

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагуляни, действительный член АН Арм. ССР, и Т. А. Азизян

К вопросу об окислении хлоридов винильного типа

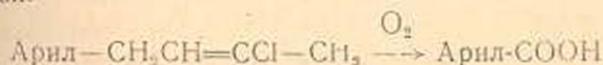
Новый метод получения ароксикусусных кислот

Успехи в области химии ацетиленов значительно расширили возможности синтеза ряда новых соединений и среди них хлориды винильного типа стали весьма доступными для постановки разнообразных исследований. Одним из таких продуктов является 1,3-дихлорбутен-2, который стал объектом многочисленных исследований благодаря своей доступности и чрезвычайной реакционной способности.

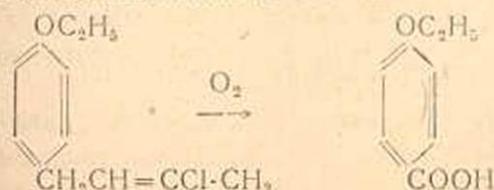
Одним из направлений упомянутых исследований явилось изучение реакции окисления 1,3-дихлорбутена-2 и ряда его производных.

При окислении 1,3-дихлорбутена-2 при помощи разбавленной азотной кислоты [1] окисление протекало по месту двойной связи и были получены щавелевая и уксусная кислоты.

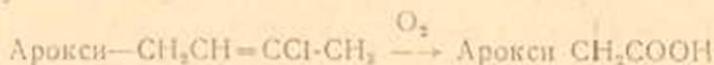
Можно было полагать, что при окислении различных других соединений, которые можно рассматривать как производные 1,3-дихлорбутена-2, в котором хлор в положении 1 замещен на различные группы атомов, окисление пойдет также по двойной связи. Однако опыты показали, что направление окисления зависит от характера радикалов и групп атомов, замещающих хлор в 1,3-дихлорбутене-2. Так, при окислении арилхлорбутенов [2], напр., 1-фенил-3-хлорбутен-2, вместо ожидаемой фенилуксусной кислоты образуется с хорошим выходом бензойная кислота, т. е. в данном случае окисление идет глубже и не останавливается на продуктах окисления, которые, повидимому, образуются в начальной стадии окисления по месту двойной связи:



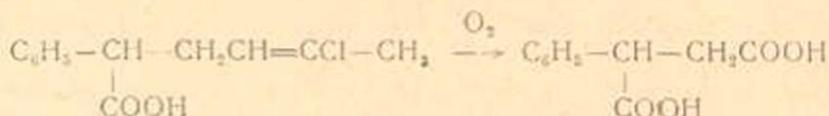
Аналогично ведут себя хлоркротилзамещенные феноловых эфиров. Так, при окислении *n*-хлоркротил-замещенного фенола [3] получена *n*-этоксibenзойная кислота с т. пл. 195—196°



Таким образом, было установлено, что замена хлора в положении 1 на фенильный радикал вызывает коренное изменение направления окисления. Это побудило нас исследовать окисление других производных 1,3-дихлорбутена-2, где фенильный радикал связан с хлоркротиловым радикалом не непосредственно, а через эфирный кислород, полагая, что влияние фенильного радикала на ход реакции окисления хлоркротилового радикала может быть ослаблено. Эти предположения подтвердились. Окисление хлоркротилового эфира фенолов [3] привело к образованию, к тому же с хорошим выходом, ароксикусусных кислот.



Таким образом, влияние радикала фенила на ход реакции окисления хлоркротилового радикала подавляется эфирным кислородом, отделяющим фенильный радикал от хлоркротилового радикала. При окислении γ -хлоркротилфенилуксусной кислоты были получены [4] фенилantarная и уксусная кислоты, т. е. окисление хлоркротилового радикала пошло также по месту двойной связи



В данном случае влияние радикала фенил подавляется группой $-\text{CH}-$, отделяющей фенильный радикал от хлоркротилового.



По иному протекает реакция, если фенильный радикал отделен от эфирного кислорода метиленовым радикалом, т. е. когда соединение можно рассматривать как эфир жирного ряда, где один из водородов замещен фенильным радикалом. Например, при окислении бензил-хлорбутенилового эфира продуктами реакции оказались бензойная и уксусная кислоты. Сначала окисление идет по месту двойной связи и после образования уксусной кислоты оставшийся осколок молекулы быстро окисляется до бензойной кислоты. Аналогично должен вести себя при окислении изоамил-хлоркротилового эфира с образованием молекулы уксусной и молекулы изовалериановой кислот. При окислении β -декалилокси-хлоркротилового эфира не удалось получить β -декалилоксиуксусной кислоты. Было установлено образование уксусной кислоты; остальная же часть молекулы подверглась окислительному расщеплению.

Направление реакции окисления не зависит от природы окислителя. Как перманганат, так и азотная кислота приводят к образованию одних и тех же продуктов.

Таким образом, на большом количестве примеров были установлены направления реакции окисления различных производных

1,3-дихлорбутена-2 в зависимости от типа соединений, в которых присутствует хлоркритиловый радикал:

1. При окислении соединений типа арил- $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$ продуктами реакции являются кислоты арилкарбоновая и уксусная.

2. При окислении соединений типа арил- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$ продуктами реакции являются уксусная и ароксуксусная кислоты.

3. При окислении соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$ продуктами реакции являются уксусная и арилкарбоновая кислоты.

Изучая реакцию окисления хлоридов винильного типа, мы пришли к удобному методу синтеза ароксуксусных кислот, которые, как известно, используются в качестве стимуляторов роста растений. Кроме известных и описанных в литературе ароксуксусных кислот, были синтезированы новые ароксуксусные кислоты, которые оказались при испытании весьма эффективными и в некоторых случаях равноценными с гетероауксином [5].

Разработанный способ получения ароксуксусных кислот, не требующий применения хлоруксусной кислоты, в отдельных случаях может явиться весьма рентабельным, поскольку для его производства применяется доступный 1,3-дихлорбутен-2.

Расширяя исследования в области синтеза ароксуксусных кислот и их производных, нами была исследована реакция дициандиамида с ароксуксусными кислотами, предложенная М. Т. Дангяном [6,7] для получения амидов и нитрилов жирных кислот и некоторых кислот ароматического ряда. Опыты проводились с феноксуксусной, метакрезоксуксусной, 2-метокси-феноксуксусной, 2-этоксифеноксуксусной, 2-нитро-феноксуксусной, п-нитро-крезоксуксусной и 1-метил-4-изопропил-3-феноксуксусной кислотами.

Изучение этой реакции позволило нам разработать ее и установить условия, при которых она может быть использована как для получения амидов, так и для получения нитрилов ароксуксусных кислот. При непродолжительном нагревании (от 1—6 часов) последних с дициандиамидом с очень хорошими выходами образуются амиды соответствующих кислот. Нитрилы образуются лишь при повышенной температуре и продолжительном нагревании.

Таким образом, метод получения амидов и нитрилов, предложенный М. Т. Дангяном, оказался одинаково применимым и к ароксуксусным кислотам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение хлоркритиловых эфиров фенолов и спиртов

Исходными объектами для изучения реакции окисления служили хлоркритиловые эфиры фенолов и спиртов.

В ранее опубликованной нами работе [3] был описан способ

получения хлоркротиловых эфиров фенола и м-крезола путем взаимодействия соответствующего фенола с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии едкого кали в бензольной среде. В данной работе эти хлоркротиловые эфиры, как и ряд других, были получены взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с соответствующими фенолами в среде ацетона, в присутствии углекислого калия.

Хлоркротиловый эфир фенола. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, помещались 19 г фенола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл безводного очищенного ацетона. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 48 часов. Затем ацетон отгонялся и к остатку прибавлялось 200 мл воды. Органическая часть экстрагировалась 200 мл бензола, бензольный экстракт промывался 3 раза 10%-ым раствором едкого натра (каждый раз по 100 мл), бензол отгонялся на водяной бане, а остаток в колбе перегонялся в вакууме. После повторной перегонки была собрана фракция с т. к., 100—103° в количестве 26,3 г или 71,4 проц. от теории.

Хлоркротиловый эфир фенола имел константы:

$$n_D^{15} 1,5421; d_4^{15} 1,1149; MR_D 51,41;$$

$$C_{10}H_{11}OCF_4. \text{ Вычислено: } MR_D 51,02.$$

Константы этого эфира, полученного нами ранее в присутствии едкого кали:

$$\text{т. к.}, 105^\circ; n_D^{18} 1,5435; d_4^{18} 1,1148; MR_D 51,6;$$

выход 62,6 проц. от теории.

По данным А. А. Петрова [8] этот эфир, полученный через соответствующее бром-производное, обладает следующими константами:

$$\text{т. к.}, 137,5^\circ; n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,1117; MR_D 51,24.$$

По данным В. Д. Азатяна и В. Н. Жамагорцян [9] для низкокипящего изомера:

т. к., 120—120,5°; $n_D^{20} 1,5357; d_4^{20} 1,1094; MR_D 51,44;$ для высококипящего изомера:

$$\text{т. к.}, 137—137,5^\circ; n_D^{20} 1,5537; d_4^{20} 1,1537; MR_D 51,38.$$

Хлоркротиловый эфир м-крезола. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, помещались 47,2 г (0,4 моля) м-крезола, 46 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,4 моля), 46 г безводного поташа (0,4 моля) и 200 мл ацетона. Реакция и дальнейшая обработка проводились аналогично описанному опыту по получению хлоркротилового эфира фенола. После повторной перегонки в вакууме собрана фракция с т. к., 110—112° в количестве 32 г. Выход хлоркротилового эфира м-крезола 37,2 проц. от теории. Константы этого эфи-

ра, полученного нами ранее [3]: т. к., 102—105°, выход 30,6 проц. от теории.

$$n_D^{17} 1,5401; d_4^{12} 1,0006; MR_D 56,00.$$

$$C_{11}H_{12}OCIF_4 \text{ Вычислено } MR_D 55,44.$$

Хлоркротиловый эфир β-нафтола. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, было внесено 29,2 г (0,2 моля) β-нафтола, 200 мл ацетона, 28 г безводного поташа (0,2 моля) и 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля). Смесь нагревалась на водяной бане в течение 48 часов. К концу реакции на дне колбы выпал осадок хлористого калия. По окончании реакции ацетон был отогнан, к остатку в колбе было прибавлено 200 мл воды для растворения хлористого калия, органическая часть два раза была экстрагирована бензолом (по 100 мл). Для удаления следов β-нафтола бензольный раствор промывался три раза 10%-ым раствором NaOH (по 100 мл). После отгонки бензола остаток был перегнан в вакууме. Весь продукт отогнался при т. к., 170—175°. При стоянии весь застыл в кристаллическую массу сероватого цвета. Выход технического продукта составил 30 г или 58% от теории. Технический хлоркротиловый эфир β-нафтола был перекристаллизован из винного спирта и имел т. пл. 59—60°. Белые кристаллы, хорошо растворимые в бензоле и эфире на холоду и в винном спирте—при кипячении.

$$0,1070 \text{ г вещ. } 0,06674 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,58.$$

$$0,1068 \text{ г вещ. } 0,0682 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,79.$$

$$C_{14}H_{13}OCl. \text{ Вычислено } \% \text{ Cl } 15,70.$$

Хлоркротиловый эфир п-третично-бутилфенола. Это соединение получено по методу, описанному в ранее опубликованной нами работе [5].

Хлоркротиловый эфир п-третично-бутилфенола обладал следующими константами:

$$\text{т. к.}, 151^\circ\text{—}152^\circ; n_D^{22} 1,5227; d_4^{22} 1,0373; MR_D 70,18$$

$$C_{14}H_{19}OCIF_4. \text{ Вычислено } MR_D = 69,29.$$

Выход 48,2 проц. от теории.

Хлоркротиловый эфир гваякола. Взято 24,8 г гваякола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл безводного ацетона.

Реакция проведена по методу, описанному для синтеза хлоркротилового эфира β-нафтола и п-третично-бутилфенола.

Эфир перегнан в вакууме и собрана фракция при т. к., 140°—141°; выход 30,66 г или 58,3 проц. от теории.

$$d_4^{22} \quad 1,1592; \quad n_D^{22} \quad 1,5430; \quad MR_D \quad 57,36.$$

$$C_{11}H_{13}O_2ClF_4. \text{ Вычислено: } MR_D \quad 57,08.$$

$$0,1092 \text{ г вец.} \quad 0,0742 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 16,81.$$

$$0,1124 \text{ г вец.} \quad 0,0762 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 16,77.$$

$$C_{11}H_{13}O_2Cl. \text{ Вычислено } \% \text{ Cl } 16,74.$$

По данным В. Д. Азатяна и В. Н. Жамагорцяна [9], получавшим этот эфир путем взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 с гваяколом в присутствии едкого кали, для низкокипящего изомера: т. к.₁₁ 145—146°;

$d_4^{20} = 1,1561$; $n_D^{20} = 1,5422$; $MR_D = 58,56$; для высококипящего изомера: т. к.₁₁ 153,5—154,0; $d_4^{20} 1,1727$; $n_D^{20} 1,5505$; $MR_D 57,77$.

Хлоркротиловый эфир п-нитрофенола. Взято 27,8 г п-нитрофенола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,2 моля) и 200 мл ацетона. Реакция проводилась по методу, описанному для синтеза хлоркротилового эфира β-нафтола.

Хлоркротиловый эфир п-нитрофенола перегнан в вакууме и собрана фракция при т. к.₃ 150—152°. После стояния закристаллизовалась. Т. пл. 86—87°.

$$d_4^{16} \quad 1,2910; \quad n_D^{16} \quad 1,585; \quad MR_D \quad 56,32.$$

$$C_{19}H_{19}ClO_2N. \text{ Вычислено } MR_D \quad 56,34.$$

$$0,0628 \text{ г вец.} \quad 0,0396 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,60.$$

$$0,0616 \text{ г вец.} \quad 0,0390 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,66.$$

$$C_{19}H_{19}ClO_2N. \text{ Вычислено } \% \text{ Cl } 15,60.$$

Хлоркротиловый эфир декалола. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, были помещены 51,33 г перегнанного декалола (фр. 120° при 10 мм), 70 г бензола и постепенно прибавлялся металлический натрий в количестве 7,7 г. При обыкновенной температуре реакция протекала медленно. Колба была помещена на воздушную электрическую баню и подогревалась в течение 16 часов. Когда весь натрий был растворен, было прибавлено 41,7 г 1,3-дихлорбутена-2. Немедленно выпал обильный осадок, после чего подогревание продолжалось еще 4 часа. Реакция протекала очень бурно. Затем в реакционную колбу было прибавлено 100 мл 50%-го этилового спирта и после тщательного перемешивания реакционная смесь была перенесена в делительную воронку. Выделившийся бензольный слой был высушен над CaCl₂. После отгонки бензола остаток был перегнан в вакууме. Эфир был собран при т. к.₄ 150—152°.

$$d_4^{25} \quad 1,0456; \quad n_D^{25} \quad 1,5070; \quad MR_D \quad 68,67.$$

$C_{14}H_{22}OClF$. Вычислено: MR_D 68,495.

0,1134 г вещ. 0,0596 г; $AgCl$ % $Cl=13,91$.

$C_{14}H_{22}OCl$. Вычислено %: $Cl=14,6$.

Хлоркротиловый эфир гуэтола (о-этоксифенола). Взято 27,6 г гуэтола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл ацетона. Синтез проведен по методу, описанному для хлоркротилового эфира β -нафтола. Собрана фракция при $t. к.,_{10} = 160-161^\circ$. Выход 28 г или 61,8 проц. от теории. Эфир представляет прозрачную, со слабо-желтым оттенком, подвижную жидкость d_4^{20} 1,1349; n_D^{20} 1,5430; MR_D 62,02.

$C_{15}H_{15}O_2ClF_4$. Вычислено MR_D 61,701.

0,1068 г вещ.; 0,0675 г $AgCl$ % $Cl=15,73$.

$C_{15}H_{15}O_2Cl$. Вычислено % $Cl=15,67$.

Хлоркротиловый эфир гидрохинона. 22 г гидрохинона (0,2 моля), 56 г безводного поташа (0,4 моля), 55 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,44 моля) и 200 мл ацетона были помещены в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. Смесь подогревалась на водяной бане в течение 48 часов. По мере подогревания смесь от светлорусой стала темнорусой, почти черного цвета. По окончании реакции реакционная смесь в колбе представляла сплошную массу игольчатых темных кристаллов. После отгонки ацетона остаток в колбе обрабатывался как при синтезе хлоркротилового эфира гуэтола. После отгонки бензола остаток в колбе закристаллизовался. Слабым подогреванием кристаллы были расплавлены и перегнаны в вакууме. Эфир был собран при $t. к., = 196-198^\circ$ и немедленно закристаллизовался в белые кристаллы с голубым оттенком. Выход 30 г или 52,2 проц. от теории.

После двухкратной перекристаллизации из спирта—белые кристаллы в виде пластинок с $t. пл. 76-77^\circ$.

0,1080 г вещ. 0,1090 г $AgCl$; % $Cl=24,98$.

0,1090 г вещ. 0,1100 г $AgCl$; % $Cl=24,97$.

$C_{14}H_{16}O_2Cl_2$. Вычислено % $Cl=24,73$.

Хлоркротиловый эфир 2,4-динитрофенола. К 36,8 г 2,4-динитрофенола (0,2 моля), растворенным в 200 мл ацетона в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, было прибавлено 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и после тщательного перемешивания в реакционную колбу было внесено 28 г (0,2 моля) безводного поташа. Без подогревания заметно началась реакция: жидкость начала кипеть с выделением пузырьков и немедленно начал выпадать в большом количестве осадок хлористого калия. Реакция сопровождалась выделением тепла. Когда реакция начала утихать, реакцион-

ная смесь была подогрета на водяной бане в течение 46 часов. После окончания реакции содержимое колбы обрабатывалось как при синтезе хлоркротиловых эфиров гидрохинона и других. После отгонки бензола вещество закристаллизовалось. После трехкратной перекристаллизации из спирта был выделен кристаллический продукт телесно-желтого цвета с т. пл. 64—65°.

0,1100 г вещ. 0,0589 г AgCl; % Cl=13,16.

0,1127 г вещ. 0,0593 г AgCl; % Cl=13,02.

$C_{10}H_9N_2ClO_5$. Вычислено % Cl=13,02.

Хлоркротиловый эфир о-нитрофенола. Взято 27,8 г о-нитрофенола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл ацетона. Синтез проведен по методу получения хлоркротилового эфира β-нафтола. Эфир о-нитрофенола был перегнан в вакууме при т. к._в 164—165°; немедленно закристаллизовался в желтые мелкие кристаллы. Выход 13 г или 38,6 проц. от теории. Плавится при температуре 29°.

0,1055 г вещ. 0,0656 г AgCl; % Cl=15,38.

0,1088 г вещ. 0,0685 г AgCl; % Cl=15,60.

$C_{10}H_9NO_2Cl$. Вычислено % Cl=15,60.

Хлоркротиловый эфир 4-нитро-3-метилфенола. 30,6 г 4-нитро-3-метилфенола (0,2 моля), 28 г поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 22 мл ацетона нагревались в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, на водяной бане в течение 48 часов. Реакция проведена как при получении хлоркротилового эфира о-нитрофенола. Полученный хлоркротиловый эфир 4-нитро-3-метилфенола был перегнан в вакууме при т. к._в 193—194°; при охлаждении закристаллизовался и после перекристаллизации из спирта имел т. пл. 32—33°. Выход 27,5 г или 57,3 проц. от теории.

0,1210 г вещ. 0,0712 г AgCl % Cl 14,56.

0,1236 г вещ. 0,0726 г AgCl; % Cl 14,53.

$C_{11}H_{12}NO_2Cl$. Вычислено % Cl 14,69.

Хлоркротиловый эфир тимола. 30 г тимола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл ацетона нагревались в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, на водяной бане в течение 48 часов. Реакция проведена по методу получения хлоркротилового эфира гүэтола. Хлоркротиловый эфир тимола был перегнан в вакууме при т. к._в—123°. Выход 22,3 г или 46,8 проц. от теории.

d_4^{17} 1,0360; n_D^{17} 1,5268; MR_D 70,74.

$C_{14}H_{19}OClF_4$. Вычислено: $MR_D = 69,30$.

0,1128 г вещ. 0,0668 г AgCl; % Cl 14,45.

0,1126 г вещ. 0,0666 г AgCl; % Cl 14,45.

$C_{14}H_{19}OCl$. Вычислено % Cl 14,80.

Хлоркротиловый эфир резорцина. Взято 22 г резорцина (0,2 моля), 56 г безводного поташа (0,4 моля), 55 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,44 моля) и 200 мл ацетона. Реакция проведена как в случае хлоркротилового эфира гуэтола. Полученный эфир резорцина был перегнан в вакууме при т. к._г—201—202°; быстро закристаллизовался. После перекристаллизации из спирта были выделены мелкие кристаллы с т. пл. 53—54°. Выход 16,7 г или 29% от теории.

0,1107 г вещ. 0,1110 г AgCl; % Cl 24,81.

0,1100 г вещ. 0,1112 г AgCl; % Cl 25,02.

$C_{14}H_{16}O_2Cl_2$. Вычислено % Cl 24,73.

Изоамил-хлоркротиловый эфир. 88 г изоамилового спирта и 40 г едкого кали были помещены в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. 1,3-дихлорбутен-2 в количестве 125 г прибавлялся постепенно. Нагревание велось в течение 16 часов. Дальнейшая обработка и выделение эфира производились по методу, описанному ниже для бензилхлоркротилового эфира. Собрана фракция при т. к.₁₀ 70—75°. d_4^{27} 0,9442; n_D^{27} 1,4422; MR_D 49,2.

$C_9H_{17}OClF$. Вычислено: MR_D 49,7.

По данным Г. М. Мкряна [25] т. к.₈₀ 192—193; d_4^{20} 0,9393;

n_D^{20} 1,4449; $MR_D = 50,03$

По данным А. А. Петрова [8] т. к.₂₉ 98—99,5°;

d_4^{20} 0,9394; n_D^{20} 1,4447; MR_D 49,93.

Бензил-хлоркротиловый эфир. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, были помещены 108 г бензилового спирта и 40 г едкого кали. 1,3-дихлорбутен-2 в количестве 125 г прибавлялся постепенно, в течение 1—1,5 часа. Колба подогревалась на водяной бане в течение 16 часов. По окончании реакции, когда на дне колбы выпал осадок хлористого калия, подогревание было прекращено. Реакционная смесь была обработана водой, вещество было отделено от водного слоя, высушено над сульфатом натрия и перегнано в вакууме. Была собрана фракция при т. к._г—123—125°.

d_4^{27} 1,0717; n_D^{27} 1,5221; MR_D 55,63.

$C_{11}H_{13}OCIF_4$. Вычислено: $MR_D = 55,47$.

0,1084 г вещ. 0,0774 г AgCl; % Cl=17,53.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено % Cl=18,00.

По данным А. А. Петрова т. к.₂₂ 150—150,5; d_4^{20} 1,0783;

n_D^{20} 1,5243, MR_D 55,81.

По данным Г. М. Мкриня [25] т. к.₁₅ 126,5—127,5; d_4^{20} 1,0791;

n_D^{20} 1,5245; MR_D 55,78.

По данным В. Д. Азатьяна и В. Н. Жамагордян [19] для низкокипящего изомера: т. к.₁₁

121—122°; d_4^{20} 1,0721; n_D^{20} 1,5235; MR_D 55,52;

для высококипящего изомера: т. к.₁₁

128—129° d_4^{20} 1,0784; n_D^{20} 1,5258; MR_D 56,3.

Фенил-этил-хлоркротиловый эфир. Для реакции взято 61 г фенил-этилового спирта, 20 г едкого кали и 62,5 г 1,3-дихлорбутена-2. Реакция проведена по методу, описанному для получения бензил-хлоркротилового эфира. Собрана фракция т. к.₂=110—111°

d_4^{24} 1,05115; n_D^{24} 1,5205; MR_D 60,9

$C_{12}H_{15}OCIF_4$. Вычислено: MR_D 60,058;

0,1114 г вещ.; 0,072 г AgCl; % Cl 15,81.

$C_{12}H_{15}OCl$. Вычислено % Cl 16,8.

Получение ароксиксусных кислот окислением хлоркротиловых эфиров фенолов

Феноксиксусная и 3-метил-феноксиксусная кислоты ранее были получены нами окислением соответствующих хлоркротиловых эфиров перманганатом калия при нагревании [3]. В данной работе окисление всех эфиров мы вели в условиях охлаждения, что привело к более высоким выходам.

Феноксиксусная кислота. 23 г хлоркротилового эфира фенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона. Постепенно, в течение 2-х часов, при постоянном перемешивании, было прибавлено 39,8 г $KMnO_4$. Выпавший осадок перекиси марганца был оставлен на холоду до следующего утра, затем был отфильтрован, высушен и выщелачен горячей водой и вновь отфильтрован. Водный раствор был выпарен до уменьшения объема и подкислен соляной кислотой. Выпал осадок кислоты. После двухкратной перекристал-

лизации из горячей воды были выделены белые кристаллы с т.пл. 96° , что соответствует т. пл. феноксиуксусной кислоты [10]. Выход 10,2 г или 69,8 проц. от теории. Кислотное число 368,9. Для монокарбоновой кислоты $C_8H_8O_3$ теор. к. ч. 368,4.

Эта кислота, полученная нами ранее [3] окислением хлоркродилового эфира фенола перманганатом калия при нагревании, имела т.пл. 96° и получалась с выходом 68% от теории.

3-Метилфеноксиуксусная кислота. 10 г хлоркродилового эфира м-крезола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу. Постепенно, при постоянном перемешивании, в течение 2-х часов было прибавлено 24 г растертого в мелкий порошок перманганата калия. Смесь была оставлена на холоду до утра, затем была отфильтрована, высушена и выщелачена горячей водой и вновь отфильтрована. Фильтрат после упаривания до меньшего объема был подкислен соляной кислотой. Выпавшая кислота была перекристаллизована из горячей воды. Кристаллы плавилась при $102-103^\circ$, что соответствует 3-метилфеноксиуксусной кислоте [11]. Выход 4,2 г, что составляет 50% от теории. Кислотное число полученной кислоты 395,7. Для монокарбоновой кислоты $C_9H_{10}O_3$ теор. кисл. число 397,5.

β -Нафтоксиуксусная кислота. 2 г хлоркродилового эфира β -нафтола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу с двумя тубусами. При постоянном перемешивании в течение 2-х часов было прибавлено 3 г мелко растертого $KMnO_4$. Через несколько часов выпавшая перекись марганца была отфильтрована, выщелачена горячей водой и снова отфильтрована. Фильтрат был упарен на водяной бане для уменьшения объема и подкислен серной кислотой. Полученные кристаллы плавилась при $155-156^\circ$, что соответствует т.пл. β -нафтоксиуксусной кислоты [12]. Кислотное число полученной кислоты 274,1. Для монокарбоновой кислоты $C_{12}H_{12}O_3$ теоретическое число 274,5.

п-Третично-бутил феноксиуксусная кислота. Эта кислота получалась по методу, описанному ранее нами [6], с той разницей, что с целью уменьшения осмоления температура реакции окисления поддерживалась в пределах $0-5^\circ$ (вместо $35-40^\circ$).

2-Метокси-феноксиуксусная кислота. 2 г хлоркродилового эфира гваякола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу с одним тубусом. При постоянном перемешивании в течение 2-х часов было прибавлено 4,38 г мелко растертого $KMnO_4$. Выделение кислоты проводилось как в случае β -нафтоксиуксусной кислоты. Полученная кислота имела т.пл. $115-116^\circ$, что соответствует точке плавления 2-метокси-феноксиуксусной кислоты [13]. Выход 0,66 г, что соответствует 47,1 проц. от теории. Кислотное число 307,2. Для монокарбоновой кислоты $C_9H_{10}O_4$ теоретическое кислотное число 307,7.

4-Нитрофеноксиуксусная кислота. 5 г хлоркродилового

эфира *n*-нитрофенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу. Постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено 10,5 г KMnO_4 в порошок в течение 2-х часов. Выделение кислоты проводилось как в случае β -нафтоксиуксусной кислоты. Полученная кислота имела т.пл. 183°, что соответствовало 4-нитрофеноксиуксусной кислоте [14]. Выход 2,8 г или 67,1 проц. от теории. Кислотное число 284,15. Для $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4$ теоретическое кислотное число 284,2.

2-Этоксифеноксиуксусная кислота. 5 г хлоркритилового эфира гуэтола были помещены в круглодонную колбу и растворены в 100 мл очищенного ацетона. Постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено в течение 2-х часов 10 г KMnO_4 в порошок. Через несколько часов перекись марганца была отфильтрована и выщелачена горячей водой. После вторичного фильтрования фильтрат был упарен на водяной бане до уменьшения объема и подкислен соляной кислотой. Выпавший осадок полученной кислоты после перекристаллизации из воды—белые, тонкие, игольчатые кристаллы с т.пл. 68°. Выход 2,5 г или 58,4 проц. от теории. Кислотное число 284,1. Для монокарбоновой кислоты $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ теоретическое кислотное число 285,1.

Гидрохинон-0-0-диуксусная кислота. 5 г хлоркритилового эфира гидрохинона были растворены в 100 мл очищенного ацетона. При постоянном перемешивании было прибавлено в течение 2-х часов 20,17 г KMnO_4 . Выделение кислоты производилось как в предыдущих случаях. После перекристаллизации из воды был выделен порошкообразный продукт телесного цвета. Полученная кислота имела т.пл. 250°, что соответствует гидрохинон 0-0-диуксусной кислоте [15].

0,0808 г вещ.; 0,1576 г CO_2 ; 0,0342 г H_2O ; %С 53,31; %Н 4,78.

0,0912 г вещ.; 0,1784 г CO_2 ; 0,0394 г H_2O ; %С 53,34; %Н 4,80.

C_6H_4 (OCH_2COOH)₂. Вычислено %: С 53,09; Н 4,42.

Выход 3 г или 76,3 проц. от теории.

2,4-Динитрофеноксиуксусная кислота. 0,7 г хлоркритилового эфира 2,4-динитрофенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено 1,22 г мелкорастертого KMnO_4 . Дальнейшая обработка и выделение кислоты производились как обычно. После двухкратной перекристаллизации из воды были выделены кристаллы кислоты с т.пл. 147—148°, что соответствует 2,4-динитрофеноксиуксусной кислоте [16]. Выход 0,15 г или 24,2 проц. от теории.

0-Нитрофеноксиуксусная кислота. 5 г хлоркритилового эфира 0-нитрофенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу. При постоянном перемешивании было внесено 10,5 г KMnO_4 в течение 2-х часов. Дальнейшая обработка и выделение кислоты производились как обычно. Выделенная кислота была перекристаллизована из воды. Она пла-

вылась при температуре 156,5—157°, что соответствует 2-нитро-феноксуксусной кислоте [17]. Выход 3,3 г или 76,4 проц. от теории.

4-Нитро-3-метилфеноксуксусная кислота. 5 г хлоркrotилового эфира 4-нитро-3-метилфенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона. Постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено 9,81 г $KMnO_4$. Выделение кислоты—как обычно. После перекристаллизации из воды были выделены белые, с желтоватыми оттенками, мелкие кристаллы, которые плавилась при температуре 141°, что соответствует 4-нитро-3-метилфеноксуксусной кислоте [18]. Выход 2,36 г или 54% от теории.

1-Метил-4-изопропил-3-феноксуксусная кислота. 5 г хлоркrotилового эфира тимола были растворены в 100 мл очищенного ацетона. В течение 2-х часов прибавлялся $KMnO_4$ в количестве 9,93 г при постоянном перемешивании. Дальнейшая обработка реакционной смеси и выделение кислоты—как обычно. Выделенная кислота была перекристаллизована из 50%-го спирта. Она плохо растворялась в горячей воде и плавилась при температуре 145—146°. Кислотное число 267,2. Для монокарбоновой кислоты $C_{12}H_{16}O_3$ теоретически кислотное число 269,2.

0,0838 г вещ.; 0,2122 г CO_2 ; 0,616 г H_2O ; %C 69,06; %H 8,16
 $C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,23 H 7,7.

Выход 1,7 г или 40% от теории.

Резорцин-00-диуксусная кислота. 3 г хлоркrotилового эфира резорцина были растворены в 100 мл очищенного ацетона. При постоянном перемешивании в течение 2-х часов прибавлено 12,1 г $KMnO_4$. Выделение кислоты—как обычно.

Выделенная кислота была перекристаллизована из воды и имела т.пл. 193—194°, что соответствует резорцин-00-диуксусной кислоте [19].

2,4-Дихлорфеноксуксусная кислота. 4 г феноксуксусной кислоты, растворенных в 60 мл раствора едкого натра (2,7 г $NaOH$ в 60 мл воды) были помещены в колбу для хлорирования. Колба подогревалась на водяной бане во все время хлорирования, и температура бани поддерживалась не выше 40—70°. Было пропущено 1,5—2,4 хлора в течение 2—3 часов. По мере хлорирования, в реакционной колбе начали выпадать белые кристаллы, частично загрязненные смолой. По окончании реакции поглощения хлора уже не замечалось, и хлорирование было прекращено. Затем раствор был подкислен соляной кислотой до кислой реакции на конго и были выделены кристаллы в количестве 2,6 г, что составляет 45% от теории. После двукратной перекристаллизации из воды были выделены чистые, белые кристаллы с т.пл. 141°, что соответствует т.пл. 2,4-дихлорфеноксуксусной кислоты [20].

0,1114 г вещ.; 0,1448 г $AgCl$; %Cl 32,15.

$C_8H_6O_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 32,10.

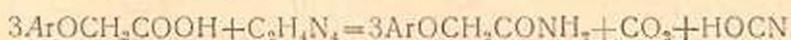
Кислотное число 251,0. Для монокарбоновой кислоты $C_8H_7O_2Cl_2$ вычислено теоретическое кислотное число 253,0.

Окисление бензил-хлоркротилового эфира. 5 г бензил-хлоркротилового эфира были растворены в 100 мл очищенного ацетона. В течение 2-х часов прибавлено 8,04 г $KMnO_4$. При подкислении серной кислотой были получены блестящие игольчатые кристаллы с т.пл. 121—122° и уксусная кислота. Температура плавления выделенного кристаллического продукта соответствует температуре плавления бензойной кислоты.

Окисление фенил-этил-хлоркротилового эфира. 10 г фенил-этил-хлоркротилового эфира были растворены в 150 мл очищенного ацетона. В течение двух часов, при постоянном перемешивании, было прибавлено 22,51 г $KMnO_4$. Выделение кислоты—как обычно. При подкислении соляной кислотой были получены белые кристаллы с т.пл. 121—122° и уксусная кислота. Температура плавления полученного кристаллического продукта соответствует температуре плавления бензойной кислоты.

Окисление хлоркротилового эфира фенола азотной кислотой. В круглодонную колбу с тубусом, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, было внесено 10 г хлоркротилового эфира фенола и 84 мл 20% HNO_3 . Реакционная смесь подогревалась на водяной бане в течение 8 часов, при постоянном перемешивании. Температура смеси поддерживалась все время не выше 70°. Реакционная смесь вначале позеленела, по мере окисления—пожелтела. После 8-часового подогревания и перемешивания желтый водный слой был отделен от маслянистого слоя. Через несколько часов выпало множество белых кристаллов, которые были отделены и высушены. В реакционную колбу, где остался еще маслянистый слой, было прибавлено еще 84 мл 20% HNO_3 , и перемешивание продолжалось еще в течение 8 часов. Через несколько часов после прекращения подогревания в реакционной колбе появилось большое количество белых кристаллов. После отсасывания кристаллы были отделены, а все водные слои были упарены в вакууме. По мере упаривания в колбе начали выпадать вначале белые, затем с желтоватым оттенком кристаллы. Все выделенные кристаллы были соединены и высушены; был определен выход полученного продукта. Кристаллы после 3-х кратной перекристаллизации из воды плавилась при температуре 96°, что соответствует температуре плавления феноксиуксусной кислоты. Выход 6,5 г или 76% от теории.

Взаимодействие арокснуксусных кислот с дициандиамидом



Амид феноксиуксусной кислоты. 7,5 г феноксиуксусной кислоты и 1,5 г дициандиамида после тщательного перемешивания были по-

мещены в маленькую однотрубную круглодонную колбу емкостью в 100 мл, снабженную обратным воздушным холодильником и термометром. Смесь нагревалась на голом огне в течение 8 часов. Реакция началась при 70° и протекала экзотермично. Температура смеси поддерживалась в пределах $195-220^{\circ}$ в течение всего опыта. При 180° началось выделение белых паров, которые конденсировались в воздушном холодильнике в виде игольчатых кристаллов. По окончании реакции смесь закристаллизовалась в темную массу. Содержимое колбы было обработано теплым хлороформом и отфильтровано от смолистых частей. После упаривания хлороформа было получено 5,2 г кристаллического осадка с буроватым оттенком. Он был перекристаллизован из бензола, а затем из воды и плавился при $101,5^{\circ}$, что соответствует амиду феноксиуксусной кислоты [21]. Выход 73,3 проц. от теории.

Амид 3-метилфеноксиуксусной кислоты. Смесь, состоящая из 7 г 3-метилфеноксиуксусной кислоты и 1,3 г дициандиамида, была помещена в маленькую колбочку с одним тубусом, снабженную термометром и воздушным обратным холодильником, и нагревалась на голом огне в течение 6 часов. Температура смеси поддерживалась в пределах $210-220^{\circ}$. Реакция протекала экзотермично и замечалось выделение белых паров и образование кристаллов в воздушном холодильнике. Обработка реакционной смеси производилась так же, как при синтезе амида феноксиуксусной кислоты. Перекристаллизация вещества была произведена из воды. Полученное вещество плавилось при температуре $111-112^{\circ}$, что соответствует амиду 3-метилфеноксиуксусной кислоты [22]. Выход амида 6,45 г или 93,2 проц. от теории.

Амид 0-нитро-феноксиуксусной кислоты. Смесь, состоящая из 5 г 0-нитро-феноксиуксусной кислоты, и 1,2 г дициандиамида, была помещена в маленькую круглодонную колбочку, снабженную термометром и воздушным холодильником, и нагрета на воздушной бане в течение 0,5 часа. Реакция началась при 70° . Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах $100-120^{\circ}$ в течение всего опыта. При нагревании же смеси до 150° замечалось слабое выделение желто-зеленых паров. По прекращении нагревания реакционная смесь закристаллизовалась в темную массу. Содержимое колбочки было обработано горячей водой и отфильтровано. На фильтре осел нерастворимый черный осадок, в фильтрате вышал мелко-кристаллический осадок оранжево-желтого цвета. Перекристаллизацией из воды было выделено 3 г вещества — 60,3 проц. от теории. Полученное вещество плавилось при температуре $186-188^{\circ}$. Амид описан в литературе [23].

0,1026 г веш.: 1,833 г CO_2 ; 0,0408 г H_2O ; % С 48,72; % Н 4,41. $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ 2. Вычислено %: С 48,97; Н 4,08.

Амид 4-нитро-3-метилфеноксиуксусной кислоты. Смесь, состоящая из 5 г 4-нитро-3-метилфеноксиуксусной кислоты и 1,30 г дициандиамида, была помещена в маленькую круглодонную

колбочку, снабженную термометром и воздушным холодильником, и подогрета на воздушной бане в течение 0,5 часа. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 150—160°. Реакция началась при 70° и протекала экзотермично. При 110° началось выделение зеленовато-желтых паров. По прекращении нагревания смесь закристаллизовалась в черную кристаллическую массу. Обработкой хлороформом было выделено небольшое количество кристаллов с т.пл. 185—186°. Содержимое колбы было обработано горячей водой и отфильтровано. В фильтрате выпал мелкий желто-оранжевый осадок, который после двухкратной перекристаллизации из воды и высушивания плавился при температуре 186°. Было выделено 0,8 г чистого, сухого продукта, что составляет 16% от теории.

0,1011 г вещ.; 0,1920 г CO₂; 0,0482 г H₂O; % C 51,84; % H 5,18. C₉H₁₀O₄ N 2. Вычислено %: C 51,43; H 4,8.

Амид-2-метоксифеноксисукусной кислоты. Смесь, состоящая из 5 г 2-метоксифеноксисукусной кислоты и 1,24 г дияндиамида, была помещена в круглодонную колбочку емкостью в 100 мл, снабженную обратным воздушным холодильником и термометром, и нагрета на голом огне в течение 3 часов. Температура поддерживалась в пределах 210—220°. Реакция протекала спокойно. По мере нагревания реакционная смесь побурела и при 220° стали выделяться белые пары, которые конденсировались в воздушном холодильнике в виде игольчатых кристаллов. По прекращении нагревания реакционная смесь закристаллизовалась. Содержимое колбы было обработано хлороформом. После выпаривания хлороформа было выделено 3 г (64,7 проц. от теории) кристаллов светложелтого цвета. После двухкратной перекристаллизации из воды было выделено белое вещество с желтоватым оттенком, с т.пл. 137—139°, что соответствует амиду 2-метокси-феноксисукусной кислоты [24].

Амид-2-этоксифеноксисукусной кислоты. 2 г 2-этоксифеноксисукусной кислоты и 0,8 г дияндиамида нагревались в круглодонной колбочке емкостью в 50 мл, снабженной обратным воздушным холодильником и термометром. Нагревание велось на голом огне в течение 1,5 часа. При 70° было отмечено начало реакции, дальше протекающей экзотермично. Нагревание смеси велось до 210—220°. При этой температуре реакция шла очень бурно, с выделением белых паров, которые конденсировались в воздушном холодильнике в виде кристаллов белого цвета. По окончании нагревания реакционная смесь быстро закристаллизовалась и была обработана теплым хлороформом и отфильтрована. После выпаривания хлороформа было выделено 1,8 г (90% от теории) кристаллов белого цвета, с желтоватым оттенком. После двухкратной перекристаллизации из воды были выделены белые, чистые, с желтоватым оттенком, кристаллы, с т.пл. 119—120°. Выход 0,9 г или 45% от теории.

0,0546 г вещ.; 0,1204 г CO₂; 0,0328 г H₂O; % C 61,15; % H 6,67. C₁₀H₁₂O₄ N. Вычислено C 61,02; % H 6,66.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция и предложено объяснение химизма окисления хлоркротиловых эфиров фенолов и спиртов.

Установлено, что в результате окисления хлоркротиловых эфиров фенолов получаются с хорошими выходами соответствующие ароксиксусные кислоты, что является новым вариантом синтеза указанных соединений, имеющих применение в качестве стимуляторов роста растений.

2. Синтезировано 17 хлоркротиловых эфиров фенолов и спиртов, среди которых эфиры *m*-крезола, β -нафтола, *n*-третично-бутилфенола, *n*-нитрофенола, декалола, гуэтола, гидрохинона, α -динитрофенола, *o*-нитрофенола, 4-нитро-3-метилфенола, тимола, резорцина и фенол-этилового спирта описываются нами впервые.

3. Синтезировано 14 ароксиксусных кислот, среди которых *n*-третично-бутилфеноксиксусная, 2-этокси-феноксиксусная и 1-метил-4-изопропил-3-феноксиксусная кислоты описываются нами впервые.

4. Изучена реакция взаимодействия ароксиксусных кислот с дициандиамидом и синтезированы амиды: феноксиксусной, 3-метилфеноксиксусной, *o*-нитро-феноксиксусной, 4-нитро-3-метил-феноксиксусной, 2-этокси-феноксиксусной, 2-метоксифеноксиксусной кислот, среди которых амиды 2-этоксифеноксиксусной, 4-нитро-3-метилфеноксиксусной кислот описываются впервые.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исагулянц и Г. М. Мкрян—Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, 17, 1944.
2. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мухезян—Изв. АН Арм. ССР (естественн. науки), № 4, 1947.
3. В. И. Исагулянц и Т. А. Азизян—ДАН Арм. ССР, вып. VII, № 1, 21, 1947.
4. Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян—ДАН Арм. ССР, IV, № 4, 1946.
5. В. И. Исагулянц и Т. А. Азизян—ДАН Арм. ССР, IX, № 1, 23, 1948.
6. М. Т. Дангян—Изв. Арм. ФАН СССР, № 9—10 (23—24), 1942.
7. М. Т. Дангян—Докторская диссертация, Ереван, 1949.
8. А. А. Петров—ЖОХ 10, 1418—24, 1940.
9. В. Д. Азатян и В. Н. Жамагорцян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), т. II, № 3, 183, 1949.
10. *Glacosa* J. pr. Ch. (2) 19, 396, 1840.
11. *Oglialoro Forte*—Gazz. 20, 508, 1890.
12. *Spica*—Gazz. 16, 441, 1886.
13. *Hem. nam. 85490*—Frdl., 4, 1114.
14. *Heidelberger*—J. Am. Chem. Soc. 39, 1437, 1917.
15. *Garter, Lawrence*—Soc., 77, 1226, 1900.
16. *Pratesi, Gazz.*—22, 1, 242, 1892.
17. *Majer, Duzmal*—Ber. 46, 3378; *Kym. J. pr* (2) 55, 123, 1892; *Phate*—J. pr. Ch. (2) 29, 148, 1844.

18. *Heidelberger*—J. Am. Chem. Soc., **39**, 2200, 1917.
 19. *Gabriel*—Ber. **12**, 1640, 1879.
 20. *Haskelberg, J.*—Org. Chem. V. **12**, № 3, 426, 1947.
 21. *Fritzsh J.*—pr. ch. (2) **20**, 227, 1840.
 22. *Forté*—Gazz. **22**, II, 544, 1892.
 23. *Heidelberger*—J. Am. Chem. Soc., **39**, 2421, 1917.
 24. *Нел. пат.*—№ 108342, С. 1900, 1, 1177.
 25. *Г. М. Мкрян*—Изв. АН Арм. ССР, (физ.-мат., ест. и тех. науки), **1**, № 3, 259, 1948.

Վ. Ի. Բաղդուլյանց, Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ազգային գիտությունների ակադեմիայի իսպական անդամ,
 և **Թ. Ա. Ազիզյան**

ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՁԸ
ԱՐՕՔՍԻԲԱՏՍԵԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՍՏՅՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Այնտիլենի քլորիայի դարդացման շնորհիվ վինիլային ախի քլորիդները զառնում են մասնաճիկ կլանյութեր զանազան հետազոտությունների համար: Այդ ախի քլորիդներից մեկն է՝ 1,3-դիքլոր-2-բուտենը, որն ուսումնասիրվել է տարբեր ուղղություններով: Այդ ուղղություններից մեկն է 1,3-դիքլոր-2-բուտենի և նրա ածանցյալների օքսիդացման սեպիցիան:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է ֆենոլների և մի քանի սպիրտների քլորիդային կլանյութերի օքսիդացման սեպիցիան: Բազմաթիվ օրինակներով ապացուցված է, որ օքսիդացման սեպիցիայի ուղղությունը կախված է քլորիդային կլանյութերի կառուցվածքից:

Կատարված հետազոտության հիման վրա բացատրված է սեպիցիայի քլորիդը և առաջարկված է արօքսիդացման թվաների ստացման նոր եղանակ, որը չի պահանջում քլորացման թվաների օդազերծում: Առաջարկվող մեթոդը նոր հնարավորություններ է ստեղծում արօքսիդացման թվաների սինթեզի առարկեղծում: Բնչպես հայտնի է, արօքսիդացման թվաները լայն կիրառություն ունեն որպես բույսերի աճին նպաստող նյութեր:

Որպես կլանյութեր սինթեզված են 17 զանազան քլորիդային կլանյութեր, որոնցից 13-ը դրականությամբ մեջ չեն նկարագրված:

Ֆենոլների քլորիդային կլանյութերի օքսիդացմամբ ստացված են 14 համապատասխան արօքսիդացման թվաներ, որոնցից 3-ը չեն նկարագրված դրականությամբ մեջ:

Ուսումնասիրված է նաև դիցիանդիամիդի սեպիցիան արօքսիդացման թվաների հետ և լավ էլքերով ստացված են մի շարք արօքսիդացման թվաների համապատասխան ամիդները: