

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ХЛОР- И 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНОВ-1,3
 С АЛКОКСИБЕНЗОЛАМИ

Г. А. ХУДАВЕРДЯН, К. М. АВОЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 10 VI 1970

Показано, что взаимодействием 2-хлор- и 2,3-дихлорбутадиенов с метокси- и этоксибензолами в присутствии H_3PO_4 получают с удовлетворительными выходами соответствующие 4-алкоксиарил-2-хлор- и 2,3-дихлорбутены-2.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было изучено взаимодействие 2-хлор-, и 2,3-дихлорбутадиенов-1,3 с ароматическими углеводородами [1—3]; было показано, что присоединение преимущественно происходит в положение 1,4.

Продолжая исследования в области алкенилирования ароматических углеводородов хлордиенами, мы осуществили конденсацию фенетола и анизола с 2-хлор- и 2,3-дихлорбутадиенами. В результате взаимодействия 2-хлорбутадиена с анизолом и фенетолом были получены соответствующие 4-алкоксиарил-2-хлорбутены-2. При этом установлено, что реакция конденсации при низких температурах не дает положительных результатов; выходы повышаются с повышением температуры.

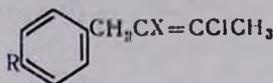
Взаимодействием 2,3-дихлорбутадиена-1,3 с анизолом и фенетолом при 80—90° с удовлетворительными выходами получены 4-алкоксиарил-2,3-дихлорбутены-2 (соотношение компонентов 1 : 2).

В ИК спектрах полученных веществ наблюдается характерная полоса поглощения алкоксильных групп в области 1030—1070 и 1240 cm^{-1} . Бензольному кольцу отвечают полосы 1606, 1585, 1496 cm^{-1} . На пара-замещение указывает ряд полос в области поглощения обертонов бензола 1870, 1770 cm^{-1} . Анализ полос в области 700—800 cm^{-1} не мог быть однозначным, хотя отсутствие в этом случае полосы в области 810—840 cm^{-1} исключало наличие других изомеров.

В спектрах нет полос деформационных колебаний группировки $CH_2=C$, что указывает на центральное положение двойной связи (1,4-присоединение).

Экспериментальная часть

4-п-Метоксифенил-2-хлорбутен-2. К смеси 40 г (0,378 моля) анизола, 9,8 г (0,1 моля) безводной ортофосфорной кислоты и 0,1 г гидро-



№ соединений	R	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _{rD}		Молекулярная формула	Cl, %	
							найдено	вычислено		найдено	вычислено
1	C ₂ H ₅ O	H	34,20	105—107/2	1,0651	1,5298	60,94	60,05	C ₁₃ H ₁₅ OCl	17,39 17,46	16,80
2	CH ₃ O	H	55,10	92—93/2	1,1070	1,5380	55,54	55,44	C ₁₁ H ₁₃ OCl	17,22 17,31	18,06
3	CH ₃ O	Cl	52,00	108—110/2	1,2121	1,5471	60,45	60,47	C ₁₁ H ₁₂ OCl ₂	30,52	30,60
4	C ₂ H ₅ O	Cl	44,00	130—131/3	1,1870	1,5372	64,92	64,48	C ₁₃ H ₁₄ OCl ₂	28,12 27,92	28,90

Таблица 2

Условия реакции алкенилирования анизола и фенолола
2-хлор- и 2,3-дихлорбутадиенами-1,3 в присутствии
безводной ортофосфорной кислоты

№ соединений	Мольное соотношение компонентов и H ₃ PO ₄	Время реакции, часы	Температура реакции, °С	Выход продуктов реакции	
				г	%

хлоропрениланизол

1	0,25 : 0,5 : 0,1	4	50	6,0	22,0
2	0,25 : 0,5 : 0,1	8	50	9,0	32,7
3	0,25 : 0,75 : 0,1	4	50	9,0	36,7
4	0,25 : 0,75 : 0,1	8	50	10,0	40,6
5	0,25 : 0,75 : 0,1	14	50	13,5	55,1
6	0,25 : 0,75 : 0,1	2	70	6,0	22,0
7	0,25 : 0,75 : 0,1	4	70	9,0	36,7

хлоропрен:фенолол

1	0,25 : 0,75 : 0,1	4	50	—	—
2	0,25 : 0,75 : 0,1	8	50	—	—
3	0,25 : 0,75 : 0,1	4	80—90	7,0	26,6
4	0,25 : 0,5 : 0,1	4	80—90	8,0	31,0
5	0,25 : 0,75 : 0,1	8	80—90	9,0	34,2

2,3-дихлорбутадиеи-1,3: анизола

1	0,1 : 0,2 : 0,1	4	80—90	—	—
2	0,1 : 0,3 : 0,1	8	80—90	4,0	17,0
3	0,1 : 0,2 : 0,2	14	80—90	7,0	30,3
4	0,1 : 0,3 : 0,2	16	80—90	9,0	39,0

2,3-дихлорбутадиеи-1,3: фенолола

1	0,1 : 0,3 : 0,2	18	80—90	10,0	43,0
2	0,1 : 0,2 : 0,2	18	80—90	10,5	44,0

хинона при постоянном перемешивании и при 50° постепенно прибавляли 22,1 г (0,25 моля) хлоропрена, разбавленного равным объемом анизола. Реакционную смесь при этой температуре перемешивали 14 часов. После охлаждения смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали эфиром, эфирный раствор несколько раз промывали водой и высушивали хлористым кальцием. После отгонки растворителя и избытка анизола остаток перегоняли в вакууме. Получили 13,5 г (55,1%) 4-п-метоксифенил-2-хлорбутена-2. Аналогичным образом были получены 4-п-алкоксифенил-2-хлор- и -2,3-дихлорбутены-2. Константы полученных продуктов приведены в таблице 1, а условия реакции—в таблице 2.

Окислением продуктов конденсации 2-хлор- и 2,3-дихлорбутадие-нов с аниолом 25%-ной азотной кислотой получена анисовая кислота с т. пл. 182—184°, а при окислении продуктов конденсации вышеуказанных хлордиенов с фенололом—п-этоксibenзойная кислота с т. пл. 192—194°, что соответствует литературным данным [4].

2-ՔԼՈՐ- ԵՎ 2,3-ԴԻՔԼՈՐՐՈՒՄԱԴԻԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽՆԵՐԳՈՐՄՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆԶՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Դ. Ա. ԽՈՒԴԱՎԵՐԴՅԱՆ, Կ. ՄՏ. ԱՎՈՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Իրազործվել է H_3PO_4 -ի ներկայությամբ ֆենետոլի և անիզոլի կոնդենսումը 2-քլոր- և 2,3-դիքլորրուտադիենների հետ:

Անիզոլի և ֆենետոլի ու 2-քլորրուտադիեն-1,3-ի փոխներգործությամբ ստացվել են համապատասխան 4-ալկոքսիարիլ-2-քլորրուտեն-2-ներ: Հաստատվել է, որ կոնդենսման ռեակցիան ցածր ջերմաստիճաններում լավ արդյունքներ չի տալիս: Ջերմաստիճանի բարձրացմամբ կոնդենսման արդյունքի հարթ մեծանում է:

2,3-Դիքլորրուտադիեն-1,3-ի և անիզոլի ու ֆենետոլի փոխներգործությամբ 80—90°-ում բավարարելով ստացվել են 4-ալկոքսիարիլ-2,3-դիքլորրուտեն-2-ներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, В. О. Бабаян, Г. А. Худавердян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 3, 643 (1967).
2. В. О. Бабаян, Г. А. Худавердян, Л. Г. Григорян, ЖОрХ, 6, 2179 (1970).
3. Г. А. Худавердян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Сб. научн. тр., Арм. пед. инст. им. Х. Абовяна, «Химия», 1, 45 (1970).
4. Е. А. Вдовцова, М. А. Алексюк, ЖОХ, 32, 1494 (1962).