

КОНДЕНСАЦИЯ 2-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 С
 НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОКАРБОНОВЫМИ
 КИСЛОТАМИ И ИХ ЭФИРАМИ

Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. М. ИСПИРЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 16 XII 1970

Взаимодействием 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с акриловой и метакриловой кислотами и их эфирами получены 3-метил-4-хлор- и 1,3-диметил-4-хлорциклогексен-3-карбоновые кислоты и соответствующие эфиры.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

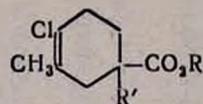
Ранее [1] нами было показано, что взаимодействием 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с акриловой и метакриловой кислотами и их эфирами получают 3-хлор-4-фенил- и 1-метил-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-1-карбоновые кислоты и их эфиры. С целью выяснения влияния метильного радикала на направление присоединения в настоящей работе изучалась реакция 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами и их эфирами.

Согласно литературным данным, 2-хлор-3-метилбутадиен (в виде его сульфона) взаимодействует с акриловой кислотой, образуя соответствующий аддукт [2]. Известно также, что 2-хлор-3-метилбутадиен-1,3 взаимодействует с метилметакрилатом, β, β -диметилакролеином и оксизопренилвинилкетонем, однако структуры полученных аддуктов не доказаны [3].

В результате конденсации 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с диенофилами акрилового и метакрилового ряда можно было ожидать образования двух возможных изомеров: 3-метил-4-хлор- и 3-хлор-4-метилциклогексен-3-1-карбоновой кислоты.

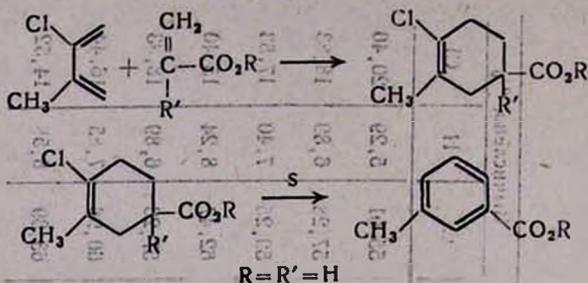
Структура полученного продукта была установлена химическим путем; дегидрированием 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты в присутствии серы [4] была получена *m*-метилбензойная кислота с т. пл. 110—111°.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %		
								C	H	Cl	C	H	Cl
H	H	58,72	144/3	71	—	—	C ₈ H ₁₁ O ₂ Cl	54,95 54,89	5,01; 5,03	19,95 19,93	55,01	5,29	20,40
CH ₃	H	59,04	104/3	—	1,1103	1,4820	C ₉ H ₁₃ O ₂ Cl	56,89 56,92	6,58; 6,54	18,72 18,51	57,28	6,89	18,83
C ₂ H ₅	H	61,24	110/3	—	1,1040	1,4810	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ Cl	58,84 58,89	7,01; 7,19	17,39 17,64	59,25	7,40	17,53
C ₄ H ₉	H	62,26	124/3	—	1,1020	1,4830	C ₁₂ H ₁₉ O ₂ Cl	62,06 62,11	7,86; 7,98	14,97 14,92	62,47	8,24	15,40
H	CH ₃	59	141/3	58	—	—	C ₉ H ₁₃ O ₂ Cl	56,84 56,88	6,68; 6,58	18,83 18,95	57,28	6,89	18,83
C ₂ H ₅	CH ₃	60	101—102/3	—	1,1109	1,4810	C ₁₁ H ₁₇ O ₂ Cl	60,65 60,69	7,59; 7,54	15,98 16,09	60,96	7,85	16,44
C ₄ H ₉	CH ₃	64,93	130/3	—	1,1102	1,4870	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ Cl	63,92 63,89	8,34; 8,28	14,99 15,02	63,39	8,58	14,52

Примечание: R=R'=H получено Альдером, т. кип. 144°/3 мм, т. пл. 71°.



Строение полученных веществ подтверждено ИК спектрами, в которых наблюдаются поглощения в области 1675—1680 (двухзамещенная связь C=C); 1740—1748 (CO), 2900—3000 см^{-1} (CH_3).

Экспериментальная часть

3-Метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновая кислота. Смесь 10 г 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, 8 г акриловой кислоты, 0,2 г гидрохинона, 0,3 г SnCl_2 нагревали в запаянной ампуле при 135° 5 часов. После удаления непрореагировавших исходных веществ остаток перегнали в вакууме. Получили 10 г 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты.

Аналогичным образом получены остальные 3-метил-4-хлор- и 1,3-диметил-4-хлорциклогексен-3-карбоновые кислоты и их эфиры, константы которых приведены в таблице.

Дегидрирование 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты. Смесь 10 г 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты и 1,8 г серы нагревали при 110 — 112° в вакууме (10 мм) в токе азота 3 часа. После охлаждения смесь обработали 10%-ным раствором щелочи, затем щелочной раствор подкислили разбавленной соляной кислотой. Получили 5 г (64,1%) *m*-метилбензойной кислоты, которая после перекристаллизации (петролейный эфир) плавилась при 1110 — 1111° . Найдено %: C 70,21; 70,29; H 5,62; 5,74. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено %: C 70,58; H 5,81.

2-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹԻԼՔՐՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-ի ԿՈՆԴԵՍՈՒՄԸ
ՉԶԱԳԵՑԱՄ ՄՈՆՈԿԱՐՐՈՆԱԹՐՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԱՆՑ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Բ. Մ. ԻՍԻՐՅԱՆ և Վ. Չ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ՚ մ

Ցույց է տրված, որ աղրիլաթթվի և մետաղրիլաթթվի, ինչպես նաև նրանց էսթերների հետ 2-քլոր-3-մեթիլբուտատիեն 1,3-ի կոնդենսամբ ստացվում են 3-մեթիլ-4-քլոր- և 1,3-դիմեթիլ-4-քլորցիկլոհեքսենային թթուները և նրանց համապատասխան էսթերները:

