ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XXX 1960 5

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и Т. А. Азизян

К вопросу об окислении хлоридов винильного типа

II. Синтез и окисление некоторых замещенных в ядре γ-хлоркротиловых эфиров фенолов

(Представлено 1. II 1960)

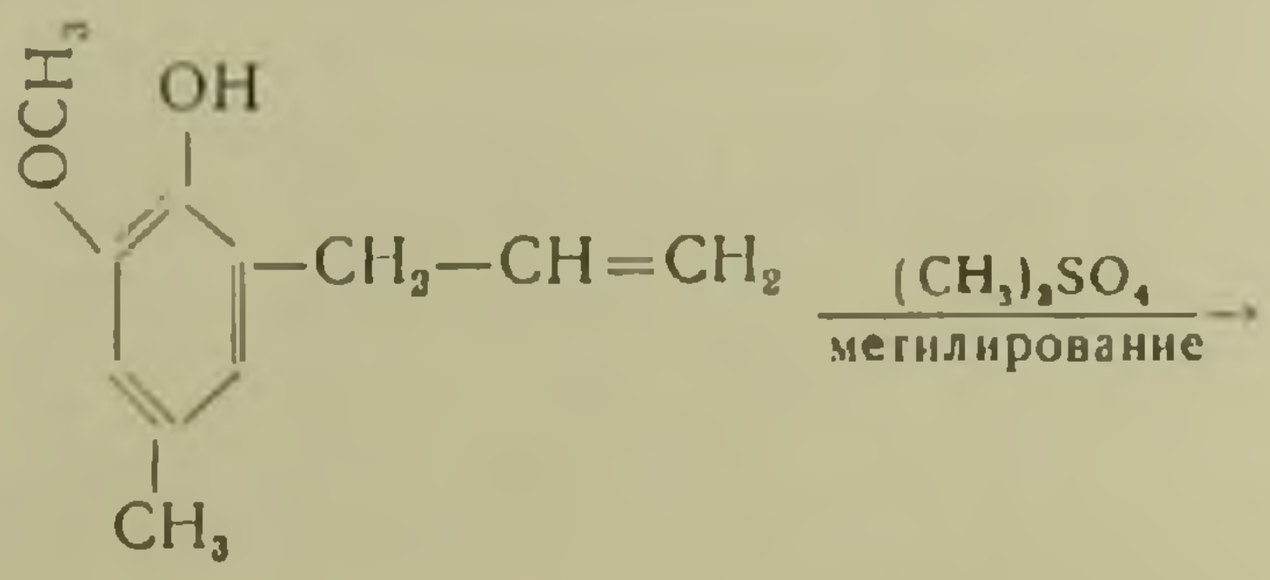
Ранее было показано [1], что при окислении производных 1,3-дихлорбутена-2, направление реакции и природа образующихся продуктов зависят от характера заместителя, занимающего место первичного атома хлора в 1,3-дихлорбутене-2.

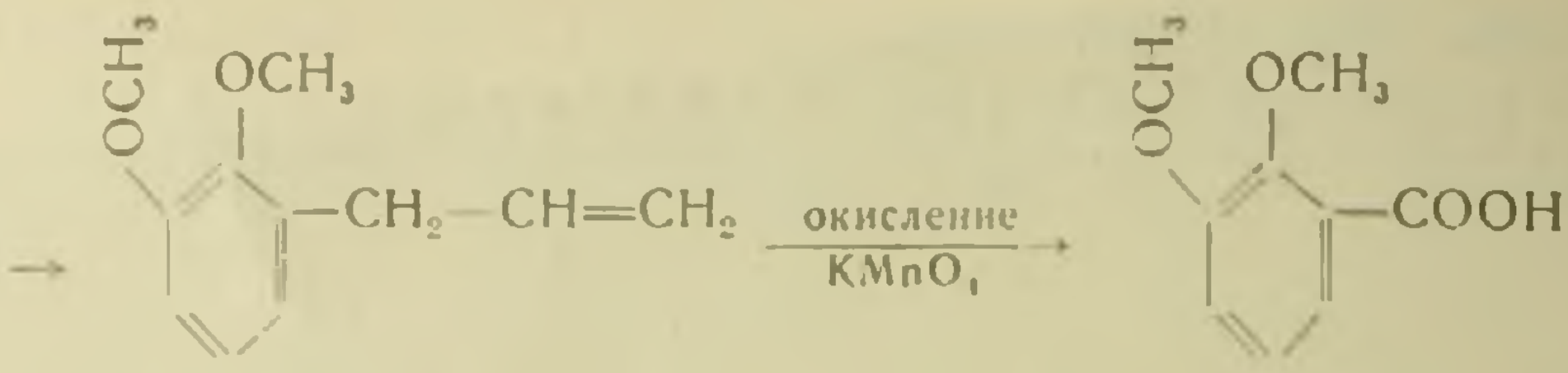
Изучение реакции окисления хлоридов винильного типа привело нас к удобному методу синтеза ароксиуксусных кислот, используемых в качестве стимуляторов роста растений и гербицидов[2].

$$\text{Арокси}-CH_2-CH=CCl-CH_3 \xrightarrow{\text{окисление}} \text{Арокси}-CH_2-COOH.$$

Углубляя наши исследования в области синтеза и окисления хлоридов винильного типа, мы синтезировали ряд различных моно- и ди-производных 1,3-дихлорбутена-2 и изучили механизм реакции окисления этих соединений. В настоящей статье описываются результаты исследований в области синтеза и окисления некоторых замещенных в ядре моно- и ди γ-хлоркротиловых эфиров фенолов.

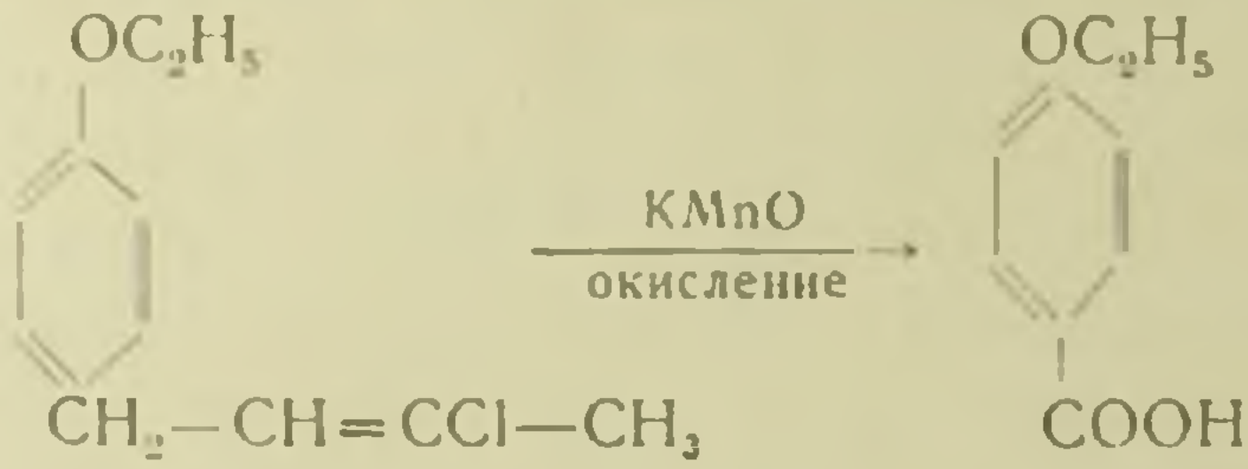
Превращение алкилированных ароматических соединений при окислении в соответствующие кислоты, как известно, происходит легко. Ароматические соединения с длинными боковыми цепями также легко при окислении дают карбоновые кислоты вероятно вследствие того, что воздействие окислителя всегда начинается с активированного положения соседнего с бензольным кольцом. Подобного рода окисление показано и для ароматических соединений, содержащих двойную связь в боковой цепи. Так при окислении 2-метокси-4-метил-6-аллилфенола, после предварительного метилирования, была получена 2,3-диметокси 4-метил-бензойная кислота[3].



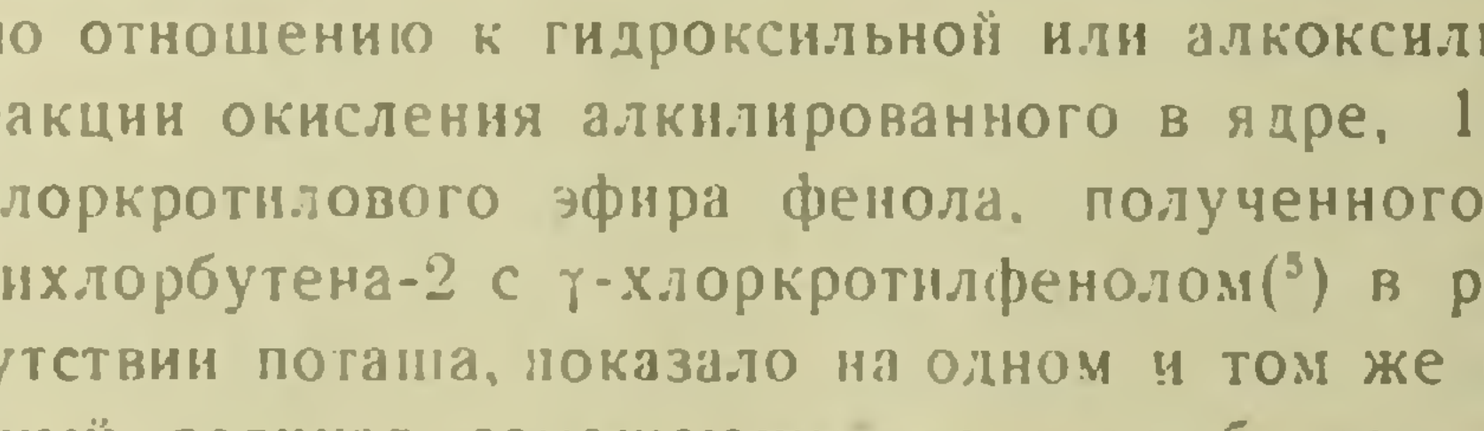


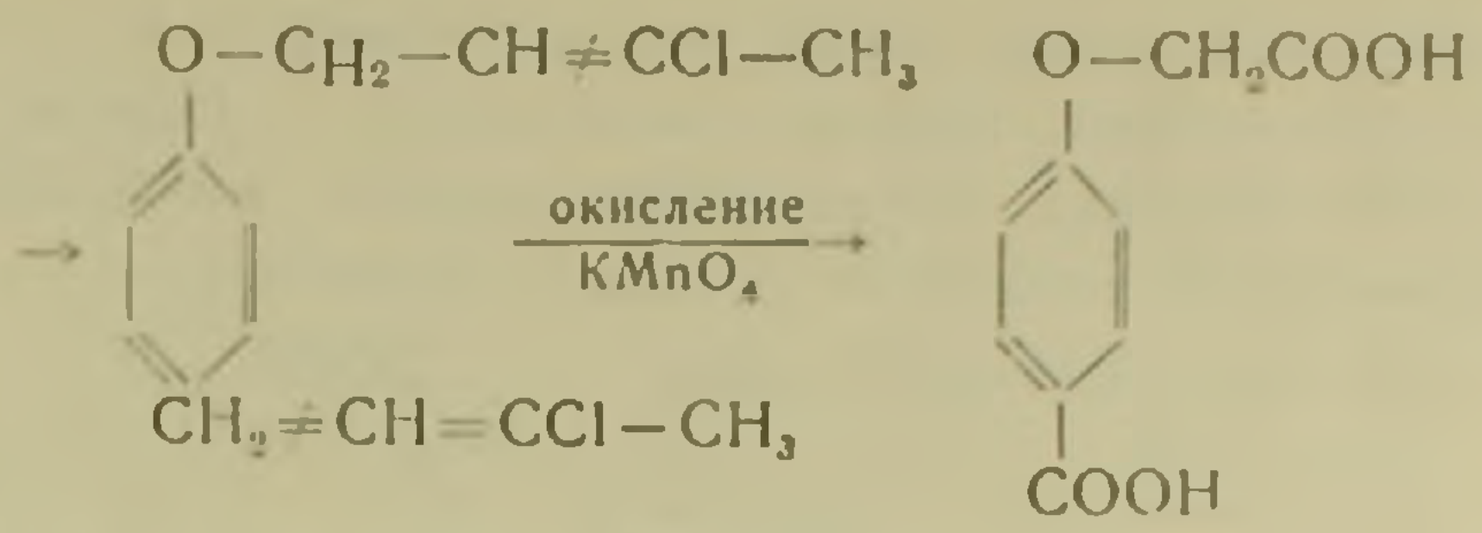
Эти данные также свидетельствуют об активирующем влиянии ароматического ядра на α-углеродный атом, вследствие чего окисление хотя и идет по месту двойной связи, однако в результате получается соответствующая бензойная кислота.

Аналогичным образом окисляются и исследованные нами замещенные фенолы с γ-хлоркротильным радикалом в ароматическом ядре. Однако прямое окисление гомологов фенола в соответствующие оксикислоты не дает желаемых результатов, так как действие окислителя направляется не только на боковую цепь, но и на фенольный гидроксил, вследствие чего реакция приводит к разрыву бензольного кольца. Поэтому окислению были подвергнуты не свободные алкилированные в ядре фенолы, полученные непосредственным алкилированием фенолов 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии хлористого алюминия, а их эфиры. Так при окислении γ-хлоркротил фенола марганцевокислым калием в ацетоне была получена пара-этокси бензойная кислота([4]).



Тем самым подтверждено, что при алкилировании фенола и его эфиров 1.3-дихлорбутеном-2 γ-хлоркротильный радикал вступает в пара-положение по отношению к гидроксильной или алкоксильной группе. Изучение реакции окисления алкилированного в ядре, 1,3-дихлорбутеном-2, γ-хлоркротилового эфира фенола, полученного взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с γ-хлоркротилфенолом([5]) в растворе ацетона в присутствии поташа, показало на одном и том же объекте, что хлоркротильный радикал, замещающий водород бензольного кольца, подвергся полному окислению, с образованием бензойной кислоты в то время, как вторая цепь, замещающая водород фенольного гидроксила, окислилась только по месту двойной связи, в результате чего была получена пара-карбокси-феноксиуксусная кислота.

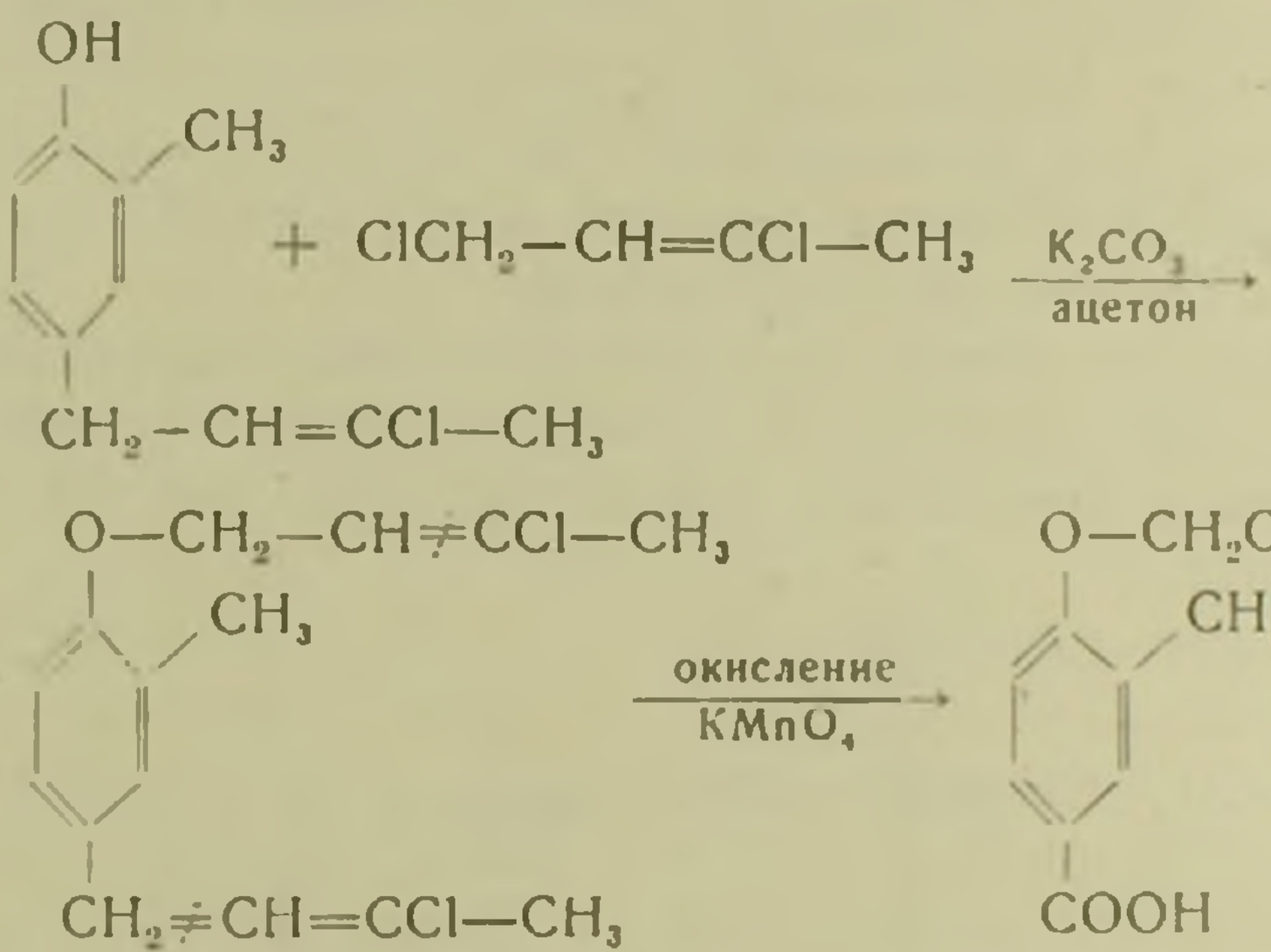


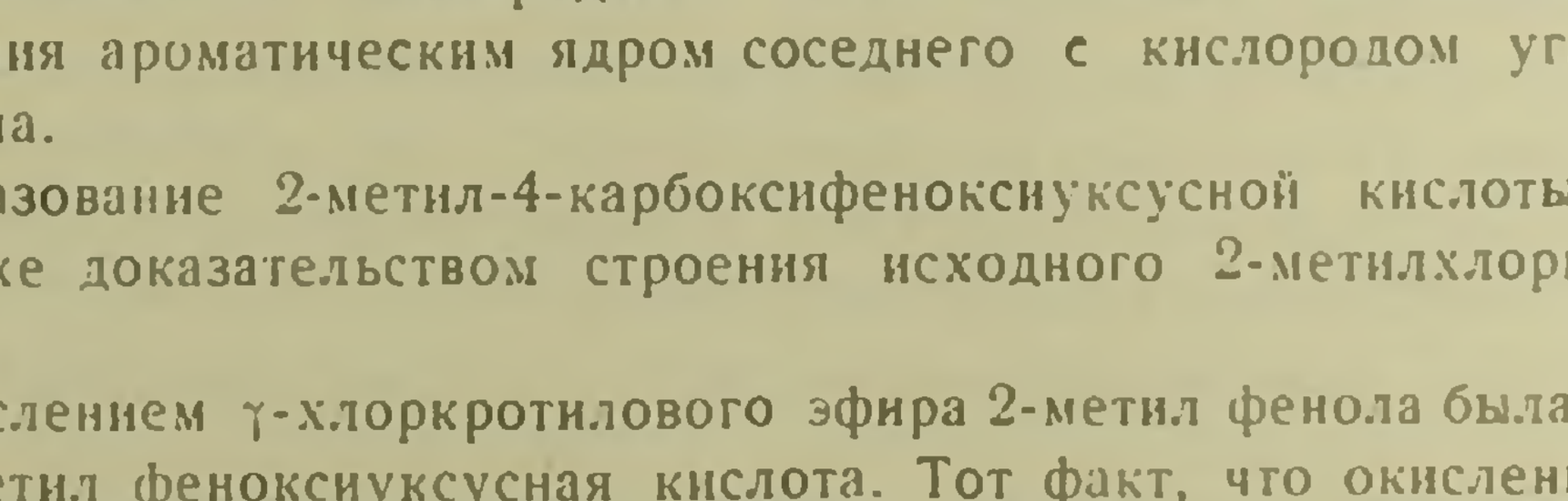


Такое направление окисления является доказательством того, что наличие кислородного атома исключает возможность активирования соседнего с кислородом углеродного атома ароматическим ядром.

Это заключение подкрепляется полученными нами данными окисления γ-хлоркротилового эфира, γ-хлоркротил 2-метил фенола, полученного взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с γ-хлоркротил-2-метил фенолом в среде ацетона в присутствии поташа.

В результате окисления была получена 4-карбокси-2-метил феноксиуксусная кислота.



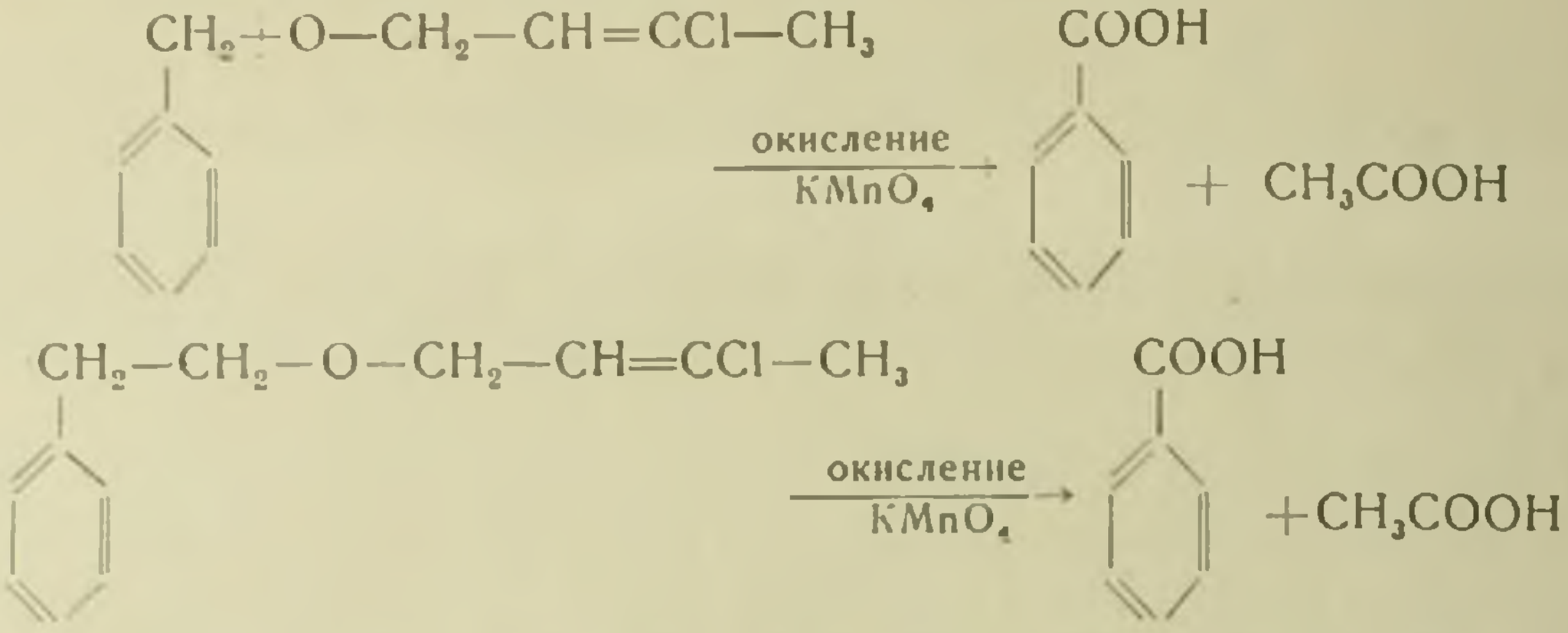


И в данном случае боковая углеродная цепь подверглась полному разрушению благодаря активирующему влиянию фенильного радикала, наличие же кислородного атома исключило возможность активирования ароматическим ядром соседнего с кислородом углеродного атома.

Образование 2-метил-4-карбоксифеноксиуксусной кислоты явилось также доказательством строения исходного 2-метилхлоркротил фенола.

Окислением γ-хлоркротилового эфира 2-метил фенола была получена 2-метил феноксиуксусная кислота. Тот факт, что окисление фениловых эфиров аллильного типа останавливается по месту двойной связи с образованием феноксиуксусных кислот из-за наличия кислородного атома, отделяющего α-углеродный атом от фенильного

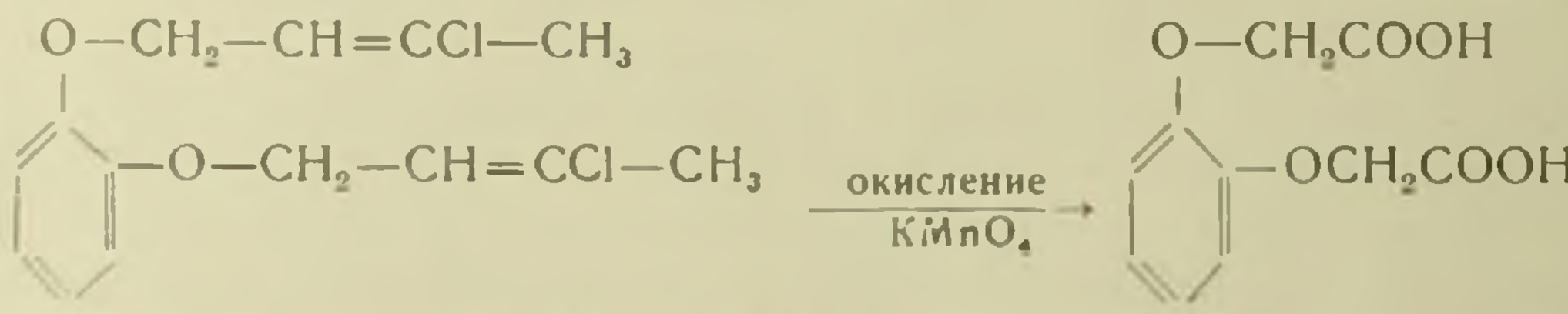
ядра подтверждается результатами исследованной нами реакции окисления γ-хлоркротиловых эфиров бензилового и β-фенил этилового спиртов. В обоих случаях имело место полное окисление боковых цепей с образованием бензойной и уксусной кислот.



В этих случаях действие окислителя направляется не только на этилоновую связь. но и на активированную ароматическим ядром метиленовую группу, в результате чего боковая цепь подвергается полному разрушению с образованием бензойной кислоты.

Полученные данные дают возможность предположить, что результатами реакции дипроизводных, каковыми являлись ди-γ-хлоркротиловые эфиры двуатомных фенолов, будут соответствующие изомерные фенилен О-О-диуксусные кислоты.

Так, при окислении ди-γ-хлоркротилового эфира пирокатехина, полученного взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с пиоркатехином в среде ацетона в присутствии поташа, была получена 1,2—О—О диуксусная кислота.



В данном случае оба γ-хлоркротильных радикала, связанные с ароматическим ядром посредством атомов кислорода, окислялись только по месту двойной связи с образованием фенилен-1,2-О-О-диуксусной кислоты.

Исследование реакции окисления хлорированного в ядре γ-хлоркротилового эфира (2, 4, 5 трихлорфенола) дало возможность предложить новый путь синтеза ценного стимулятора роста растений и гербицида, каким является 2, 4, 5-трихлорфеноксиуксусная кислота.

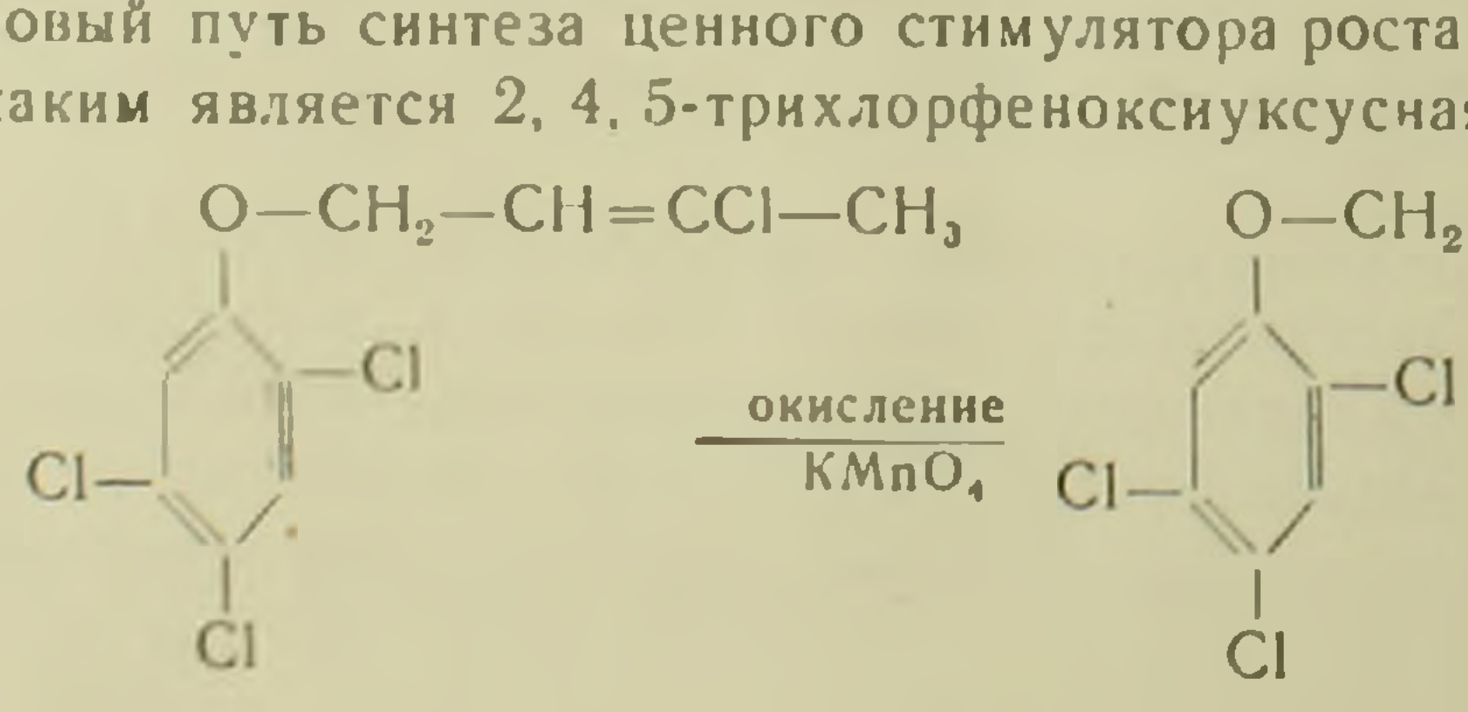


Таблица 1

Новые замещенные в ядре γ-хлоркротиловые эфиры фенолов и замещенный фенол

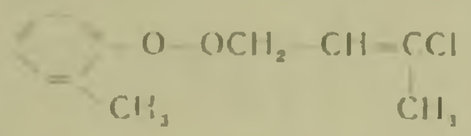
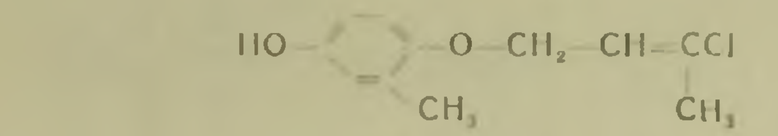
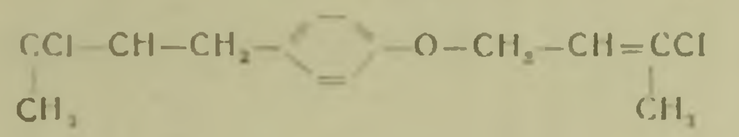
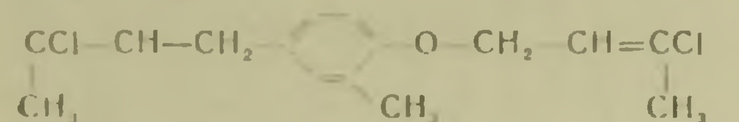
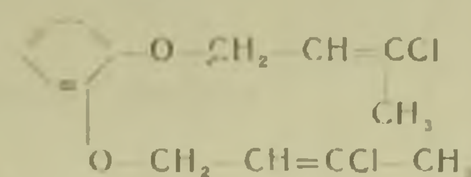
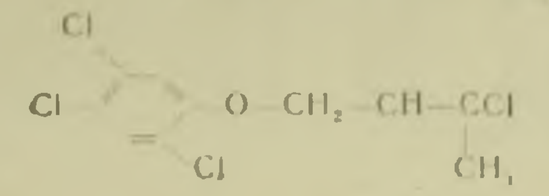
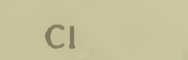
Формула соединения*	Физико-химические константы				Молекулярная рефракция		Анализ: содержание Cl а в %		Выход вещества в %
	т. кип.	т. пл. в °C	удельный вес	показатель преломления	найдено MR_D	вычислено MR_D	найдено Cl %	вычислено Cl %	
	102—104°/ 3 *мм*	—	d_4^{19} 1,08724	n_D^{19} 1,5372	56,1	55,4	17,90 17,77	18,06	71,42
	130—131°/ 5 *мм*	—	d_4^{24} 1,1223	n_D^{24} 1,1523	55,92	55,34	18,43 18,40	18,09	16,0
	160—161°/ 4 *мм*	—	d_4^{15} 1,1504	n_D^{15} 1,5519	75,21	73,70	25,94 25,99	26,19	30,60
	165—166°/ 5 *мм*	—	d_4^{22} 1,12947	n_D^{22} 1,5468	79,9	78,3	24,67 24,84	24,91	64,80
	170—171°/ 5 *мм*	—	d_4^{18} 1,1956	n_D^{18} 1,5538	79,67	75,34	24,58 24,62	24,73	73,05
	155—156°/ 4 *мм*	47—48	—	—	—	—	49,13 49,30	49,65	79,57

Таблица 2

Ароксиуксусные кислоты

Формула соединения	Т. плавления в °С	Кислотное число		Молекулярный вес		Элементарный анализ				Выход кислоты в %
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено С %	найдено Н %	вычислено С %	вычислено Н %	
	150—151	337,4 337,6	337,35	165,97 165,87	166	—	—	—	—	40,29
HOOC—	277—278	—	—	—	—	55,00 55,00	4,30 4,33	55,10	4,08	40,9
HOOC—	279—280	—	—	—	—	56,97 57,05	5,11 5,00	57,14	4,76	38,0
	173—174	495,62 496,58	495,17	225,97 225,54	226	—	—	—	—	360
	158	218,6 218,9	219,17	256,10 255,70	255,5	—	—	—	—	560

Синтез γ-хлоркротилфенолов был проведен непосредственным алкилированием соответстующих фенолов 1,3-дихлорбутена-2 в ацетоне в присутствии хлористого алюминия.

Синтез замещенных в ядре γ-хлоркротиловых эфиров фенолов был осуществлен нагреванием смеси замещенных фенолов и 1,3-дихлорбутена-2 в ацетоне в присутствии углекислого калия.

В табл. 1 показаны свойства и выходы синтезированных нами не описанных в литературе замещенных в ядре γ-хлоркротиловых эфиров фенолов и алкил фенола.

Замещенные в ядре ароксиуксусные кислоты были получены окислением γ-хлоркротиловых эфиров марганцевокислым калием в ацетоне при перемешивании и охлаждении реакционной смеси льдом.

Реакционная смесь оставлялась на ночь и на следующий день бесцветный раствор отфильтровывался. Высушенный осадок перекиси марганца выщелачивался горячей водой при слабом нагревании, отфильтровывался, а фильтрат после выпаривания подкислялся минеральной кислотой. Выделенная ароксиуксусная кислота после перекристаллизации из соответствующего растворителя идентифицировалась определением температуры плавления, кислотного числа, молекулярного веса и данными элементарного анализа.

Окислением замещенных в ядре γ-хлоркротиловых эфиров был получен ряд замещенных в ядре ароксиуксусных кислот, свойства и выходы которых показаны в табл. 2.

Выводы. 1. Исследована реакция и предложено объяснение механизма реакции окисления замещенных в ядре γ-хлоркротиловых эфиров фенолов.

2. Установлено, что окислением алкилированных в ядре γ-хлоркротиловых эфиров фенолов образуются соответствующие карбоксилированные в ядре ароксиуксусные кислоты.

3. Показано, что окислением ди-γ-хлоркротиловых эфиров фенолов образуются фениен-О-О-диуксусные кислоты.

4. Предложен новый вариант синтеза важного стимулятора роста растений и гербицида 2, 4, 5—трихлорфеноксиуксусной кислоты, окислением γ-хлоркротилового эфира 2, 4, 5—трихлорфенола.

5. Синтезированы новые, не описанные в литературе, соединения: 2-метил 4-γ-хлоркротил фенол, γ-хлоркротиловый эфир 2-метилфенола, γ-хлоркротиловый эфир 4-γ хлоркротилфенола.

γ-хлоркротиловый эфир 4-хлоркротил 2-метил фенола, γ-хлоркротиловый эфир 2, 4, 5-трихлорфенола, ди-γ-хлоркротиловый эфир пирокатехина.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Թ. Ա. ԱԶԻԶՅԱՆ

Վինիլային տիպի քլորիդների օքսիդացման հարցի շուրջ II

Օղակում տեղակալված մի շարք γ-քլորկրոտիլային էֆիրների սինթեզը և օքսիդացումը

Նախորդ հաղորդումներում ցույց էր տրված, որ 1,3-դիքլորբութեն 2-ի ածանցյալների օքսիդացման ռեակցիայի ուղղությունը կախված է առաջնային քլորի ատոմը փոխարկվող խմբերի բնույթից:

Վինիլային տիպի քլորիդների օքսիդացման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը հանգեցրեց արօքսիքացախաթթուների սինթեզի նոր մեթոդի:

Հայտնի է, որ արօքսի քացախաթթուները և նրանց ածանցյալները կիրառվում են գյուղատնտեսության մեջ, որպես հերբիցիդներ և բույսերի աճը նպաստող նյութեր: Ներկա աշխատանքը նվիրված է արոմատիկ օղակում փոխարինված մոնո- և դի-γ-քլորկրոտիլային էթերների սինթեզին և օքսիդացման ռեակցիայի ուսումնասիրությանը. տրված է այդ միացությունների օքսիդացման մեխանիզմի բացատրությունը:

Սինթեզված են գրականության մեջ չնկարագրված հետևյալ միացությունները-2-մեթիլ 4-γ-քլորկրոտիլ ֆենոլը, 2-մեթիլ γ-քլորկրոտիլային էթերը, 4-γ-քլորկրոտիլֆենոլի γ-քլորկրոտիլային էթերը, 2 մեթիլ-4 γ-քլորկրոտիլֆենոլի γ-քլորոկրոտիլային էթերը, 2, 4, 5-տրիքլորֆենոլի γ-քլորկրոտիլային էթերը, պիրոկատեխինի դի-γ-քլորկրոտիլային էթերը:

Ցույց է տրված, որ 2-մեթիլ ֆենոլի γ-կլորկրոտիլային էթերի օքսիդացման դեպքում ստացվում է 2-մեթիլ ֆենօքսի քացախաթթու, իսկ դի-γ-քլորկրոտիլային էթերների օքսիդացումը բերում է ֆենիլեն դիքացախաթթուների գոյացմանը:

Այն հանգամանքը, որ ալիլային տիպի γ-քլորկրոտիլային էթերների օքսիդացումը կանգ է առնում կրկնակի կապի տեղում, գոյացնելով արօքսիքացախաթթուներ, օղակի հետ ամիջականորեն կապված թթվածնի ներկայության շնորհիվ, ապացուցված է մեր կողմից ուսումնասիրված բենզիլ և 3-ֆենիլ γ-քլորկրոտիլային էթերների օքսիդացման ռեակցիայի արդյունքներով:

Բենզիլ և 3-ֆենիլ γ-քլորկրոտիլային էթերների օքսիդացման արդյունքն եղել է բենզոյական թթուն:

Օղակում γ-քլորկրոտիլ խմբով տեղակալված γ-քլորկրոտիլային էթերների օքսիդացման դեպքում ստացվում են օղակում կարբօքսիլացված արօքսի քացախաթթուներ:

Տվյալ դեպքում օղակի հետ անմիջականորեն կապված γ-քլորկրոտիլային խումբը ենթարկվում է լրիվ օքսիդացման, մինչդեռ երկրորդ γ-քլորկրոտիլային խումբը, որը կապված է օղակի հետ թթվածնի ատոմի միջոցով, օքսիդանում է կրկնակի կապի տեղում:

Մեր հետազոտությունների հիման վրա առաջարկված է հայտնի հերբիցիդի և բույսերի աճը նպաստող 2, 4, 5 — տրիքլորֆենօքսի քացախաթթվի սինթեզի նոր եղանակ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *В. И. Исагулянц* и *Т. А. Азизян*. „Известия АН АрмССР", т. III, № 8 (1950). [2] *Т. А. Азизян*. Диссертация, г. Ереван, 1954. [3] *Д. Г. Флетхер, Д. С. Тарбел*. J. Am. chem. Soc. 65, 1431 (1943) [4] *В. И. Исагулянц* и *Т. А. Азизян*, ДАН АрмССР т. VII. № 1, 21 (1947). [5] *В. И. Исагулянц* и *Т. А. Азизян*. „Известия АН АрмССР" (естественные науки) № 4 (1947).