

Академик С. С. НАМЕТКИН, Н. Н. МЕЛЬНИКОВ и К. С. БОКАРЕВ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛКОКСИ-ФЕНОКСИ-АЛКИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Исследованиями ряда авторов установлено, что алкил и алкокси-фенолы обладают значительно более высокой бактерицидной и фунгицидной активностью, чем фенол (1). Особенно активны алкил и алкокси-фенолы по отношению к кислотоустойчивым микроорганизмам, что, повидимому, связано с более высокой растворимостью их в липоидах и восках.

Следует отметить, что с повышением молекулярного веса этой группы соединений резко уменьшается их растворимость в воде. Для изучения механизма действия фенолов и их производных на микроорганизмы представляет интерес синтез и изучение алкокси-фенокси-алкилкарбонновых кислот, которые одновременно содержат эфирные и карбоксильную группы.

Как недавно было установлено, уже простейшие фенокси-уксусные кислоты обладают активностью по отношению к золотистому стафилококку и туберкулезной палочке (2). Интересно отметить, что бактерицидными свойствами обладают только кислоты, тогда как соли совершенно не активны.

В связи с изложенным нами синтезирован ряд алкокси-фенокси-уксусных и масляных кислот, так как эта группа соединений в указанном направлении совершенно не изучена и такие кислоты в литературе не описаны.

Алкокси-фенокси-уксусные кислоты получены нами обычным методом, взаимодействием фенолятов с монохлорацетатом натрия в водном растворе. Амиды этих кислот синтезированы из фенолятов натрия и хлорацетамида в спирте.

Алкокси-фенокси- α -масляные кислоты синтезированы из фенолятов и этилового эфира α -броммасляной кислоты в спирте. Образующийся эфир алкокси-фенокси- α -масляной кислоты не выделялся, а для омыления обрабатывался едким натром, после чего выделялась алкокси-фенокси- α -масляная кислота.

Из синтезированных нами алкокси-фенокси-алкилкарбонновых кислот в литературе описаны только изомерные метокси-фенокси-уксусные кислоты и 2-метокси-фенокси- α -масляная кислота. Все другие соединения получены впервые.

Полученные соединения и их свойства приведены в табл. 1 и 2.

Выводы

1. С целью изучения механизма действия производных фенола на микроорганизмы синтезирован ряд алкокси-фенокси-уксусных и алко-

Таблица 1
Алкокси-фенокси-уксусные кислоты и их свойства

Название и формула	Выход кислоты в %	Т. пл. к-ты в °С	Выход амида		Анализ				
			Т. пл. амида в °С	назески в г	пошло на тит- ром. 0,05 N NaOH в мл.	Мол. вес.			
						найд.	выч.		
2-метокси-фенокси-уксусная к-та . . <chem>CH3OC6H4OCH2COOH</chem>	69	116—117	79	138					
2-этокси-фенокси-уксусная к-та . . <chem>C2H5OC6H4OCH2COOH</chem>	58	70—71	79	128	0,1850 0,3170	18,88 32,39	195,9 196,2	196,2	
2-пропилокси-фенокси-уксусная к-та <chem>C3H7OC6H4OCH2COOH</chem>	65	68	74	118	0,1191 0,1196	11,40 11,44	208,9 209,2	210,2	
2-бутилокси-фенокси-уксусная к-та . <chem>C4H9OC6H4OCH2COOH</chem>	68	63	79	102	0,2888 0,2335	25,82 20,38	223,7 224,0	224,2	
2-изоамилокси-фенокси-уксусная к-та <chem>C5H11OC6H4OCH2COOH</chem>	73	54—55	90	106	0,1988 0,1360	16,75 11,44	237,2 237,8	238,3	
2-аллилокси-фенокси-уксусная к-та . <chem>CH2 = CHCH2OC6H4OCH2COOH</chem>	62	75	58	90	0,2187 0,2423	21,05 23,25	207,9 208,9	208,2	
3-метокси-фенокси-уксусная к-та . . <chem>CH3OC6H4OCH2COOH</chem>	79	112	57	110	0,1529 0,2116	16,60 23,04	183,0 183,7	182,2	
3-этокси-фенокси-уксусная к-та . . <chem>C2H5OC6H4OCH2COOH</chem>	73	77—78	64	89	0,3383 0,1351	34,90 13,86	193,7 194,9	196,2	
3-пропилокси-фенокси-уксусная к-та <chem>C3H7OC6H4OCH2COOH</chem>	72	81—82	77	83	0,1400 0,2769	13,19 26,49	213,4 209,1	210,2	
3-бутилокси-фенокси-уксусная к-та <chem>C4H9OC6H4OCH2COOH</chem>	74	95	80	93	0,1978 0,2570	17,87 23,18	221,3 221,8	224,2	
3-изоамилокси-фенокси-уксусная к-та <chem>C5H11OC6H4OCH2COOH</chem>	76	114—115	88	115	0,2404 0,2476	19,88 20,70	241,9 239,2	238,3	
3-аллилокси-фенокси-уксусная к-та . <chem>CH2 = CHCH2OC6H4OCH2COOH</chem>	57	112	63	138	0,1466 0,2291	14,13 23,13	207,5 207,0	208,2	
4-метокси-фенокси-уксусная к-та . . <chem>CH3OC6H4OCH2COOH</chem>	51	112	72	116	0,1216 0,1415	12,45 15,40	7,51% 7,62%	7,73%	
4-этокси-фенокси-уксусная к-та . . <chem>C2H5OC6H4OCH2COOH</chem>	88	143—144	71	137	0,3520 0,1780	35,80 18,15	195,6 195,9	196,2	
4-пропилокси-фенокси-уксусная к-та <chem>C3H7OC6H4OCH2COOH</chem>	68	108	79	135	0,1372 0,1410	13,10 13,40	210,3 210,4	210,2	
4-бутилокси-фенокси-уксусная к-та . <chem>C4H9OC6H4OCH2COOH</chem>	89	112	77	127	0,0809 0,0752	7,20 6,65	224,8 226,0	224,2	
4-изоамилокси-фенокси-уксусная к-та <chem>C5H11OC6H4OCH2COOH</chem>	78	124—125	75	132	0,0946 0,0815	7,80 6,8	242,0 239,8	238,2	
4-аллилокси-фенокси-уксусная к-та . <chem>CH2 = CHCH2OC6H4OCH2COOH</chem>	53	98—99	61	114	0,1847 0,2206	17,69 21,61	208,8 208,5	108,2	

* Определялось содержание азота в амиде по Кьельдалю.

Таблица 2
Алкокси-фенокси- α -масляные кислоты и их свойства

Название и формула	Выход %		Анализ		Мол. вес	
	Т. пл.	в °С	навески в г	пошло на титров. 0,05 N NaOH в мл	найд.	выч.
2-метокси-фенокси- α -масляная кислота $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$	72	75	0,1704 0,2410	16,25 22,45	209,8 210,0	210,2
2-этокси-фенокси- α -масляная к-та . . . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$	64	52	0,2445 0,2408	21,94 21,55	222,9 223,5	224,2
2-пропилокси-фенокси- α -масляная к-та $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3$	57	82	0,3207 0,1662	26,95 13,93	238,1 238,5	238,3
2-бутилокси-фенокси- α -масляная к-та . $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3$	66	67	0,2500 0,1806	19,78 14,31	252,8 252,4	252,3
2-изоамилокси-фенокси- α -масляная к-та $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3$	63	53	0,1453 0,1633	10,93 12,27	265,8	266,3 266,2
2-аллилокси-фенокси- α -масляная к-та . $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$. . $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3$	61	54	0,1903 0,2389	16,16 20,31	235,6 235,2	236,3
3-метокси-фенокси- α -масляная к-та . . . $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)\text{COOH}$ $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$	68	63	0,6075 0,4407	58,18 42,07	208,8 209,4	210,2
3-этокси-фенокси- α -масляная к-та $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)\text{COOH}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$	58	69	0,2375 0,4450	21,25 39,96	223,6 222,7	224,2
3-пропилокси-фенокси- α -масляная к-та $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)\text{COOH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3$	54	75	0,2940 0,3360	24,80 28,56	237,1 235,2	238,3
3-бутилокси-фенокси- α -масляная к-та . $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)\text{COOH}$ $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3$	58	75	0,2377 0,3035	18,65 23,91	255,0 253,9	252,3
3-изоамилокси-фенокси- α -масляная к-та $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)\text{COOH}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3$	67	63	0,1865 0,2567	14,09 19,36	264,9 265,2	266,3
4-метокси-фенокси- α -масляная к-та . . . $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$	62	52	0,1205 0,1278	11,40 12,00	211,4 211,3	210,2
4-этокси-фенокси- α -масляная к-та $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$	70	80	0,1525 0,1175	13,60 10,40	224,2 225,9	224,2
4-пропилокси-фенокси- α -масляная к-та . $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3$	74	66	0,2322 0,0315	19,20 2,60	241,8 238,4	238,3
4-бутилокси-фенокси- α -масляная к-та . $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3$	58	71	0,0728 0,1955	5,76 15,42	252,7 253,8	252,3
4-изоамилокси-фенокси- α -масляная к-та $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$) $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3$	65	88	0,3384 0,0842	25,00 6,30	270,0 267,3	266,3
4-аллилокси-фенокси- α -масляная к-та . $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3$	67	61	0,2213 0,2557	18,68 21,62	236,9 239,4	236,3

кси-фенокси- α -масляных кислот и алкокси-фенокси-ацетамидов. Большинство синтезированных соединений в литературе не описано.

Поступило
29 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Klarman, L. W. Gatyas and W. A. Sternow, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 3397 (1931); 54, 298 (1932); 54, 1204 (1932). ² Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая и О. П. Архипова, Тр. ЦНИРИ, № 5 (1948).