

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

Синтез пара-третичного бутил-феноксиуксусной кислоты

(Представлено 29 I 1948)

В предыдущих сообщениях⁽¹⁾ описан новый метод получения ароксидуксусных кислот, в связи с изучением реакции окисления ароксидхлорбутенов.

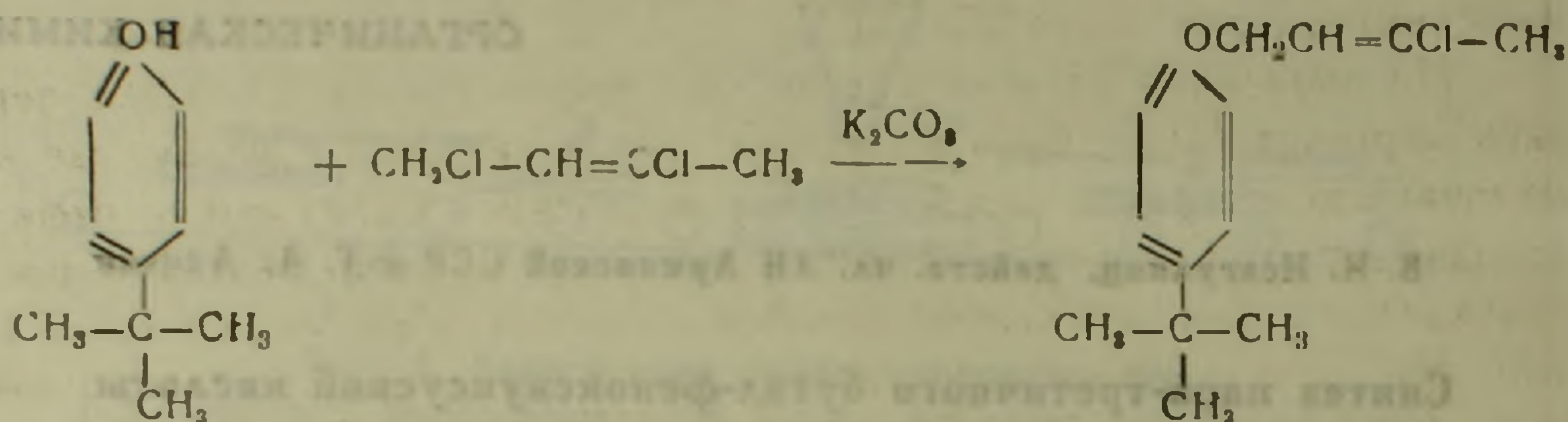
Известно, что присутствие различных радикалов в бензольном кольце оказывает специфическое влияние на свойства различного типа соединений, содержащих функциональные группы. Одним из нас такого рода влияние изучалось на примерах душистых веществ и алкилфенольных присадок для смазочных масел. В этого типа соединениях присутствие радикалов с четвертичным углеродным атомом придает им особые свойства. Так, например, в препаратах искусственного мускуса появление запаха мускуса определяется обязательным присутствием (помимо нитрогрупп) радикалов третичного бутила или третичного амила. Специфические свойства алкилфенолов и их производных объясняются наличием в молекуле радикалов: третичный бутил, третичный амил и третичный октил. Продолжая наши исследования в области окисления ароксидхлорбутенов и получения новых ароксидуксусных кислот, мы попытались установить не окажет ли влияния присутствие алкильных радикалов, содержащих четвертичный углеродный атом, на свойства ароксидуксусных кислот? С этой целью и был синтезирован хлоркродиловый эфир пара-третичного бутил фенола, а окислением его была получена пара-третичный бутил-феноксиуксусная кислота. Для получения их был использован пара-третичный бутил-фенол, синтез которого разработан и осуществлен одним из нас⁽²⁾.

Пара-третичный бутил-феноксиуксусная кислота представляет собою вещество с температурой плавления 163—164°. Растворима в спирте, трудно растворима в воде. Полученная кислота оказалась весьма активным (по предварительным исследованиям) ростовым веществом, не уступающим гетероауксину.

Исследование пара-третичного бутил-феноксиуксусной кислоты в качестве ростового вещества сделано в Ботаническом Саду АН Ар-

мянской ССР Э. Салахян под руководством проф. Г. Д. Ярошенко. Результаты исследования показаны в таблице 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 1. Получение хлоркротилового эфира пара-третичного бутил фенола.



Смесь, состоящая из 30 г пара-третичного бутил-фенола, 28 г безводного поташа, 28 г 1,3-дихлорбутена-2 и 200 мл безводного ацетона, нагревалась в круглодонной колбе с обратным холодильником на водяной бане. К концу реакции ацетон отгонялся, а к остатку в колбе прибавлялось 200 мл воды и органическая часть экстрагировалась в делительной воронке дважды бензолом. Бензольный экстракт промывался три раза 10% раствором едкого натра, беря каждый раз по 100 мл. Затем бензол отгонялся при атмосферном давлении, а остаток перегонялся в вакууме. Собрана фракция при т. к. 151—152° и 4 мм ост. давл.

$$d_4^{22} = 1,0373; n_d^{25} = 1,5227; MR_D = 70,180.$$

$$\text{Для } \text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{OCl} \left| \overline{4} \right. \text{ вычислено } MR_D = 69,29.$$

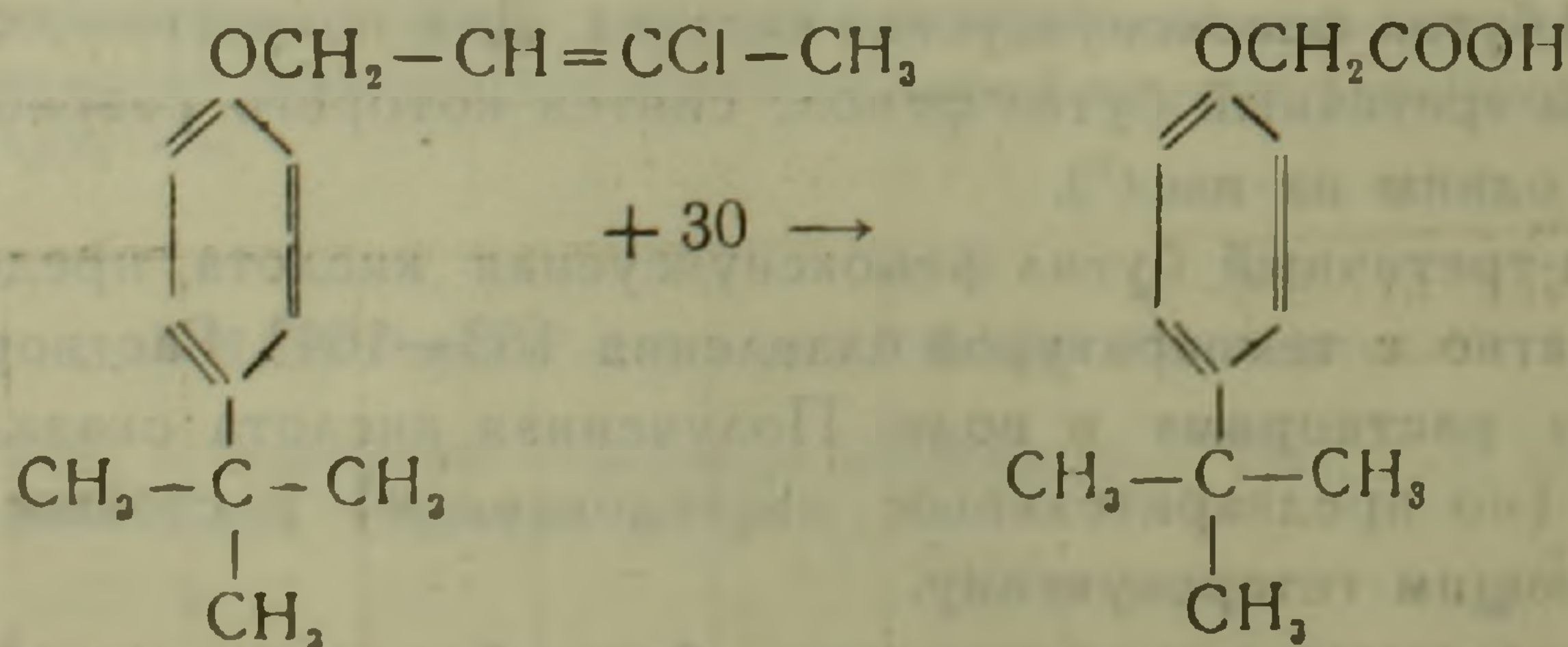
Выход хлоркротилового эфира пара-третичного бутил-фенола 23 г, что составляет 48,2% от теории.

Определение хлора по Кариусу:

Вещества — 0,1136; AgCl — 0,0688; % Cl = 14,98.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{OCl}$ вычислено % Cl = 14,88.

2. Получение пара-третичного бутил-феноксипуксусной кислоты.



10 г хлоркротилового эфира пара-третичного бутил-фенола были растворены в 100 мл безводного ацетона и помещены в круглодонную

колбу. Постепенно при постоянном перемешивании и встряхивании было прибавлено 12,7г перманганата калия в течение 2-х часов. Реакционная смесь охлаждалась на льду. Вначале окисление шло медленно, но по мере прибавления KMnO_4 температура реакционной смеси самопроизвольно поднималась и по этому, путем охлаждения, поддерживалась температура около $35-40^\circ \text{C}$.

По окончании реакции ацетон был отфильтрован. Осевшая перекись марганца MnO_2 была высушена и вновь внесена в колбу, где выщелачивалась горячей водой. Реакционная смесь была вновь отфильтрована от MnO_2 , фильтрат выпарен до небольшого объема и после охлаждения подкислен слабой соляной кислотой. При этом выпали белые кристаллы. После двухкратной перекристаллизации из горячей воды были получены белые кристаллы, которые плавилась при температуре $163-164^{\circ}$.

Кислотное число—268,9. Для монокарбоновой кислоты $C_{12}H_{16}O_3$ вычислено кислотное число—269,0.

Смешанная проба с заведомо чистой пара-третично-бутил-феноксиксусной кислотой (приготовленной при взаимодействии эфира хлоруксусной кислоты с паратретичным бутил-фенолом) не дала депрессии.

Выход 5,42, что составляет 62% от теории.

Укоренение черенков

Таблица 1

Название ростового вещества	Концентр. раств.	Время вы- держив. черенков	% укорененных черенков				Срок учета	
			8 XI	18 XI	28 XI	8 XII	18 XII	28 XII

Dianthus Caryophyllus „Schabaut“

Пара-третичный бутл-фенок- сиуксусная кислота . . .	0,005	4 ч.	—	4	60	66	76	78
.	0,02	4 ч.	—	6	60	66	74	74
Гетероауксин	0,02	4 ч.	—	8	64	63	80	88
Контроль	—	—	—	2	42	50	54	58

Herniaria glabra

Пара-третичный бутил-фенок- суксусная кислота .	0,005	4 ч.	—	46	—	—	—	—
" "	0,02	4 ч.	—	70	—	—	—	—
Гетероауксин	0,005	4 ч.	—	72	—	—	—	—
Контроль	—	—	—	48	—	—	—	—

Примечание: все черенки заготовлены и обработаны ростовыми веществами
29-го октября 1947 г.

Выводы. 1. Синтезированы неописанные в литературе пара-третичный бутил-феноксиуксусная кислота и хлоркротиловый эфир пара-третичного бутил-фенола.

2. Установлено, что пара-третичный бутил-феноксиуксусная кислота является весьма активным ростовым веществом.

Академия Наук Армянской ССР
Ереван, 1948, январь.

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Թ. Ա. ՍԶԻՋՅԱՆ

Պարա-հրրորդային բուսիլ-ֆենոքսիքսցախաթթվի սինթեզը

Սինթեզված են զրականության մեջ չնկարագրված պարա-հրրորդային բուսիլ-ֆենոքսիքսցախաթթու և պարա-հրրորդային բուսիլ-ֆենոլի քլորկրոտիլ էթերը։
Հաստատված է, որ պարա-հրրորդային բուսիլ-ֆենոքսիքսցախաթթուն բույսերի աճմանը նպաստող միանգամայն ակտիվ նյութ է։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆ ՈՒԹՅՈՒՆ

1. В. И. Исагулянц и Т. А. Азизян. ДАН Армянской ССР, 7, № 1, 1947.
2. В. И. Исагулянц и П. Багрянцева. „Нефтяное хозяйство“. № 2, 36, 1939.
3. В. И. Исагулянц. Тр. Моск. Нефтян. Ин-та, 1940.

Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում
1	2	3	4	5	6	7	8
10	11	12	13	14	15	16	17

Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում
18	19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	32	33
34	35	36	37	38	39	40	41

Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում	Դասակարգում
42	43	44	45	46	47	48	49
50	51	52	53	54	55	56	57
58	59	60	61	62	63	64	65