ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ARMENIAN SSR
VII. 1947 1

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действ. чл. АН Арм. ССР и Т. А. Азизян

Окисление производных 1,3-дихлорбутена-2

Сообщение II. Синтез ароксиуксусных кислот

(Представлено 4 II 1947)

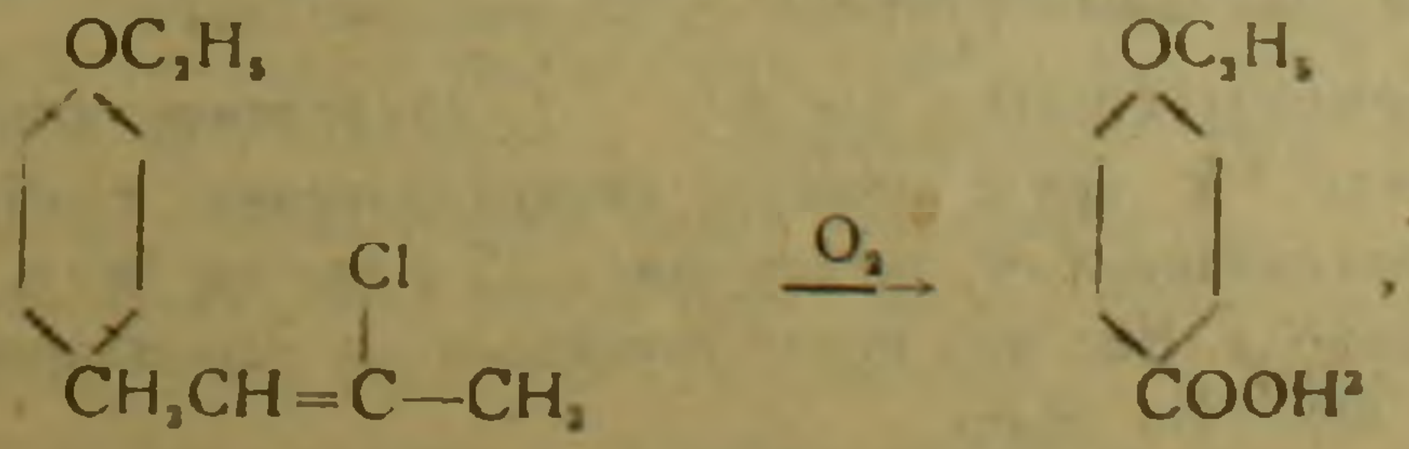
В первом сообщении (1) было показано, что окисление хлоридов винильного типа, а именно 1,3-дихлорбутена-2 приводит к образованию щавелевой и уксусной кислот, т. е. окисление идет по месту двойной связи.

$$ClCH_2CH=\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{O_2} HOOC-COOH+CH_3COOH$$

Изучая окисление других соединений, которые можно рассматривать, как 1,3-дихлорбутен-2, в котором хлор в положении 1,—замещен на различные группы атомов, мы установили, что уже при окислении арилхлорбутенов (2) основным продуктом реакции являются не арилуксусные кислоты, как это можно было ожидать, а арилкарбоновые кислоты, т. е. в данном случае окисление хлоркротилового радикала идет уже значительно глубже и не останавливается на продуктах окисления, которые, повидимому, образуются в начальной стадии окисления по месту двойной связи.

$$Арил\text{-}CH_2CH=\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{O_2} Арил\text{-}COOH$$

Совершенно так же ведут себя хлоркротил замещенные фениловых эфиров. При окислении хлоркротил-замещенного фенетола получена пара-этоксибензойная кислота. Температура плавления 195—196°.



чем одновременно доказано строение хлоркротил-замещенного фенетола, описанного ранее(⁴).

Эти наблюдения побудили нас исследовать и другие производные 1,3-дихлорбутена-2 и выяснить влияние отдельных заместителей на направление окисления хлоркротилового радикала.

Уже в описанных выше 2-х случаях окисления 1,3-дихлорбутена-2 и арилхлорбутенов мы установили резкое изменение направления реакции. Замена хлора в 1,3-дихлорбутене-2 на радикал фенил коренным образом изменила направление реакции.

Новым объектом исследования являются ароксихлорбутены, т. е. производные 1,3-дихлорбутена-2, где хлор в положении 1—, замещен на группу арокси.

Можно было ожидать, что поскольку в ароксихлорбутенах радикал фенил связан с хлоркротиловым радикалом не непосредственно, а через эфирный кислород, влияние фенильного радикала на ход реакции окисления хлоркротилового радикала может быть ослаблено.

Наши предположения подтвердились. Окисление ароксихлорбутенов перманганатом в ацетоновом растворе привело к образованию, к тому же с хорошим выходом, ароксиуксусных кислот:

$$\text{Арокси-CH}_2\text{CH}=\overset{\displaystyle\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{O_2} \text{Арокси-CH}_2\text{COOH}$$

С несомненностью выявилось, что на ход реакции окисления соединений винилхлоридного типа, оказывают влияние другие заместители в молекуле. Этот наш вывод подтверждается еще одной недавно опубликованной работой(⁵). При окислении γ-хлоркротил фенил уксусной кислоты перманганатом даже в более жестких условиях, чем это делали мы при окислении объектов описанных выше, были получены фенилянтарная и уксусная кислоты, т. е. окисление хлоркротилового радикала пошло по месту двойной связи:

$$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\displaystyle\text{COOH}}{\overset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\displaystyle\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{O_2} \text{C}_6\text{H}_5-\underset{\displaystyle\text{COOH}}{\overset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

В данном случае влияние радикала фенила подавляется группой $-\underset{\displaystyle\text{COOH}}{\overset{|}{\text{CH}}}$, отделяющей фенильный радикал от хлоркротилового.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. *1. Получение хлоркротилового эфира фенола.* В круглодонную двухтубулусную колбу, снабженную обратным холодильником, помещались 28 *г* едкого кали, 117 *г* бензола и 47 *г* фенола. Все это после тщательного перемешивания было помещено на водяную баню.

Из капельной воронки прибавлялся 1,3-дихлорбутен-2 по каплям в количестве 63 *г*.

После кипячения на водяной бане, когда прибавление 1,3-дихлорбутена-2 было закончено, нагревание еще продолжалось в течение 10 часов. За это время на дне колбы накопился зернистый осадок хлористого калия. Все содержимое колбы было вылито в воду. Выделившийся бензольный слой после обработки 10%-ым раствором щелочи (30 *см*³) был промыт водой, обезвожен над безводным хлористым кальцием и подвергнут перегонке. После отгонки бензола содержимое колбы подверглось перегонке в вакууме. Собрана фракция при т. к.₉ 105°

$d_4^{15} = 1{,}1148$; $n_D^{15} = 1{,}5435$; MR_D 51,6

Для $C_{10}H_{11}OCl$ вычислено: MR_D 51,02.

2. Получение хлоркротилового эфира m-крезола. В круглодонную колбу с 2-мя тубулусами, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещались 28 *г* едкого кали, 117 *г* бензола. 54 *г* m-крезола.

Реакция этерификации m-крезола 1,3-дихлорбутеном-2 проведена аналогично описанной выше реакции получения хлоркротилового эфира фенола.

Хлоркротиловый эфир m-крезола был собран при т. к.₉ 102°—105°

$d_4^{13} = 1{,}0006$; $n_D^{12} = 1{,}5401$; MR_D 56,00

Для $C_{11}H_{13}OCl$ вычислено: MR_D 55,44.

Определение хлора по Карнусу

Вещества 0,1170 *г*; AgCl 0,0854; % Cl 18,06

Для $C_{11}H_{13}OCl$ вычислено: % Cl 18,066.

3. Получение ароксиуксусных кислот. 1. Получение феноксиуксусной кислоты окислением хлоркротилового эфира фенола.

$$CH_3C(Cl)=CHCH_2OC_6H_5 \xrightarrow[KMnO_4]{3O} HOOCCH_2OC_6H_5 + CH_3COOH + HCl$$

14 *г* хлоркротилового эфира фенола было растворено в 80 *г* ацетона и раствор помещен в круглодонную двухтубулусную колбу емкостью в 250 *мл*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником. Колба была помещена на водяную баню и при нагревании в течение 3 часов было прибавлено 42,8 *г* порошкообразного $KMnO_4$ при постоянном перемешивании. При прибавлении $KMnO_4$ температура реакционной смеси самопроизвольно поднималась и поэтому путем охлаждения колбы водой во все время реакции поддерживалась температура не выше 37°. По окончании реакции реакционная смесь была отфильтрована и перекись марганца была подвергнута

выщелачиванию в колбе с обратным холодильником при помощи 10% раствора бикарбоната. После нового фильтрования фильтрат упаривался в фарфоровой чашке на водяной бане до малого объема и подкислялся серной кислотой.

При этом выпали кристаллы, окрашенные в коричневый цвет. После двухкратной перекристаллизации из малого объема горячей воды получены красивые, почти бесцветные, игольчатые кристаллы, которые плавились точно при 96°, что соответствует феноксиуксусной кислоте. (Glacose, J. pr. [2] **19**, 396).

Выход 7,8 *г*, что составляет 68% от теории.

2. Получение крезоксиуксусной кислоты окислением хлоркротилового эфира т-крезола. 8 *г* хлоркротилового эфира m-крезола было растворено в 40 *г* очищенного ацетона и помещено в круглодонную колбу емкостью в 250 *мл*, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником. Колба помещалась на водяную баню и в течение 3 часов было прибавлено 12.8 *г* растертого в тонкий порошок $KMnO_4$ при постоянном перемешивании.

Окисление производилось в условиях, описанных выше для хлоркротилового эфира фенола. Полученные кристаллы были отфильтрованы и после перекристаллизации из воды полученные игольчатые кристаллы плавились точно при температуре 102°, что соотвествует т. пл. крезоксиуксусной кислоты. (Oglilaloro Forte G. **20**, 508). Выход 4 *г*, что составляет 63 % от теории.

Выводы. Установлено, что: 1. Ход реакции окисления 1,3-дихлорбутена-2 и его производных, в которых атом хлора в положении 1,—замещен на другие группы атомов, зависит от характера заместителей.

2. При окислении 1,3-дихлорбутена-2 реакция окисления идет по месту двойной связи. Замена хлора в положениии 1,—на радикал фенил. коренным образом меняет направление реакции. Здесь заметно проявляется влияние радикала фенил.

3. Арокси заместители не изменяют хода реакции и окисление протекает по месту двойной связи, т. е. также, как и при окислении 1,3-дихлорбутена-2. Кислород, отделяющий фенильный радикал от хлоркротилового, подавляет влияние фенильного радикала на направление реакции.

4. При окислении ароксихлорбутенов с хорошим выходом образуются ароксиуксусные кислоты, что может явиться препаративным методом получения различных ароксиуксусных кислот, которые, как известно, применяются в качестве гормонов роста.

Исследование продолжается в различных направлениях.

Химический институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1947 февраль.

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Թ. Ա. ԱԶԻԶՅԱՆ

1,3-Դիքլորբուտեն-2-ի ածանցյալների օքսիդացումը: II հաղորդում: Արօքսիքացախաթթուների սինթեզը

Հաստատված է, որ՝

1. Օքսիդացման ռեակցիայի ընթացքը 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և նրա ածանցյալների համար, որոնց մեջ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի քլորը 1—դիրքում փոխարինված է ուրիշ խմբերով, կախված է տեղակալողների բնույթից:

2. 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի օքսիդացման դեպքում ռեակցիան կատարվում է կրկնակի կապի տեղում: 1—դիրքում գտնվող քլորի փոխարինումը ֆենիլ խմբով արմատապես փոխում է ռեակցիայի ընթացքը: Այս դեպքում որոշակի հայտաբերվում է ֆենիլ ռադիկալի ազդեցությունը:

3. Արօքսի տեղակալողները չեն փոխում ռեակցիայի ընթացքը և օքսիդացումը ընթանում է կրկնակի կապի տեղում, այնքան նույն ձևով, ինչպես տեղի է ունենում 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի օքսիդացման ժամանակ: Քլվածինը, որը բաժանում է ֆենիլ ռադիկալը քլորկրոտիլ ռադիկալից, աչնչացնում է ֆենիլ ռադիկալի ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի վրա:

4. Արօքսիքլորբուտեններից օքսիդացման դեպքում լավ ելքերով ստացվում են արօքսիքացախաթթուներ: Այդ ռեակցիան կարող է հանդիսանալ պրեպարատիվ մեթոդ տարբեր արօքսիքացախաթթուների ստացման համար, Այդ քթուները, ինչպես հայտնի է, օգտագործվում են որպես աճման հորմոններ:

Հետազոտությունը շարունակվում է տարբեր ուղղություններով:

V. I. Isaguliants and T. A. Azizian

The Oxidation of the Derivatives of 1.3-Dichlorobutene-2

Second Report:—Synthesis of Aroxyacetic Acids

It has been proved, that:

1. The reaction of oxidation of 1,3-dichlorobutene-2 and its derivatives where chlorine atom in 1.3-dichlorobutene-2 at place (1), is substituted by other groups of atoms, depends upon the character of the substitutions.

2. By oxidation of 1,3-dichlorobutene-2 the reaction of oxidation goes on in place of the double bound. The direction of the reaction absolutely changes when chlorine at place (1), is substituted by radical phenyl. The influence of radical phenyl is clearly seen.

3. The aroxy substitutions do not change the direction of reaction and oxidation goes on in place of the double bound, i. e. just as by oxidation of 1.3-dichlorobutene-2.

Oxygen, which separates radical phenyl from chlor-crotyl radical, interferes with the action of phenyl radical on the direction of the reaction.

4. A good yield of aroxyacetic acid is received by the oxidation of aroxydilorobutenes. This reaction may be used as a preparative method for recieving different aroxyacetic acids, which are known to be used as hormones of growth.

The research is being continued in different directions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. И. Исагулянц и Г. М. Мкрян.* Изв. АН Арм. ССР, №8—9, 1944. 2. *В. И. Исагулянц и И. Г. Мушегян.* Изв. АН Арм. ССР, № 4, 1947. 3. *Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян.* ДАН Арм. ССР, 4, № 1, 1946. 4. *В. И. Исагулянц и Т. А. Азизян.* Изв. АН Арм. ССР. № 4, 1947.