

Акад. В. И. Исагулянц

О синтезах на базе 1,3-дихлорбутена-2

Сообщение IV

Реакция гидрохлорирования моновинилацетилена, являющаяся одной из стадий производства синтетического хлоропренового каучука, сопровождается, как известно, образованием значительного количества побочных продуктов. Смесь последних, составляющая около 15 весовых процентов всего продукта, в основном состоит из:¹

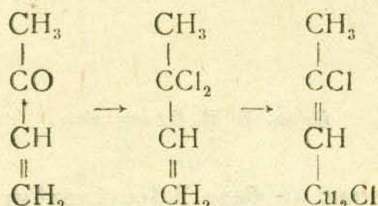
1. низкомолекулярных полимеров хлоропрена;
2. димеров циклического строения, образованию которых димеризацией хлоропрена способствует высокая температура, и
3. 1,3-дихлорбутена-2, образующегося в результате присоединения второй молекулы хлористого водорода к хлоропрену.

Количество последнего в смеси побочных продуктов достигает 35%, в связи с чем, при теперешних больших масштабах производства хлоропренового каучука, естественно, возникла задача промышленной утилизации этого побочного продукта. Этим и следует объяснить то обстоятельство, что 1,3-дихлорбутен-2 в течение последних лет неизменно привлекает к себе внимание большого числа химиков.

Впервые 1,3-дихлорбутен-2 был получен и исследован Карозерсом и его сотрудниками в 1932 г. именно при разработке метода получения хлоропрена. Эти исследователи показали, что при взаимодействии соляной кислоты с винилацетиленом в присутствии Cu_2Cl_2 наряду с хлоропреном образуется и дихлорбутен. Последний может быть получен в качестве главного продукта реакции, и притом с почти количественным выходом при потряхивании винилацетилена с избытком соляной кислоты (4 моля), содержащей Cu_2Cl_2 .² Увеличению его выхода (за счет хлоропрена) способствует повышение температуры (выше 20°) и увеличение концентрации соляной кислоты. Следует, однако, отметить, что и в оптимальных для получения хлоропрена условиях образуется от 5 до 7% 1,3-дихлорбутена-2.

Разработанный Карозерсом и сотрудниками метод получения 1,3-дихлорбутена-2 запатентован американской фирмой Du Pont de Nemours.³

Укажем еще, что образование 1,3-дихлорбутена-2 наряду с 2,2-дихлорбутеном-3 было констатировано также при взаимодействии пятихлористого фосфора с метилвинилкетон⁴. Образование при этом 1,3-дихлорбутена-2 следует рассматривать как результат аллильной перегруппировки нормального продукта реакции—2,2-дихлорбутена-3:

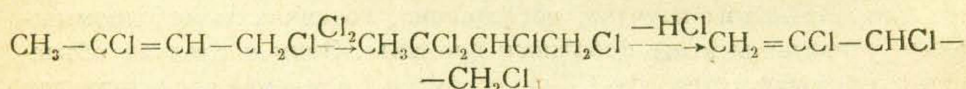


Согласно Карозерсу 1,3-дихлорбутен-2 обладает следующими физическими свойствами:

т. кип. $127-129^\circ/750_{\text{мм}}$; $52-54^\circ/50_{\text{мм}}$; $\text{Cl}_4=1.1591$; $n_D^{20}=1.46988$.

Карозерсом с сотрудниками изучено также действие на 1,3-дихлорбутен-2 элементарного хлора. Ими показано,⁵ что при хлорировании 1,3-дихлорбутена-2 в отсутствии растворителя или в растворе CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и CS_2 с применением различных катализаторов (SbCl_5 , Cu_2Cl_2 , CuCl_2 , SnCl_2 , AlCl_3 и др.) или без катализатора, образуются 2,3,4-трихлорбутен-1, 2,2,3,4-тетрахлорбутан и 1,2,2,3,4-пентахлорбутан.

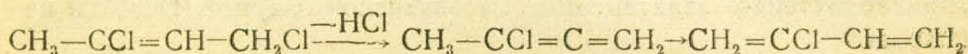
Образование 2,3,4-трихлорбутена-1 авторы объясняют вторичной реакцией дегидрохлорирования 2,2,3,4-тетрахлорбутана



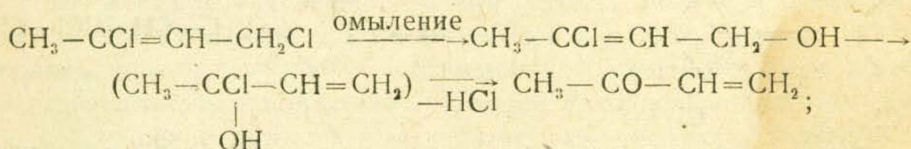
Отщеплению хлористого водорода, по наблюдениям авторов, способствует понижение температуры реакции. Соответственно этому при низких температурах (-60 до -70°) хлорирование 1,3-дихлорбутена-2 приводит к преимущественному образованию 2,3,4-трихлорбутена-1 и пентахлорбутана, между тем как при более высоких температурах ($20-60^\circ$) главным продуктом реакции оказывается 2,2,3,4-тетрахлорбутан.

В относящихся к данному вопросу патентах⁶ указывается, что при обработке полученных полихлоридов щелочью образуются диены, способные полимеризоваться.

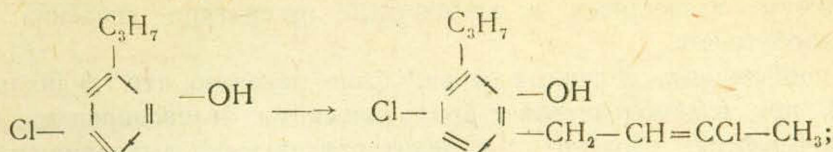
Попытки получения хлоропрена отщеплением одной молекулы хлористого водорода от 1,3-дихлорбутена-1 были произведены в Советском Союзе Клебанским и его сотрудниками.⁷ При этом предполагалось, что образующийся в первую стадию хлорметилаллен будет легко изомеризоваться в хлоропрен



Реакция омыления 1,3-дихлорбутена-2 водой и мелом исследовалась и Тищенко.⁹ Этим автором установлено, что наличие второго атома хлора в β -положении уменьшает скорость омыления в $3\frac{1}{2}$ раза по сравнению со скоростью омыления хлористого кротила. Кроме того, наряду с нормальным продуктом омыления—3-хлорбутен-2-олом-1, образующимся с выходом, близким к 65%, теории, вследствие аллильной перегруппировки образуется также небольшое количество (около 5%) метилвинилкетона:



Клебанский с сотрудниками показали,¹⁰ что метилвинилкетон может быть получен из 1,3-дихлорбутена-2 с выходом в 60% от теории. При взаимодействии 1,3-дихлорбутена-2 с концентрированной серной кислотой, сопровождающемся выделением HCl в качестве главного продукта, образуется метилвинилкетон наряду с небольшими количествами тяжелого, маслянистого вещества неизвестного состава и строения. По мнению авторов серная кислота легко гидролизует



Образующиеся при этом замещенные фенолы, согласно указанному патенту, обладают дезинфицирующими свойствами, особенно против стафилококков. Этиловый эфир хлорбутенола был приготовлен также Клебанским и Чевычаловой.⁷ Способ получения был подобен способу, описанному в упомянутом выше патенте фирмы Du Pont. Образец этого эфира был подвергнут испытанию в качестве растворителя для нитролаков (взамен амилацетата); результаты испытания были, однако, неудовлетворительны.

Взаимодействием хлорбутенола с 1,3-дихлорбутеном-2 в щелочной среде⁷ Клебанским и Чевычаловой получен также дихлорбутениловый эфир $(\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$. Выход его достигал 80—90% теоретического количества.

Исходя из хлор-2-бром-4-бутен-2-ола, А. А. Петров¹¹ синтезировал простые эфиры хлорбутенола со спиртами метиловым, этиловым, пропиловым, бутиловым, изобутиловым, аллиловым и бензиловым, а также и с фенолом. В последнем случае Петровым также была замечена изомеризация, сопровождающаяся миграцией хлоркrotильного остатка к ядру и образованием замещенного фенола.

Отметим в заключение, что фирмой Du Pont¹⁴ запатентован способ получения ненасыщенных хлоросодержащих простых эфиров целлюлозы взаимодействием последней с 1,3-дихлорбутеном-2.

Путем конденсации со щелочными полисульфидами перегнанного 1,3-дихлорбутена-2 или его смеси с другими побочными продуктами гидрохлорирования моновинилацетилена (димер и низкомолекулярные полимеры хлоропрена) Клебанский, Долгопольский и Швер 1,15 пытались переработать их в заменители каучука. Растворы щелочных полисульфидов готовились авторами растворением элементарной серы в щелочах. При действии этих растворов на смесь побочных продуктов в спиртовой или водной среде при температуре 50—60° или, соответственно, 70—90° авторы получали пластические массы, темная окраска которых исчезала после промывки. Продукт конденсации был устойчив в отношении концентрированной соляной и разбавленной серной кислот, а также и концентрированных щелочей. По мнению авторов, полученные ими продукты, в зависимости от степени полимеризации, могут быть применены в качестве заменителей каучука или же в качестве лака для покрытия металлических и деревянных поверхностей.

¹ Изв. Арм. Филиала Академии Наук СССР, 1942, №3—4 и №9—10. Доклады Академии Наук Арм. ССР 1944 №6.

Таковы имеющиеся в химической литературе сведения о 1,3-дихлорбутене-2.

В сообщениях, сделанных ранее,¹⁶ было показано, что 1,3-дихлорбутен-2, при взаимодействии с ароматическими углеводородами, по Фридель-Крафтсу, образует с удовлетворительными выходами соответствующие арилхлорбутены.

Продолжая начатые нами исследования при участии А. Т. Бабаян, Г. Т. Татевосян, А. Терзян, Н. Мушегян, Г. Мкрян и Т. Азизян, нам удалось показать интересные свойства 1,3-дихлорбутена-2 в направлении использования всех трех функций этого соединения.

В настоящее время можно считать достаточно изученными следующие его свойства:

1. 1,3-дихлорбутен-2 дает большинство реакций по месту первичного хлора и реагирует как обычный галогеналкил. Так ведет он себя в реакциях Фридель-Крафтса, при алкенировании ароматических углеводородов и фенолов, реагирует с Гриньяровскими соединениями, вступает в реакцию с малоновым и ацетоуксусным эфирами, реагирует с аммиаком и некоторыми аминами по Гофману, подвергается гидролизу под влиянием щелочных агентов, реагирует с солями карбоновых кислот и т. д.

2. Хлор, стоящий у двойной связи, наоборот, в самом 1,3-дихлорбутене-2 малоподвижен. Однако в некоторых его производных хлор при двойной связи приобретает заметную подвижность. Такие соединения весьма легко подвергаются гидролизу, образуя соответствующие кетопроизводные.

3. Активность двойной связи в 1,3-дихлорбутене-2 изучена нами лишь на малом количестве объектов, и следует отметить только, что способность двойной связи к присоединению, благодаря наличию при ней атома хлора, значительно ниже, чем в обычных этиленовых соединениях.

В специфических условиях удалось провести окисление по двойной связи, а именно при окислении арилхлорбутенов перманганатом в растворе ацетона и при окислении самого 1,3-дихлорбутена-2 разбавленной азотной кислотой.

Одной из первых реакций, изученных нами, были различные реакции хлоралкенирования при помощи 1,3-дихлорбутена-2 в присутствии безводного хлористого алюминия. Подвергнуты хлоралкенированию некоторые ароматические углеводороды и фенол. Выход моноалкенированных продуктов колеблется при этом в пределах от 30 до 54%.

Эта реакция, являясь частным случаем реакции Фридель-Крафтса, может рассматриваться как способ получения арилхлорбутенов, соединений весьма интересных в качестве промежуточных продуктов для синтеза ряда новых соединений.

Синтезированные нами арилхлорбутены и их свойства показаны в таблице № 1.

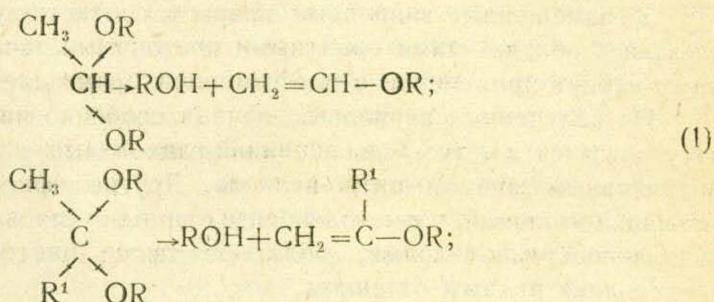
Изучение свойств арилхлорбутенов показало, что эти соединения могут быть подвергнуты ряду превращений. Хлор при двойной связи оказавшийся, как и следовало ожидать, не активным при взаимодействии с металлическим магнием, этил магнийбромидом, малоновым эфиром, ацетоуксусным эфиром, оказался весьма подвижным при взаимодействии с алкоголями.

Арилхлорбутены легко реагируют с алкоголями или спиртовым раствором едкого кали и образуют эфиры энолов или α,β -замещенные виниловые эфиры. (Полученные нами виниловые эфиры и их свойства показаны в таблице № 1.)

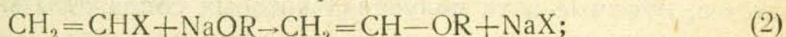
Как известно, для синтеза виниловых эфиров известен ряд способов.

Впервые простой виниловый эфир был получен Вислиценусом в 1874 г., действием металлического натрия на ацеталь хлорацетальдегида.

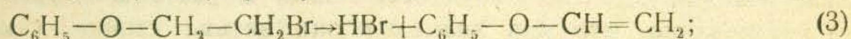
Генри (1885 г.), Клайзен (1894 г.) предложили метод получения простых виниловых эфиров из ацетала ацетальдегида путем продолжительного нагревания его с фосфорным ангидридом в присутствии хинолина. Зигмонд и Ухан показали, что отщепление молекулы спирта от ацеталей с образованием виниловых эфиров протекает при пропускании их паров над кусками нагретой глины. В дальнейшем этот метод был подвергнут усовершенствованию, причем было показано, что отщепление молекулы спирта от ацетала в паровой фазе может протекать при применении различных катализаторов, преимущественно состоящих из металлов I и VIII групп периодической системы.



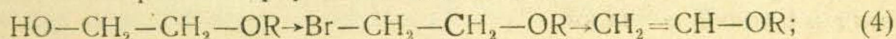
В многочисленных патентах предложен путь получения виниловых эфиров, основанный на взаимодействии хлористого или бромистого винила с алкоголями или фенолями



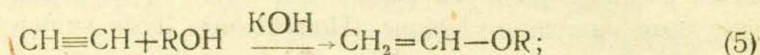
Wohl и Berthold предложили метод получения виниловых эфиров путем отщепления HBr от β -галогидзамещенных насыщенных простых эфиров, например от β -бромфенетола.



Очень интересен метод получения виниловых эфиров из моногликолевых простых эфиров, предложенный Chalmers'ом



Наконец, для получения простых виниловых эфиров мы имеем метод Фаворского, предложенный еще в 1888 г. и детально разработанный в последние годы Шостаковским. Этот метод чрезвычайно прост для синтеза алкил и арилвиниловых эфиров, так как исходными продуктами синтеза во всех случаях являются ацетилен и спирты. Повидимому он менее применим для синтеза замещенных виниловых эфиров, ввиду малой доступности гомологов ацетилена.



Таким образом, как видно из приведенных способов, для промышленного синтеза алкил и арилвиниловых эфиров могут иметь значение только метод Фаворского и Шостаковского и отчасти метод Chalmers'a.

Предложенный нами метод получения виниловых эфиров¹⁷ отличается от указанных методов тем, что он является почти единственным методом получения α,β -замещенных виниловых эфиров, соединений, которые еще до сих пор не были получены. Синтез их стал возможным благодаря предложенному нами методу получения арилхлорбутенов.

Также, как и другие простые виниловые эфиры, полученные нами замещенные виниловые эфиры легко гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот с образованием жирно-ароматических кетонов. Полученные жирно-ароматические кетоны и их свойства показаны в таблице № 1.

α,β -замещенные виниловые эфиры и соответствующие им кетоны оказались обладающими приятными цветочными запахами и повидимому найдут применение в парфюмерной промышленности.

Из полученных виниловых эфиров особенно интересным по запаху оказался α -метил- β -бензил-винил-гликолевый эфир, обладающий интенсивным запахом цитро-неллола. Другие эфиры: α -метил- β -бензил-винил-этиловый, α -метил- β -бензил-винил-бутиловый и α -метил- β -бензил-винил-изоамиловый, обладают также цветочными запахами с несколько пряным оттенком.

Возможность синтеза, по предложенному нами методу, новых виниловых эфиров позволяет получать из них целый ряд жирноароматических кетонов, представляющих интерес как душистые вещества, обычные пути получения которых сопряжены либо с применением мало доступных исходных продуктов, либо связаны с применением многоступенчатого и сложного по технике синтеза.

Выяснение склонности α,β -замещенных виниловых эфиров к полимеризации детально изучается нами в настоящее время. Пока установлено, что при хранении они весьма стойки, самопроизвольно не полимеризуются. Не полимеризуются также в присутствии перекиси бензоила. Образуют полимеры в присутствии галлоидных солей металлов.

При конденсации 1,3-дихлорбутена-2 с фенолом в присутствии

безводного AlCl_3 был получен пара-хлорбутенилфенол с выходом лишь 23% от теории. Этот продукт оказался весьма интересным, т. к. при конденсации с формальдегидом была получена прозрачная смола, хорошо растворимая в растительных маслах. Эта смола по своим свойствам приближается к смоле, получаемой путем конденсации паратретичного бутилфенола с формальдегидом, известной под названием 100%-ной смолы и имеющей большое значение для получения высококачественных лаковых покрытий.

Обычно такие смолы образуются при конденсации с формальдегидом фенолов, содержащих в замещающем водород фенола радикале третичный углеродный атом (третичный бутил, третичный амил). Хлорбутенилфенол также содержит в алкильном радикале третичный углеродный атом, хотя и удаленный от ядра на два углеродных атома. Поскольку паранормальный бутилфенол при конденсации с фенолом не образует 100%-ной смолы, то можно допустить, что для образования последней необходимо, чтобы в замещающем водород фенола радикале обязательно присутствовал третичный углеродный атом, независимо от того, какое положение будет занимать он в радикале.

А. Бабаян¹⁸ изучена реакция 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком. Установлено, что при взаимодействии с последним в газовой фазе в присутствии некоторых катализаторов, дихлорбутен образует соответствующие первичный, вторичный и третичный амины; выделены и изучены хлорбутениламин, ди(хлорбутенил)амин и три(хлорбутенил)амин. Получены и охарактеризованы их хлоргидраты. Найдено, что первые два амина, подобно прочим первичным и вторичным аминам жирного ряда, с нитропруссидом натрия и ацетоном дают фиолетовую окраску. Третичный три(хлорбутенил)амин этой цветной реакции, как и следовало ожидать, не дает.

Аналогичным образом реагирует 1,3-дихлорбутен-2 и с аминами. Взаимодействием его с дибутил- и диизобутиламинами синтезированы дибутилхлорбутенил- и, соответственно, диизобутилхлорбутениламины. Третичный характер последних был доказан отсутствием цветной реакции с нитропруссидом натрия и ацетоном.

Реакция окисления 1,3-дихлорбутена-2, как видно из вышеизложенного, до сих пор еще не подвергалась исследованию. Между тем при окислении его различными окислителями можно ожидать образования некоторых продуктов, представляющих практическую ценность.

Нами совместно с Г. Мкрян¹⁹ исследованы пока продукты окисления 1,3-дихлорбутена-2 разбавленными водными растворами азотнокислого кальция и азотной кислоты. При действии этих окислителей на дихлорбутен имеет место окислительный гидролиз последнего, приводящий к образованию уксусной и щавелевой кислот. Найдено, что при определенных условиях (4 моля 20%-ной азотной кислоты

на 1 моль дихлорбутена) выход щавелевой кислоты может быть доведен до 43—45% теоретического количества.

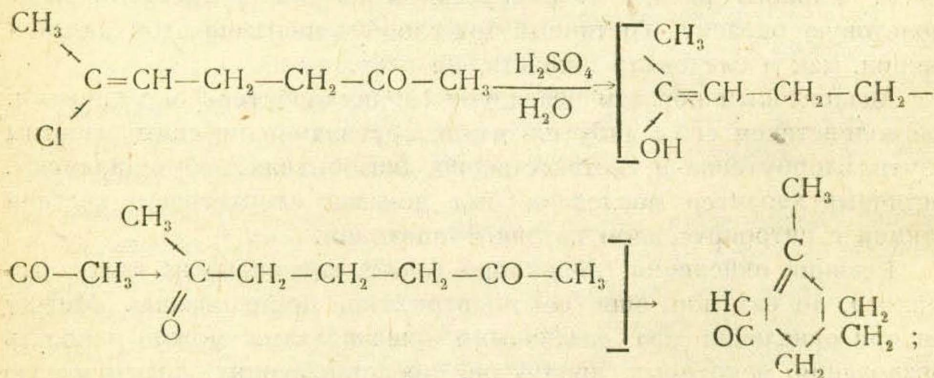
Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с ацетоуксусным и малоновым эфирами было исследовано в нашей лаборатории Татевосян Г. Т.²⁰ при участии Меликян М., Тютерян М. и Исагулянц Г. В.

Действием 1,3-дихлорбутена-2 на натриевые производные малонного и алкилмалоновых эфиров получен ряд неописанных хлоркротилмалоновых эфиров. Путем конденсации последних с мочевиной синтезированы четыре новые замещенные барбитуровые кислоты. Предварительное фармакологическое испытание этих барбитуровых кислот показало, однако, что они сильно токсичны и снотворными свойствами не обладают.

Омылением и декарбоксилированием алкил-γ-хлоркротилмалоновых эфиров получены соответствующие алкил-γ-хлоркротилмалоновые и уксусные кислоты.

Найдено, что при действии концентрированной серной кислоты на алкил-γ-хлоркротил уксусные кислоты последние на холоду подвергаются омылению с образованием соответствующих алкил-γ-ацетилмасляных кислот. (Таблица № 2.)

Интересно действие серной кислоты на 2-хлоргептен-2-он-6, синтезированный впервые Исагулянц Г. В. конденсацией 1,3-дихлорбутена-2 с ацетоуксусным эфиром и последующим кетонным расщеплением γ-хлоркротилацетоуксусного эфира. При омылении этого хлоркетона серной кислотой следовало ожидать образование δ-дикетона—диацетилпропана. Однако, последний в момент своего образования подвергается внутримолекулярной альдольной конденсации, образуя метилциклогексенон



Тем самым разработан новый метод синтеза большого ряда циклических кетонов, гомологов циклогексанона.

В ы в о д ы

Подвергнуты детальному исследованию различные реакции с 1,3-дихлорбутеном-2 в направлении использования всех его трех функций.

1. Установлено, что 1,3-дихлорбутен-2 по месту первичного хлора ведет себя во многих реакциях, как обычный галогеналкил.

Изучено взаимодействие его с ароматическими углеводородами и фенолом, с малоновым и ацетоуксусным эфирами, аммиаком, алкоголями, солями карбоновых кислот, а также гидролиз его в присутствии гидроокисей щелочных и щелочно-земельных металлов.

2. По месту хлора у двойной этиленовой связи исследована возможность замены хлора при двойной связи в производных 1,3-дихлорбутена-2 на алкокси группы, а также гидролиз в присутствии минеральных кислот с образованием кетопроизводных.

3. По месту двойной (этиленовой) связи изучены условия окисления 1,3-дихлорбутена-2 и некоторых его производных.

4. Предложены методы получения: арилхлорбутенов, хлоркретилзамещенных малонового и ацетоуксусного эфиров, хлоркретилуксусной кислоты, хлоргептенона, арилуksусных кислот, щавелевой кислоты, хлоркретиламинов. Разработаны оригинальные методы синтеза циклических кетонов и кетокислот, α,β -замещенных виниловых эфиров и соответствующих им кетонов.

5. Установлено, что α,β -замещенные виниловые эфиры обладают приятными (цветочными) запахами и могут быть использованы в парфюмерной промышленности. Тем самым открывается возможность применения в качестве душистых веществ нового класса органических соединений, а также синтеза из α,β -замещенных виниловых эфиров большого количества новых интересных по своим свойствам соединений.

6. Синтезировано и идентифицировано 34 новых неописанных в литературе соединения.

Химический Институт АН Арм. ССР
Лаборатория акад. В. И. Исагуляни

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rubber Chemistry and Technology* IX № 3 383—408. Клебанский, Цюрик и Долгопольский.
2. Carothers and Collins *Am. Soc.* 54 4066 (1932 г.); С. 1933 I 402.
3. С. 1932 III 2107.
4. Чурбанов *ЖОХ* 10 977 (1940 г.)
5. Carothers and Berchet *Am. Soc.* 55 1628; С. 1933 II 363; А. Р. 1964720 С. 1934 II 3180.
6. А. Р. 1965369 С. 1935 I 3725.
7. Клебанский и Чевычалова, „Синтетический каучук“ 1935 г. № 6 16.
8. Клебанский, Чевычалова и Беленькая *ЖПХ* 1936 г. 1985.
9. Тищенко *ЖОХ* 7 658 (1937 г.).
10. Клебанский и Чевычалова. Отчет 140 27 XII-39 г.
11. А. А. Петров *ЖОХ* 10 1918 (1940 г.).
12. А. Р. 2079758 С. 1937 II 2597.
13. Е. Р. 443113 С 1937 I 383.
14. Е. Р. 423349 С. 1936 I 4098.

15. Журнал резиновой промышленности 1936 г. 1079; С. 1937 I 2650 (Клебанский, Долгопольский и Цюрик).
16. В. И. Исагулянц и Н. Мушегян, Известия Армянского филиала Академии Наук СССР № 3—4 1942: там же № 9—10 1942 г. стр. 47—51.
17. В. И. Исагулянц, А. Терзян, Н. Мушегян, печатается в Известиях Академии Наук Арм. ССР.
18. А. Бабаян, печатается в Известиях Академии Наук Арм. ССР.
19. В. И. Исагулянц и Г. Мкрян, печатается в Изв. Академии Наук Арм. ССР.
20. Г. Татевосян, печатается в Известиях Академии Наук Арм. ССР.

Ակադ. Վ. Ի. Իսագուլյանց

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 1,3-ԴԻՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆ-2-Ի ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Մանրամասնորեն ուսումնասիրված են տարբեր ռեակցիաներ 1,3-դիքլորրուտեն-2-ի հետ՝ սրա բոլոր երեք ֆունկցիաներն օգտագործելու ուղղությամբ:

1. Հաստատված է, որ 1,3-դիքլորրուտեն-2-ը, առաջնային քլորի տեղում, շատ ռեակցիաների մեջ հանդես է գալիս որպես սովորական հալոգենալիլ:

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլորրուտեն-2-ի փոխազդեցությունը արոմատիկ ածխաջրածինների և ֆենոլի, մալոնա- և ացետոքացախաթթվական էթերների, ամոնիակի, ալկոհոլյատների և կարբոնաթթուների աղերի հետ, ինչպես նաև նրա հիդրոլիզը ալկալի և հողալկալի մետաղների հիդրօքսիդների ներկայությամբ:

2. Պարզված է 1,3-դիքլորրուտեն-2-ի ածանցյալների մեջ կրկնակի կապի մոտ գտնվող քլորը ալիլօքսի խմբերով փոխարինելու, ինչպես նաև առաջինների հիդրոլիզի միջոցով, հանքային թթուների օգնությամբ, կետո-ածանցյալներ ստանալու հնարավորությունը:

3. Ուսումնասիրված են 1,3-դիքլորրուտեն-2-ի և նրա մի քանի ածանցյալների կրկնակի (էթիլենային) կապի տեղով օքսիդացնելու պայմանները:

4. Առաջարկված են արիլքլորրուտենների, ալիլքլորրուտիլմադրանա- և ացետոքացախաթթվական էթերների, ալիլքլորրուտիլ քացախաթթուների, քլորհեպտենոնի, արիլքացախաթթուների, թրթնջկաթթվի, քլորկրոտիլամիդների ստացման մեթոդներ: Մշակված են ցիկլիկ կետոնների և կետոթթուների, α,β -տեղակալված վինիլ-էթերների և համապատասխան կետոնների սինթեզման օրիգինալ մեթոդներ:

5. Հաստատված է, որ α,β -տեղակալված վինիլ-էթերներն օժտված են դուրեկան (ծաղկային) հոտով և կարող են կիրառություն գտնել անուշահոտ նյութերի արդյունաբերության մեջ: Սրանով իսկ ստեղծվում է, իբրև հոտավետ նյութեր, օրգանական միացությունների նոր դասի կիրառման, ինչպես նաև α,β -տեղակալված վինիլ-էթերներից սեփականությամբ, իրենց հատկություններով հտաքրքրական նոր միացությունների սինթեզման հնարավորություն:

6. Սինթեզված և իդենտիֆիցված են 34 նոր, դրականության մեջ նկարագրված միացություններ:

V. I. Isagulyants

Synthesis on the basis of 1,3-dichlorbuten-2

S u m m a r y

Different reactions with 1,3-dichlorbuten-2 have been investigated in detail in view of using all 3 functions of it.

1. It has been stated that 1,3-dichlorbuten-2 concerning primary chlorine behaves at many reactions like common halogenalkyl.

Its interaction with aromatic hydrocarbons and phenol, with malonic and acetoacetic esters, ammoniac, alcoholates, carbonic acids salts has been studied as well as its hydrolysis at the presence of hydroxides of alkalic and alkalicearth metals.

2. Concerning chlorine at a double ethylenic bond the possibility of substituting chlorine at a double bond in the derivatives of 1,3-dichlorbutene-2 by alkoxy groups has been studied, as well as the hydrolysis at the presence of mineral acids with the formation of keto-derivates.

3. Concerning a double (ethylenic) bond the oxidation conditions of 1,3-dichlorbutene and some of its derivatives have been studied.

4. Methods are proposed to obtain: arylchlorbutenes of chlorcrotyl substituted malonic and acetoacetic esters, chlorcrotylacetic acid, chlorheptenon, arylacetic acid, oxalic acid, chlorcrotylamines. Original methods to synthesize cyclic ketones and ketoacids, α,β -substituted vinylic ethers and corresponding ketones are worked out.

5. It has been stated, that α,β -substituted vinylic ethers have an agreeable (flower) odour and may be used by the perfumery industry. This affords the possibility to use a new kind of organic compounds as aromatic matter as well as syntheses of α,β -substituted vinylic ethers of a great number of new interesting by their properties compounds.

6. 34 new not described by the special literature compounds have been synthesized and identified.