

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

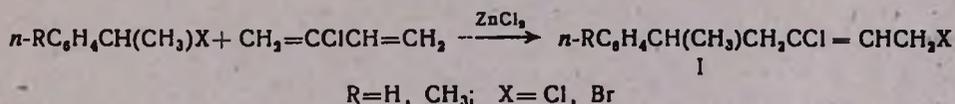
XVI. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,3-ДИГАЛОГЕН-5-АРИЛГЕКСЕНОВ-2

С. А. ВАРТАНЯН, Ф. В. ДАНГЯН и К. Л. САРКИСЯН

Установлено, что  $\alpha$ -хлорэтилбензол, *n*-метил- $\alpha$ -хлорэтилбензол и  $\alpha$ -бромэтилбензол в присутствии хлористого цинка присоединяются к 2-хлорбутadiену-1,3 исключительно в положении 1,4 с образованием 1,3-дигалоген-5-арилгексенов-2. Из последних получены соответствующие спирты, ацетаты, эфиры, амины, нитрил, кислота и продукты дегидрохлорирования эфира.

Известно, что  $\alpha$ -галоидалкиловые эфиры [1] и  $\alpha,\beta$ -дихлортетрагидрофуран [2] присоединяются к хлоропрену исключительно в положении 1,4 с образованием соответствующих 1,3-дигалоген-5-алкилгексенов.

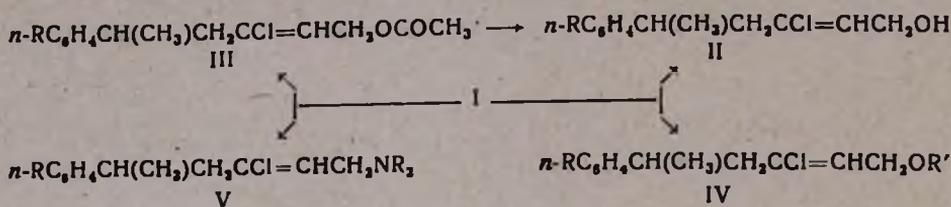
Интересно было уточнить возможность присоединения  $\alpha$ -галоидалкилбензолов к разнообразным диеновым мономерам. В настоящей работе мы поставили себе целью изучить порядок и направленность реакции присоединения  $\alpha$ -хлорэтилбензола, *n*-метил- $\alpha$ -хлорэтилбензола и  $\alpha$ -бромэтилбензола к хлоропрену и исследовать превращения полученных дихлоридов. Оказалось, что указанные хлориды в присутствии хлористого цинка без растворителя также присоединяются к хлоропрену, причем только по месту 1,4, с образованием 1,3-дигалоген-5-арилгексенов-2 (I).



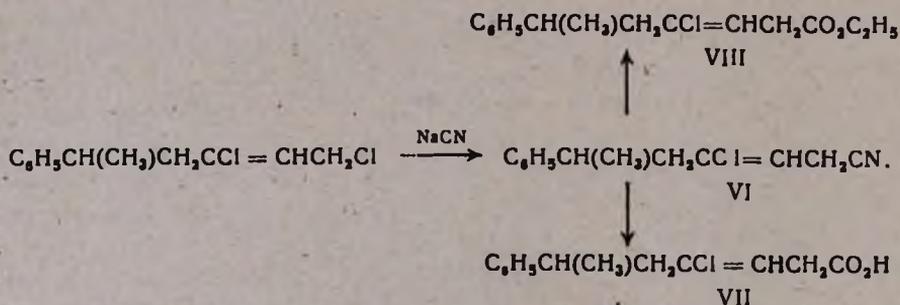
Структура полученных галогенидов I доказана окислением 1,3-дихлор-3-фенилгексена-2 с помощью перманганата калия, приведшим к образованию хлоруксусной и  $\beta$ -фенилмасляной кислот.

Показано, что хлорид I (R=H) гидролизуеться водным раствором едкого кали с образованием 1-окси-3-хлор-5-фенилгексена-2 II, структура которого доказана ИК спектром; в последнем обнаружены частоты поглощения, характерные для гидроксильной (3380—3440  $\text{см}^{-1}$ ) и замещенной винильной (1660—1670  $\text{см}^{-1}$ ) групп, а также для ароматического ядра (1603  $\text{см}^{-1}$ ). Хлориды I (R=H, CH<sub>3</sub>) в растворе спирта в присутствии порошкообразного едкого кали образуют эфиры IV, в растворе уксусной кислоты с уксуснокислым натрием образуют ацетаты III; гидролизом ацетата с R=H получен спирт II, идентичный

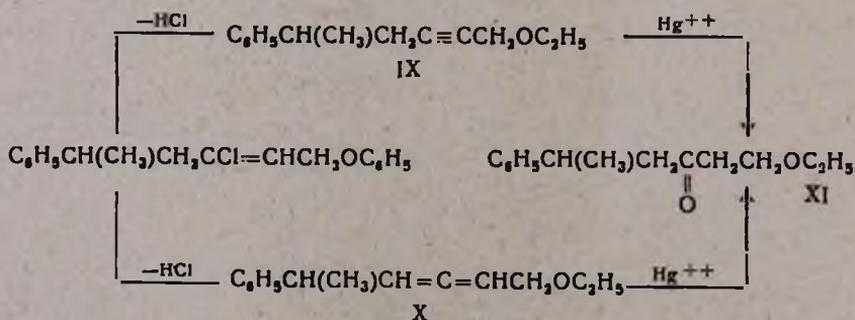
спирту, полученному омылением хлорида I ( $R=H$ ). Указанные хлориды реагируют с аминами и дают амины V:



1,3-Дихлор-5-фенилгексен-2 образует с цианистым натрием при 68—70° нитрил VI. В ИК спектре обнаружены частоты поглощения, характерные для нитрильной ( $2253\text{ см}^{-1}$ ) группы. Нитрил гидролизуется концентрированной соляной кислотой с образованием 1-карбокси-3-хлор-5-фенилгексена-2 VII и подвергается алкохолизу, превращаясь в этиловый эфир 3-хлор-5-фенил-2-гексен-1-карбоновой кислоты VIII:



Отщеплением хлористого водорода от 1-этокси-3-хлор-5-фенилгексена-2 IV ( $R=H$ ,  $R'=C_2H_5$ ) с помощью спиртового раствора едкого кали получена смесь ацетиленового IX и алленового X эфиров. В ИК спектрах соответственно обнаружены частоты поглощения ацетиленовой ( $2030\text{ см}^{-1}$ ) и алленовой ( $1950\text{ см}^{-1}$ ) связей. С помощью хроматографирования на пластинке нам не удалось разделить ацетиленовый эфир от алленового. При гидратации смеси эфиров IX и X в присутствии сернокислой ртути получен кетоэфир XI:

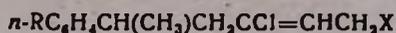


## Экспериментальная часть

*Синтез дигалогенидов I.* К смеси 0,3 моля свежеперегнанного  $\alpha$ -галондэтилбензола [3] и 1,5 г сухого хлористого цинка при 23—25°C из капельной воронки в течение 1 часа добавлялось 0,3 моля 2-хлор-бутадиена-1,3, затем реакционная смесь перемешивалась в течение 5 часов и оставлялась на ночь. На следующий день смесь перемешивалась еще 6 часов. Затем добавлялся эфир, экстракт многократно промывался водой, высушивался сульфатом магния и перегонялся в вакууме.

Константы полученных дигалогенидов I приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	Cl	72,8	124/1	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub>	1,5420	1,112	64,80	63,28	30,80	31,00
CH <sub>3</sub>	Cl	70	124/0,5	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub>	1,5420	1,098	69,61	67,90	28,72	28,80
*H	Br	76	139—140/3	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClBr	1,5610	1,303	67,96	66,18	13,17	12,98

\* Анализ на бром; найдено %: 29,43; вычислено 29,24.

*Окисление 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2 I (R=H).* 23 г дихлорида смешивалось с 180 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 4 часов при 8—10° малыми порциями вносилось 34 г перманганата калия. Смесь перемешивалась 3 часа при комнатной температуре. На следующий день перекись марганца отфильтровывалась, многократно промывалась горячей водой, водный раствор экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира нейтральных продуктов не оставалось. Водный раствор солей выпаривался досуха на водяной бане, остаток подкислялся, тщательно экстрагировался эфиром, экстракт высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира получались хлоруксусная кислота, т. пл. 62° [4] и  $\beta$ -фенилмасляная кислота, т. кип. 127—129°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5125 [5]. Константы кислот хорошо совпадают с литературными данными.

*1-Окси-3-хлор-5-фенилгексен-2 II.* а) Смесь 60 мл 15%-ного водного раствора поташа и 10 г дихлорида I (R=H) нагревалась при 95°. После охлаждения продукт экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получалось 9,3 г (97,8%) спирта II; т. кип. 138—139°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,5420;  $d_4^{20}$  1,1040. MR<sub>D</sub> найдено 60,06, вычислено 59,94. Найдено %: C 68,49; H 7,27; Cl 17,00. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>OCl. Вычислено %: C 68,46; H 7,12; Cl 16,86.

б) Гидролизом 7 г ацетата III ( $R=H$ ) 10%-ным раствором едкого кали в течение 21 часа при  $95^\circ$  получалось 4,5 г спирта II; т. кип.  $138-139^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5420.

1-Алкокси-3-хлор-5-арилгексены-2 IV. К смеси 50 мл метилового или этилового спирта и 5,5 г едкого кали при перемешивании добавлялось 10 г дихлорида I ( $R=H, CH_3$ ). Реакционная масса нагревалась при  $70-80^\circ$  в течение 5-6 часов. Затем отгонялась основная часть спирта, остаток нейтрализовался соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получались эфиры, константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

 $n-RC_6H_4CH(CH_3)CH_2CCl=CHCH_2OR'$ 

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	86,7	124-125/2	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> OCl	1,5212	1,044	65,49	64,67	16,20	15,81
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,5	129-130/2	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> OCl	1,5170	1,041	69,29	69,29	15,00	14,88
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	89,5	118/2	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> OCl	1,5220	1,028	70,74	69,29	14,76	14,88
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	130-131/1	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> OCl	1,5165	1,014	75,21	73,91	13,86	14,05

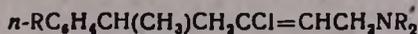
1-Ацетокси-3-хлор-5-фенилгексен-2 III ( $R=H$ ). Смесь 10 г 1,3-дихлор-3-фенилгексена-2 и 7,2 г ацетата калия в 50 мл уксусной кислоты перемешивалась 16 часов при  $110^\circ$ . Прибавлялось 50 мл воды, смесь экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась в вакууме. Получалось 10,5 г (95,4%) 1-ацетокси-3-хлор-5-фенилгексена-2. Т. кип.  $144-145^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5210;  $d_4^{20}$  1,0870. MR<sub>D</sub> найдено 70,73, вычислено 69,30. Найдено %: C 66,54; H 7,04; Cl 13,78. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: C 66,53; H 6,73; Cl 14,06.

1-Ацетокси-3-хлор-5-п-толилгексен-2 III ( $R=CH_3$ ). Аналогичным способом из 12 г дихлорида I ( $R=CH_3$ ), 7 г ацетата натрия и 50 мл уксусной кислоты получалось 10 г (86%) 1-ацетокси-3-хлор-5-п-толилгексена-2; т. кип.  $146^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5275;  $d_4^{20}$  1,075. MR<sub>D</sub> найдено 76,19, вычислено 73,92. Найдено %: C 68,01; H 7,39; Cl 13,78. C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: C 67,91; H 7,13; Cl 13,32.

1-Амино-3-хлор-5-арилгексены-2 V. Смесь 10 г дихлорида I ( $R=H, CH_3$ ) и 20 мл диэтиламина в закрытой ампуле оставалась при комнатной температуре 2 дня. Реакционная смесь подкислялась разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания выщелачивались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялись в вакууме. [В случае диметиламина бралось 30 мл абсолютного эфира и пропускался газо-

образный диметиламин до привеса 4 г, а в случае пиперидина—3 г хлорида I (R=H) и 3 г пиперидина]. Таким образом, получались амины V, константы которых приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		C	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	62,6	108—109/1	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NCI	1,5200	1,000	72,18	71,59	5,84	5,89
*H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,7	142/4	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NCI	1,5150	0,9933	80,44	80,82	5,27	5,28
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60	119/1	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> NCI	1,5190	0,9860	77,47	76,21	5,66	5,56
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,3	139—140/1	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> NCI	1,5150	0,9731	86,62	85,45	5,05	5,00
H		82,6	161/3	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NCI	1,5336	1,028	83,81	83,24	5,35	5,04

\* Хлорэтилат, т. пл. 78—79°; йодэтилат, т. пл. 98° (эфир).

**1-Циан-3-хлор-5-фенилгексен-2 VI.** К смеси 7 г цианистого натрия, 5,5 г йодистого калия, 36 мл ацетона, 36 мл этилового спирта, 18 мл воды в течение 1 часа добавлялось 22 г 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2. Реакционная смесь перемешивалась на водяной бане при 60° в течение 26 часов. После соответствующей обработки получалось 15 г (71,4%) 1-циан-3-хлор-5-фенилгексена-2; т. кип. 149—150°/2 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5345; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,079. MR<sub>D</sub> найдено 63,23, вычислено 62,85. Найдено %: N 6,36. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl. Вычислено %: N 6,38.

**1-Карбокси-3-хлор-5-фенилгексен-2 VII.** Смесь 3,3 г цианида VI и 40 мл дымящей соляной кислоты нагревалась на водяной бане при 70° в течение 14 часов. Реакционная масса экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получалось 3 г (83,8%) 1-карбокси-3-хлор-5-фенилгексена-2; т. кип. 173—174°/3 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5365. Найдено %: C 65,50; H 6,70. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: C 65,40; H 6,28.

**Этиловый эфир 3-хлор-5-фенил-2-гексен-1-карбоновой кислоты VIII.** К 30 мл безводного спирта, насыщенного хлористым водородом, по каплям добавлялось 5,5 г нитрила VI и смесь нагревалась на водяной бане при 70° в течение 9,5 часов. Реакционная масса экстрагировалась эфиром, промывалась водой, высушивалась сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получалось 6 г (90%) эфира VIII; т. кип. 136—137°/1 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5156; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,070. MR<sub>D</sub> найдено 75,09, вычислено 73,92. Найдено %: Cl 13,70. C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: Cl 13,32.

**Дегидрохлорирование 1-этокси-3-хлор-5-фенилгексена-2 IV (R=H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).** К смеси 70 мл безводного спирта и 12 г порошкооб-

разного едкого кали по каплям добавлялось 22 г 1-этокси-3-хлор-5-фенилгексена-2. Реакционная масса перемешивалась в течение 7,5 часов при 76°. Основная часть спирта отгонялась, остаток нейтрализовался разбавленной соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получалось 17,5 г (94%) смеси продуктов IX, X; т. кип. 126—128°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,5150;  $d_4^{20}$  0,9792. Найдено %: С 83,24; Н 9,23.  $C_{14}H_{18}O$ . Вычислено %: С 83,16; Н 8,91.

*1-Этокси-5-фенилгексенон-3 XI*. Смесь 45 мл 85%-ного этилового спирта, 2 г сульфата ртути, 0,5 мл серной кислоты и 7,5 г дегидрогалондированного продукта IX, X нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 часов. Из реакционной массы отгонялся спирт, смесь нейтрализовалась карбонатом калия, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния. Получалось 6 г (73,6%) 1-этокси-5-фенилгексанона-3; т. кип. 137—138°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5032;  $d_4^{20}$  1,002.  $M_{RD}$  найдено 64,89; вычислено 64,90. Найдено %: С 76,31; Н 9,04.  $C_{14}H_{20}O_2$ . Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 7 VII 1967

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XVI. 1,3-ԴԻՀԱԼՈԳԵՆ-5-ԱՐԻԼՀԵՔՍԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԴԱՆԴՅԱՆ և Կ. Լ. ՍԱՐԿՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է մի քանի բենզիլհալոգենիդների և 2-քլորբուտադիեն-1,3-ի միացման ռեակցիան: Պարզված է, որ  $\alpha$ -քլորէթիլբենզոլը, պ-մեթիլ- $\alpha$ -քլորէթիլբենզոլը, ինչպես նաև  $\alpha$ -բրոմէթիլբենզոլը, առանց լուծիչի, ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին բացառապես 1,4-տեղերում, առաջացնելով 1,3-դիհալոգեն-5-արիլհեքսեն-2-ներ I:

Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է 1,3-դիքլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի օքսիդացմամբ, ինչպես նաև նրանց I նուկլեոֆիլ տեղակալման մի շարք ռեակցիաների օգնությամբ: Այսպես, 1,3-դիհալոգեն-5-արիլհեքսեն-2-ներից ստացված է սպիրտ II, ացետատ III, եթեր IV, ամին V: I ( $R=H$ ) քլորիդը լուծիչի ներկայությամբ նատրիումի ցիանիդի հետ գոյացնում է համապատասխան նիտրիլը VI: Վերջինիս հիդրոլիզով ստացվում է թթու VII և էսթեր VIII:

Ցույց է տրված, որ 1-էթօքսի-3-քլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ից հալոգենաչրածին պոկեյլիս ստացվում է ացետիլենային IX և ալենային X եթերների խառնուրդ, որոնց հիդրատացմամբ ստացված է կետոեթեր XI:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 10, 195 (1957).
2. Б. А. Восси, А. А. Петров, ЖОХ, 28, 1426 (1958).
3. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 63 (1962).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966).
5. Georg A. Olah, S. J. Kuhn, D. G. Barnes, J. Org. Chem., 29, 2685 (1964).
6. Словарь орг. соед., 1, ИЛ, Москва, 1949, 421.
7. Словарь орг. соед., 2, ИЛ, Москва, 1949, 737.