

## ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СИНТЕЗ 1-ФЕНИЛ- и 1-( $\alpha,\beta$ )-НАФТИЛ-2,3,4-ТРИХЛОРБУТЕНОВ-2 И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. О. БАБАЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и С. В. ТОГАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна

Поступило 3 X 1968

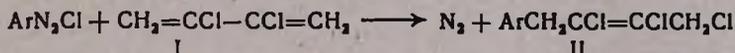
2,3-Дихлорбутадиеи-1,3 (I) хлорарилируется, образуя не описанные в литературе 1-фенил- и 1-( $\alpha,\beta$ )-нафтил-2,3,4-трихлорбутены (II). Используя первичный атом хлора в их молекулах, получены соответствующие продукты конденсации с этиловыми эфирами малоновой (III, R=H, Br) и ацетоуксусной (V, R=H, Br) кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 1.

В предыдущей работе [1] нами показана возможность хлорарилирования галогенсодержащих диеновых соединений. Продолжая исследования в этой области, в настоящей статье описывается взаимодействие 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 с *o*-этил- и *o*-изопропиланилинами, а также с  $\alpha,\beta$ -нафтиламинами.

Во всех случаях были получены соответствующие 1-фенил- и 1-( $\alpha,\beta$ )-нафтил-2,3,4-трихлорбутены-2 (II).

Константы полученных аддуктов приведены в таблице.

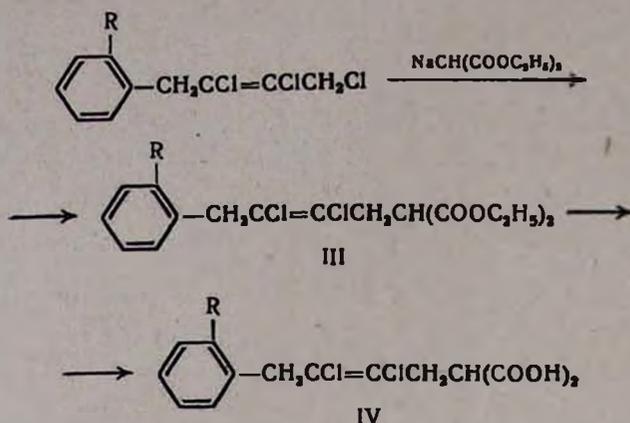


Ar=*o*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $\alpha$ -нафталин,  $\beta$ -нафталин.

В ИК спектрах *o*-этил- и *o*-изопропил-1-фенил-2,3,4-трихлорбутенов-2 двузамещенной двойной связи соответствует характерная полоса поглощения 1635 см<sup>-1</sup>, двойным связям ароматического кольца— около 1575 см<sup>-1</sup>. Область поглощения 1225 см<sup>-1</sup> соответствует двузамещенному бензолу. Валентным колебаниям =C—N кольца и CH<sub>2</sub>-группы боковой цепи соответственно отвечают полосы поглощения 3030 и 2940 см<sup>-1</sup>. В ИК спектрах 1- $\alpha$  и  $\beta$ -нафтил-2,3,4-трихлорбутенов-2 полосы валентных колебаний двойной связи налагаются на полосы аналогичных колебаний кольца.

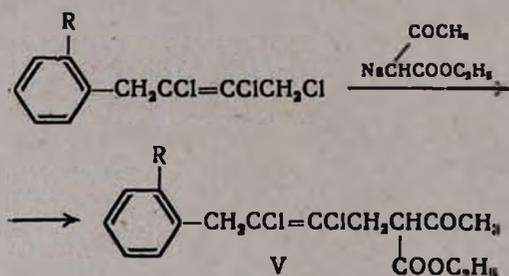
Используя в молекуле 1-фенил-2,3,4-трихлорбутена-2 первичный атом хлора, были осуществлены малоновый и ацетоуксусный синтезы. Взаимодействием 1-фенил- и 1-*o*-бромфенил-2,3,4-трихлорбутенов-2 с диэтиловым эфиром малоновой кислоты получены диэтиловые эфиры

фенил- $\beta,\gamma$ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III); щелочным гидролизом III ( $R=H$ ) получена соответствующая кислота IV ( $R=H$ ).



III ( $R=H, Br$ ); IV ( $R=H$ ).

Взаимодействием с ацетоуксусным эфиром получены 1-фенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V,  $R=H$ ) и 1-*o*-бромфенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V,  $R=Br$ ).



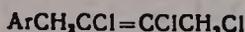
V ( $R=H, Br$ ).

### Экспериментальная часть

**1- $\alpha$ -Нафтил-2,3,4-трихлорбутен-2.** К смеси 76 мл ацетона и 32 мл воды прибавлены 13 г хлористой меди и 1 г окиси кальция. Затем из капельной воронки прибавлен раствор 30 г 2,3-дихлорбутадена-1,3 в 120 мл ацетона и 0,1 г гидрохинона. При интенсивном перемешивании смеси из капельной воронки постепенно прибавлен водный раствор нафтилхлордиазония, приготовленный из 36 г  $\alpha$ -нафтиламина, 120 мл концентрированной соляной кислоты, 35 г азотистокислого натрия в 76 мл воды и 50 г льда. Интенсивное выделение азота наблюдалось примерно через 10–15 минут после прибавления 30–40 мл раствора соли диазония. Температура реакционной смеси поднялась до 30–35°. Реакционная смесь перемешана до прекращения выделения азота, затем экстрагирована 200 мл эфира,

эфирный экстракт промыт слабым раствором щелочи, несколько раз водой и высушен безводным хлористым кальцием. После удаления растворителя выпало белое кристаллическое вещество 1- $\alpha$ -нафтил-2,3,4-трихлорбутен-2; т. пл. 70—72°. Выход 16 г (23,2%).

Аналогичным образом синтезированы 1-фенил- и  $\beta$ -нафтил-2,3,4-трихлорбутены-2 (II), константы которых приведены в таблице.



Таблица

Ar	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		% Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub>	43,6	119—120/1	—	1,5590	1,227	69,45	68,15	40,69	40,41
<i>o</i> -изо-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	24	123—124/1	—	1,5515	1,225	72,36	72,767	38,33	38,38
$\alpha$ -нафтил	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub>	23,2	—	70—72	—	—	—	—	37,33	37,32
$\beta$ -нафтил	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub>	17,3	—	53—54	—	—	—	—	37,61	37,32

*Диэтиловый эфир  $\beta$ , $\gamma$ -дихлоркротилмалоновой кислоты.* К натриевому производному диэтилового эфира малоновой кислоты, приготовленному из 30 мл малонового эфира и 1,1 г натрия, при охлаждении водой и перемешивании по каплям прибавлено 10 г 1-фенил-2,3,4-трихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 7—8 часов. После охлаждения реакционной смеси к ней прибавлено 10—15 мл разбавленной соляной кислоты. Продукт конденсации экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 14,7 г (85,3%) диэтилового эфира фенил- $\beta$ , $\gamma$ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III, R=H); т. кип. 172° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,5131;  $d_4^{20}$  1,192; MR<sub>D</sub> найдено 90,48, вычислено 89,68. Найдено %: Cl 19,50. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: Cl 19,75.

Аналогичным образом из 12 г 1-*o*-бромфенил-2,3,4-трихлорбутена-2 получено 12 г (71,8%) диэтилового эфира *o*-бромфенил- $\beta$ , $\gamma$ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III, R=Br)—вязкой жидкости с т. кип. 185—186° при 1 мм. Найдено %: Cl+Br 34,50. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>BrCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: Cl+Br 34,47.

*Фенил- $\beta$ , $\gamma$ -дихлоркротилмалоновая кислота (IV).* Смесь 3 г едкого натра, 3 мл этилового спирта и 10 г диэтилового эфира фенил- $\beta$ , $\gamma$ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III, R=H) нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5—5,5 часов. После охлаждения реакционная масса нейтрализована соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира получено 5,5 г (65,4%) белых игольчатых кристаллов; т. пл. 151—152° (из эфира). Найдено %: Cl 23,15. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: Cl 23,43.

1-Фенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V). К смеси, приготовленной из 30 мл ацетоуксусного эфира и 1,2 г (0,05 моля) натрия, из капельной воронки при интенсивном перемешивании прибавлено 11,5 г (0,05 моля) 1-фенил-2,3,4-трихлорбутена-2. Реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 часов. После охлаждения к ней прибавлено 20—25 мл воды. Продукт реакции экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г (87,5%) 1-фенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V, R=H); т. кип. 170° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5290;  $d_4^{20}$  1,205;  $M_{R_D}$  найдено 83,97; вычислено 83,41. Найдено %: Cl 21,38.  $C_{16}H_{13}Cl_2O_3$ . Вычислено %: Cl 21,57.

Аналогичным образом из 12 г 1-о-бромфенил-2,3-дихлорбутена-2 получено 12,5 г (80,6%) 1-о-бромфенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V, R=Br)—вязкой жидкости с т. кип. 187—188° при 1 мм.

## ՀԱՆՈՒԿԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴԻԵՆԱՑԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՆՈՐԱՐԻՆՈՒՄ

II. 1-Ֆենիլ- եվ 1-( $\alpha,\beta$ )-նաֆթիլ-2,3-ՏԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ԳԱՆԻ ՓՈՆԵԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Հ. ԲԱՐԱՏԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

2,3-Դիքլորբուտադիեն-1,3-ի քլորարիլմամբ ստացված են գրականության մեջ չնկարագրված 1-ֆենիլ- և 1-( $\alpha,\beta$ )-նաֆթիլ-2,3,4-արիքլորբուտեններ-2 (II); Օդտազործելով 1-արիլ-2,3,4-արիքլորբուտեն-2-ներին մոլեկուլներում առաջնալին քլորը, սինթեզված են համապատասխան բրոմֆենիլ- և ֆենիլ- $\beta,\gamma$ -դիքլորկրոտիլմոնաթթուների դիէթիլէսթերներ (III), որոնց հիմնալին հիդրոլիզով ստացված են կարբոնական թթուներ (IV), և օ-բրոմֆենիլ, 1-ֆենիլ-2,3-դիքլոր-5-կարբէթօքսիհեպտեն-1-ոններ-6 (V): Ստացված միացությունների կառուցվածքն հաստատված է սպեկտրալ անալիզի սվլյաներով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тогамян, ЖОрХ, 5, 316 (1969).