

نشریه دانشکده علوم جلد سوم، شماره ۴، دیماه ۱۳۵۰

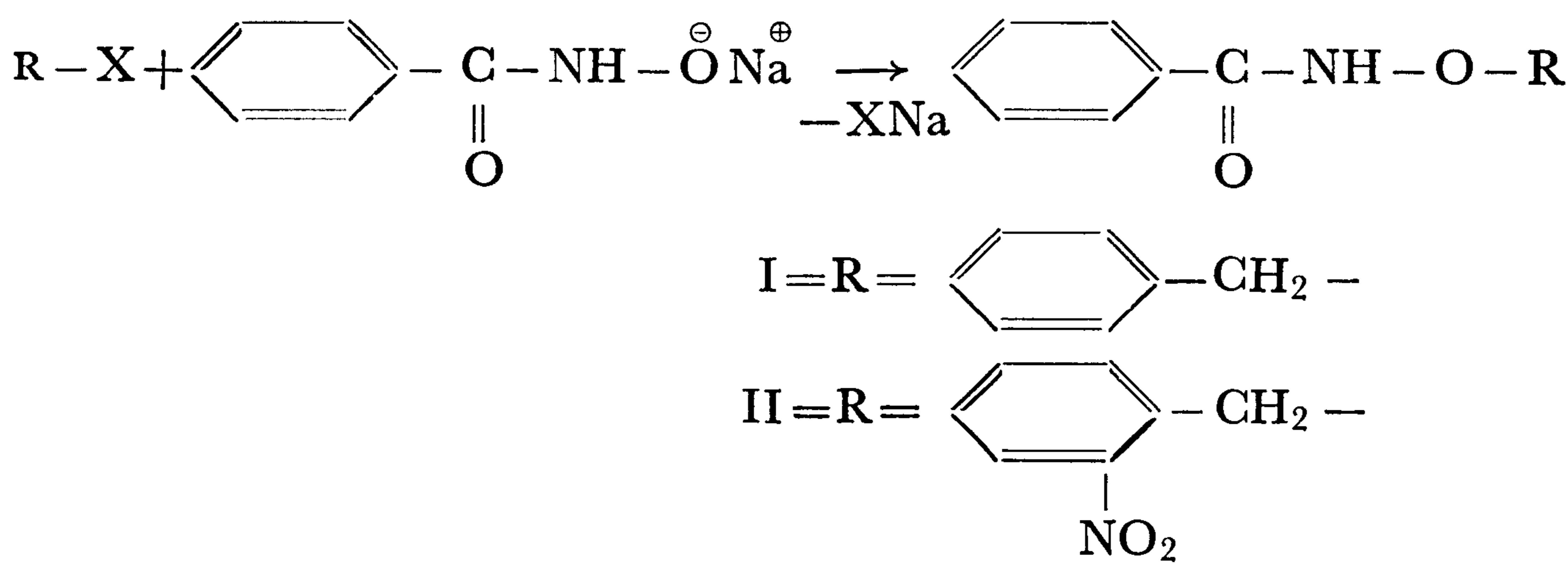
در باره تهیه O- آریل بنزوهیدروکسامات

دکتر محمد هادی خورگامی و دکتر محمد رئوف درویش

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران

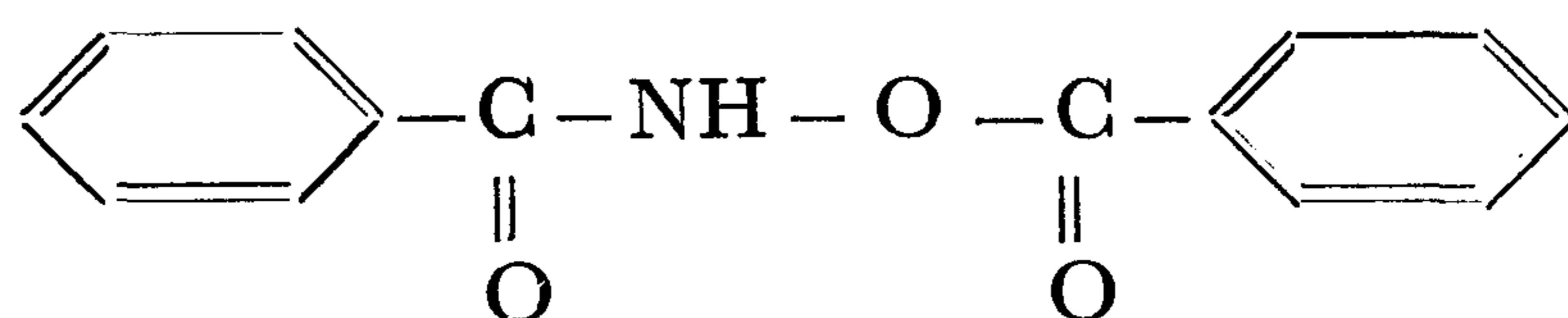
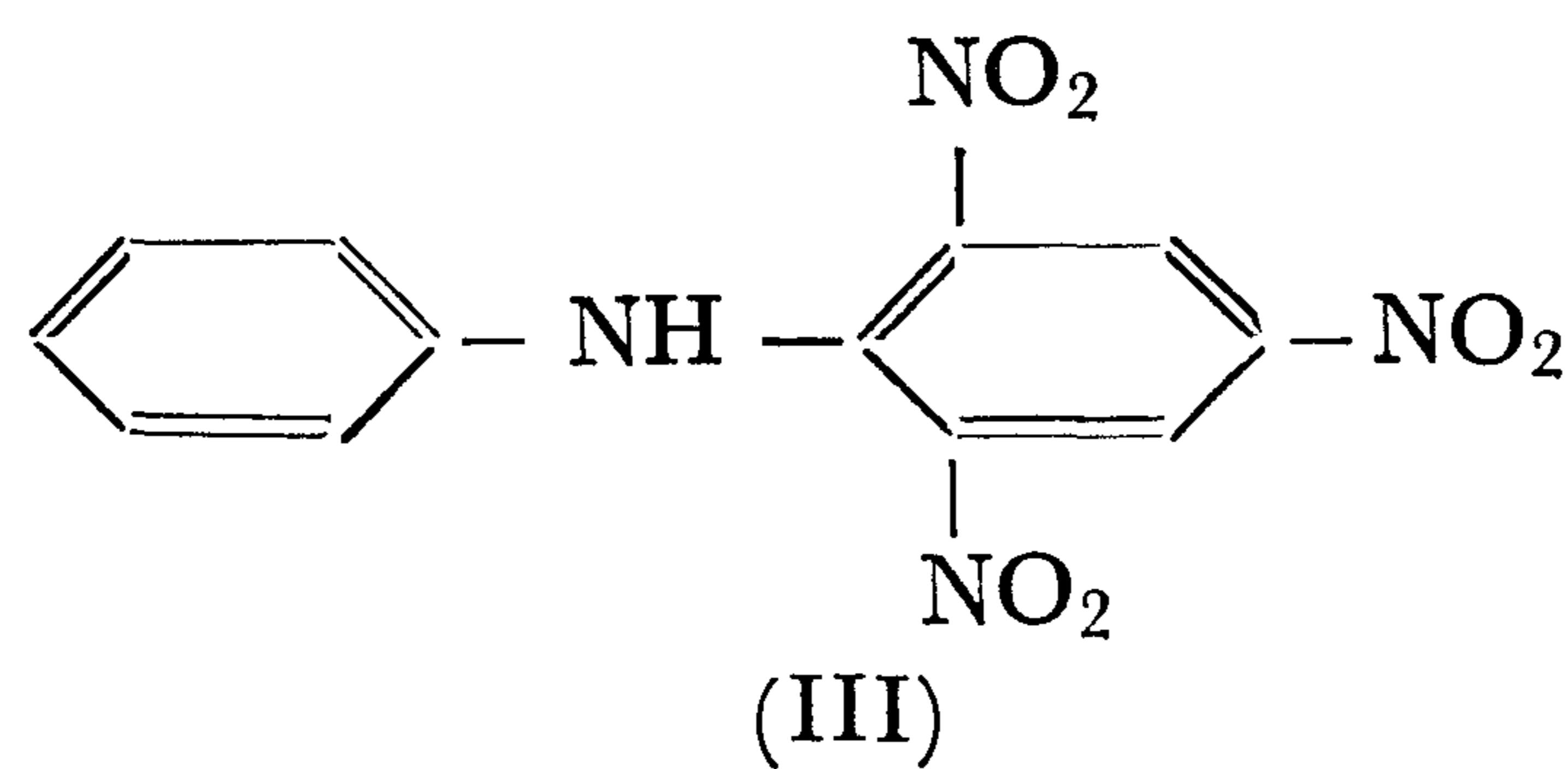
خلاصه* : از اثر کلرور پیکریل بر پتامیم بنزوهیدروکسامات در حرارت جوش دی اکسان، بعنوان محصول اصلی ۲ و ۴ و ۶ - تری نیترو دی فنیل آمین (III) و بعنوان ماده فرعی N-O- دی بنزوئیل هیدروکسیل آمین (IV) ایجاد می شود ولی در حرارت محیط و معمولی از اثر آنها بر یکدیگر منحصرآ ترکیب (IV) بوجود می آید. بالاخره از اثر ترکیب (IV) و یا [N-O-] بنزوئیل، (۳ و ۶ - دی نیترو بنزوئیل) [هیدروکسیل آمین (V) بر کلرور پیکریل در حرارت جوش دی اکسان نیز می توان ترکیب (III) را بدست آورد.

مقدمه : از مدت‌ها قبل چند ترکیب O-آلکیل استخلاف شده بنزوهیدروکسامیک اسید مانند متیل، اتیل و تعداد کمی دیگر تهیه گردیده است. ترکیبات (I) و (II) را با استفاده از روش‌های معمولی با بازده قابل توجهی می‌توان بدست آورد :



برای تهیه O- آریل استخلاف شده بنزوهیدروکسامیک اسید، از اثر نمک‌های قلیائی آن اسید برهال وزنورهای آروماتیک فعال شده نظیر کلرور پیکریل مساعی زیادی بدون اخذ نتیجه بعمل آمد و مشاهده شد که بجای استخلافی نظیر واکنش بالا، محصولاتی بدست می‌آید که بربوط به جابجایی بنزوهیدروکسامیک اسیدی باشد، از اثر پتامیم بنزوهیدروکسامات خشک بر دی اکسان خالص در حرارت جوش، بعنوان محصول

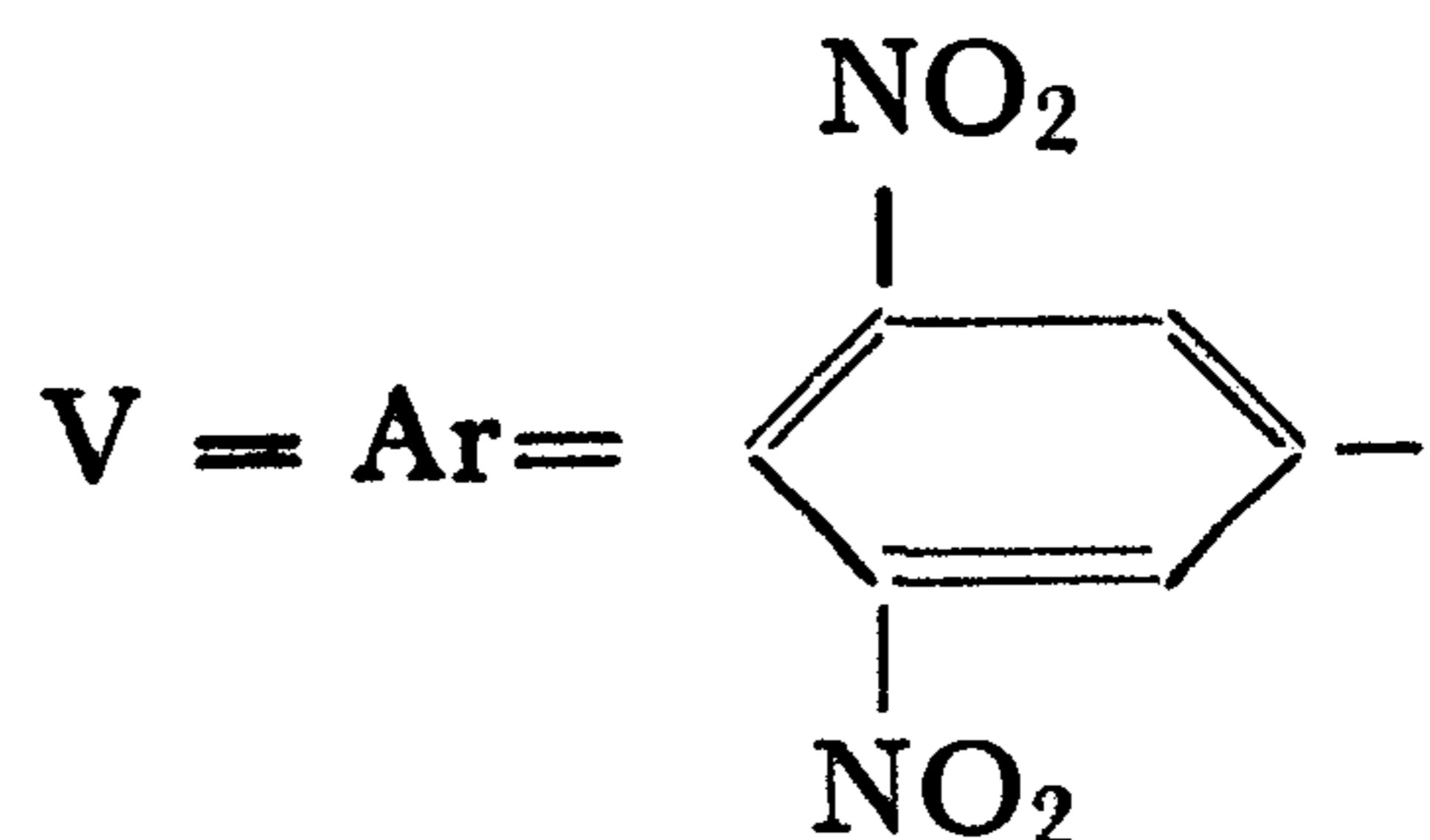
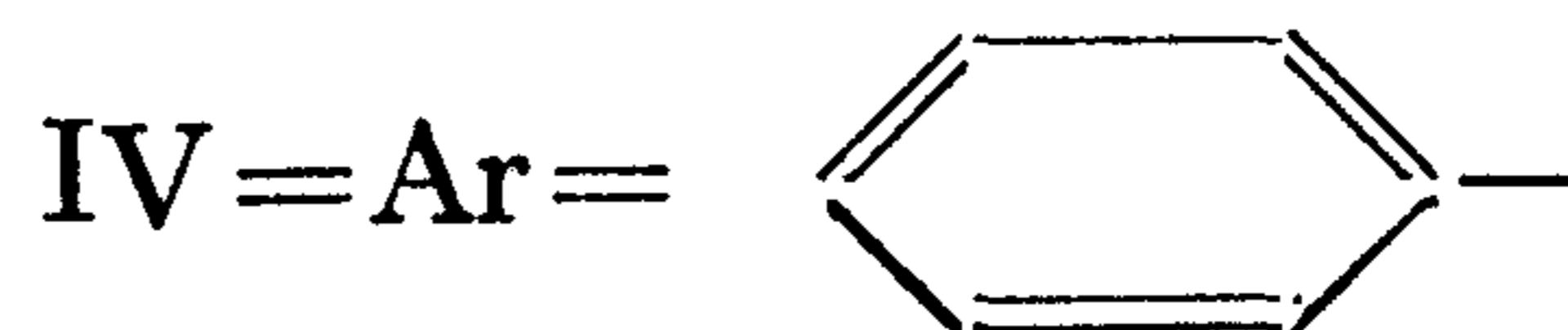
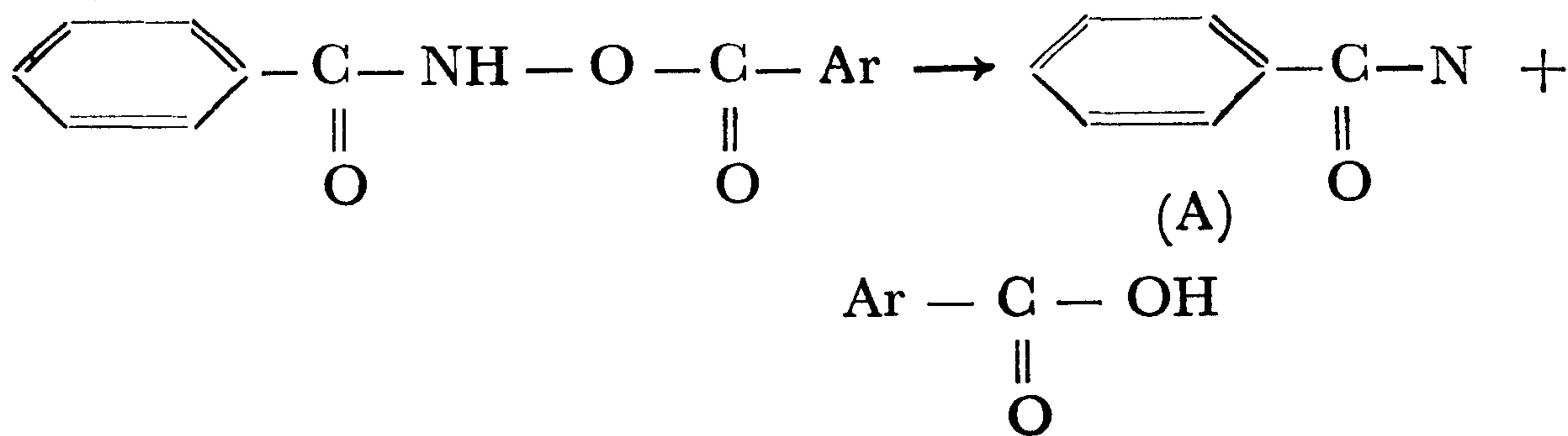
اصلی ۶ و ۴ - تری‌نیترودی‌فنیل‌آمین (III) و بعنوان محصول فرعی $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NO}_2$ دی‌بنزوئیل هیدروکسیل آمین (IV) بدست می‌آید.



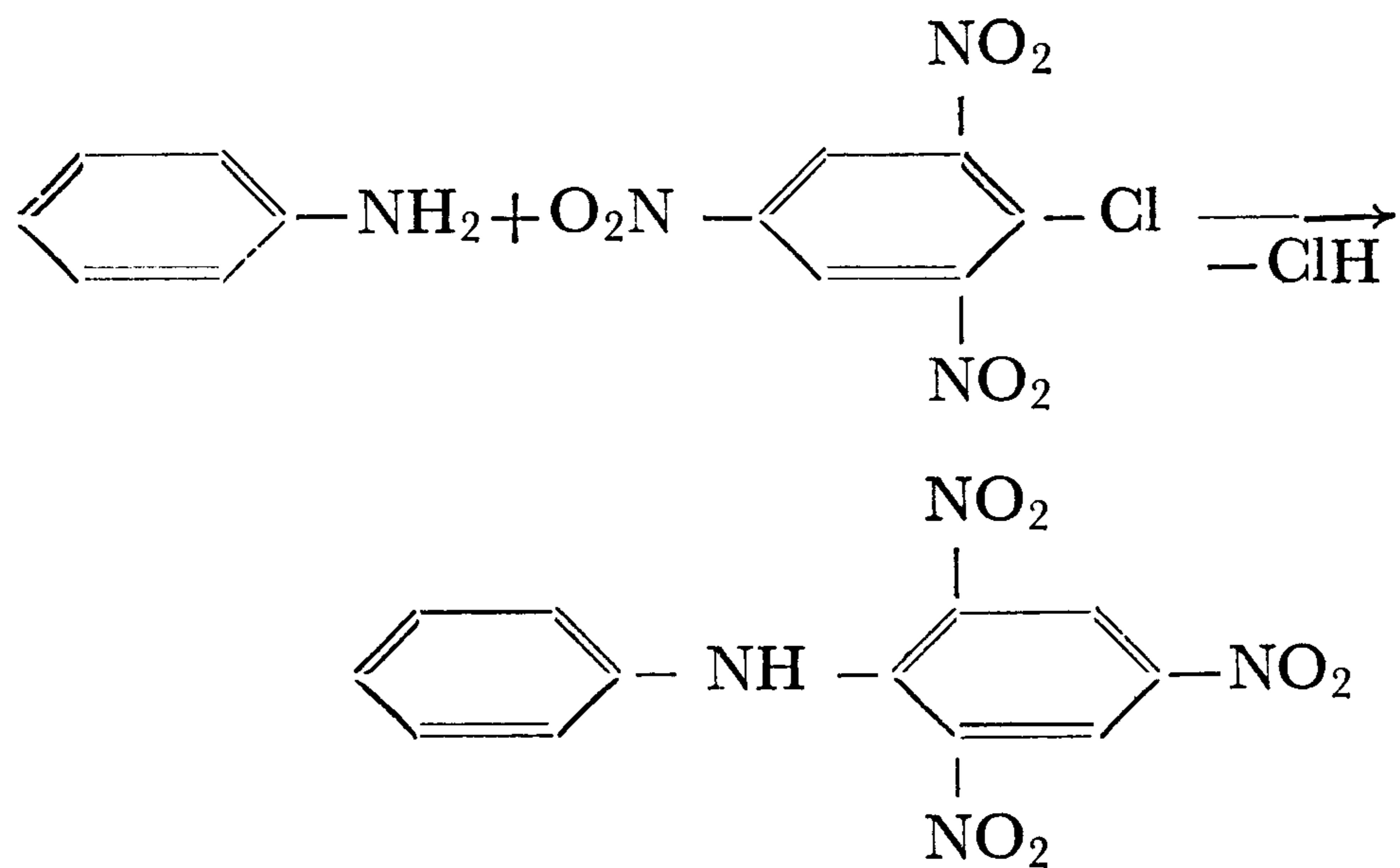
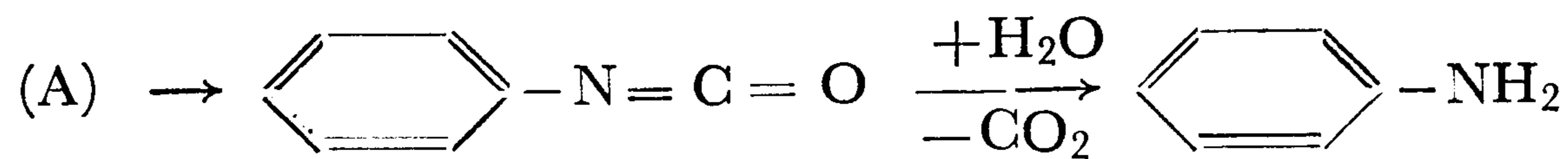
(IV)

و اکنش بالا قبل از بوسیله‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نظیر آن از اثر بنزوهیدروکسامیک اسید و کلوروپیکریل بدون ذکر شرایط تجربی و بدست آوردن ماده (IV) بتوسط A.O. Ilvespaa و همکاران انجام پذیرفت.

هرگاه بعض حرارت دادن در نقطه جوش دی‌اکسان، کلوروپیکریل را با پتامیم بنزوهیدروکسامات در حرارت محیط و معمولی چند ساعت بهم زنیم، منحصرآ ترکیب (IV) بدست می‌آید و اگر ترکیب (IV) و یا $[\text{N}-\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}_2\text{N}]$ هیدروکسیل آمین (V) با کلوروپیکریل در حرارت جوش دی‌اکسان نگاه داشته شود مجددآ ترکیب (III) تولید خواهد شد. از آنچه در بالا ذکر شد این نتیجه حاصل می‌شود که از اثر نمک پتامیم بنزوهیدروکسامیک اسید یاخود بنزوهیدروکسامیک اسید برکاروپیکریل در حلalli نظیر دی‌اکسان یا تراهیدروفوران، ابتداء ترکیب (IV) تولید می‌شود و سپس این ترکیب در درجه حرارت بالاتر به ترکیب (III) تبدیل می‌گردد.



۸



تشکیل ترکیب (III) را باید ناشی از تجزیه حرارتی ترکیبات $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ - بنزوئیل استخلاف شده بنزوهیدرو-کسامیک امید دانست که ابتدا بنزوئیل نیترن (A) ایجاد می‌شود و سپس براثر جابجایی Lossen فنیل ایزوسیانات بدست می‌آید، ترکیب اخیر در مقابل جزئی رطوبت هوا به آنیلن تبدیل می‌گردد که بنویه خود با کلوروپیکریل ترکیب (III) را بوجود می‌آورد*.

* اصل این مقاله به زبان انگلیسی است و در همین شماره نشریه به چاپ رسیده است. برای مطالعه قسمت تجربی و بیبیلوگرافی به متن انگلیسی مراجعه شود.

** تجزیه عنصری در آزمایشگاه Alfred Bernhardt در آلمان غربی انجام گردید.

** از راهنمایی‌های پارزش پروفسور M. Ashworth (دانشگاه سارلاند، آلمان غربی) و همچنین دکتر عبده استاد محترم دانشگاه تهران صمیمانه سپاسگزاری مینماید.