного из изучаемой реакции. Опыты показали, что для получения арилатцелатов экономически выгодно использовать избыток уксусной кислоты с молярным соотношением триарилфосфит - кислота 1:3 [4]. Для реакции бензойной кислоты с триарилфосфитами оптимальным является эквимолекулярное соотношение реагентов [5]. При использовании в реакции диарилфосфонистого эфира во избежание тяжёлых фосфинных запахов

моноарилфосфонитов, возникающих при нагревании смеси реагентов, рекомендуется соблюдать соотношение бензойная кислота – фосфонистый эфир 2:1 [5]. Установлено, что при работе с монохлоруксусной кислотой (МХУК), если взаимодействие с триарилфосфитами проводить без растворителя (избыток кислоты, температура 185-200 °С) наблюдается осмоление, выход фенилмонохлорацетата является низким. Опыты, проведённые с этой кислотой в среде различных растворителей, показали, что при эквимолекулярном соотношении реагентов, как и для других карбоновых кислот, лучшим растворителем является орто-дихлорбензол (ОДХБ). В среде ОДХБ (СО₂, 180-210 °С) выход фенилмонохлорацетата из МХУК и трифенилфосфата составляет – 79%: $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ Необходимо еще отметить, что при работе с капроновой кислотой возникла трудность в том, что температуры кипения исходной кислоты и образующегося фенилкаприната близки. Поэтому перед перегонкой реакционной массы необходимо её тщательно отмыть от остатков непрореагировавшей кислоты. В таблице 1 приведены свойства выделенных в ходе данного исследования арилатов. Для сравнения приведены также литературные данные. При отсутствии литературных данных приводятся значения модельных образцов кислоты, полученных нами из хлорангидрида и фенола в присутствии триэтиламина.

Таблица 1 - Арилаты $\text{RCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} + (\text{XC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{RCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{X} + (\text{XC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ N п/п R X Выход, % Т кип. Т пл. °С Литература Мод. образец °С мм.рт.ст.

1	Cl	H*	79	117-119	119.5	5	10	43-44	43-44	-	-	-	-	-	[6], с.358	2	Cl	3-CH ₃	33	156-158	212	45	760	36-38	36-38	1.1964	1.5192	[м.об.]	3	Cl	4-Cl	45	146-147	181	36	45	36-38	36-38	-	-	-	-	-	[м.об.]	4	CH ₃	H	89	90-91	100	10	16	-	-	1.0503	1.0464	1.4972	1.4986	[6], с.308	5	CH ₃	3-CH ₃	79	103-104	90-91	13	5	-	-	1.0268	1.4965	-	[7]	6	C ₂ H ₅	H	77	97-98	115-117	12	17	-	-	1.0220	-	1.4965	1.4924	-	[8]	7	C ₂ H ₅	3-CH ₃	83	110-111	99-100	10	4	-	-	1.0052	-	1.4939	-	[7]	8	C ₆ H ₅	H**	55	170-173	145-147	18	2	46-48	92	-	-	-	-	[9]	9	C ₆ H ₅	3-CH ₃	51	192-193	20	53-54	50-52	-	-	-	-	-	[10]	10	C ₆ H ₅	4-Cl***	74	183-186	2	54-55	53-54	-	-	-	-	-	[м.об.]	11	C ₈ H ₁₇	H*	58	133-134	148-149	0.8	2	-	-	0.9534	0.9513	1.4804	1.4805	-	[м.об.]	12	C ₈ H ₁₇	4-Cl	47	153-155	154-155	0.8	0.8	35-36	35-36	1.0267	1.0267	1.4914	1.4913	-	[м.об.]	13	C ₈ H ₁₇	3-CH ₃	61	164-165	142-143	3	1	-	-	0.9473	0.9447	1.4844	1.4826	-	[м.об.]	14	C ₆ H ₅ O	H	52	162-164	162-164	3	3	59-60	60-61	-	-	-	-	[м.об.]	15	C ₆ H ₅ O	4-Cl***	66	-	103-104	-	-	-	-	-	-	-	-	[эта раб.]	[14]	16	C ₆ H ₅ O	3-CH ₃	46	142-143	0.8	54-55	-	-	[14]	17	2,4(t-5H11)2	-C ₆ H ₃ O	H	62	(Тех.обр 211-225	1)	47-48	-	-	[14]	18	2,4(t-5H11)2	-C ₆ H ₃ O	3-CH ₃	70	(Тех.обр 185-200	2)	54-55	-	-	[14]
---	----	----	----	---------	-------	---	----	-------	-------	---	---	---	---	---	------------	---	----	-------------------	----	---------	-----	----	-----	-------	-------	--------	--------	---------	---	----	------	----	---------	-----	----	----	-------	-------	---	---	---	---	---	---------	---	-----------------	---	----	-------	-----	----	----	---	---	--------	--------	--------	--------	------------	---	-----------------	-------------------	----	---------	-------	----	---	---	---	--------	--------	---	-----	---	-------------------------------	---	----	-------	---------	----	----	---	---	--------	---	--------	--------	---	-----	---	-------------------------------	-------------------	----	---------	--------	----	---	---	---	--------	---	--------	---	-----	---	-------------------------------	-----	----	---------	---------	----	---	-------	----	---	---	---	---	-----	---	-------------------------------	-------------------	----	---------	----	-------	-------	---	---	---	---	---	------	----	-------------------------------	---------	----	---------	---	-------	-------	---	---	---	---	---	---------	----	--------------------------------	----	----	---------	---------	-----	---	---	---	--------	--------	--------	--------	---	---------	----	--------------------------------	------	----	---------	---------	-----	-----	-------	-------	--------	--------	--------	--------	---	---------	----	--------------------------------	-------------------	----	---------	---------	---	---	---	---	--------	--------	--------	--------	---	---------	----	---------------------------------	---	----	---------	---------	---	---	-------	-------	---	---	---	---	---------	----	---------------------------------	---------	----	---	---------	---	---	---	---	---	---	---	---	------------	------	----	---------------------------------	-------------------	----	---------	-----	-------	---	---	------	----	--------------	----------------------------------	---	----	------------------	----	-------	---	---	------	----	--------------	----------------------------------	-------------------	----	------------------	----	-------	---	---	------

Примечание: синтезы из: *) (C₆H₅O)₂POC₅H₁₁ – эквимольная смесь реагентов **) (C₆H₅O)₂PC₆H₅ – соотношение эфир: кислота 1:2 ***) (4-ClC₆H₄O)₂PC₂H₅ – соотношение эфир: кислота 1:2 Экспериментальная часть Перечень использованных в настоящей работе ариловых эфиров фосфонистой, алкил- и арилфосфонистых кислот представлен в экспериментальной части нашей публикации [5]. Кислоты – хлоруксусная, пропионовая, масляная, фенилуксусная,

феноксиуксусная, каприновая и 2,4-ди(трет.амилфенокси)уксусная - использованы в виде товарных образцов [11, 12]. Хлорангидриды этих кислот, использованные для синтеза модельных образцов арилацетатов, получали с хорошими выходами реакцией соответствующей кислоты с PCl_5 (чаще в присутствии $POCl_3$). Хлорангидрид хлоруксусной кислоты образовывался при взаимодействии PCl_3 с хлоруксусной кислотой [13]. Температуры кипения синтезированных образцов ацилхлоридов соответствовали литературным данным (табл. 2). Таблица 2 - Ацилхлориды $RC(O)Cl$ R ТКИП.0С/мм рт.ст.

литература $ClCH_2$ 106/760 105/60 - [6], с.368; [12], с.306 C_2H_5 80/760 77-79/760 - [6], с.368; [12], с.1203 C_3H_7 101.5/760 101.5/760 - [12], с.274 C_9H_{19} 128-129/25 94-95/5 [12], с.423 $C_6H_5CH_2$ 94-95/12 [12], с.1114 $C_6H_5OCH_2$ 225-226/760 [12], с.1112

Фенилхлорацетат (табл. 1, № 1) Смесь 12 г (0,042 г-мол) трифенилфосфита и 3,8 г (0,04 г-мол) хлоруксусной кислоты в среде 10 мл ОДХБ кипятили с обратным холодильником в токе углекислого газа в течение 8-10 часов. Реакционную массу упаривали и перегоняли в вакууме. После двух перегонки выделили 4.5 г (выход 76%) фенилхлорацетата с т.кип. 118-119°/3 мм рт. ст., т.пл. 43-44°. Литературные данные [6] стр.368: т.кип. 119,5° при 10 мм, т.пл. 44-45°. Если реакцию проводить в среде кипящего бутилового эфира - выход фенилхлорацетата 29%. Модельный образец соединения, полученный из хлорангидрида хлоруксусной кислоты и фенола в присутствии триэтиламина в инертной среде, имел такие же показатели. Фенилпропионат (табл.1, №4) Смесь 3,7 г (0,05 г-мол) пропионовой кислоты и 15,5 г (0,05 г-мол) трифенилфосфита в токе углекислого газа перемешивали при температуре бани 160-180° в течение 6-8 часов. Для освобождения от кислых примесей реакционную массу растворяли в толуоле. Раствор промывали 2 раза 2% водным раствором соды, водой, сушили над сульфатом натрия или хлористым кальцием, перегоняли в вакууме Выход 6,7 г (89%). Аналогично получали и другие арилацетаты, приведенные в таблице. В качестве растворителя использовали орто-дихлорбензол (ОДХБ). Фенилкапринат (Табл. 1, №11). Смесь 23 г (0,1335 г-мол) каприновой кислоты и 41,4 г (0,1335 г-мол) трифенилфосфита в среде 60 мл ОДХБ кипятили с обратным холодильником в токе углекислого газа в течение 11 часов. После отгонки ОДХБ в вакууме реакционную массу растворяли в бутиловом эфире. Раствор промывали 0,1 N раствором едкого натра, несколько раз водой и сушили над хлористым кальцием. После упаривания и ряда фракционированных перегонки в вакууме выделили 14-75 (выход 44,5%) фенилкаприната с т.кип. 133,5-134° при 0,8 мм с показателями, близкими к показателям модельного образца. Фенил-2,4-ди(трет.амил)феноксиацетат (табл.1, №17) Смесь 8 г (0,0258 г-мол) трифенилфосфита и 6,6 г (0,0226 г-мол) 2,4-ди(трет.амил)феноксиуксусной кислоты в среде 25 мл ОДХБ кипятили с обратным холодильником в токе углекислого газа в течение 26 часов. После упаривания ОДХБ реакционную массу растворяли в 25 мл изоамилацетата.

Раствор промывали 2% раствором соды, водой и сушили над хлористым кальцием и упаривали. Остаток растворяли в изопропиловом спирте и высаживали в воду. Маслянистый слой отделяли от воды и растворяли в этаноле-водном (3:1), при охлаждении в охлаждающей смеси снова отделилось масло. К маслянистой части добавляли изопропанол и охлаждали в охлаждающей смеси, выделяются кристаллы (N 1 – 0,6). Повторяя эту манипуляцию несколько раз, собрали 5-6 г (выход 62%) кристаллического продукта с т.пл. 45-48,5 °C, 45-46,5 °C (широкий капилляр); после перекристаллизации из водного изопропанола т.пл. 46-47°. 3-крезил-2,4-ди(трет.амил)феноксиацетат (табл.1, №18) Смесь 7,92 (0,0225 г-мол) три(3-крезил)фосфита и 5 г (0,0172 г-мол) 2,4-ди(трет.амил)феноксиуксусной кислоты в среде 30 мл ОДХБ кипятили с обратным холодильником в токе углекислого газа в течение 31 часа. Упаривали ОДХБ. Реакционную массу обрабатывали разбавленным раствором в изоамилхлориде. Раствор промывали несколько раз водой, сушили над хлористым кальцием и упаривали. Остаток растворяли в водном изопропанол (i-ProH : H₂O - 3:1). После охлаждения смесью снега с солью выпадают кристаллы, которые отфильтровывали и промывали охлаждённым водным изопропанолом. Выход 2,6 г, т.пл. 46-47 °C. Из фильтрата после частичного упаривания и охлаждения подобным образом выделили еще 1,6 г кристаллов. Выход 42 г, т.пл. 46-47°C. После перекристаллизации из водного изопропанола (3:1) и сушки над P₂O₅ выход 3-4 г (74,5%), т.пл. 46,5-47 °C.