

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действительный член АН Арм. ССР
 и Г. Т. Есаян

Превращения 1-арил-3-хлорбутенов-2 в присутствии
 едкого кали

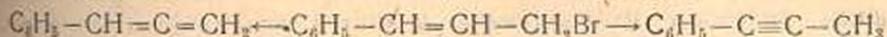
1. Получение 1-арилбутадиенов-1,3

При взаимодействии арилгалоидопроизводных с щелочными реагентами часто наблюдается ненормальное протекание реакции отщепления элементов галоидоводорода. Так, М. Агеева показала, что при взаимодействии 3-фенил-1-нодпропана с безводным едким кали вместо нормального продукта отщепления галоидоводорода — амилбензола получается пропенилбензол [1]:



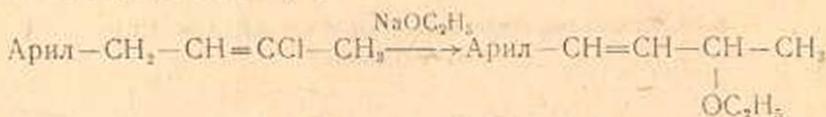
Взаимодействием 1-фенил-2-хлорпропана-2 со спиртовым едким кали Леспио получил фенилметилацетилен, между тем как в этих же условиях алифатические галоидопроизводные того же типа давали однозамещенные ацетилены [2].

Взаимодействием 1-фенил-2,3-дибромбутана со спиртовым едким кали Зеберг получил метилфенилацетилен [3], при взаимодействии же бромгидрина коричневого спирта с порошкообразным едким кали Слободин, наряду с нормальным продуктом отщепления галоидоводорода — фенилаллена, обнаружил и фенилметилацетилен [4]:

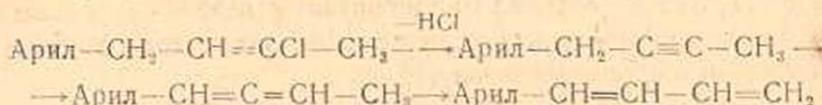


Приведенные выше ненормальные реакции объясняются изомеризацией первоначально образовавшегося нормального продукта отщепления галоидоводорода, что протекает под влиянием щелочи и чему способствует наличие фенильного радикала. На подобное влияние фенильного радикала впервые указал А. Е. Фаворский, обсуждая опыты Зеберга относительно легкой изомеризации бензилацетилена в метилэтилацетилен [5]. Этот вывод Фаворского подтверждается многочисленными опытными данными, например, в случае евгенола [6], сафрола [7], 3-фенилбутина-1 [8], фенилаллена [9], аллилбензола, аллилтолуола, аллилнафталина [10], 4-фенилбутена-1 [11], 4-фенилбутина-1 [12].

Влияние арильной группы на перемещение кратной связи было наблюдеено и в случае наличия атома галоида у двойной связи. Так, В. И. Исагуляц и Н. Г. Мушегян, взаимодействием алкоголята натрия с 1-арил-3-хлорбутенами-2, получающимися конденсацией ароматических углеводов с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии хлористого алюминия [13] или металлического алюминия [14] получили 1-арил-3-этоксипбутены-1 [15]:



В настоящей работе показано, что при взаимодействии 1-арил-3-хлорбутенов-2 с порошкообразным едким кали результатом влияния арильной группы на перемещение кратной связи является образование соединений с сопряженной системой двойных связей—1-арил-бутадиенов-1,3. Образование последних можно объяснить ацетиленаллен-диеновой перегруппировкой первоначально образующихся нормальных продуктов отщепления галоидоводорода:



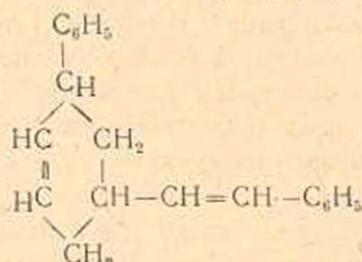
Не исключается также возможность предварительного перемещения двойной связи в сторону арильной группы с дальнейшим отщеплением галоидоводорода.

В случае взаимодействия спиртового едкого кали с 1-арил-3-хлорбутенами-2 образуются 1-арил-3-этоксипбутены-1, аналогично выше упомянутой реакции 1-арил-3-хлорбутенов-2 с алкогольатом натрия [15].

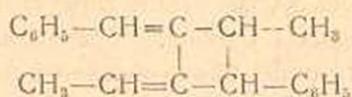
Из приведенных выше превращений наибольший интерес представляет образование соединений с сопряженной системой двойных связей—1-арилбутадиенов-1,3. Последние получают обычно сложным путем, из малодоступного сырья. Наиболее общим и распространенным способом их получения является дегидратация непредельных карабинолов (непосредственно или через галондгидрины), для получения которых исходят из соответствующих карбонильных соединений [16]. С. В. Лебедев, из примере 1-фенилбутадиена-1,3, показал, что 1-арилбутадиены весьма склонны к димеризации [17]. Однако имеются указания и на то, что в подходящих условиях полимеризации 1-арилбутадиены-1,3 могут быть превращены в высокомолекулярные соединения [18].

Реакция едкого кали с 1-арил-2-хлорбутенами-2 была наиболее детально изучена на примере простейшего из этих соединений—1-фенил-3-хлорбутена-2. Последний был получен по способу, описанному Исагуляцем и Мушегян взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с бензолом в присутствии хлористого алюминия [13]. При

проведении реакции между 1-фенил-3-хлорбутеном-2 и порошкообразным едким кали в растворителях углеводородного характера (бензол, толуол, вазелиновое масло) удалось выделить низкокипящий продукт, близкий по константам к описанному в литературе транс-1-фенилбутадиену-1,3 [19]. Строение низкокипящего продукта, как 1-фенилбутадиена-1,3, было доказано получением ди-[20] и тетра-[21] бромидов, а также конденсаций с малеиновым ангидридом; при этом получен Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевый ангидрид [22]. Гидролизом последнего была получена неописанная в литературе Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталева кислота. Наряду с 1-фенилбутадиеном-1,3 выделены: вязкая жидкость — димер 1-фенилбутадиена-1,3, строение которого было установлено Лебедевым [17]



и кристаллический продукт состава $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ — по всей вероятности димер фенилметилаллена, строения:



Наилучший выход мономера 1-фенилбутадиена-1,3 (21—22%) был получен взаимодействием 1-фенил-3-хлорбутена-2 с избытком порошкообразного едкого кали в толуоле при температуре кипения реакционной смеси. При этом выход чистого димера составлял 25—26%. Применение стабилизатора — фенил- β -нафтиламина, как рекомендует Грюми, в случае получения 1-фенилбутадиена-1,3 через магниий-органический синтез [23], заметно не повысило выход мономера.

При взаимодействии 1-фенил-3-хлорбутена-2 со спиртовым раствором едкого кали получена низкокипящая фракция, содержащая немного 1-фенилбутадиена 1,3; основным же продуктом реакции оказался более высококипящий 1-фенил-3-этоксидбутен-1. При взаимодействии 1-фенил-3-хлорбутена-2 с водным раствором едкого кали наблюдалось значительное осмоление. Выделить индивидуальные вещества не удалось; образовалось некоторое количество 1-фенилбутадиена-1,3, повидимому в смеси с изомерными ацетиленовыми углеводородами.

Проводились также реакции других 1-арил-3-хлорбутенов-2 с порошкообразным едким кали в толуоле. Были взяты следующие арилхлорбутены: 1-*n*-толил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-кумил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-нафтил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-феноксифенил-3-хлорбутен-2. Эти соедине-

ния были получены аналогично 1-фенил-3-хлорбутену-2. Последний из этих соединений—1-феноксифенил-3-хлорбутен-2 получен впервые. Реакция между порошкообразным едким кали и этими соединениями протекала значительно труднее, чем с 1-фенил-3-хлорбутеном-2: требовался большой избыток щелочи и более продолжительное нагревание, вследствие чего мономеры—арилбутадienes получались с пониженными выходами (12—18%), а димеры и полимеры в сравнительно большом количестве (до 35—36%). Таким образом были получены 1-*n*-толилбутадие-1,3 (т. кип. 84—85°/6 мм), 1-*n*-кумилбутадие-1,3 (т. кип. 105—106°/7 мм), 1- α -нафтилбутадие-1,3 (т. кип. 139—141/8 мм), их димеры и полимеры. По аналогии с полученным транс-фенилбутадие-ном, по всей вероятности, вновь полученные арилбутадienes являются также транс-изомерами*. В случае 1-*n*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 выделить мономер—1-*n*-феноксифенилбутадие-1,3 не удалось. Выделены лишь его димер и полимер.

Строение полученных арилбутадие-нов было подтверждено конденсацией их с малеиновым ангидридом. При этом были получены не описанные в литературе Δ^4 -3-*n*-толилтетра-гидрофталева я кислота, Δ^4 -3-*n*-кумилтетрагидрофталева я кислота, и неожиданным образом, продукт конденсации одной молекулы 1- α -нафтилбутадие-на-1,3 с тремя молекулами малеинового ангидрида (т. пл. 264°). Строение этого соединения не было установлено. При получении вышеуказанных арилбутадие-нов наблюдалось образование, помимо димера, также образование полимера. В случае 1- α -нафтилбутадие-на-1,3 и 1-*n*-феноксифенилбутадие-на-1,3 полимеры образовывались в значительном количестве. Растворы полимеров (в бензоле, ксилоле и т. д.), нанесенные на металлические поверхности, давали после сушки прочные и эластичные пленки.

Изучение вопроса полимеризации арилбутадие-нов продолжается.

Экспериментальная часть

Получение 1-арил-3-хлорбутенов-2

1-фенил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-толил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-кумил-3-хлорбутен-2 и 1- α -нафтил-3-хлорбутен-2 были получены по Исагулянцу и Мушегян[13], конденсацией 1,3-дихлорбутена с соответствующими ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия. Они обладали следующими константами: 1-фенил-3-хлор-

* После окончания настоящей работы и опубликования части ее в ДАН Арм. ССР (1947 г. VII, № 3; 1948 г., VIII, № 4) нам стало известно о статье Брандэ, Джона, Стерна (J. chem. Soc. 1947, 1087; CA 42, 1575, 1948), где описывается получение ряда замещенных в ядре 1-арилбутадие-нов-1,3, в том числе *o*-, *m*- и *n*-толилбутадие-нов, обычным способом, через магниевый органический синтез. Ввиду того, что в случае фенилбутадие-на получен цис-изомер, следует предположить что и остальные арилбутадие-ны, полученные в тех же условиях, являются также цис-изомерами.

бутен-2: т. кип. $89-92^{\circ}/7$ мм, n_D^{22} 1,5310. По данным Исагулянца и Мушегян [13] т. кип. $91-93^{\circ}/8-9$ мм; n_D^{20} 1,5324; по данным В. Д. Азатьяна [14] т. кип. $92-94^{\circ}/22$ мм, n_D^{20} 1,5376; 1-п-толил-3-хлорбутен-2: т. кип. $96-98^{\circ}/4$ мм; n_D^{22} 1,5276. Литературные данные: т. кип. $104-105^{\circ}/8-9$ мм; n_D^{27} 1,5302 [13]; т. кип. $118,4-121^{\circ}, 5/20$ мм; n_D^{20} 1,5311 [14]; 1-п-кумил-3-хлорбутен-2: т. кип. $124-126^{\circ}/3-4$ мм; n_D^{22} 1,5272. Литературные данные: т. кип. $120-131^{\circ}/8-9$ мм; n_D^{27} 1,5225 [13]; т. кип. $137-139^{\circ}/11$ мм [14]; 1- α -нафтил-3-хлорбутен-2: т. кип. $165-168^{\circ}/8$ мм; n_D^{22} 1,6081. Литературные данные: т. кип. $161-163^{\circ}/12$ мм; n_D^{25} 1,6069 [13]; т. кип. $194-197^{\circ}/26$ мм; n_D^{26} 1,6050 [14].

1-п-феноксифенил-3-хлорбутен-2 был получен аналогично, конденсацией 1, 3-дихлорбутена-2 с дифенилоксидом в присутствии хлористого алюминия. Выход 35%; т. кип. $182-185^{\circ}/7$ мм; n_D^{22} 1,5770; d_4^{22} 1,1166 M_{RD} 76,720.

$C_{16}H_{15}OCIF_7$. Вычислено M_{RD} 74,929.

0,1186 г вещ. 0,0660 г AgCl. % Cl 13,77

0,1160 г вещ. 0,0654 г AgCl. % Cl 13,95

$C_{16}H_{15}OCl$. Вычислено: % Cl 13,73

Взаимодействие 1-фенил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали

Реакция 1-фенил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали проводилась в различных условиях. В отсутствие растворителя наблюдалось сильное осмоление. При проведении реакции в растворителях углеводородного характера: бензол, толуол, вазелиновое масло, выделены 1-фенилбутadiен-1,3, продукты димеризации и его полимеризации. Ниже приводится примерный опыт (оптимальный с точки зрения выхода 1-фенилбутadiена-1,3).

В круглодонную литровую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и тубусом для термометра, вносилось 270 г порошкообразного едкого кали и 90 г 1-фенил-3-хлорбутена-2, растворенного в 90 г толуола. Реакционная смесь при энергичном перемешивании нагревалась до кипения ($115-118^{\circ}$) на глицериновой бане в течение 2 часов. Затем добавлялось еще 90 г едкого кали, после чего нагревание и перемешивание продолжались в тех же условиях еще час. После охлаждения в колбу прибавлялась вода, органический слой промывался несколько раз

водой и обезвоживался над хлористым кальцием. Толуол отгонялся при атмосферном давлении, а остаток перегонялся в вакууме. Собранные следующие основные фракции:

а) 72—75°/8 мм—22 г и б) 180—226°/8 мм—25 г.

Фракция а). При повторной перегонке собрана фракция 70—71°/8—9 мм—15 г. Не содержит хлора.

n_D^{25} 1,5908; d_4^{25} 0,9277; M_{R_D} 47,342.

$C_{10}H_{10}F_2$. Вычислено M_{R_D} 43,845.

При взаимодействии с раствором серной кислоты в присутствии сернистой ртути не получено карбонильного соединения, а при взаимодействии с металлическим натрием не получено однозамещенного ацетилена (проба с аммиачным раствором азотнокислого серебра). Таким образом, эта фракция не является углеводородом алленового или ацетиленового типа. Строение ее как 1-фенилбутадиена-1,3 было доказано бромированием и конденсацией с малеиновым ангидридом.

Бромирование. К охлажденному льдом раствору 2 г продукта в 10 мл CCl_4 прибавлялось постепенно 3 г брома в 5 мл CCl_4 . Растворитель удалялся выпариванием на водяной бане. При охлаждении образовалась сплошная масса ромбических кристаллов желтого цвета. После перекристаллизации из эфира и затем из бензола получено 2,5 г бесцветных кристаллов с т. пл. 89—90°. Для дибромида 1-фенилбутадиена-1,3 дана т. пл. 94°[20]. 1 г дибромида растворялся в 10 мл CCl_4 ; к нему прибавлялось несколько капель брома. Смесь была оставлена на несколько дней, после чего растворитель удалялся при комнатной температуре. Получалась мелкокристаллическая масса. После перекристаллизации из петролейного эфира выделены кристаллы с т. пл. 141—142°. Для тетрабромида 1-фенилбутадиена-1,3[21] даны т. пл. 142°, 146°, 151°.

Конденсация с малеиновым ангидридом. Смесь 2,5 г 1-фенилбутадиена-1,3 с 2 г малеинового ангидрида нагревалась на водяной бане в течение 3-х часов. После охлаждения прибавлялось немного бензола и реакционная смесь отфильтровывалась. Оставшиеся на воронке кристаллы перекристаллизовывались из бензола. Получено 2,3 г продукта конденсации с т. пл. 119—120°. Продукт конденсации 1-фенилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом имеет т. пл. 120°[22]. При гидролизе полученного продукта путем непродолжительного нагревания с водой получена соответствующая кислота— Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая, с т. пл. 196—197°, с почти количественным выходом.

0,0942 г. веш. 0,2356 г CO_2 ; 0,0496 г H_2O ; % С 68,21; % Н 5,85;

0,0928 г. веш. 0,2316 г CO_2 ; 0,0466 г H_2O ; % С 68,10; % Н 5,60.

$C_{14}H_{14}O_4$. Вычислено % С 68,29; % Н 5,70.

Полученный нами 1-фенилбутадиеи-1,3 по константам близок к описанному Мускатом транс-изомеру, для которого даны т. кип. 76/11 мм: n_D^{20} 1,5920 [19]. Для цис- (так называемого „обыкновенного“) 1-фенилбутадиеи-1,3 даны: т. кип. 95°/20 мм [24], т. кип. 96°/18 мм [25], т. кип. 86°/11 мм, n_D^{20} 1,5950 [19].

Фракция б) при стоянии отчасти закристаллизовывалась. Жидкая часть отделялась от кристаллов путем декантации и разгонялась в вакууме. Собрана фракция 190—193°/3—4 мм в количестве 18 г. Выход димера 25,6%.

n_D^{20} 1,5988; d_4^{20} 1,0327; MR_D 85,990,

$C_{20}H_{20}F_8$. Вычислено MR_D 84,222.

Константы димера 1-фенилбутадиеи-1,3: по данным Лебедева [26] т. кип. 196,5°—197°/5 мм; n_D^{20} 1,6057; d_4^{20} 1,0333; по данным Рибера [27] т. кип. 221°/17 мм; n_D^{20} 1,6016; d_4^{20} 1,0325.

При бромировании димера, в основном, в условиях описанных Рибером [27], получены кристаллы с т. пл. 221—222°. Т. пл. трибромид-димера—223° [27].

Кристаллический продукт реакции, выделенный из высококипящей фракции после перекристаллизации из бензола, имел т. пл. 116—117°. Вес 2,5 г.

0,0060 г. вещ. 0,0594 г. камфоры; депрессия 15°. М 269, 3

$C_{20}H_{20}$. Вычислено М 260.

0,1000 г. вещ. 0,3389 г CO_2 ; 0,76 г H_2O ; %С 92,42; %Н 8,46

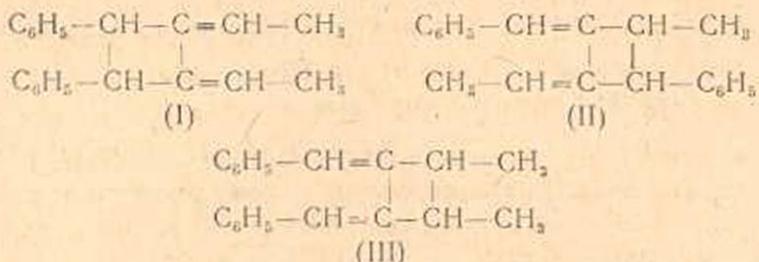
0,0948 г. вещ. 0,3207 г CO_2 ; 0,0714 г H_2O ; %С 92,26; %Н 8,36

$C_{20}H_{20}$. Вычислено: %С 92,31; %Н 7,69

Можно было предполагать, что этот продукт является стереоизомером известного димера 1-фенилбутадиеи-1,3. В этом случае при бромировании и окислении он должен был бы дать те же продукты, что и этот димер.

Бромирование велось, в основном, по способу, описанному Рибером для бромирования димера 1-фенилбутадиеи-1,3 [27]. Получена смолообразная масса, из которой выделить кристаллический продукт не удалось. Окисление велось аналогично окислению димера 1-фенилбутадиеи-1,3, описанному Лебедевым [26]. Получены: бензойная и уксусная кислоты и небольшое количество кристаллов с т. пл. 169—170° (Ввиду малого количества вещество не могло быть ближе исследовано). Следовательно, изученный продукт не является стереоизомером известного димера 1-фенилбутадиеи-1,3. Оставалось предполагать, что этот продукт является димером соединения типа аллена-фенилметилаллена. Для димеров фенилметилаллена, по

аналогии с димерами аллена и его производных, следует принять строения:



По данным окисления изучаемый продукт подходит к (II), который при окислении должен дать бензойную, уксусную и метилфенилантарную кислоты. Температура плавления метилфенилантарной кислоты 170—171° [28] (низкоплавящаяся форма).

Взаимодействие 1-фенил-3-хлорбутена-2 со спиртовым
едким кали

Примерный опыт. В круглодонную колбу с обратным холодильником взято 25 г едкого кали, 200 г этилового спирта и 45 г 1-фенил-3-хлорбутена-2. Смесь нагревалась до кипения на водяной бане в течение 12 часов, после чего реакционная смесь обрабатывалась водой. После фракционирования маслянистого слоя выделены следующие основные фракции: а) 73—75°/4 мм 6,5 г, n_D^{20} 1,5498; б) 95—96°/4 мм 19,5 г, n_D^{20} 1,5284 и в) 195—199°/4—5 мм 1,5 г.

Фракция а) близка по константам к 1-фенилбутину-1 (т. кип. 80°/10 мм, n_D^{20} 1,5480 [12]); с целью установить—не содержится ли в нем 1-фенилбутадиена-1,3, она нагревалась с малеиновым ангидридом. После гидролиза сырого продукта конденсации получено несколько сантиграмм кислоты с т. пл. 197° (Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая кислота). Таким образом, в этой фракции содержится наибольшее количество 1-фенилбутадиена-1,3.

Фракция б) по температуре кипения и показателю лучепреломления соответствовала 1-фенил-3-этоксипутену-1, для которого Исагулянц и Мушегян дали следующие константы: т. кип. 94—96°/5—6 мм; n_D^{15} 1,5312 [15].

Бромирование. К 15 г продукта, охлажденного льдом, прибавлено по каплям 15 г брома. После перегонки получено 16 г бромидов с т. кип. 155—157°/4 мм (т. кип. дибромидов 1-фенил-3-этоксипутена-2 162—163°/7—8 мм [15]).

Фракция в) при стоянии отчасти закристаллизовалась аналогично высококипящей фракции, полученной при взаимодействии порошкообразного едкого кали с 1-фенил-3-хлорбутеном-2 в толуоле.

Взаимодействие 1-фенил-3-хлорбутена-2 с водным раствором едкого кали

Примерный опыт. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, взято 90 г едкого кали, 535 г воды и 30 г 1-фенил-3-хлорбутена-2. Реакционная смесь нагревалась на глицериновой бане до кипения, при энергичном перемешивании, в течение 12,5 часов, после чего органическая часть извлекалась эфиром. После отгонки эфира остаток подвергался разгонке в вакууме. При этом не удалось собрать узкие фракции. Низкокипящие фракции при нагревании с малеиновым ангидридом давали небольшое количество продукта конденсации, который при гидролизе давал кислоту с т. пл. 197° (Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая кислота). Таким образом, и в этих условиях 1-фенилбутadiен-1,3 образовался в небольшом количестве.

Взаимодействие 1-п-толил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали. Получение 1-п-толилбутadiена-1,3

Оптимальный опыт. В прибор, которым мы пользовались при синтезе 1-фенилбутadiена-1,3, вносилось 450 г порошкообразного едкого кали и 90 г 1-п-толил-3-хлорбутена-2 в 90 г толуола. Реакционная смесь энергично перемешивалась и нагревалась до кипения на глицериновой бане в течение двух часов, после чего прибавлялась вторая порция едкого кали—135 г. Нагревание и перемешивание продолжались еще 2 часа. Реакционная смесь обрабатывалась, как в случае 1-фенилбутadiена-1,3. После отгонки толуола остаток перегонялся в вакууме. Получены следующие основные фракции: а) 96—97°/9 мм—16 г и б) 200—220/8 мм—29,5 г.

Фракция а) снова перегонялась в вакууме. Получен продукт с т. кип. 84—85°/6 мм 13 г. Выход 1-п-толилбутadiена-1,3 18,1% теории.

$$n_D^{20} 1,5752; \quad d_4^{20} 0,9270; \quad MR_D 51,347.$$

$$C_{11}H_{12}F_5. \quad \text{Вычислено } MR_D 48,463.$$

Для полученного Брандом 1-п-толилбутadiена-1,3 (см. примечание на стр. 550), который, повидимому, является цис-изомером, дана т. кип. 78°/0,005 мм. Как уже указывалось выше, предполагается, что полученный нами 1-п-толилбутadiен-1,3 является транс-изомером.

$$0,0910 \text{ г вещ. } 0,3044 \text{ г } CO_2; \quad 0,0704 \text{ г } H_2O; \quad \%C 91,23; \quad \%H 8,59;$$

$$0,0806 \text{ г вещ. } 0,2702 \text{ г } CO_2; \quad 0,0508 \text{ г } H_2O; \quad \%C 91,42; \quad \%H 8,24.$$

$$C_{11}H_{12}. \quad \text{Вычислено } \%C 91,66; \quad \%H 8,34.$$

Конденсация с малеиновым ангидридом. Смесь 3 г 1-п-толилбутadiена-1,3 с 2 г малеинового ангидрида нагревалась несколько часов на водяной бане. Освободить продукт конденсации от смол не удалось. Сырой продукт нагревался с водой в течение нескольких часов. После перекристаллизации из воды получено 2,2 г бесцвет-

ных кристаллов с т. пл. 200—201°— Δ^4 -3-*n*-толилтетрагидрофталевая кислота.

0,0956 г вещ. 0,2414 г CO₂; 0,0576 г H₂O; %C 68,86; %H 6,69;

0,1024 г вещ. 0,2582 г CO₂; 0,0589 г H₂O; %C 68,77; %H 6,39.

C₁₂H₁₆O₄. Вычислено %C 69,22; %H 6,15.

Фракция б) Выделение кристаллов из этой фракция, как имело место в случае 1-фенилбутадиена-1,3, не замечалось. Эта фракция перегонялась дважды с дефлегматором. Димер 1-*n*-толилбутадиена-1,3 перегнался при 207—210°/4 мм (выход 29,3% теории).

n_D^{20} 1,5702; d_4^{20} 0,9905; MR_D 95,425.

C₂₂H₂₄F₈. Вычислено MR_D 93,460.

0,1060 г вещ. 0,3540 г CO₂; 0,0780 г H₂O, %C 91,08, %H 8,21;

0,1034 г вещ. 0,3464 г CO₂; 0,0774 г H₂O, %C 91,36; %H 8,37.

C₂₂H₂₄. Вычислено %C 91,66; %H 8,34.

Взаимодействие 1-*n*-кумил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали. Получение 1-*n*-кумилбутадиена-1,3

Оптимальный опыт. В прибор, которым мы пользовались при получении 1-фенилбутадиена-1,3, внесено 280 г порошкообразного едкого кали и 70 г 1-*n*-кумил-3-хлорбутена-2 в 90 г толуола. Реакционная смесь при энергичном перемешивании нагревалась на глицериновой бане до кипения (119—120°) в течение 5,5 часов, после чего было прибавлено еще 70 г едкого кали. Нагревание и перемешивание продолжались еще 4,5 часа. Реакционная смесь обрабатывалась, как в случае 1-фенил-3-хлорбутена-2. При разгонке в вакууме получены следующие основные фракции:

а) 104—110°/10 мм и б) 200—242°/10 мм.

Фракция а). После повторной перегонки фракции получено 6,5 г вещества с т. кип. 105—106°/7 мм. Выход 1-*n*-кумил-бутадиена-1,3 11,3% теории.

n_D^{16} 1,5460; d_4^{16} 0,9056; MR_D 60,140.

C₁₃H₁₆F₂. Вычислено MR_D 57,699.

0,1118 г вещ. 0,3702 г CO₂; 0,1010 г H₂O; %C 90,30; %H 10,01;

0,1046 г вещ. 0,3470 г CO₂; 0,0946 г H₂O; %C 90,43; %H 10,03.

C₁₃H₁₆. Вычислено %C 90,69; %H 9,31.

Конденсация с малеиновым ангидридом. Смесь 2 г продукта с 1 г малеинового ангидрида нагревалась на водяной бане в течение 6 часов. После нагревания сырого продукта с водой и фильтра-

мин получены 0,8 г бесцветных кристаллов Δ^4 -3-*л*-кумилтетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 205—206°.

0,0546 г вещ. 0,1424 г CO_2 ; 0,0322 г H_2O ; %C 71,12; %H 6,75;

0,0873 г вещ. 0,2272 г CO_2 ; 0,0527 г H_2O ; %C 70,98; %H 6,70.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено %C 70,83; %H 6,94.

Фракция б). После двукратной разгонки в вакууме получен продукт с т. кип. 238—241°/8 мм 20,5 г. Выход димера 1-*л*-кумилбутадиена-1,3—35,6% теории.

n_D^{20} 1,5548; d_4^{20} 0,9680; M_{R_D} 114,029.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_8$. Вычислено M_{R_D} 111,931.

0,1160 г вещ. 0,3831 г CO_2 ; 0,1056 г H_2O ; %C 90,07; %H 10,11;

0,1056 г вещ. 0,3490 г CO_2 ; 0,0960 г H_2O ; %C 90,13; %H 10,09.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}$. Вычислено %C 90,69; %H 9,31.

Взаимодействие 1-*з*-нафтил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали. Получение 1-*з*-нафтилбутадиена-1,3

В условиях получения описанных арилбутадиенов 1-*з*-нафтилбутадие-1,3 получался в незначительном количестве. Применение стабилизатора — фенил- β -нафтиламина значительно повысило выход мономера. Большую эффективность стабилизатора в этом случае можно объяснить тем, что в отличие от фенилбутадиена, толилбутадиена и кумилбутадиена, этот арилбутадие-1,3 при нагревании, наряду с димером, дает значительное количество полимера.

Оптимальный опыт. В описанный в предыдущих разделах прибор помещено 280 г порошкообразного едкого кали и добавлен раствор 70 г 1-*з*-нафтил-3-хлорбутена-2 и 1 г фенил- β -нафтиламина в 90 г толуола. Реакционная смесь перемешивалась и нагревалась до кипения в течение трех часов, после чего вносилась вторая порция едкого кали—70 г. Перемешивание и нагревание продолжались еще 3 часа. Продукт реакции обрабатывался, как в описанных выше случаях. Получены две основные фракции а) 149—154°/10 мм и б) 154—239°/10 мм.

После разгонки фракции а) получено 7 г 1-*з*-нафтилбутадиена-1,3 (выход 12%) с т. кип. 139°—141°/5 мм.

n_D^{20} 1,6238; d_4^{20} 1,0026; M_{R_D} 63,373.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2$. Вычислено M_{R_D} 59,183.

Вещество не стойкое. При стоянии быстро темнеет.

0,1100 г вещ. 0,3327 г CO_2 ; 0,0760 г H_2O ; %C 92,40; %H 7,67;

0,1062 г вещ. 0,3602 г CO_2 ; 0,0730 г H_2O ; %C 92,51; %H 7,63.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$. Вычислено %C 93,33; %H 6,67.

Конденсация с малеиновым ангидридом. В первых опытах бралась эквимолекулярная смесь 1- α -нафтилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. Так как выяснилось, что на один моль 1- α -нафтилбутадиена-1,3 расходуются три молекулы малеинового ангидрида, то в дальнейшем бралась соответствующая смесь. 2 г 1- α -нафтилбутадиена-1,3 нагревались с 3 г малеинового ангидрида на водяной бане в течение 6 часов. После охлаждения прибавлялся бензол и раствор фильтровался. Осадок на фильтре промывался горячим бензолом. Получен 1 г слегка окрашенного продукта с т. пл. 264°.

0,0830 г вещ. 0,1980 г CO₂; 0,0320 г H₂O; %C 65,06; %H 4,27;

0,0507 г вещ. 0,1204 г CO₂; 0,200 г H₂O; %C 64,89; %H 4,38.

C₂₆H₁₈O₉. Вычислено %C 65,82; %H 3,80.

Фракция б) представляла собою очень вязкую, темную жидкость. При перегонке из нее не получено индивидуального продукта. Для получения более чистого димера вышеописанный опыт повторен в отсутствии стабилизатора. Исходное количество 1- α -нафтил-3-хлорбутена-2—40 г. После фракционирования продукта реакции получены следующие основные фракции:

149—151°/7—8 мм (мономер) 1,5 г, выход 4,5%.

207—273°/7—8 мм (димер) 7,5 г, выход 22,5%.

В колбе осталась темная масса, затвердевающая при охлаждении (полимер), 12 г.

Димер представлял собою полужидкую массу, слегка окрашенную в желтый цвет (перегонялся с некоторым разложением).

0,1020 г вещ. 0,3434 г CO₂; 0,0636 г H₂O; %C 91,81; %H 6,93;

0,1032 г вещ. 0,3472 г CO₂; 0,0648 г H₂O; %C 91,73; %H 6,97.

C₂₈H₂₄. Вычислено %C 93,33; %H 6,67.

Взаимодействие 1-*п*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали

При взаимодействии 1-*п*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 с едким кали, даже в случае применения стабилизатора и при наличии большого избытка щелочи, 1-*п*-феноксифенилбутадие-1,3 не мог быть выделен вследствие его большой склонности к полимеризации. Получены только его димер и полимер.

Примерный опыт. В описанный в предыдущих разделах прибор взято 135 г порошкообразного едкого кали и 45 г 1-*п*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 в 60 г толуола. Реакционная смесь энергично перемешивалась и нагревалась до кипения в течение 3-х часов, после чего прибавлялось еще 45 г едкого кали. Перемешивание и нагревание продолжались в тех же условиях еще 2,5 часа. Продукт реакции обрабатывался водой, как в остальных случаях, и после удаления толуола, разгонялся в вакууме. Получено несколько мл фрак-

ции, перегонявшейся в пределах 145—247°/6 мм, основная же часть продукта реакции отгонялась при 247—285°/6 мм. В колбе оставался темный осадок—полимер; вес 12,5 г. При разгонке фракции 247—285°/6 мм получено 8 г полутвердого, слегка окрашенного продукта, с т. кип. 268—274°/3 мм (выход димера 20,7%).

0,1048 г вещ. 0,3294 г CO₂; 0,0654 г H₂O; %C 85,72; %H 6,92;

0,1080 г вещ. 0,3370 г CO₂; 0,0650 г H₂O; %C 85,10; %H 6,66.

C₃₂H₂₈O₂. Вычислено %C 86,48; %H 6,32.

В ы в о д ы

1. Установлено, что при взаимодействии 1-арил-3-хлорбутенов-2 с порошкообразным едким кали, в результате отщепления элементов галогеноводорода и реакции изомеризации, образуются 1-арилбутadiены-1,3, в случае же спиртового едкого кали продуктами реакции являются 1-арил-3-этоксидбутены-1.

2. Изученная реакция 1-арил-3-хлорбутенов-2 с едким кали может явиться новым путем получения 1-арилбутadiенов-1,3 и их производных из доступного сырья.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Агеева — ЖРФХО, **37**, 662, 1905.
2. R. Lespieau — Bull. Soc. chim. [4] **29**, 528, 1921; С. **1922**, 1. 1361.
3. Е. Ф. Зеберг — ЖОХ, **5**, 1016, 1935.
4. Я. М. Слободин — ЖОХ, **8**, 1220, 1938.
5. А. Е. Фаворский — ЖРФХО, **50**, 557, 1918.
6. F. Tiemann — Ber. **24**, 2870, 1891; Р. Я. Левина — ЖОХ, **6**, 1092, 1936.
7. G. Clamician и P. Silber — Ber., **23**, 1160, 1890.
8. M. Bourguet — Ann. chim. (10), **3**, 191, 325, 1925.
9. Я. Н. Гинзбург — ЖОХ, **8**, 1029, 1938.
10. Р. Я. Левина и Ф. Ф. Цуриков — ЖОХ, **4**, 1250, 1934. Р. Я. Левина — ЖОХ, **7**, 1587, 1937; **9**, 2287, 1939; Р. Я. Левина и А. А. Петров, ЖОХ, — **7**, 747, 1937; Р. Я. Левина, Л. Е. Карелева и Н. А. Эльямберг — ЖОХ, **10**, 913, 1940.
11. Р. Я. Левина и Н. А. Шеглова — ЖОХ, **11**, 527, 1941.
12. Р. Я. Левина и Е. М. Попов — ЖОХ **11**, 533, 1941.
13. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мушегян — Изв. Арм. ФАН ССР, № 9—10, 47, 1942; Изв. АН. Арм. ССР, № 4, 58, 1947; ДАН Арм. ССР, № 4, 59, 1947; ДАН СССР, **58**, № 2, 165, 1947.
14. В. Д. Азатян — Изв. АН Арм. ССР, № 8, 81, 1946; ДАН СССР, **LIX**, **5**, 901, 1948.
15. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мушегян — ДАН СССР, **58**, № 2, 165, 1947.
16. Au. Klages—Ber., **35**, 2049 (1902); С. v. d. Heide — Ber., **37**, 2104, 1904; F. Straus — Ber., **42**, 2866, 1909; И. Мауревич — ЖРФХО, **46**, 13, 1914; E. C. Cognier и G. A. Rorr — J. Am. Chem. Soc., **69**, 2231, 1947.
17. С. В. Лебедев — ЖРФХО, **45**, 1249, 1913; С. В. Лебедев и А. А. Иванов — ЖРФХО, **48**, 997, 1916.

18. C. B. Lebedev և A. A. Ivanov — ЖРФХО, 48, 997, 1916; H. Staudinger և A. A. Ashdown — Ber., 63, 717, 1930; H. A. Bruson և H. Staudinger — Ind. Eng. Chem. 18, 381, 1926; C. 1926, 1, 34-33; E. J. du Pont de Nemours — C. 1933, 11, 142; H. A. Bruson — C. A. 27, 1893, 1933.
19. J. E. Muskat և M. Herrman, J. Am. Chem. Soc., 53, 252, 1931.
20. C. N. Riiber — Ber., 36, 1404, 1903.
21. C. Liebermann և C. N. Riiber — Ber., 35, 2696, 1902, Au. Klages — Ber., 35, 2649, 1902; C. N. Riiber — Ber., 36, 1404, 1903.
22. O. Diels և K. Alder — Ber., 52, 2081, 1929.
23. O. Grummitt և E. I. Becker — J. Am. Chem. Soc., 70, 149, 1948.
24. C. Liebermann և C. N. Riiber — Ber., 35, 2696, 1902.
25. C. v. d. Heide — Ber., 37, 2101, 1904.
26. C. B. Lebedev և A. A. Ivanov — ЖРФХО, 997, 1916.
27. C. N. Riiber — Ber., 37, 2272, 1904.
28. H. J. Зелинский և сопр. — Ber., 24, 1891.

Հայկական ՍՍԻ ԳԱ իսկական անդամ **Վ. Ի. Իսագուլյանց** եւ **Գ. Տ. Եսայան**

1-ԱՐԻԼ-3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԿԾՈՒ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՅՑԱՄԲ

ԱՐԻԼ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Այնտանքում զույգ է տրված, որ 1-արիլ-3-քլոր-2-բուտենների և փոշիացրած կծու կալիումի փոխազդեցությամբ ամխաջրածնային լուծիչների մեջ (բենզոլ, տուլուոլ և այլն), ստացվում են արիլբուտադիենների իրենց զիմերների և պոլիմերների նեո միասին: Այդ սեպիցիան կարելի է բացատրել նեոսայլ կերպ. սկզբում արիլքլորբուտեններից պոկվում է HCl և զոյանում է ալկիլբենային միացություն, որը նեոս կնթարկվում է ալկիլբեն-ալկեն-զիենային հայանի փոխարկման. Զի բացառված նաև այն ննարավորությունը, որ սկզբում սեղի է ունենում կրկնակի կապի սեղափոխում զեպի արիլ խումբը, որից նեոս պոկվում է HCl և ստացված ալկենը փոխարկվում է 1,3-զիենի:

Երբ սրպես լուծիչ վերցվում է սպիրտ, սեղի է ունենում կրկնակի կապի սեղափոխում զեպի արիլ խումբը և քլորը փոխարինվում է էթօքսի խմբով, ախպիսով ստացվում են 1-արիլ-3-էթօքսի-1-բուտեններ:

Կծու կալիումի ազդեցությամբ 1-արիլ-3-քլոր-2-բուտենների փոխարկումներից ալկիլ մանրամասն ուսումնասիրված է նրա փոխարկումը 1-արիլ-1,3-բուտադիենների: Փոշիացրած կծու կալիում ազդելով 1-ֆենիլ-, 1-պ-տոլիլ-, 1-պ-կումիլ-, 1-զ-նաֆիլի-, 1-պ-ֆենոքսի-3-քլոր-2-բուտենների վրա, ստացված են՝ 1-ֆենիլ-1,3-բուտադիեն, 1-պ-տոլիլ-1,3-բուտադիեն, 1-պ-կումիլ-1,3-բուտադիեն, 1-զ-նաֆիլի-1,3-բուտադիեն, նրանց ցիկլիկ զիմերները և պոլիմերները: 1-պ-ֆենոքսի-3-ֆենիլ-2-քլորբուտենի զեպում ննարավոր է լինում անջատել միայն համապատասխան զիենի զիմերը և պոլիմերը:

Ստացված արիլբուտադիեններն, ըստ երևույթին, հանդիսանում են

տրանս իզոմերներ: նրանք, բացի ֆենիլբուտադիենից, չեն նկարագրված գրականության մեջ: Ստացված արիլբուտադիենների կառուցվածքը հաստատված է մալինաթթվային անհիդրիդի հետ տված միացություններով՝ Δ^4 -3-ֆենիլտետրահիդրաֆթալուիթիլի անհիդրիդ և զբոսկանության մեջ նկարագրված՝ Δ^4 -3-ֆենիլ-, Δ^4 -3-պ-տոլիլ-, Δ^4 -3-պ-կումիլ տետրահիդրոֆթալաթիլու: Անջատված է նաև 1 մոլ 1-զ-նաֆթիլբուտադիենի և 3 մոլ մալինաթթվային անհիդրիդի կոնդենսման պրոդուկտը (այս միացության կառուցվածքը գեռես չի հաստատված):

1-Արիլ-3-բլար-2-բուտենների և փոշիացրած կծու կալիումի միջև տեղի ունեցող սեպիտան հանդիսանում է արիլ բուտադիենների ստացման նոր ուղի: