

П. А. Гуревич, Ф. М. Харрасова, Д. Б. Багаутдинова
Г. В. Андреева, В. И. Босяков

СИНТЕЗ АРИЛАЦИЛАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ P^{III}

Ключевые слова: арилацилаты, хлорангидриды, фосфористая, алкил-и арилфосфонистые кислоты.

Для синтеза арилацилатов предложено взаимодействие ариловых эфиров кислот P^{III} с хлоруксусной, пропионовой, масляной, фенилуксусной, феноксиуксусной, каприновой и 2,4-ди(трет.амил)феноксиуксусной кислотами.

Keywords: aryl acylates, acid chlorides, phosphorous, alkyl and aryl phosphonous acids.

For the synthesis aryl acylates it is suggested interaction aryl esters of acids P^{III} with chloroacetic, propionic, butyric, phenylacetic, phenoxyacetic, capric and 2,4-di (tret.amil) phenoxyacetic acids.

Ариловые эфиры малотоксичных карбоновых кислот являются ценными полупродуктами ряда химических процессов по производству лекарственных препаратов, витаминов и душистых веществ. Среди арилацилатов найдены модификаторы пищевых продуктов, антиоксиданты, ингибиторы коррозии, присадки и смазочным маслам, пестициды, растворители для атомной промышленности и другие [1]. Поэтому разработка доступных способов получения арилацилатов 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.

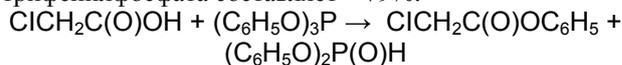
Опыты показали, что взаимодействие приведённых карбоновых кислот с ариловым эфиром кислоты трёхвалентного фосфора с успехом может быть использовано для получения арилацилатов. Арилацелаты, синтезированные в ходе исследования, были охарактеризованы путём сравнения с литера-

турными 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 арилацелатов 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%:



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 арилацилатов. 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 - Ариллацилаты



N п/п	R	X	Выход, %	Т кип.		Т пл. °С	n _D ²⁰	n _D ²⁵	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- ₅ H ₁₁) ₂ - C ₆ H ₃ O	H	62	(Тех.обр 211-225	1)	47-48	-	-	[14]	
18	2,4(t- ₅ H ₁₁) 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
соотношение эфир: кислота 1:2

**) (C₆H₅O)₂PC₆H₅ –
***) (4-ClC₆H₄O)₂PC₂H₅ – соотношение эфир: кислота 1:2

Экспериментальная часть

Перечень использованных в настоящей работе ариловых эфиров фосфонистой, алкил- и арил-фосфонистых 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 ариллацетатов, получали с хорошими выходами реакцией соответствующей кислоты с PCl₅ (чаще в присутствии POCl₃). Хлорангидрид хлоруксусной кислоты образовывался при взаимодействии PCl₃ с хлоруксусной кислотой [13]. Температуры кипения синтези-

рованных образцов ацилхлоридов соответствовали литературным данным (табл. 2).

Таблица 2 - Ацилхлориды RC(O)Cl

R	T _{кип.} ⁰ С/мм рт.ст.	литература
ClCH ₂	106/760 105/60	- [6], с.368; [12], с.306
C ₂ H ₅	80/760 77-79/760	- [6], с.368; [12], с.1203
C ₃ H ₇	101.5/760 101.5/760	- [12], с.274
C ₉ H ₁₉	128-129/25 94-95/5	[12], с.423
C ₆ H ₅ CH ₂	94-95/12	[12], с.1114
C ₆ H ₅ OCH 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 перегонок 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 мл, 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 ариллацилаты, 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 перегонок 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 °С, 45-46,5 °С (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 изопропаноле (i-ProH : H₂O - 3:1). После охлаждения смесью снега с солью выпадают кристаллы, которые отфильтровывали и промывали охлажденным водным изопропанолом. Выход 2,6 г, т.пл. 46-47 °С. Из фильтрата после частичного упаривания и охлаждения подобным образом выделили еще 1,6 г кристаллов. Выход 42 г, т.пл. 46-47°С. После перекристаллизации из водного изопропанола (3:1) и сушки над P₂O₅ выход 3-4 г (74,5%), т.пл. 46,5-47 °С.

Литература

- [1] Краткая химическая энциклопедия/ М.: Советская энциклопедия – 1967.-Т.5 с.1058-1061
- [2] Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений/ М.: изд. МГУ.-1971.-750 с.
- [3] Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение/ М.: Химия.-1986.-710 с.
- [4] Романова Т.В., Харрасова Ф.М. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. – Меж. вуз. сб. научн. тр.: - Казань – 1998. – с. 3-7
- [5] П.А. Гуревич, Ф.М. Харрасова, Д.Б. Багаутдинова, В.И. Босяков, Г.В. Андреева – Вестник Казанского технологического университета – 2013. – Т. 16. - № 6.
- [6] Свойства органических соединений//Справочник под ред. Потехина А.А.- Л. Химия.- 1984.- 520 с.
- [7] Paul M. Downey, Richard O. Zerbe. Phenolic sulfoles as age resistors/Pat. 2670382. Us. 1954//Ch. A. 1955.-v.49, №6.- p.40206
- [8] Hewertson W., Show R.A., Smith B.C. 1,3,5-Triazones. Part III. The reaction of acids chlorides with triphonylphosphite/Z. Chem. Soc. – 1962, №8.- p.3267-3268//РЖХим. 1964.- ЖЗ 299
- [9] Старков А.В., Каменев Н.А., Стрелец И.П. А.С. СССР Со7С №191577(1967)//РЖХим. 1964.-4 Р 496 П.
- [10] Le Van Toi, Nguen Hoand. Friessche Verschiebung loe Arilphenylacetaten/Israel Z/Chem.- 1963.- №32.- S.1054
- [11] Химические реактивы и препараты/Справочник под ред. д.х.н. Кузнецова В.И. Гос. НТИХимической литературы.- М.Л.: 1953.- 670 с.
- [12] Aldrich Catalog Handbook of fine Chemicals/ Aldrich Chemical Company/ inc W/153233 USA.- 1994-1995/- 1788 p.
- [13] Соборовский Л.З., Якубович Л.Я. Синтез отравляющих веществ/Л.: Госпромоборона.- 1939.- 354 с.