

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА  
имени МИРЗО УЛУГБЕКА**

На правах рукописи

УДК 547.297+547.572+547.577

**АБДУШУКУРОВ АНВАР КАБИРОВИЧ**

**Хлорацетилирование ароматических углеводов, фенолов и их  
эфиров в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса**

02.00.03- Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

ТАШКЕНТ – 2008

Работа выполнена на кафедре органической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
Ахмедов Кудрат Нигматович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Шохиодятов Хусниддин Мухитович

доктор химических наук, профессор  
Махсумов Абдухамит Гафурович

доктор химических наук  
Абдугафуров Ибрагимжан Азизович

**Ведущая организация** Институт биоорганической химии,  
им. Садыкова А.С. АН РУз

Защита диссертации состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
Объединенного специализированного совета Д 067.02.09 при Национальном  
университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека по адресу : 100174, г. Ташкент,  
вузгородок, химический факультет, аудитория 225, тел.: 998-71-144-52-36,  
факс – 998-71-144-77-28, 144-73-12, E-mail: rector@nuuz.uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Национального  
университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека

**ПОСВЯЩАЕТСЯ**  
90-летию образования Национального  
университета Узбекистана имени  
Мирзо Улугбека

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь Объединенного  
специализированного совета  
доктор химических наук,  
профессор

Х.И. Акбаров

## **Общая характеристика диссертации**

**Актуальность работы.** Одной из актуальных и быстро развивающихся областей органической химии являются реакции ацилирования ароматических соединений. Изменение реакционной способности ароматических соединений под влиянием различных функциональных групп в ароматическом кольце и то, что причина этого в химическом строении реагирующих алкилирующих и ацилирующих агентов, а также природа используемых катализаторов указывают на теоретическую важность систематического изучения этих реакций.

Результаты изучения химических реакций ароматических соединений и их производных, кроме развития теоретических основ органической химии, позволяют создавать многообразные соединения, используемые в различных отраслях народного хозяйства. Поэтому разработка простых и удобных методов получения ароматических соединений и их функциональных производных является одной из актуальнейших проблем органической химии. Особенно большой интерес привлекает получение производных ароматических соединений с карбонильными группами, а наличие в их составе активного хлора открывает путь к решению теоретических проблем органической химии при изучении нуклеофильных реакций замещения.

Эти исследования по синтезу ароматических хлоркетонов являются принципиально новыми и направлены для получения новых соединений с ценными свойствами. Вместе с тем большая часть веществ, обладающих комплексом практически полезных свойств и нашедших применение в сельском хозяйстве, имеет в своей структуре биологически активные фрагменты, а потому систематическое исследование ацилированных соединений необходимо и для решения фундаментальной проблемы «Химическая структура-биологические свойства».

**Степень изученности проблемы.** По литературным данным, хлорацелирование ароматических соединений изучено в присутствии эквимолекулярных количеств  $AlCl_3$  в растворе  $CS_2$  и авторами получены только основные вещества и ими не приводятся данные о выходе реакции.

В научной литературе также содержатся сведения по реакциям перегруппировки фенил-, м- и п-толилхлорацетатов в присутствии  $AlCl_3$  и о получении соответствующих замещенных фенацилхлоридов.

Однако в их реакциях при хлорацелировании ароматических соединений и перегруппировке фенил- и толилхлорацетатов не изучены факторы, влияющие на направление реакции в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса и не выявлены их закономерности.

### **Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.**

Диссертационная работа выполнена согласно научно-исследовательскому плану кафедры органической химии Национального университета Узбекистана по проблеме «Изучение реакционной способности различных ароматических соединений и синтеза кетонов»

(Регистрационный №01940002918), проблеме Центра науки и технологии республики «Синтезировать хлоркетоны и родственные им соединения для выяснения биологической активности» (0.74.05 Н 4; Регистр. №81053538; 1984-1990), Государственной научно-технической программе РУз ГНТП-17 «Синтез и исследование свойств новых органических пестицидов и регуляторов роста растений» (Рег. № П-17-35).

**Цель исследования.** Изучение реакций хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров в присутствии каталитических количеств катализаторов и выявление их общих закономерностей.

**Задачи исследования.** Реализация поставленной цели предопределила следующие задачи:

- исследовать влияние различных факторов на выход и состав продуктов реакций хлорацетилирования, разработать методы их региоселективного проведения;
- определить и подтвердить протекание таких побочных процессов, как дезалкилирование и изомеризация в реакциях хлорацетилирования ароматических углеводородов;
- разработать региоселективные методы проведения хлорацетилирования фенолов;
- разработать препаративные методы получения замещённых фенацилхлоридов, фенил- и толилхлорацетатов;
- создать новые селективные катализаторы для хлорацетилирования ароматических соединений;
- изучить реакции перегруппировки фенил- и толилхлорацетатов в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса и подтвердить состав продуктов;
- разработать методы получения кетоэфиров на основе фенацилхлоридов, фенил- и толилхлорацетатов;
- изыскать химические средства защиты растений среди синтезированных соединений и рекомендация их для применения в сельском хозяйстве.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является систематическое изучение закономерностей протекания реакций хлорацетилирования ароматических соединений при использовании в качестве ацилирующего агента хлорацетилхлорида. Причиной данного выбора является наличие двух активных центров в молекуле хлорацетилхлорида, позволяющих получать хлоркетоны, способные за счёт атома хлора вступать в реакцию нуклеофильного замещения, и органические соединения, проявляющие пестицидные свойства.

**Методы исследования:** органический синтез, хроматографический анализ, ИК-, ПМР- и масс- спектроскопия.

**Основные положения выносимые на защиту:**

- результаты хлорацетилирования толуола, изомерных ксилолов, мезитилена, псевдокумола, фенола, о-, м-, п-крезолов, анизола, фенетола,

о-, м-, п-диметоксибензолов в присутствии катализаторов- $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ААЖ, САЖ;

– реакции изомеризации ксилолов, мезитилена, псевдокумола, хлортолуолов и их хлорацетильных продуктов;

– перегруппировка фенол- и толилхлорацетатов в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ААЖ, САЖ;

– реакции 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,4,6-триметил-, 2-метил-4-хлор-, 2-метил-5-хлорфенацилхлоридов фенолом, о-, м-, п-крезолами, о-, м-, п-хлорфенолами, о-, м-, п-метоксифенолами,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолами;

– нуклеофильное замещение фенол-, о-, м-, п-толилхлорацетатов с фенолом, 4-метоксифенолом, пентахлорфенолом, бензоатом натрия и этиловым спиртом;

– пестицидные и стабилизирующие свойства синтезированных новых соединений.

**Научная новизна исследования.** Впервые проведено систематическое изучение реакции ацилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров хлорацетилхлоридом в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса. Исследована зависимость различных факторов (строение реагирующих соединений, природа катализатора, молярное соотношение реагентов, температура и продолжительность реакции) на ход и выход реакции хлорацетилирования и выявлены условия ее региоселективного протекания. Обнаружено, что в случае молекул фенола и крезолов в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса протекают реакции О- и С-ацилирования. Найдены условия их протекания и разработаны методы получения О-ацилпродуктов. На основе общего механизма реакции карбонильных соединений с соединениями, имеющими свободную пару электронов, предложен возможный механизм реакции О-хлорацетилирования фенола.

Изучены перегруппировки фенацилхлоридов, фенол- и изомерных толилхлорацетатов в присутствии каталитических количеств катализаторов. Установлено влияние условий проведения реакции на образование продуктов и их количественные соотношения. Предложен возможный механизм перегруппировки сложного эфира фенола на примере фенолхлорацетата.

Впервые обобщены, систематизированы и обсуждены литературные сведения по реакциям ароматических соединений и хлорацетилхлорида, нуклеофильного замещения галогенкетонов, перегруппировки эфиров фенолов.

Изучено нуклеофильное замещение замещённых фенацилхлоридов, фенол- и изомерных толилхлорацетатов фенолами, нафтолами, спиртами и ароматическими кислотами. Определены условия проведения реакций и разработана методика получения новых кетоэфиров.

Катализаторы-ААЖ, САЖ впервые применены в органическом синтезе и на примере реакций хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров. Найдено, что эти катализаторы хорошо растворяются в

ароматических соединениях, образуют гомогенную систему и действуют селективно. Показано, что в условиях реакции изомерные ксилолы и хлортолуолы в присутствии кислот Льюиса не претерпевают изомеризации. Выявлено, что миграция атомов галогена и метильных групп происходит после образования хлорацетилпродуктов, а образование новых изомерных продуктов – перемещением как метильных групп, так и атома хлора и ипсо-атакой хлорацетильной группы. Установлена зависимость этого процесса от устойчивости образующегося во время реакции  $\sigma$ -комплекса. На основе разработанных методик получены фенацилхлориды, кетоэфиры, фенил- и толилхлорацетаты и изучена их биологическая активность.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Разработаны удобные методики получения хлорацетилпродуктов ароматических углеводородов, фенола и изомерных крезолов в присутствии каталитических количеств катализаторов. Разработаны препаративные методы синтеза 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,4,6-триметилфенацилхлоридов, региоселективные методы синтеза фенил- и толилхлорацетатов. Созданы своеобразные оригинальные способы получения кетоэфиров на основе замещённых фенацилхлоридов. Синтезировано свыше 120 новых веществ, которые обладают гербицидными, фунгицидными свойствами и могут являться стабилизаторами для полимеров. Разработана препаративная форма препарата «Фенцетат», для борьбы с такими болезнями хлопчатника, как корневая гниль и гоммоз. Разработан технологический регламент препарата фенилфеноксиацетата-«Фенцетат», утвержденный руководителями Навоийского «Электрохимзавода».

**Реализация результатов.** Результаты хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров, методы получения 4 –метил –, 2,4 – диметил -, 2,4,6 – триметилфенацилхлоридов, фенил– и толилхлорацетатов, результаты реакции перегруппировки фенил– и толилхлорацетатов и их механизм перегруппировки, результаты нуклеофильного замещения фенацилхлоридов, фенил– и толилхлорацетатов внедрены в учебный процесс по органической химии (имеются акты внедрения).

Найдены препараты, обладающие высокими гербицидными и фунгицидными свойствами. Разработана препаративная форма и технологический регламент фенилфеноксиацетата-«Фенцетат». Он предотвращает болезни гоммоз и корневой гнили хлопчатника и рекомендована для применения в сельском хозяйстве. Имеются акты испытания.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации были доложены на конференции, посвященной перспективам развития промышленности переработки пластмасс в Узбекистане (Ташкент, 1973 г.), Менделеевских съездах (XI, XIV, XV) по общей и прикладной химии (Москва, 1975, 1989г.; Минск, 1993г.), Международной конференции по теоретической органической химии (Волгоград, 1991 г.), республиканских конференциях, посвященных памяти акад. С.Ю. Юнусова (Ташкент, 1997, 1998, 1999, 2004

гг.), конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2001г.), Международной конференции по проблеме органического синтеза, экологии и биотехнологии (Ленинградская обл. г. Луга, 2001г.), международных конгрессах (Австралия, 2001 г.; Пакистан, Пешавар, 2001 г.; Турция, 2004 г.), научно-практической конференции по актуальным вопросам химизации сельского хозяйства (Ташкент, 2002 г.) и др.

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликована 42 научная работа, в том числе получено 5 авторских свидетельств на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части), заключения, списка использованной литературы, включающего 235 отечественных и зарубежных источников и приложения. Работа изложена на 243 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунка и 43 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**В первой главе** – «Обзор литературы» – прослеживается анализ литературных данных по хлорацетилированию ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров. Установлено, что хлорацетилирование проведено с некоторыми ароматическими углеводородами, фенолами и их эфирами и при этом только с использованием молярных количеств хлористого алюминия в растворе  $CS_2$ . Причем оно ограничивалось выделением основного продукта и характеризовалось отсутствием по составу и выходу продуктов.

Обсуждаются также литературные данные по перегруппировке эфиров фенолов, проведенной учеными-химиками. Как показывают литературные данные, эти реакции проведены ими, в основном, в присутствии  $AlCl_3$  в количестве 1-2,5 моль  $AlCl_3$  на 1 моль эфира.

**Во второй главе диссертации,** обсуждаются результаты хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров, реакции перегруппировки фенил- и толилхлорацетатов в присутствии каталитических количеств катализаторов.

**В третьей главе** приводятся результаты эксперимента по хлорацетилированию углеводородов, фенолов и их эфиров, результаты перегруппировки фенил- и толилхлорацетатов, а также синтезов на основе фенацилхлоридов, фенил- и толилхлорацетатов.

### Хлорацетилирование ароматических углеводородов и галогенбензолов

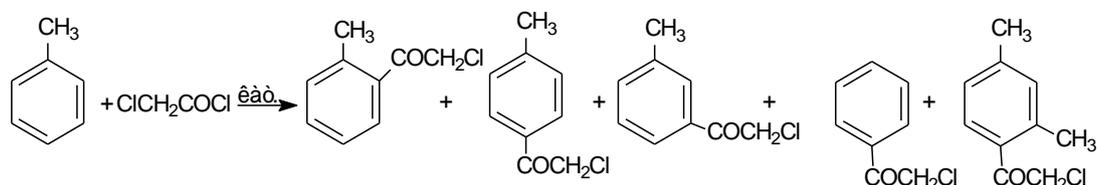
Проведены реакции хлорацетилирования ароматических соединений, имеющих в бензольном ядре одну, две, три метильные, гидрокси-, метокси-, этокси- группы в присутствии каталитических количеств катализаторов и

показаны особенности их протекания.

Изучены реакции хлорацетилирования толуола, изомерных ксилолов, мезитилена и псевдокумола в присутствии каталитических количеств ( $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  моль)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ацетилацетоната железа (ААЖ), салицилата железа (САЖ) и молярных количеств  $\text{AlCl}_3$ .

Реакции толуола и хлорацетилхлорида проведены при 113-115 °С молярном соотношении толуол:хлорацетилхлорид:  $\text{FeCl}_3$  1:1:6 $\cdot 10^{-3}$ . Выход продуктов реакции составляет 50%. Трехкратное увеличение количества толуола 3:1:6 $\cdot 10^{-3}$  приводит к увеличению выхода продукта до 69%. Такие же закономерности наблюдаются и в присутствии  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . При применении ААЖ и САЖ резкого различия в выходах продуктов не наблюдается и оно составляет 62 и 65% соответственно, а при эквимолекулярных количествах  $\text{AlCl}_3$  выход продуктов составляет 71%.

Изучение продуктов реакции по данным ГЖХ показывает образование 2-, 3-, 4-метилфенацилхлоридов, фенацилхлорида и 2,4-диметилфенацилхлоридов:



Изомерный состав продуктов зависит от условий проведения реакции и природы катализатора.

Таким образом, при катализе как каталитическими количествами солей железа, так и молярным количеством  $\text{AlCl}_3$  получены примерно одинаковые выходы кетонной фракции. Особенность катализа каждого катализатора заключается в различной глубине течения реакции. Наиболее избирательна реакция хлорацетилирования толуола в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , что объясняется устойчивостью комплекса кетон-катализатор, низкой температурой опытов. Применение катализаторов в малых количествах, кроме основного продукта, приводит к образованию продуктов диспропорционирования, доля которых особенно возрастает в присутствии  $\text{FeCl}_3$ .

Хлорацетилирование ксилолов проводили, используя  $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  г-моль  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ААЖ и САЖ. Здесь было интересно проследить влияние метильных групп, находящихся в о-, м- и п-положениях, на реакционную способность углеводородов и течение побочных процессов (дезалкилирование и диспропорционирование).

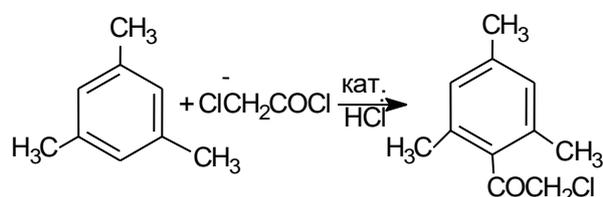
При хлорацетилировании о-ксилола со всеми катализаторами получены кетонные фракции с более низкими выходами, чем в случае толуола. С малыми количествами солей железа выходы составили 55-59%, а с  $\text{AlCl}_3$  несколько выше-66%. В качестве основного продукта образуется 3,4-диметилфенацилхлорид. Во время реакции происходит деметилирование и образуются фенацилхлорид; 2-, 3-метилфенацилхлориды; 2,4-ди-; 3,4-ди-

метилфенацилхлориды. Этот процесс усиливается особенно в присутствии  $\text{FeCl}_3$ .

В результате согласованной ориентации хлорацетилирование м-ксилола протекает лучше, чем толуола, о- и п-ксилолов. Максимальный выход в реакциях с малыми количествами  $\text{FeCl}_3$  составляет 87%, в то время как  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  катализировал реакцию значительно хуже (64%). В этой реакции основным продуктом является 2,4-диметилфенацилхлорид (90-98%) и в незначительном количестве образуются деметилированные продукты (2-6%). Аналогичная картина наблюдалась при хлорацетилировании п-ксилола. Здесь выход кетонной фракции был примерно одинаковым при катализе  $\text{FeCl}_3$ , ААЖ и САЖ и составлял 78-86%.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и в этой реакции был менее активным катализатором (63%). При хлорацетилировании п-ксилола в присутствии малых количеств солей железа основным продуктом является 2,5-диметилфенацилхлорид.

Кроме диметилбензолов, изучалась реакция хлорацетилирования мезитилена и псевдокумола. Из-за наличия трех электронодонорных метильных групп они должны быть более активными. Однако вступление ацильной группы здесь проходит в более пространственно затрудненном положении. Поэтому трудно предсказать реакционную способность этих соединений. Опыты показали, что реакция хлорацетилирования мезитилена протекает легко и со такими слабыми Льюсовыми кислотами, как  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и даёт такой же выход, как и с  $\text{FeCl}_3$ .

Основным продуктом реакции был 2,4,6-триметилфенацилхлорид:



Несмотря на то, что псевдокумол содержит два положения, пространственно более выгодных для атаки, вероятно, вследствие несогласованной ориентации он реагирует хуже, чем мезитилен. Самый высокий выход (73%) кетонной фракции при его хлорацетилировании получен в присутствии САЖ при 130-140<sup>0</sup>С за 3 ч.

Исследование состава кетонной фракции продуктов хлорацетилирования толуола, ксилолов, мезитилена и псевдокумола, по данным ГЖХ, показывает, что, кроме основного продукта, образуются в некоторых количествах продукты деметилирования и диспропорционирования – 2,4-ди; 3,4-диметилфенацилхлориды и 2,4,6-триметилфенацилхлорид.

Впервые применены в реакциях хлорацетилирования вышеуказанных углеводородов новые катализаторы - ААЖ и САЖ в каталитических количествах. Они различаются от ранее использованных катализаторов легкой растворимостью, селективностью и облегчают

технологии получения целевых продуктов.

Таким образом, хлорацетилирование толуола, ксилолов, мезитилена и псевдокумола проведено при температуре 110-140°C в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  моль катализаторов. Реакционная способность алкилбензолов в этой реакции также зависит от количества и относительного положения алкильных групп в ядре. Чем больше алкильных групп с согласованной ориентацией (м-ксилол, мезитилен) и симметричнее молекула (мезитилен), тем легче идет ацилирование.

Наряду с ароматическими углеводородами проведено хлорацетилирование изомерных хлортолуолов. Изучено влияние природы атома галогена на реакционную способность ароматического соединения в реакциях электрофильного замещения, а также на биологическую активность образующихся кетонов.

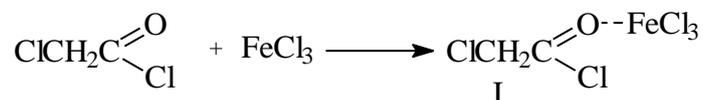
Реакции хлорацетилирования о- и п-хлортолуолов ранее не изучались и мы их провели в присутствии как каталитических количеств солей железа, так и молярных количеств  $AlCl_3$ .

Как видно из полученных результатов, находящаяся в бензольном ядре электроноакцепторная группа-атом хлора сильно понижает электрофильное замещение ядра и в присутствии ААЖ и САЖ реакция вообще не идет, а с  $FeCl_3$  максимальный выход составляет 40 и 30% соответственно для о- и п-хлортолуолов. Из-за согласованной ориентации м-хлортолуол реагирует лучше, чем о- и п-изомеры и при использовании  $FeCl_3$  получен сравнительно высокий выход (55%) кетонной фракции. Хлорацетилирование изомерных хлортолуолов в присутствии молярных количеств  $AlCl_3$  протекает хорошо и образуются соответствующие продукты - 4-метил-3-хлорфенацилхлорид, 2-метил-4-хлорфенацилхлорид и 2-метил-5-хлорфенацилхлориды с высокими выходами. В присутствии каталитических количеств катализаторов в реакциях хлорацетилирования о- и м-хлортолуолов, кроме основного продукта, образуются и изомеризованные соединения. Ориентация хлорацетильной группы здесь проходила в п-положение к атому хлора. Следовательно, при несогласованной ориентации большое влияние оказывает метильная группа, но в м-хлортолуоле вхождение ацила в п-положение к метилу затруднено из-за наличия объемистого атома хлора в б-м положении.

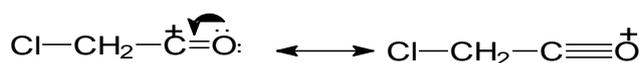
Хлортолуолы в реакциях хлорацетилирования каталитическими количествами  $FeCl_3$ , ААЖ, САЖ были менее активными, чем изомерные ксилолы и по активности их можно расположить в следующий ряд:

**мезитилен > м-ксилол > псевдокумол > п-ксилол > о-ксилол > толуол > м-хлортолуол > о-хлортолуол > п-хлортолуол.**

Разную реакционную способность алкилбензолов и хлортолуолов можно объяснить следующим образом: в реакциях с малыми количествами солей металлов хлорацетилхлорид образует малополярный комплекс I:

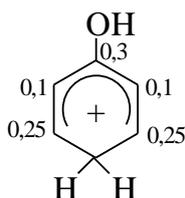






Поэтому образуется самый выгодный, термодинамически устойчивый п-изомер.

В-третьих, распределение электронной плотности в реагирующей молекуле ароматического соединения имеет большое значение для определения активности: электронодонорные заместители типа ОН-группы будут стабилизировать положительный заряд, возникающий в п-положении, так как поляризуемость молекулы сильнее в направлении её протяжённости:



С целью подтверждения результатов реакции хлорацетилирования фенола в присутствии малых количеств катализаторов рассчитаны общая энергия системы, энергия образования связи и теплоты образования фенолхлорацетата, 2- и 4-гидроксифенацилхлоридов по программе «Nureg Chem», параметры которых приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

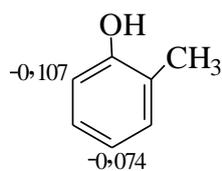
**Квантово-химические расчеты**

Органические вещества	Общая энергия системы, ккал/моль	Энергия образования связи, ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль
Фенилхлорацетат	-48633,70	-2220,996	-65,96
2-Гидроксифенацилхлорид	-48641,35	-2228,64	-73,6122
4-Гидроксифенацилхлорид	-48638,925	-2226,22	-71,18

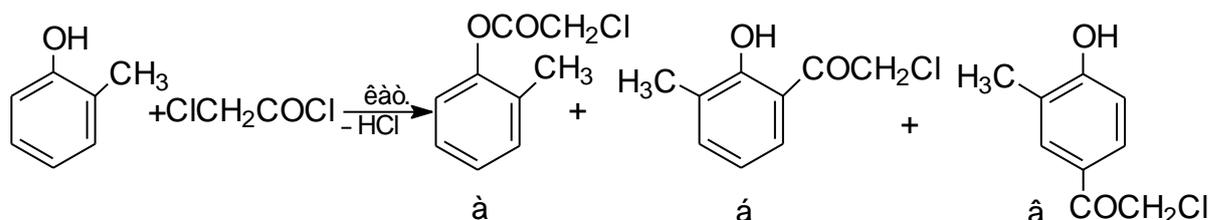
Квантово-химические расчеты показывают, что между данными общей энергии системы, энергии образования связи и теплоты образования 2- и 4-гидроксифенацилхлоридов разницы мало и здесь не учитывается пространственный фактор. Однако во время реакции решающую роль играет пространственное действие ацилий катиона, что приводит к образованию п-ацилпродукта по отношению к гидроксильной группе. Это подтверждено результатами реакции.

Хлорацетилирование о-крезола проведено в присутствии вышеуказанных катализаторов в интервале 120-160 °С. Высокий выход продукта реакции получен с FeCl<sub>3</sub> (81%) при молярном соотношении о-крезол:хлорацетилхлорид: FeCl<sub>3</sub> 1:1:1,5·10<sup>-3</sup>, а с применением FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и ААЖ выход продуктов составляет соответственно 75, 73, 60 и 44%.

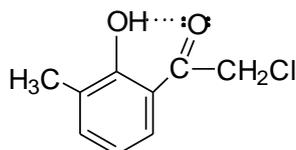
В результате мезомерного эффекта гидроксильной группы в молекуле о-крезола электронная плотность повышена в о- и п-положениях



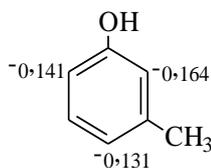
и в реакциях хлорацетилирования образуются о-толилхлорацетат, 2-гидрокси-3-метилфенацилхлорид и 4-гидрокси-метилфенацилхлориды:



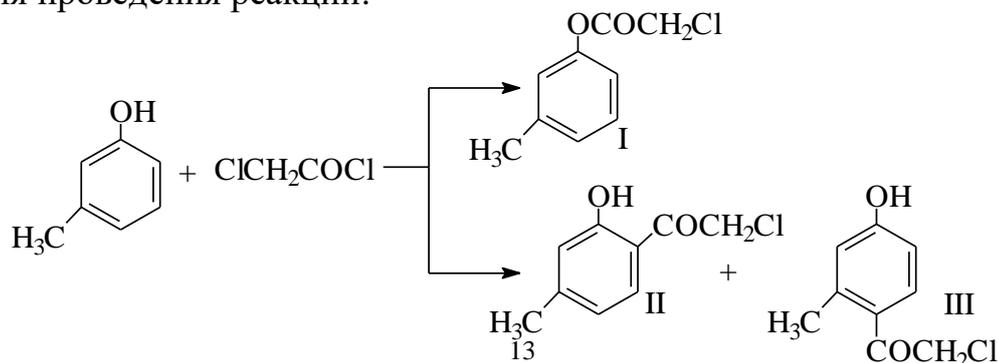
В молекуле о-крезола метильная и гидроксильная группы взаимодействуют несогласованно и это, видимо, несколько благоприятствует образованию сложного эфира-о-толилхлорацетата. Синтезу С-ацилированного продукта- 2-гидрокси-3-метилфенацилхлорида благоприятствуют высокая температура реакции и устойчивость о-изомера за счёт образования внутримолекулярной водородной связи:



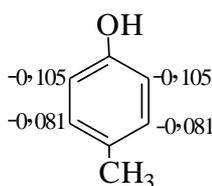
В молекуле м-крезола за счет индуктивного эффекта (+I) метильной группы и мезомерного эффекта (+M) гидроксильной группы в о- и п-положениях (по отношению гидроксильной группы) электронная плотность повышена и поэтому реакции электрофильного замещения в этих положениях идут легко:



При хлорацетилировании м-крезола со всеми катализаторами образуются м-толилхлорацетат, 2-гидрокси-4-метилфенацилхлорид и 4-гидрокси-2-метилфенацилхлорид и их количественные соотношения зависят от условия проведения реакции:



Хлорацетилирование п-крезола изучено в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ААЖ и высокий выход кетонной фракции (90%) получен с  $\text{FeCl}_3$ . Данные ГЖХ указывают на наличие в катализате п-толилхлорацетата и 2-гидрокси-5-метилфенацилхлорида. Образование последнего вполне понятно, так как метильная группа находится в сопряжении с гидроксильной, что снижает её донорную способность, т.е. п-донорный вклад ОН-группы. Тем не менее электрофильная частица, которая образуется из хлорацетилхлорида и катализатора, прежде всего, атакует положение с наибольшей электронной плотностью п-крезола с образованием 2-ацил-п-крезола:



Изучена каталитическая активность применяемых катализаторов в реакциях хлорацетилирования фенолов. Согласно полученным данным, их можно расположить в следующий ряд:



Как установлено, при хлорацетилировании фенола и изомерных крезолов, несмотря на влияние природы катализаторов на ход реакции увеличение доли фенола или крезолов приводит к уменьшению выхода кетонной фракции. Для уточнения причины этого проведены специальные опыты фенола и крезолов с хлорацетилхлоридом в присутствии  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в количестве  $3 \cdot 10^{-3}$  моль и в соотношениях 1:1 и 2:1 при температуре 120-130°C и продолжительности 30 мин. Полученные данные показывают, что увеличение количества фенола и крезолов приводит к образованию смолообразно-высокомолекулярного соединения и понижению выхода кетонной фракции (табл. 2).

Таблица 2

Реакции хлорацетилирования фенола и крезолов в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (температура реакции 120-130°C, продолжительность реакции – 30 мин., количество хлорацетилхлорида взятого в реакцию - 5,6 г.)

Мольное отношение реагентов	Выход, %.	Остаток, г.
-----------------------------	-----------	-------------

Фенол:ХАХ:кат. FeCl <sub>3</sub> 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup> FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup>	80 73 75 67	1,1 1,8 1,1 2,1
--	----------------------	--------------------------

Продолжение табл. 2

о-Крезол:ХАХ:кат FeCl <sub>3</sub> 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup> FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup>	82 78 75 69	1,5 2,2 1,7 2,5
м-Крезол:ХАХ:кат FeCl <sub>3</sub> 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup> FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup>	96 95 90 87	0,4 0,6 1 1,8
п-Крезол:ХАХ:кат FeCl <sub>3</sub> 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup> FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O 1:1:3 · 10 <sup>-3</sup> 2:1:3 · 10 <sup>-3</sup>	88 84 86 82	1,4 2,1 1,6 2,3

В этой реакции FeCl<sub>3</sub> был более активным, чем FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, и активность фенола и крезолов располагается, согласно следующей последовательности:

**м-крезол>п-крезол>о-крезол>фенол.**

Изучены реакции хлорацетилирования анизола, фенола, диметилвых эфиров пирокатехина, резорцина и гидрохинона, отличающихся друг от друга количеством и взаимным влиянием алкоксильных групп в ароматическом кольце. Для них впервые применены FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> в каталитических количествах и для сравнения проведены реакции с эквимолекулярными количествами AlCl<sub>3</sub>.

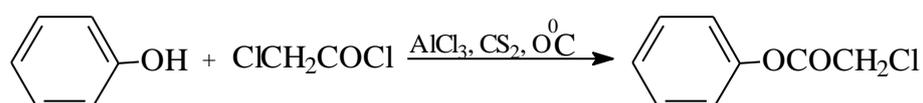
Полученные при этом результаты показывают, что хлорацетилирование анизола в присутствии каталитических количеств катализаторов протекает с образованием 2- и 4-метоксифенацилхлоридов и продуктов их деметилирования. А с фенолом, в отличие от других эфиров фенолов,

образуется дизамещенный кетон-2,4-дихлорацетилфенетол (1-7%). В реакциях анизола и фенетола в присутствии эквимольных количеств  $AlCl_3$  образуются 4-метокси- и 4-этоксифенацилхлориды.

При хлорацетилировании диметилвых эфиров пирокатехина, резорцина и гидрохинона со всеми катализаторами выходы продуктов составляют 23-72%. Кетонная фракция состоит из диметокси-фенацилхлоридов (85-100%), продуктов их деметилирования (1-14%) и неидентифицированных примесей (1-4%).

### Механизм О-ацелирования фенола

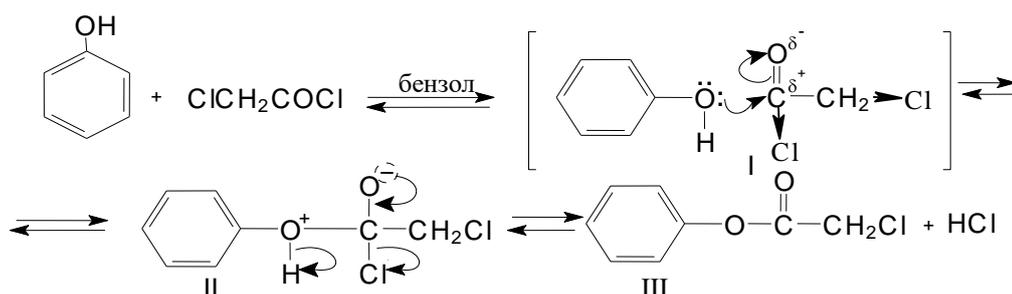
Как известно, хлорацетилирование фенолов может идти в двух направлениях: ацелирование гидроксильной группы фенола, в результате чего получают сложные эфиры монохлоруксусной кислоты и ацелирование бензольного ядра с образованием соответствующих гидроксихлоркетонов. Экспериментально это подтверждено многими учёными. Первые работы по хлорацетилированию фенола принадлежат Ф.Кункелю и Ф. Йогонсону, которые изучили его взаимодействие с хлорацетилхлоридом при  $0^\circ C$  и получили фенилхлорацетат:



При таком же количестве  $AlCl_3$  в несколько более жестких условиях ( $10-20^\circ C$ ) в избытке фенола К. Ауверс нашёл, что идёт С-ацелирование с образованием 2- и 4-гидроксифенацилхлоридов.

Г.Н. Дорофенко и Е.Н.Садиковым изучено хлорацетилирование фенола, которое они проводили нагреванием смеси эквимольных количеств фенола и хлорацетилхлорида в течение 14 ч. Получен продукт О-хлорацетилирования-фенилхлорацетат с 79%-ным выходом.

С целью нахождения региоселективного метода О-хлорацетилирования фенола нами проведены его реакции с хлорацетилхлоридом в различных условиях с катализаторами и без них в присутствии растворителей. Опыты показали, что при кипячении в течение 10 ч эквимольных количеств фенола и хлорацетилхлорида в растворе абсолютного бензола идёт О-ацелирование и образуется единственный продукт -фенилхлорацетат с 94%-ным выходом. На основе общего механизма реакций карбонильных соединений с соединениями, имеющими свободную пару электронов, нами предложен следующий наиболее вероятный механизм О-ацелирования фенола хлорацетилхлоридом:



В молекуле хлорацетилхлорида электронная плотность смещена в сторону электроноотрицательного атома кислорода, который имеет частичный отрицательный заряд.

В результате действия электроноотрицательного атома хлора и кислорода углерод приобретает частичный положительный заряд и взаимодействие пары электронов гидроксильной группы молекулы фенола образует комплекс 1.

В ходе реакции возникает связь между кислородом и углеродом с образованием комплекса II, из которого выделяется хлористый водород и образуется продукт реакции-III. Реакции О-ацилирования изомерных крезолов также протекают по вышеуказанному механизму.

### **Реакции перегруппировки фенол- и толилхлорацетатов. Механизм перегруппировки эфиров фенолов**

В литературе отсутствуют данные о реакциях перегруппировки эфиров фенолов в присутствии каталитических количеств катализаторов. С целью выяснения их протекания нами проведены перегруппировки фенолхлорацетата, о-, м-, п-толилхлорацетатов в присутствии ( $7 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и ААЖ при 180-200°C и 200-230°C.

Фенолхлорацетат со всеми катализаторами в вышеуказанных условиях изомеризуется с образованием смеси 2- и 4-гидроксифенацетилхлоридов. Высокая температура (200-230°C) увеличивает количество о-изомера-2-гидроксифенацетилхлорида ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) до 55%. Перегруппировки протекают особенно легко в присутствии  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при этом степень конверсии составляет 98%.

Для выяснения влияния метильной группы на реакцию перегруппировки изучена изомеризация толилхлорацетатов в присутствии каталитических количеств солей металлов.

Перегруппировка о-толилхлорацетата проведена в вышеуказанных условиях. В результате образуются 2-гидрокси-3-метил- и 4-гидрокси-3-метилфенацетилхлориды. При 180-200°C в преобладающем количестве образуется 4-гидрокси-3-метилфенацетилхлорид (до 94%), а при высокой температуре (200-230°C) количество о-изомера увеличивается до 11%. Образование вышеуказанных продуктов показывает, что основное ориентирующее влияние оказывает образующийся во время реакции фенолят анион-III (стр.18.).

Согласно литературным данным, м-толилхлорацетат в присутствии эквимолекулярных количеств  $\text{AlCl}_3$  претерпевает изомеризацию и образуется единственный продукт-2-гидрокси-4-метилфенацетилхлорид. Изомеризация м-толилхлорацетата изучена нами в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и ААЖ при температуре 180-230°C. Показано, что образуется не только 2-гидрокси-4-метилфенацетилхлорид, но и изомерный продукт-4-гидрокси-2-метилфенацетилхлорид. При высокой температуре (230°C) в результате образования внутримолекулярного комплекса количество о-изомера-

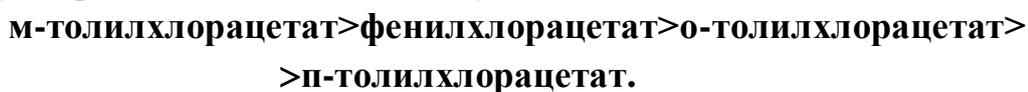
2-гидрокси-4-метилфенацилхлорида увеличивается и составляет 69%  $\text{FeCl}_3$ , 72%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 89%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

При сравнительно низкой температуре (180-200°C) со всеми катализаторами количество п-изомера-4-гидрокси-2-метилфенацилхлорида увеличивается до 75-92%.

Реакции перегруппировки п-толилхлорацетата при 180-200°C идут плохо (выход 2-36%), а повышение температуры до 200°-230°C приводит к увеличению количества продукта до 98%. В результате перегруппировки п-толилхлорацетата со всеми катализаторами образуется единственный продукт - 2-гидрокси-5-метилфенацилхлорид. Перегруппировки идут особенно легко в присутствии  $\text{FeCl}_3$  (98%) и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (96%).

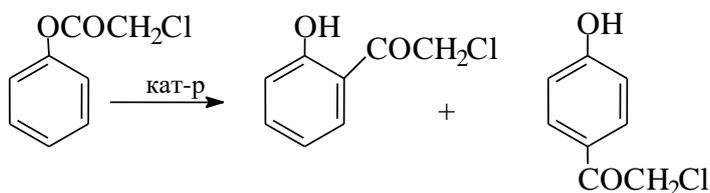
Таким образом, изучены реакции перегруппировки фенил- и изомерных толилхлорацетатов в присутствии  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , ААЖ и найдено, что при этом, в основном, образуется п-хлорацетильный продукт по отношению к гидроксильной группе. При высокой температуре увеличивается количество продукта о-изомера, что можно объяснить термической устойчивостью О-ацилфенолов, стабилизированных внутримолекулярной водородной связью. Увеличение количества о-изомера наблюдается в реакциях перегруппировки п-толилхлорацетата при высокой температуре (230°C).

Показано, что активность фенил- и толилхлорацетатов в реакциях перегруппировки понижается в следующей последовательности:



Как известно, эфиры фенолов в присутствии эквимолекулярных количеств  $\text{AlCl}_3$  изомеризуются с образованием гидроксикетонов. Эти реакции применяются для ацилирования ароматических соединений по Фриделю-Крафтса.

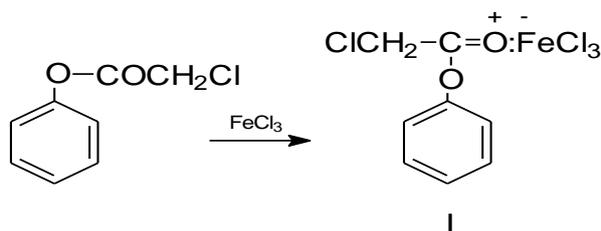
Однако в литературе отсутствуют данные о перегруппировках эфиров фенолов в присутствии каталитических количеств катализаторов. Нами проведены реакции перегруппировки фенилхлорацетата и толилхлорацетатов в присутствии всех вышеуказанных катализаторов. Впервые найдено, что фенил- и толилхлорацетаты в присутствии каталитических количеств катализаторов изомеризуются и протекание этого процесса зависит от условий его проведения и природы катализатора. Например, при изомеризации фенилхлорацетата образуются изомерные гидроксифенацилхлориды:



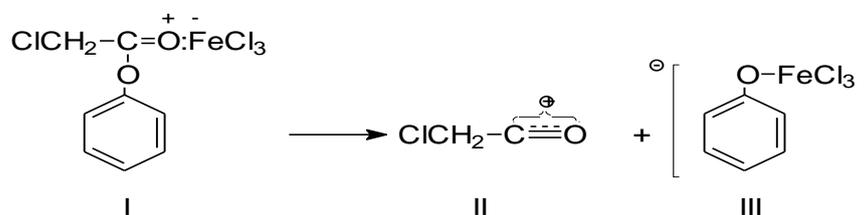
Используя экспериментальные данные и имеющиеся в литературе,

механизм перегруппировки фенолхлорацетата и образования изомерных хлоркетонов можно представить следующим образом:

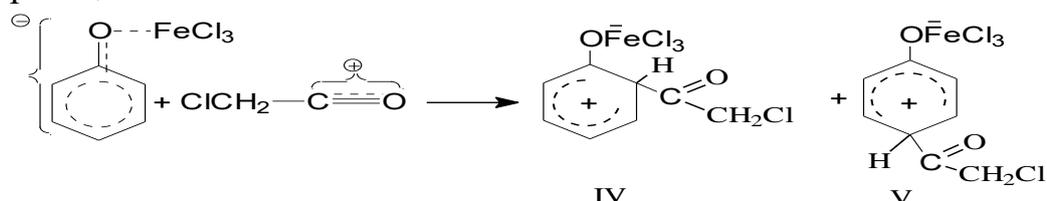
Фенолхлорацетат при высокой температуре с катализатором образует комплекс I:



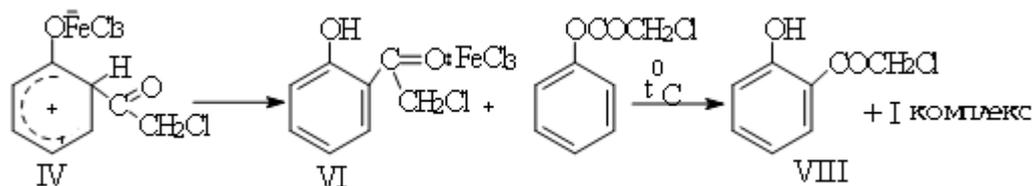
В этом комплексе между катализатором- $\text{FeCl}_3$  и кислородом карбонильной группы образуется координационная связь. Затем этот комплекс превращается, в основном, по схеме ацил-кислородного расщепления, чему способствует образование возникающего при этом энергетически выгодного фенолят-аниона:

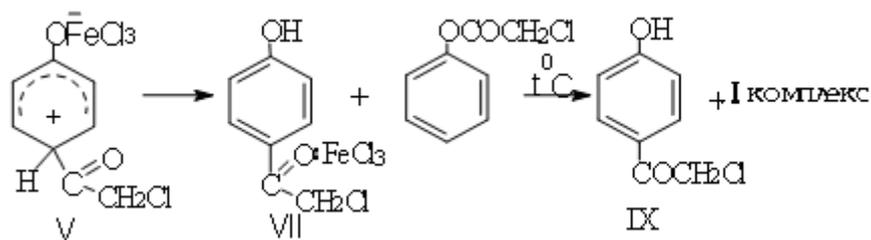


который по правилам ориентации направляет хлорацетильный катион в о- и п-положения и соответственно образуются изомерные хлорацетилфенольные комплексы IV и V. Образование того или иного изомерных хлорацетилфенолов зависит от устойчивости переходных  $\sigma$ -комплексов в условиях реакции:



Комплексы IV и V изомеризуются с образованием комплексов VI, VII, из которых при высокой температуре выделяются ацилфенолы (VIII, IX) и катализатор с фенолхлорацетатом образует комплекс I:



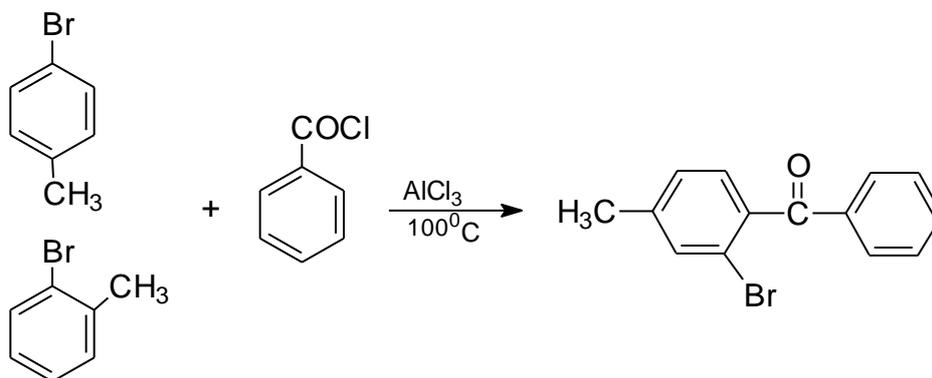


Перегруппировка эфиров фенолов в присутствии каталитических количеств катализаторов протекает при высокой температуре, так как при низкой температуре между эфиром и катализатором не происходит образования комплекса. Течение реакции перегруппировки также зависит от количества и природы катализатора.

### Некоторые вопросы изомеризации и диспропорционирования в реакциях хлорацетилирования ароматических углеводородов и галоидопроизводных

Гомологи бензола при нагревании с хлористым алюминием превращаются в сложную смесь алкилированных продуктов с различным числом алкильных групп в молекулах.

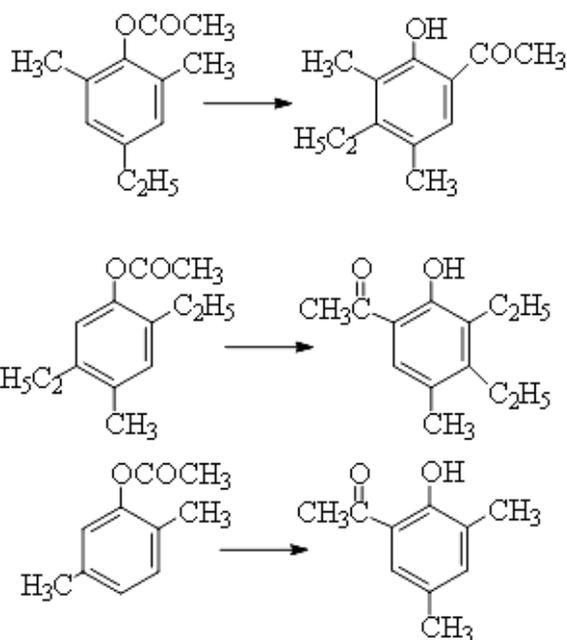
Известно, что при ацилировании о- и п-бромтолуолов хлористым бензоилом образуется единственный продукт-2-бром-4-метилбензофенон:



Это свидетельствует о протекании реакции перемещения метильной группы и атома брома. В большинстве случаев изомеризация осуществляется диспропорционированием. Перемещение галогена может происходить в одной молекуле и межмолекулярно, причем последнее облегчается с увеличением атомной массы галогена:

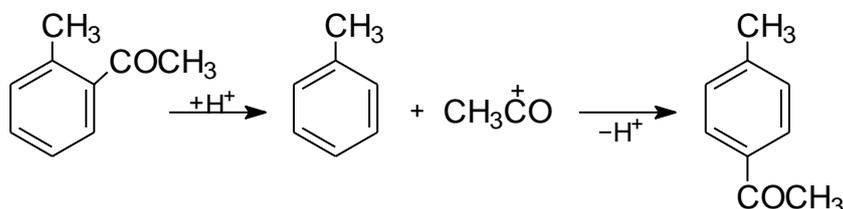


При перегруппировке Фриса также наблюдается перемещение алкильных и ацильных групп, на которое сильно влияет и их объем: чем он больше, тем легче протекает процесс:



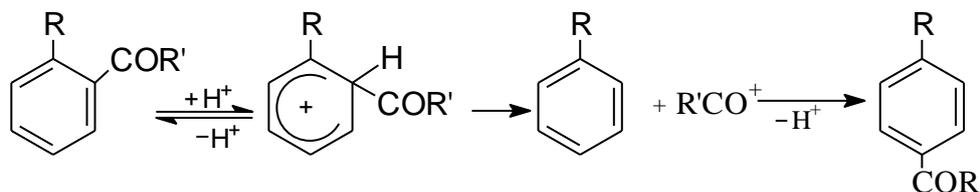
Перемещение алкильных групп наблюдается и в реакциях ацилирования ароматических углеводородов и в алкилированном ядре ароматических кетонов бензольного ряда.

В этом случае изменение взаимного расположения заместителей может происходить в результате перемещения как ацильной, так и алкильной групп. При нагревании ацилированных алкилбензолов с  $AlCl_3$  изомеризацию претерпевают только соединения, содержащие алкильную группу в орто-положении к ацильному остатку:



Повышенную склонность о-алкилированных кетонов к дезацилированию по сравнению с п- и м-изомерами можно объяснить тем, что наличие о-заместителя создает пространственные препятствия для расположения карбонильной группы в плоскости бензольного кольца. Происходящее при этом нарушение копланарности уменьшает сопряжение карбонильной группы с бензольным ядром, благодаря чему повышается нуклеофильность атомов углерода ядра, в том числе и атома углерода, связанного с ацильным остатком.

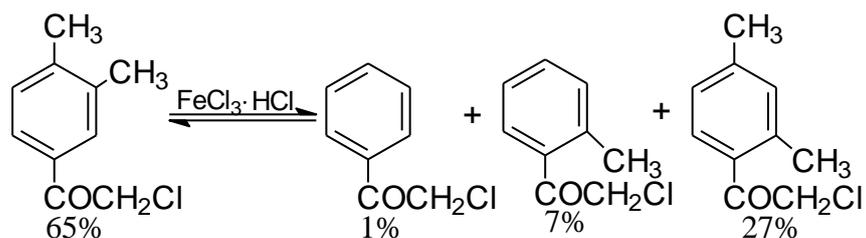
Дезацилирование в кислой среде протекает следующим образом:



Если в качестве кислотной системы используется хлористый водород в

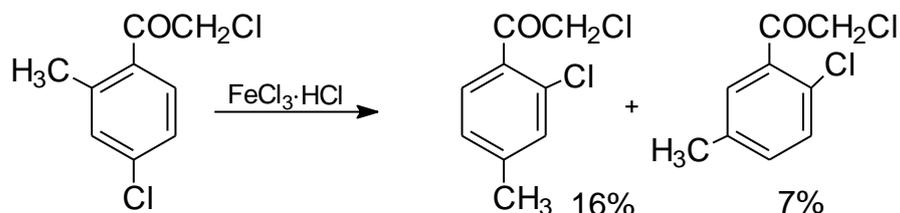
сочетании с хлористым алюминием, являющимся одновременно и катализатором ацилирования, то становится возможным межмолекулярный перенос ацильного остатка.

Проведенные нами опыты показали, что изомеризация протекает и в реакциях хлорацетилирования ароматических углеводородов в присутствии малых количеств солей металлов. Поэтому интересно было выяснить, на какой стадии идёт этот процесс. Для выяснения этого изучена возможность изомеризации ксилолов, мезитилена, псевдокумола и хлортолуолов. Углеводороды и изомерные хлортолуолы нагревались с  $1 \cdot 10^{-3}$  г/моль катализатора ( $\text{FeCl}_3$ ) в токе хлористого водорода или без него при соответствующих температурах реакции хлорацетилирования. Полученные данные показали, что исходные соединения (изомерные ксилолы и хлортолуолы) с  $\text{FeCl}_3$  не претерпевают изомеризации. Специальными опытами показано, что изомеризация протекает после образования ацильного продукта. Изомеризацию ацилзамещённых соединений мы изучили на примере продуктов хлорацетилирования о-ксилола, о-, м-, п-хлортолуолов. Показано, что 3,4-диметилфенацилхлорид при  $135^\circ - 140^\circ\text{C}$  в токе хлористого водорода и  $\text{FeCl}_3$  даёт следующие продукты:

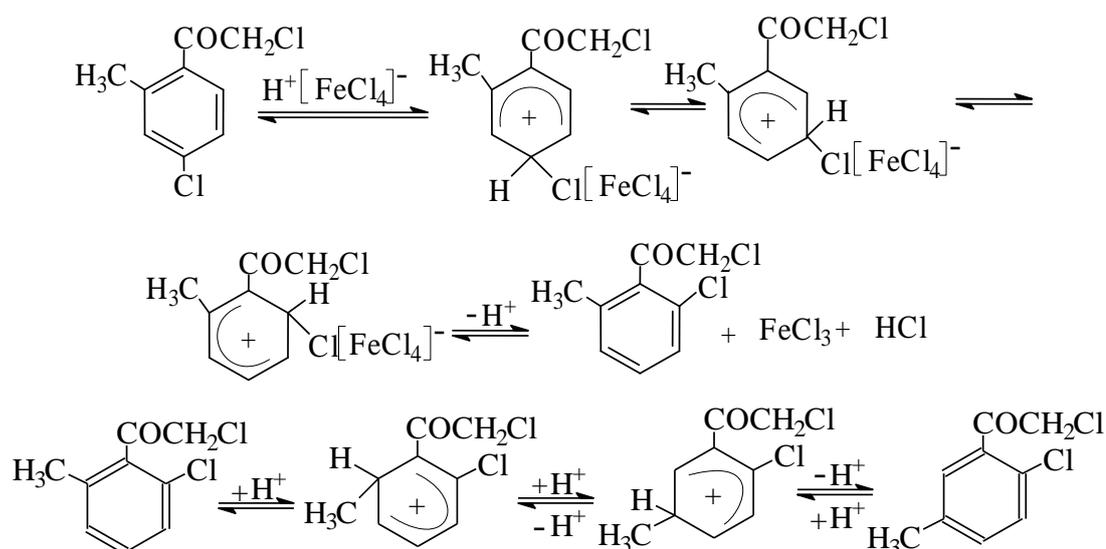


Изомеризация 4-метил-3-хлорфенацилхлорида изучена при  $130^\circ - 150^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{FeCl}_3$  в токе хлористого водорода. Данные ГЖХ показали, что 4-метил-3-хлорфенацилхлорид в этих условиях частично изомеризуется с образованием 2-метил-5-хлорфенацилхлорида (15%) и 5-метил-2-хлорфенацилхлорида (5%).

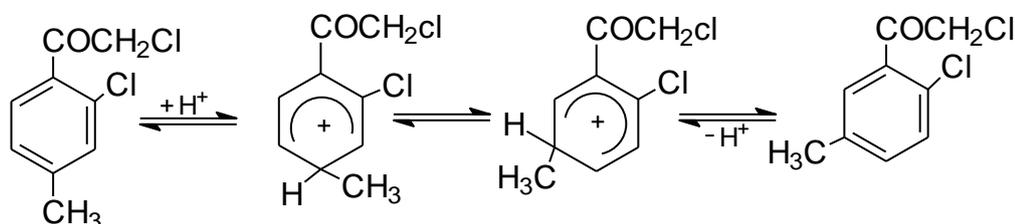
Проведение реакции при высокой температуре в присутствии малых количеств катализаторов приводит к смещению не только метильной группы, но и атома хлора. Такую перегруппировку мы наблюдали в реакции хлорацетилирования м-хлортолуола:



Таким образом, можно сделать вывод, что 4-метил-2-хлорфенацилхлорид образуется не только хлорацетилированием м-хлортолуола, но и изомеризацией 2-метил-4-хлорфенацилхлорида. Перемещение метильной группы и атома хлора, а также образование 5-метил-2-хлорфенацилхлорида идут по следующей схеме:



5-Метил-2-хлорфенацилхлорид образуется также и в результате изомеризации 4-метил-2-хлорфенацилхлорида:



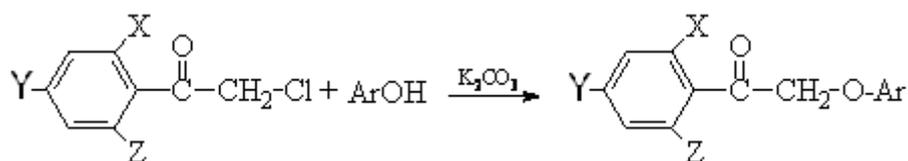
В аналогичных условиях 2-метил-5-хлорфенацилхлорид изомеризовался в 4-метил-3-хлорфенацилхлорид на 9%. Структура образовавшихся продуктов доказана химическими и физико-химическими методами.

Изучение изомеризации продуктов хлорацетилирования о-ксилола, о-м-, п-хлортолуолов показывает, что происходит перемещение алкильных групп и атома галогена. Причины изомеризации можно объяснить ипсо-атакой хлорацетильной группы и устойчивостью образуемого  $\sigma$ -комплекса.

### Реакции нуклеофильного замещения фенацилхлоридов и их механизм

Из литературных данных известно, что реакции фенацилгалогенидов с различными нуклеофильными реагентами в зависимости от строения последних, температуры реакции и природы растворителя идут по разным направлениям с образованием различных продуктов и соответственно предлагаются различные механизмы нуклеофильного замещения.

С целью синтеза биологически активных соединений изучены реакции 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,4,6-триметилфенацилхлоридов с фенолами и нафтолами. Разработаны методы их проведения и синтезированы соответствующие фенациловые эфиры фенолов:

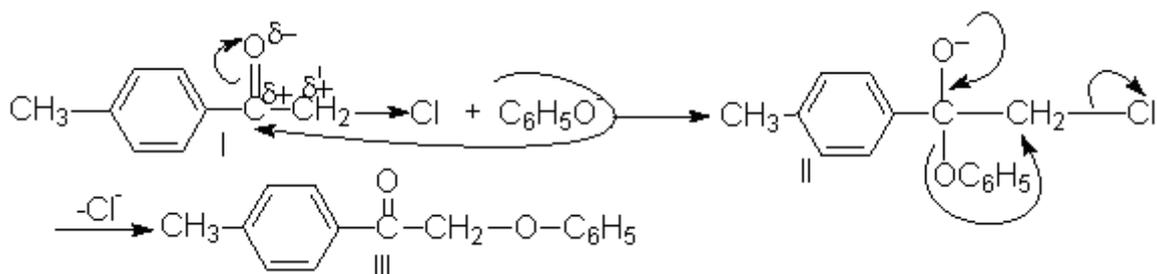


1. X=Z=H; Y=CH<sub>3</sub>-, 2. Z=H, X=Y=CH<sub>3</sub>-; 3. X=Y X=Y=Z=CH<sub>3</sub>-

2. ArO=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>; o-, m-, p-OH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>; o-, m-, p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>; o-, m-, p-Cl- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>;  
1- C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup>; 2- C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup>.

Реакции фенацилхлоридов, фенил и толилхлорацетатов с нуклеофильными реагентами (фенол, изомерные крезолы, хлорфенолы, метоксифенолы, α- и β-нафтолы) проведены в растворе спирта, бензола, ацетона или диметилформаида.

Изучая реакции нуклеофильного замещения фенацилхлоридов и получив соответствующие продукты и идентифицируя их физико-химическими методами, мы пришли к выводу, что они протекают по следующей схеме:

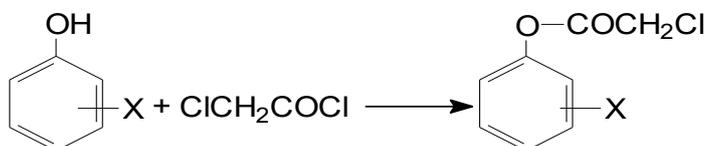


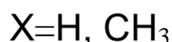
Молекула фенацилхлорида содержит два углеродных атома, имеющих избыточный положительный заряд различной степени ( $\delta^+ > \delta'^+$ ). В связи со смещением электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома кислорода углеродный атом карбонильной группы ( $\delta^+$ ) имеет сравнительно высокий положительный заряд, чем  $\delta'^+$ .

В ходе реакции фенокси-группа атакует углеродный атом карбонильной группы и при этом образуется связь между углеродным атомом и кислородом фенокси-группы. В дальнейшем образуется неустойчивый ион II. Затем разрывается валентная связь и фенокси-группа перегруппировывается на соседний атом углерода. Происходит разрыв связи атома хлора и образуется продукт реакции (III).

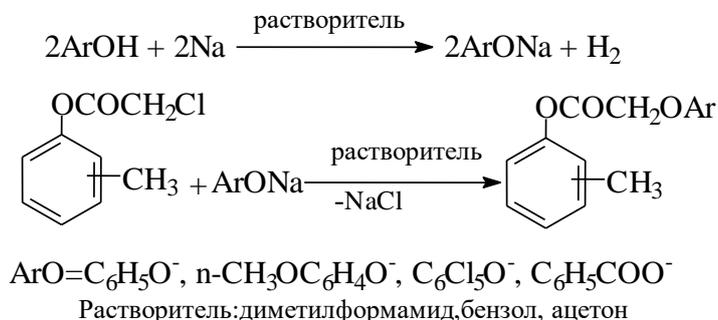
Проведенные нами реакции нуклеофильного замещения фенацилхлоридов и изомерных толилхлорацетатов с фенолами и нафтолами протекают по вышеуказанному механизму с образованием соответствующих продуктов.

Изучено также хлорацетилирование фенола и изомерных крезолов и разработаны методики получения фенил-, o-, m-, p-толилхлорацетатов:





Проведены реакции фенилхлорацетата, о-, м-, п-толилхлорацетатов с фенолом, 4-метоксифенолом, пентахлорфенолом, бензоатом натрия и этиловым спиртом. Реакции фенил- и изомерных толилхлорацетатов с фенолами протекают по следующей схеме:



Сведения о продуктах, полученных на основе фенил- и толилхлорацетатов, приведены в табл.3.

**Таблица 3**

**Выход и физико-химические константы продуктов, полученных на основе фенил- и изомерных толилхлорацетатов**

Название вещества	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	Т.пл. °С или Т.кип мм рт.ст	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Фенилэтоксиацетат	3	78	150-155/50	1,5210
о-Толлилэтоксиацетат	5	70	150-155/12	1,4895
м-Толлилэтоксиацетат	3	75	160-165/25	1,5032
п-Толлилэтоксиацетат	5	72	165-170/20	1,5060
Фенилфеноксиацетат (Фенцетат)	5	80	49-50	
о-Толлилфеноксиацетат	7	72	58	
м-Толлилфеноксиацетат	5	79	54	
п-Толлилфеноксиацетат	6	75	106-108	
Фенил-4-метоксифеноксиацетат	6	68	76-78	
о-Толлил-4-метоксифеноксиацетат	8	60	108-110	
м-Толлил-4-метоксифеноксиацетат	6	66	102-104	
п-Толлил-4-метоксифеноксиацетат	7	63	105-106	
Фенилпентахлорфеноксиацетат	3	87	120-122	
о-Толлилпентахлорфеноксиацетат	4	80	127-128	
м-Толлилпентахлорфеноксиацетат	3	86	117-118	
п-Толлилпентахлорфеноксиацетат	4	83	137-138	
Фенилбензоилоксиацетат	0,5	94,8	60-61	
о-Толлилбензоилоксиацетат	1	86	58	
м-Толлилбензоилоксиацетат	0,5	90	98-100	
п-Толлилбензоилоксиацетат	1	87	94-95	

Хлорацетилением ароматических углеводородов, фенолов и их

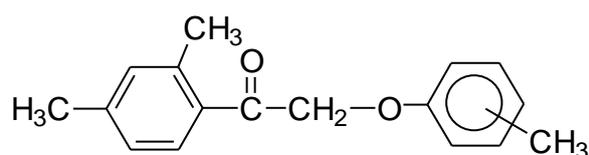
эфиров нуклеофильным замещением атома хлора у фенацилхлоридов, фенил- и толилхлорацетатов получено более 120 веществ. Найдены их физико-химические константы, а структура доказана элементным анализом, ГЖХ, ИК-, ПМР- и масс-спектроскопией.

**Практическое применение фенацилхлоридов и их производных.** В результате экспериментальной работы разработаны препаративные методы синтеза фенацилхлоридов и их производных.

Предложенные нами методы синтеза ацилароматических соединений в присутствии каталитических количеств катализаторов являются новыми, имеют ряд преимуществ и внедрены в общий практикум по органической химии.

Синтезированные соединения испытаны на биологическую активность и в качестве стабилизаторов полимеров. Среди них найдены вещества, имеющие высокую гербицидную и фунгицидную активность, которые рекомендованы для применения их в сельском хозяйстве. Разработаны препаративная форма и технологический регламент по производству «Фенцетата».

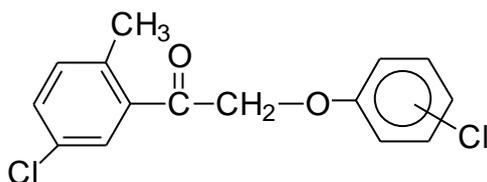
**Гербицидная активность.** Для нахождения областей применения в народном хозяйстве полученные нами препараты испытаны на гербицидную активность. Испытания препаратов проводились в Институте экспериментальной биологии растений АН Узбекистана в довсходовый и послевсходовый периоды растений. Проведенные опыты показали, что гербицидная активность препаратов зависит от расположения и характера различных групп в ядре. *p*-Замещенные фенациловые эфиры, полученные из 2,4-диметилфенацилхлорида и крезолов, в довсходовый и послевсходовый периоды обладают сравнительно высокой гербицидной активностью против щирицы (цифрами указана гибель сорных растений, %):



O-<M-<P-

32 37 100

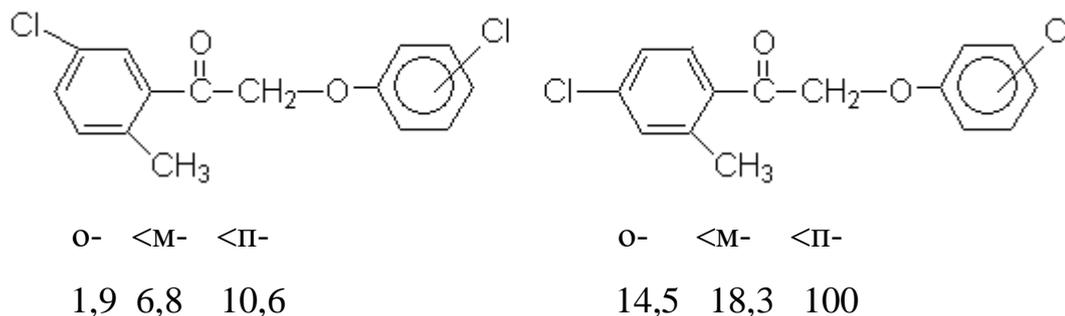
Такая же закономерность наблюдается у 2-метил-5-хлорфенациловых эфиров против щирицы в довсходовый период в посевах хлопчатника:



O-<M-<P-

3,2 9,8 60,0

Эта закономерность сохраняется при испытании препаратов в послевсходовый период растений и п-замещённые феноциловые эфиры хлорфенолов имеют сравнительно высокую гербицидную активность:



Гербицидная активность некоторых препаратов приведена в табл.4.

**Таблица 4**

**Гербицидная активность некоторых препаратов**

Препараты	Гибель, %	
	ширица	куриное просо
I. Довсходовый период		
Контроль	0	0
4-Метилфенил-β-нафтоксиметилкетон	64,1	7,7
2,4-Диметилфенил-4'-метилфеноксиметилкетон	100	26
2,4-Диметилфенил-4'-хлорфеноксиметилкетон	69	15
2-Метил-5-хлорфенацилхлорид	97,2	2,3
2-метил-4-хлорфенацилхлорид	91,5	16,3
2-Метил-4-хлорфенил-α-нафтоксиметилкетон	83,1	16,3
II. Послевсходовый период		
Контроль	0	0
4-Метил-3-хлорфенацилхлорид	100	34,5
2-Метил-3-хлорфенацилхлорид	69,3	40,8
2-Метил-4-хлорфенацилхлорид	83,9	5,6
2-Метил-5-хлорфенил-3'-метилфеноксиметилкетон	70,4	16
2-Метил-5-хлорфенил-3'-метоксифеноксиметилкетон	60,6	100

Из полученных нами веществ 2-метил-5-хлорфенацилхлорид, 2-метил-4-хлорфенацилхлорид, 2,4-диметилфенил-4'-метилфеноксиметилкетон, 2-метил-5-хлорфенил-4'-метилфеноксиметилкетон, 2-метил-4-хлорфенил-α-нафтоксиметилкетон обладают высокой гербицидной активностью. Эти препараты практически полностью уничтожают широко распространенные в

республике сорные травы - щирицу и куриное просо, не оказывая отрицательного влияния на рост и развитие хлопчатника и кукурузы.

Изучение влияния препаратов на культурные и сорные растения показало, что соединения, обладающие высокой гербицидной активностью, также заметно влияют на сырую массу надземной части культурных растений. При применении в довсходовый период эти препараты повышают сырую массу надземной части хлопчатника на 36%, а кукурузы - на 178% по сравнению с контролем (табл. 5). Эти данные свидетельствуют о том, что предлагаемые нами гербициды обладают высокой избирательной активностью, а также являются стимуляторами роста растений.

**Таблица 5**

**Влияние некоторых препаратов на сырую массу надземной части растений**

Препараты	Сырая масса в процентах к контролю			
	Хлопчатник	Кукуруза	Ширица	Куриное просо
При внесении в почву				
Контроль	100	100	100	100
2,4-Диметилфенил-4'-метилфеноксиметилкетон	134,6	153,4	1,8	103,0
2-Метил-5-хлорфенацилхлорид	132,5	137,4	0,7	110
2-Метил-4-хлорфенацилхлорид	136,2	277,8	10,8	72,0
2-Метил-4-хлорфенил- $\alpha$ -нафтоксиметилкетон	120,0	124,0	28,9	76,4

**Фунгицидная активность.** С целью изыскания новых избирательно действующих фунгицидов в борьбе с болезнями растений синтезированные нами препараты испытаны в Научно-исследовательском институте фитопатологии и Научно-исследовательском институте селекции и семеноводства хлопчатника. Испытания показали, что кетоэфиры, полученные на основе фенацилхлоридов, обладают низкой фунгицидной активностью против пирикулярриоза риса и вертициллезного вилта хлопчатника.

Синтезированные фенацилхлориды испытаны в лабораторных условиях против микроорганизмов *V. dahliae* (1%-ный раствор). Результаты испытания показали, что 2,5-диметилфенацилхлорид, 2-метил-4-хлорфенацилхлорид, 2-метил-5-хлорфенацилхлориды полностью уничтожают микроорганизмы *V. dahliae*.

Особенно активным является 2-метил-5-хлорфенацилхлорид, который

уничтожает вредные патогенные грибы: *Verticillium dahliae*- на 100% , *Rhizoctonia adercholdi*- на 64%, *Thielaviopsis basicola*- на 100%, *Fusarium oxysporium*- на 100%, *Aspergillus niger*- на 80%, *Alternaria tenuis*- на 85%.

Как показывают данные, 2-метил-5-хлорфенацилхлорид по силе и диапазону действия не уступает известным фунгицидам (узген, беномил).

2-Метил-5-хлорфенацилхлорид даже при 0,001%-ной концентрации полностью обеззараживает послеуборочные остатки люцерны от возбудителя вилта хлопчатника. Результаты испытаний на искусственно созданном провокационном фоне фунгицидной активности 2-метил-5-хлорфенацилхлорид по отношению к возбудителям корневой гнили хлопчатника (*Rhizoctonia adercholdi*, *Thielaviopsis basicola*, *Fusarium oxysporium*) показали, что в дозе 3 кг на 1 т семян хлопчатника препарат предохраняет поражаемость проростков от корневой гнили (табл. 6).

**Таблица 6**

**Результаты испытаний фунгицидной активности  
2-метил 5-хлорфенацилхлорида**

Препарат	Норма расхода на 1 т семян	Процент поражения, %		
		<i>Thielaviopsis basicola</i>	<i>Fusarium oxysporium</i>	<i>Rhizoctonia adercholdi</i>
Фентиурам (эталон)	12 кг	15	28	27
2-Метил-5-хлорфенацилхлорид (преп. I)	3 кг	13	19	18
Контроль (без обр.)	0	92	95	100

Таким образом, препарат I уничтожает различные патогенные грибы на 64-100% и снижает поражаемость проростков хлопчатника корневой гнилью до 13-19%.

Как известно, возбудители корневой гнили хлопчатника встречаются во многих растениях. Широко также распространена на хлопковых плантациях болезнь хлопчатника гоммоз, возбудителем её являются бактерии- *Xanthomonas malvacearum* E, встречающиеся в весенний период. В результате болезни количество хлопка-сырца уменьшается до 35%.

Синтезированные нами препараты испытывались против болезни хлопчатника гоммоз.

Препараты-фенилэтоксиацетат, фенилбензоилоксиацетат, о-, м-, п-толилбензоилоксиацетат, фенилфеноксиацетат, о-толилфеноксиацетат, фенил-4-метоксифеноксиацетат, о-, м-, п-толил-4-метоксифеноксиацетаты, о-, м-, п-толилхлорацетаты обладают высоким фунгицидным и

бактерицидными действиями. Установлено, что из испытанных новых 25 веществ 9 обладали высокими пестицидными свойствами, особенно фенолфеноксиацетата «Фенцетат». Разработан метод получения «Фенцетата», наработанный в количестве 1,2 кг. Разработана его препаративная форма, подготовлено 5 л 20%-ного эмульсионного раствора. Препарат испытан в полевых условиях для предотвращения таких болезней, как гоммоз корневой гнили хлопчатника, показал высокий результат, после чего предложен для внедрения в сельское хозяйство. ЛД<sub>50</sub> = 1530 мг/кг.

Приведём результаты испытаний синтезированных препаратов на бактерицидную и фунгицидную активность (табл.7).

**Таблица 7**

**Бактерицидная и фунгицидная активность новых органических соединений**

Препарат	Зона задержки микроорганизмов, %	
	X.malvasearum- болезнь гоммоза (бактерицидное свойство)	Th. Basicola- корневая гниль (фунгицидное свойство)
Фенилэтоксиацетат	44,0	53,0
о-Толилэтоксиацетат	38,0	62,0
м-Толилэтоксиацетат	26,0	40,0
п-Толилэтоксиацетат	24,0	35,0
Фенилбензоилоксиацетат	40,0	60,0
о-Толилбензоилоксиацетат	37,0	58,0
м-Толилбензоилоксиацетат	35,5	57,0
п-Толилбензоилоксиацетат	30,0	50,0
Фенилфеноксиацетат (Фенцетат)	88,0	66,0
о-Толилфеноксиацетат	44,0	50,0
м-Толилфеноксиацетат	35,0	38,0
п-Толилфеноксиацетат	33,0	36,0
Фенил-4-метоксифеноксиацетат	49,0	62,0
о-Толил-4-метоксифеноксиацетат	56,0	68,0
м-Толил-4-метоксифеноксиацетат	54,0	77,0
п-Толил-4-метоксифеноксиацетат	53,0	68,0
Фенилпентахлорфеноксиацетат	33,0	24,0
о-Толилпентахлорфеноксиацетат	38,0	33,0
м-Толилпентахлорфеноксиацетат	40,0	44,0
п-Толилпентахлорфеноксиацетат	36,0	39,0
о-Толилхлорацетат	40,0	48,0
м-Толилхлорацетат	44,0	51,0

п-Толилхлорацетат	38,0	42,0
4-Гидрокси-3-метилфенацилхлорид	35,0	25,0
Фенилхлорацетат	33,0	29,0
Эталон «фентиурам»	41,2	45,0

Обработка при посеве хлопчатника 1 т его семян, 1 кг «Фенцетата» показала высокие результаты, обеспечив уничтожение грибов болезней гоммоза и корневой гнили хлопчатника на 88%, а также выявила наличие препарата ростстимулирующего свойства.

Разработан технологический регламент получения «Фенцетата».

### **Стабилизирующая способность синтезированных кетоэфиров**

Синтезированные нами кетоэфиры испытаны в качестве стабилизаторов для каучука СКФ-32 в лаборатории химии полимеров химического факультета Национального университета Узбекистана.

Как известно, проблема стабилизации широко применяемого каучука СКФ-32 является актуальной, так как резинотехнические изделия применяются в авиационной, судостроительной, ракетной и других отраслях промышленности. Один из больших недостатков каучука- выделение в условиях эксплуатации галогенводородов, что вызывает коррозию металлов, соприкасающихся с ними, и вывод из строя дорогостоящих механизмов и машин. Для предотвращения этого нежелательного процесса проводят стабилизацию фторкаучука различными способами. С этой целью нами проведены испытания кетоэфиров для термостабилизации СКФ-32.

Показано, что синтезированные препараты оказывают стабилизирующий эффект, заключающийся в понижении количества выделяемых летучих продуктов в 2-3 раза. Наибольшим эффектом стабилизации обладают 2-метил-5-хлорфенил- $\alpha$ -нафтоксиметилкетон, 2-метил-5-хлор- $\beta$ -нафтоксиметилкетон, 2-метил-5-хлорфенил-4'-хлорфеноксиметилкетон, 2-метил-4-хлорфенил-2'-метилфеноксиметилкетон, 2-метил-4-хлорфенил-4'-метоксифеноксиметилкетоны. Так, например, если исходный каучук при температуре 330°; 340°; 350°С за 8 ч прогрева теряет в массе 7,0; 17,3; 39,1 %, то образец, стабилизированный 2-метил-5-хлорфенил- $\alpha$ -нафтоксиметилкетон, в идентичных условиях теряет в массе 0; 7,1 и 18,2% соответственно.

Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что синтезированные препараты при 330; 340 и 350°С оказывают стабилизирующий эффект, который приводит к повышению термостойкости каучука СКФ-32 как в вакууме, так и на воздухе.

### **Заключение**

Проведено систематическое изучение хлорацетилирования толуола, ксилолов, мезитилена, псевдокумола и хлортолуолов. Разработаны оптимальные условия синтеза 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,4,6-триметилфенацилхлоридов, фенил- и толилхлорацетатов. Выявлены основные факторы, влияющие на выход и состав образующего продукта

реакции. Установлено, что количество и положение метильных групп и атома хлора, находящего в бензольном ядре, сильно влияют на выход продукта и по результатам выходов реакции ряд активности углеводородов и хлортолуолов можно расположить в следующий ряд:

**мезитилен > м- ксилол > псевдокумол > п- ксилол > о- ксилол > толуол > м- хлортолуол > о- хлортолуол > п- хлортолуол.**

Выявлено, что в ходе реакции хлорацетилирования ароматических углеводородов и хлортолуолов в присутствии каталитических количеств солей металлов протекают побочные процессы и наблюдается образование, кроме основных продуктов реакций, продуктов дезалкилирования и изомеризации. Специальными опытами установлено, что процессы дезалкилирования и изомеризации протекают после образования ацилпродуктов.

Продолжая исследование хлорацетилирования, мы провели, реакцию фенола и хлорацетилхлорида в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса. Найдено, что в реакциях хлорацетилирования фенолов в присутствии каталитических количеств катализаторов образуются смеси О- и С- ацилпродуктов.

Разработан региоселективный метод получения О- хлорацетилпродуктов реакцией хлорацетилирования фенола в присутствии раствора абсолютного бензола. На основе общего механизма карбонильных соединений с соединениями, имеющими свободную пару электронов, предложена наиболее вероятная схема О- ацилирования фенола хлорацетилхлоридом.

Выяснено, что в реакциях хлорацетилирования фенолов избыточное количество фенолов отрицательно воздействует на выход продуктов. Причины этих явлений обоснованы теоретически и результатами специальных опытов.

Изучены реакции перегруппировки фенил- и толилхлорацетатов в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса при температурных интервалах 180<sup>0</sup>-200<sup>0</sup>С и 200<sup>0</sup>-230<sup>0</sup>С. Найдено, что при 180<sup>0</sup>-200<sup>0</sup>С образуются п- хлорацетильные продукты по отношению гидроксильной группы, а при 200<sup>0</sup>-230<sup>0</sup>С количество о- хлорацетильных продуктов несколько повышается. Причиной этих явлений является термическая устойчивость о-ацилфенолов, стабилизированных внутримолекулярной водородной связью.

На основе использования экспериментальных и литературных данных нами разработана схемы перегруппировки фенилхлорацетата и образования изомерных хлоркетонов в присутствии FeCl<sub>3</sub>.

Изучены реакции нуклеофильного замещения 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,4,6-триметил, 2-метил-4-хлор, 2-метил-5-хлорфенацилхлоридов с фенолом, крезолами, хлорфенолами, метоксифенолами и нафтолами.

Синтезированы более 120-ти неизвестных в научной литературе органических соединений - кетозэфиров. Определены их физико-химические константы, структура доказана элементным анализом, газожидкостной хроматографией, ИК-, ПМР- и масс-спектроскопией.

Изучение биологической активности синтезированных соединений показало, что некоторые производные фенацилхлоридов, фенил- и толилхлорацетатов обладают высокой гербицидной и фунгицидной активностью. Препарат I и «Фенцетат» являются активными фунгицидами. Они на 64-100% уничтожают грибы (*Khizoctonia adercholdi*, *Verticillium dahliae*, *Fusarium oxigporium*, *thielaviopsis basicola*, *Alternazia tenuis*), вызывающие различные заболевания растений, и не уступают по силе воздействия известным препаратам.

«Фенцетат» испытывался в лабораторных и полевых условиях против таких болезней хлопчатника, как гоммоз и корневая гниль и рекомендован к внедрению в сельское хозяйство. Разработаны препаративная форма и его технологический регламент препарата.

Результаты диссертации внедрены в учебный процесс для преподавания бакалаврам и магистрам по предмету по органической химии.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены реакции хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров в присутствии малых количеств  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , ААЖ и САЖ. Показано, что в этих условиях можно получить такие же или превышающие по выходам кетонные фракции как и в реакциях с молярными количествами хлористого алюминия. Установлено, что состав продуктов различается.
2. Показано, что реакции хлорацетилирования толуола, ксилолов, мезитилена и псевдокумола в присутствии каталитических количеств катализаторов протекают легко, а хлортолуолы менее активны, чем изомерные ксилолы и их активность понижается в следующей последовательности: мезитилен > м-ксилол > псевдокумол > п-ксилол > о-ксилол > толуол > м-хлортолуол > о-хлортолуол > п-хлортолуол.
3. Результаты хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров, реакции перегруппировки эфиров фенолов, реакции нуклеофильного замещения хлоркетонов внедрены в учебный процесс по органической химии.
4. Состав и строение продуктов реакции хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров а также их производных доказаны элементным анализом, ГЖХ, ИК-, ПМР- и масс- спектроскопией.
5. Впервые применены малые количества  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ААЖ и САЖ в реакциях хлорацетилирования ароматических соединений. Установлено, что активность понижается в следующей последовательности:  
 $\text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{САЖ} > \text{ААЖ} > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  
а селективность повышается в следующей последовательности:  
 $\text{FeCl}_3 < \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{ААЖ} < \text{САЖ}$ .
6. Разработаны региоселективные методы получения фенил- и толилхлорацетатов. На основе общего механизма реакции карбонильных соединений с соединениями, имеющими свободную пару электронов, предложен возможный механизм О-ацилирования фенола хлорацетилхлоридом.

7. Найдено, что хлорацетилирование метилбензолов и хлортолуолов в присутствии каталитических количеств солей металлов сопровождается различными побочными процессами (дезалкилированием, перемещением метильных групп и т.д.). Эти процессы происходят в ходе реакции после образования ацилпродуктов и их протекание обосновано экспериментально и теоретически.
8. Впервые изучены реакции перегруппировки фенил-, о-, м-, п-толилхлорацетатов в присутствии  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $\text{ZnCl}_2$  и ААЖ. Предложена возможная теоретически обоснованная схема перегруппировки фенилхлорацетата в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3$ .
9. Найден новый класс гербицидов - кетоэфиры с высокой активностью и селективностью, уничтожающие широко распространенные в Средней Азии ширицу и куриное просо. Установлена зависимость гербицидной активности от строения синтезированных соединений. Показано, что гербицидная активность кетоэфиров зависит от положения и количества метильных групп и атома галогена в бензольном кольце. Найдено, что п-замещённые кетоэфиры имеют более высокую гербицидную активность.
10. Выявлены новые соединения, обладающие фунгицидной активностью, среди синтезированных фенацилхлоридов, фенил- и толилхлорацетатов. Найдено, что 2,5-диметилфенацилхлорид, 2-метил-5-хлорфенацилхлорид, фенилфе-ноксиацетат, фенил-4-метоксифеноксиацетат, о-толил-4-метоксифеноксиацетат, м-толил-4-метоксифеноксиацетат, п-толил-4-метоксифеноксиацетат уничтожают вилт хлопчатника на 64-100 %, а возбудителей корневой гнили и гоммоза хлопчатника - на 77-88%.
11. Установлено, что синтезированные препараты при высоких температурах в вакууме и на воздухе стабилизируют каучук СКФ-32. Наибольшим эффектом стабилизации обладают 2-метил-5-хлорфенил- $\alpha$ -нафт-оксиметилкетон, 2-метил-5-хлорфенил- $\beta$ -нафт-оксиметилкетон, 2-метил-5-хлорфенил-4'-хлорфенокси-метилкетон, 2-метил-4-хлорфенил-4-метоксифеноксиметилкетон, 2-метил-4-хлорфенил-2'-метилфенокси-метилкетон, 2-метил-4-хлорфенил- $\alpha$ -нафт-окси-метилкетон, 2-метил-5-хлорфенил-4'-хлорфеноксиметилкетон. Эти препараты при 330<sup>0</sup>, 340<sup>0</sup> и 350<sup>0</sup>С оказывают стабилизирующий эффект, который приводит к повышению термостойкости каучука СКФ-32.

### **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

#### **I. Научные статьи**

1. Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Сидорова Н.Г. Синтез замещенных фенациловых эфиров фенолов // Узб. хим. журн.- Ташкент,- 1976. -№3. - С. 36-38.
2. Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Сидорова Н.Г. Хлорацетилирование хлортолуолов // Журн. органич. химии. – Ленинград. -1977. -Т. XIII. -С. 2169-2171.

3. Абдушукуров А.К., Мухиддинов Б.Ф., Гафуров А.Х., Асамов М.К. Совместимость поливинилфторида с термостабилизаторами // Пластические массы. –М.Химия,-1984. -№10.-С. 16-17.
4. Юлдашев Х.Ю., Муракаева Д., Абдушукуров А.К. Хлорацетилирование этилбензола в присутствии малых количеств катализаторов // Труды ТашГУ. Ташкент, -1988. -С. 23-25.
5. Хакимов Р., Асамов М.К., Абдушукуров А.К. и др. О термостабилизации сополимера винилиденфторида гексафторпропиленом // Пластические массы. М-Химия. -1991. -№1. -С. 43-44.
6. Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Абдуллаева Н.Д. Хлорацетилирование вт. бутилбензола в присутствии малых количеств катализаторов // Труды ТашГУ. -Ташкент. 1992. -С. 8-10.
7. Йўлдошев Х.Й., Абдушукуров А.К.. Хлорацетилпирокатехин синтез қилиш усулини такомиллаштириш // Кимё ва фармация. –Тошкент. -1993. -№5. -46-48 бетлар.
8. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н. Хлорацетилирование п-крезола в присутствии малых количеств катализаторов // Химия природн. соедин. -Ташкент. -1997. -Спец. выпуск. -С. 60-61.
9. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н. Хлорацетилирование фенола в присутствии малых количеств катализаторов // Химия природн. соедин. -Ташкент. -1998. -Спец. выпуск. -С. 105-106.
10. Маматкулов Н.Н., Абдушукуров А.К. Хлорацетилирование о-крезола в присутствии малых количеств катализаторов // Химия природн. соедин. -Ташкент. -1999. -Спец. выпуск. -С. 74-75.
11. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н., Хидиров Х, Рахмонова С. Получение и перегруппировка п-толилового эфира хлоруксусной кислоты //Журн. органич. химии. -Санкт-Петербург. -2001. -Т. 37. -Вып. 11. -С.1738-1739.
12. Абдушукуров А.К.. Перегруппировка м-толилхлорацетата // Узб. хим. журн. -Тошкент. -2005. -№2. -С. 26-28.
13. Абдушукуров А.К.. Перегруппировка фенилхлорацетата в присутствии малых количеств катализаторов // Узб. хим. журн. –Тошкент. -2005. -№1. -С. 20-22.

## **II. Авторские свидетельства на изобретения**

14. А.С. 535794 (СССР). Гербицид. // Сидорова Н.Г., Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Камилова Р.М., Мирхайдаров Х., Исмадова М. от. 22.07. 1976 (запрещается в открытой публикации).
15. А.С. 465159 (СССР). Гербицид // Сидорова Н.Г., Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Мирхайдаров Х., Камилова Р.М., Исмадова М. // Б.И. -1975. -№12.
16. А.С. 498938 (СССР). 2-Метил-5-хлорфенацилхлорид // Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Сидорова Н.Г., Камилова Р.М., Мирхайдаров Х., Исмадова М.// Б.И. –1976. –№ 2.

17. А.С. 543650 (СССР). Способ получения замещенных бензофенонов или  $\omega$ -хлорацетофенонов // Юлдашев Х.Ю., Абдушукуров А.К. // Б.И. -1977. -№3.
18. А.С. 633171 (СССР). Фунгицид / Юлдашев Х.Ю., Абдусаломов Б., Абдушукуров А.К., Хасанов О., Ибрагимов Ш.И., Бабаназаров А. 21.07.1978 г. (запрещается в открытой публикации).

### III. Депонированные статьи и тезисы докладов

19. Юлдашев Х.Ю., Абдушукуров А.К. и др. Хлорацетилирование ароматических углеводородов в присутствии малых количеств катализаторов // Деп. В ВИНТИ № 6940-73.- М.: 1973. -7с. РЖХим.-1974, 6Н105.
20. Юлдашев Х.Ю., Абдушукуров А.К. и др. Ацетилацетонат железа-новый катализатор для алкилирования и ацилирования ароматических соединений // Деп. в ВИНТИ №7429-73. -М.: 1973. -7с. РЖ Хим. -1974. 7Б1041.
21. Абдушукуров А.К., Юлдашев Х.Ю., Сидорова Н.Г. Синтезы новых пестицидов на основе ароматических хлоркетонов // XI Менделеев. съезд по общ. и прикл. Химии: Тез. докл. 22-27 сентябр.-1975. –Алма-Ата, 1975. -С. 89.
22. Цагараева И.А., Абдушукуров А. К., Хакимов Р., Юлдашев Х.Ю., Асомов М.К., Зияев А.А. 3-Хлор-6-метилфенил-2,4,6-трихлорфеноксиметан – новый стабилизатор фторкаучука СКФ-32 // III Региональное сов. по хим. реакт. респ. Ср. Азии и Казахстана. Тез. докл. 16-19 октябрь. 1990. –Ташкент, 1990. –Т. 1, Ч. 1. –С. 153.
23. Цагараева И.А., Абдушукуров А. К., Хакимов Р., Юлдашев Х.Ю., Асомов М.К., Зияев А.А. 3-Хлор-6-метилфенил-2,4,6-трихлорфеноксиметан – новый стабилизатор фторкаучука СКФ-32 // III Региональное сов. по хим. реакт. респ. Ср. Азии и Казахстана. Тез. докл. 16-19 октябрь. 1990. –Ташкент, 1990. –Т. 1, I. –С. 153.
24. Абдушукуров А.К., Қобилова Ш., Маматқулов Н.Н., Абдукаримова З.Т. Фенол асосида фенацилхлоридларни синтез қилиш// ТошДУ 75 йиллигига бағишланган "Кимёвий реактивлар синтези ва уларни ишлаб чиқариш" илмий амалий конф: Тез. тип.: 25-26 май. 1995.-Тошкент, 1995. -26 бет.
25. Маматқулов Н., Абдушукуров А.К. п-Крезолни хлорацетиллаш ва 4-метилфенилхлорацетатнинг қайта гурухланишини ўрганиш. // Талаб. илм. амал. конф:Тез. докл. 25-26 май. 1995. – Тошкент, 1995. -46 бет.
26. Абдушукуров А.К., Маматқулов Н.Н. Хлорацетилирование м-крезола в присутствии малых количеств катализаторов// Международная конф. по проблеме органического синтеза, экологии и биотехнологии: Тез. докл. 4-6 июнь. 2001. -Ленинградская обл. г. Луга, 2001.-С. 177.
27. Абдушукуров А.К., Маматқулов Н.Н., Хидиров Ш., Рахмонова С. Изучение реакции перегруппировки п-толилового эфира хлоруксусной кислоты// Молодежная научная школа-конференция "Актуальные

- проблемы органической химии": Тез. докл. 2-6 апрель. 2001. - Новосибирск, 2001.-С. 174.
28. Abdushukurov A.K., Mamatkulov N.N., Yuldasheva M.R., Rahmonova S. Investigation of o-tolyle ester of chloracetil acid regrouping//April 10-14. 2001. -Pakistan, Peshavar, 2001. -P. 129.
  29. Abdushukurov A.K., Mamatkulov N.N., Turaeva Kh. Investigation of regrouping phenylchloracetone in the presence of small quantites of FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and AAFе //World Chemistry Congress, Brisbane, 1-6 july. 2001. -Australia. 2001. -P.480.
  30. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н., Ахмедов К. Н., Тураева Х., Бобоназаров Б. Получение м-толилхлорацетата и синтез биологически активных соединений на его основе. Респ. научно-практ. конф. по актуальным вопросам химизации сельского хозяйства: Тез. докл. 24-26 сентябрь 2002. —Ташкент, 2002.-С. 75.
  31. Abdushukurov A.K., Mamatkylov N.N., Akhmedov K.N., Bobonazarov A., Muratov A. The synthesis of biologically active compouds using phenylchloracetate. International workshop on biotechnology commercialization and security. Scientific materials, October 14-17. Tashkent, Uzbekistan, 2003. -P. 86.
  32. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н., Бобоназаров А. о-Толилхлорацетат асосида биологик фаол моддаларнинг синтези// «Биоорганик кимё муаммолари» IV халқаро ёш кимёгарлар анж. матер, (акад. О.С.Содиқов тавал. 90—йиллигига бағишл.):Тез. докл. 20-22 ноябрь, 2003. -Наманган, 2003. 105-106 бетлар.
  33. Абдушукуров А.К.. Фенацилэфирлар синтези ва уларнинг қишлоқ хўжалигида ишлатилиши // Техносфера, инсон ва микроэлементлар респ. илм. амал. анжумани.: Тезислар тўпл. 11 март 2004. -Тошкент, 2004. 211—213 бетлар.
  34. Абдушукуров А.К.. Кетоэфирларнинг пестицид фаоллиги ва уларнинг қишлоқ хўжалигидаги ўрни// «Техносфера, инсон ва микроэлементлар респ. илм. амал. анжумани.: Тез. докл. 11 март 2004. - Тошкент, 2004. 213—215 бетлар.
  35. Абдушукуров А.К., Якубходжаева М., Ахмедов К.Н. Хлор-ацетилирование трет-бутилбензола в присутствии малых количеств катализаторов. // Материалы конф. посвящ. в памяти акад. С.Ю. Юнусова. Тез. докл. 18-19 март 2004. –Ташкент, 2004. –С. 87.
  36. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н., Улугбердиева З., Ахмедов К.Н. Хлорацетилирование п-метоксифенола в присутствии малых количеств катализаторов // Материалы конф. посвящ. в памяти акад. С.Ю. Юнусова. Тез. докл. 18-19 март 2004. –Ташкент, 2004. –С. 88.
  37. Абдушукуров А.К.. 2,4,6-Триметилфенацилхлорид синтез қилиш // Кимё ва кимё технологиянинг замонавий муаммолари мавзусидаги III Респ. илмий техник конф.: Тез. докл. 22-24 апрель 2004. -Фарғона, 2004. 94-95 бетлар.

38. Abdushukurov A.K. About mechanism of reaction o-chloroacetylation of phenol//Kafkas universitety FENEDEBJAT Fakultesi kimya bolumu, XVIII. ULUSAL kimya kongresi, bildiri ozeteri, KARS. 5-9. –Termus,2004, -964 b.
39. Abdushukurov A.K.. Chloroacetylation of toluene in presence of small amomts of catalysts//Kafkas universiteti FENEDEBJAT Fakultesi kimya bolumu, XVIII. ULUSAL kimya kongresi, bildiri ozeteri, KARS. 5-9 . –Termus,2004, -965 b.
40. Абдушукуров А.К. Изомерные превращения в реакциях хлор-ацетилирования о-ксилола // Кимё ва кимёвий техн. муаммолари. III илм-техн. конф.:Тез. докл. 2004. – Фарғона, 2004. -С. 93-94.
41. Абдушукуров А.К.. Хлорацетилирование анизола // Ишл. чиқ. корхоналарининг экологик муаммолари ечимини топишда кимёвий техн. қўллаш мавзусидаги респ. илм.-амал. конф.: Тез. докл. 4-5 май 2004. - Қарши, 2004. 189 бет.
42. Абдушукуров А.К. 2,4-Диметилфенацилхлорид синтез қилиш // ЎзМУ кимё факультети ёш олимлар ва профессор-ўқитувчилари илмий-амалий конф. мат. 24- 25 май Тошкент, 2006.- 5 б.

## РЕЗЮМЕ

диссертации Абдушукурова А.К. на тему «Хлорацетилирование ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса» на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02-00-03-Органическая химия.

**Ключевые слова:** толуол, ксилолы, хлорацетилирование, крезолы, толилхлорацетаты, фенол, анизол, фенетол, хлорфенол, фенацилхлорид, фенилхлорацетат, фунгицидная активность, бактерицидное свойство, корневая гниль, гоммоз, биологическая активность.

**Объекты исследования:** толуол, ксилолы, мезитилен, псевдокумол, фенолы, крезолы, диметоксibenзолы, хлорацетилхлорид, фенацилхлориды, фенил- и изомерные толилхлорацетаты.

**Цель работы:** исследование реакции хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров в присутствии малых количеств солей металлов, изучение реакции перегруппировки фенил- и толилхлорацетатов, биологических свойств и нахождение областей использования хлоркетонов и продуктов на их основе.

**Метод исследования:** органический синтез, анализ, методы ГЖХ, ИК-, ПМР- и масс-спектрологии.

**Полученные результаты и их новизна:** впервые проведено систематическое изучение хлорацетилирования ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса. Исследовано влияние различных факторов на ход и выход реакции хлорацетилирования. Разработаны методы получения и перегруппировки фенил- и толилхлорацетатов. Изучена физиологическая активность полученных продуктов и впервые найдено, что эти соединения обладают пестицидной активностью.

**Практическая значимость:** созданы удобные методики получения хлорацетилпродуктов ароматических углеводородов и фенолов в присутствии малых количеств катализаторов, которые внедрены в лабораторный практикум по органической химии. Найден новый ряд органических соединений, обладающих пестицидными свойствами, среди которых имеются высокоактивные гербициды и фунгициды. Некоторые из этих соединений предложены для применения в сельском хозяйстве с целью предотвращения корневой гнили и гоммоза хлопчатника.

**Степень внедрения и экономическая эффективность:** разработан метод получения препарата «Фенцетат». Испытан в полевых условиях для предотвращения болезней гоммоза и корневой гнили хлопчатника. Показаны высокие результаты. Предложен для широкого внедрения в сельское хозяйство. Разработан заводской регламент по производству «Фенцетата» и утверждён руководителями Навоийского «Электрохимзавода».

**Область применения:** органический синтез, сельское хозяйство.

**Кимё фанлари доктори илмий даражасига талабгор  
А.К. Абдушукуровнинг 02.00.03 – Органик киме ихтисослиги бўйича  
«Ароматик углеводородлар, феноллар ва уларнинг эфирларини  
каталитик микдордаги Льюис кислоталари иштирокида  
хлорацетиллаш» мавзусидаги диссертациясининг**

## **ҚИСҚАЧА МАЗМУНИ**

**Таянч сўзлар:** толуол, ксилоллар, хлорацетиллаш, крезоллар, толилхлорацетатлар, фенол, анизол, фенетол, хлорфенол, фенацилхлорид, фенилхлорацетат, фунгицид фаоллик, бактерицидлик хосса, илдиз чириш, гоммоз, вилт, биологик фаоллик.

**Тадқиқот объектлари:** толуол, ксилоллар, мезитилен, псевдокумол, феноллар, крезоллар, диметоксибензоллар, хлорацетилхлорид, фенацилхлоридлар, фенилхлорацетат, изомер толилхлорацетатлар.

**Ишнинг мақсади:** ароматик углеводородлар, феноллар ва фенол эфирларини Льюис кислоталари иштирокида хлорацетиллаш. Фенил- ва толилхлорацетатларнинг қайта гуруҳланиш реакцияларини ўрганиш, синтез қилинган бирикмаларнинг биологик хоссаларини аниқлаш, фаоллиги юқори бўлган моддаларни амалиётда қўллашга тавсия қилиш.

**Тадқиқот усуллари:** органик синтез, анализ, газ-суюқлик хроматографияси, ИҚ-, ПМР- ва масс-спектроскопия.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** ароматик углеводородлар, феноллар ва фенол эфирларини каталитик микдордаги Льюис кислоталари иштирокида хлорацетиллаш реакциялари биринчи марта ўрганилган. Хлорацетиллаш реакцияси унумига ва йўналишига таъсир қилувчи омиллар аниқланган. Фенил ва толилхлорацетатларни қайта гуруҳланиш реакциялари Льюис кислоталари иштирокида ўрганилган ва унинг механизми таклиф қилинган. Янги синтез қилинган органик моддаларнинг биологик фаоллиги ўрганилган ва уларнинг орасида юқори пестицид фаолликка эга бўлган моддалар борлиги аниқланган.

**Амалий аҳамияти:** хлорацетил маҳсулотлари олишнинг қулай услуби ишлаб чиқилди ва органик кимёнинг лаборатория машғулотига жорий қилинди. Улар орасида юқори фаолликка эга бўлган гербицид ва фунгицидларнинг борлиги аниқланди ва уларни қишлоқ хўжалиги ўсимликлари касалликларини йўқотишда фойдаланиш мумкин.

**Қўлланиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги:** юқори фаолликка эга бўлган фенилфеноксиацетат-«Фенцетат»нинг препаратив формаси ва технологик регламенти ишлаб чиқилди. У ёғзанинг илдиз чириши ва гоммоз касалликларини йўқотиш учун тавсия қилинган.

**Қўлланиш соҳаси:** органик синтез, қишлоқ хўжалиги.

## RESUME

**Thesis Abduchukurov A. K. on the scientific degree competition on doctor of chemical sciences, speciality 02.00.03- organic chemistry at theme «Chloracetylation of aromatic hydrocarbons, phenols and their ethers in presence of catalytic quantities of Lewis acids»**

**Key words:** thioxyol, xylenes, chloracetylation, cresols, tolylchloracetates, phenol, anizol, phenetol, chlorphenol, phenacylchloride, phenylchloracetate, fungicide activity, bactericidal property, zoot stuff gummosis biological activity.

**Subjects of the inquiry:** thioxyol, xylenes, mesitylene, pseudocumol, phenols, cresols, dimethoxybenzols, chloracetylchloride, phenacylchlorides, phenyl- and isomeric thioxyolchloracetates

**Aim of the inquiry:** a) investigation of chloracetylation of chloracetylation of some aromatic hydrocarbons, phenols and their esters in the presence of small quantities of metal salts; determination of optimal conditions of carrying out of this reaction. Investigation of composition of obtained products and determination of convenient methods of chloroketone synthesis; b) investigation of biological properties and exposure of some fields of chloroketone and products on their base using.

**Method of inquiry:** organic synthesis, analysis, methods of GGG, IR-, PMR- and mass-spectroscopy.

**The results achieved and their novelty:** for the first time systematical investigation of chloracetylation of aromatic hydrocarbons. Phenols and their esters in the presence of small quantities of Lewis acids was carried out. Influence of different factors such as reaction affinity, temperature, nature and quantity of using catalyst on the course and yields of chloracetylation was investigated. It was determined that in molecules of phenol and cresols in the presence of catalytic quantities of catalysts reactions of O- and C- acetylation carried out. Methods of phenyl- and tolylchloracetates were proposed. Physiological activity of chloroketone and products, obtained on their base was determined that these compounds have a pesticide activity.

**Practical value:** some convenient methods of obtaining of chloracetylproducts on the base aromatic hydrocarbons and phenols in the presence of small quantities of catalysts were developed and these methods were introduced in laboratory practice by organic chemistry. New row of organic compounds having by pesticide properties was found. Some of these compounds were proposed for using in agriculture for preventing of some diseases – zoot stuff and cotton gummosis.

**Degree of embodiment and economic effectivity:** high activity preparations can be used as herbicides and fungicides for destruction of weeds and against cotton diseases. Method of preparation “Phencetate” obtained it's using in field conditions for preventing of cotton diseases “Gummosis” and “Root stuff” were developed. Preparation “Phencetate” was proposed for wide introduction in agriculture. Industrial regulation for “Phencetate” obtained also was developed.

**Sphere of usage:** organic synthesis; agriculture.