

## ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### III. СИНТЕЗ 4-АРИЛ-1,2,3-ТРИХЛОРБУТЕНОВ-1 И ИХ АРИЛИРОВАНИЕ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 21 V 1970

Изучена реакция хлорарилрования 1,2-дихлорбутадиена-1,3 ароматическими солями диазония. Получены не описанные в литературе замещенные 4-арил-1,2,3-трихлорбутены-1. Используя атом хлора в положении 3 молекулы арилтрихлорбутенов, получены соответствующие 3,4-диарил-1,2-дихлорбутены-1.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

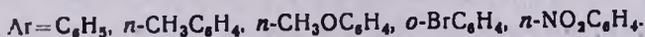
В ранее опубликованной работе [1] нами было изучено хлорарилрование 2,3-дихлорбутадиена-1,3 ароматическими солями диазония.

В настоящей статье сообщаются результаты исследования реакций ароматических солей диазония с 1,2-дихлорбутадиеном-1,3. В качестве исходных для синтеза диазониевых солей были использованы анилин, *п*-толуидин, *п*-анилидин, *о*-броманилин и *п*-нитроанилин. Во всех случаях были получены с удовлетворительными выходами соответствующие замещенные в бензольном ядре 4-арил-1,2,3-трихлорбутены-1, строение которых было установлено ИК спектрами.

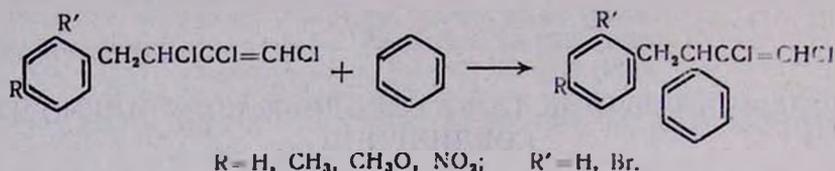
В ИК спектрах продуктов конденсации солей диазония с 1,2-дихлорбутадиеном-1,3 наблюдаются характерные полосы поглощения концевых замещенных винильных групп в области 1648—1650 и ароматического кольца—1950, 1880, 1810  $см^{-1}$ .

Метоксильной группе соответствует полоса поглощения в области 1270—1230  $см^{-1}$ . Орто-замещенному бензолу отвечают полосы поглощения 1950, 1920, 1885, 1840, 1800, 1700, пара-замещенному—1900, 1790  $см^{-1}$ .

В ИК спектрах всех продуктов конденсации наблюдается характерная полоса поглощения валентных колебаний концевой замещенной винильной группы (1648—1650  $см^{-1}$ ) и отсутствует полоса, характерная для центральной двойной связи (1600—1620  $см^{-1}$ ). Следовательно, соли арилдиазония присоединяются к 1,2-дихлорбутадиену-1,3 в положении-3,4.



Взаимодействием 4-арил-1,2,3-трихлорбутена-1 с бензолом аналогично ранее полученным 1,4-диарил-2,3-дихлорбутенам-2 [2] получены соответствующие 3,4-диарил-1,2-дихлорбутены-1.



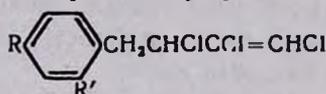
### Экспериментальная часть

**4-Фенил-1,2,3-трихлорбутен-1.** К раствору 40 мл ацетона и 20 мл воды прибавлено 7 г CuCl<sub>2</sub> и 0,5 г CaO, затем из капельной воронки прибавлен раствор 15 г 1,2-дихлорбутадиена-1,3 в 60 мл ацетона, содержащего 0,1 г гидрохинона. При интенсивном перемешивании по каплям прибавлен водный раствор хлористого фенилдиазония, приготовленный из 18 г анилина, 60 мл концентрированной соляной кислоты, 17,5 г азотистокислого натрия, 40 мл воды и 25 г льда. Интенсивное выделение азота наблюдается примерно через 10—15 минут после прибавления 40—45 мл раствора соли диазония. Температура реакции повысилась до 30°. После прибавления раствора соли диазония реакционная смесь перемешивалась до прекращения выделения азота, затем прибавлено 200 мл эфира. Эфирный раствор промыт разбавленным раствором щелочи, несколько раз водой и высушен хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. При 103—104°/1,5 мм перегонялся 4-фенил-,3,3-трихлорбутен-1.

Аналогично получены соответствующие 4-арил-1,2,3-трихлорбутены-1, константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы полученных продуктов конденсации



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	55,73	103—104/1	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub>	1,2840	1,5680	59,96	58,91	45,09	45,22
CH <sub>3</sub>	H	52,58	121—122/1	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub>	1,2470	1,5591	64,62	63,53	42,56	42,68
CH <sub>3</sub> O	H	40,16	143/2	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> OCl <sub>3</sub>	1,3110	1,5650	65,94	65,17	40,00	40,11
H	Br	41,72	139—140/1	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,5859	1,5900	66,91	66,67	59,37*	59,30*
NO <sub>2</sub>	H	38,01	Т. пл. 84—85	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NOCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	36,20	36,00

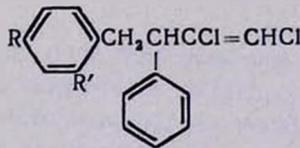
\* Анализ на Br + Cl.

*Взаимодействие 4-фенил-1,2,3-трихлорбутена-1 с бензолом.* К смеси, приготовленной из 40 мл бензола и 0,3 г безводного хлористого алюминия при перемешивании постепенно из капельной воронки прибавлено 10 г 4-фенил-1,2,3-трихлорбутена-1. Перемешивание при комнатной температуре продолжалось 5—6 часов до полного прекращения выделения хлористого водорода, после чего к смеси прибавлено 30 мл разбавленной (8%) соляной кислоты. Бензольный раствор тщательно промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. При 157—158°/1,5 мм перегнается 3,4-диарил-1,2-дихлорбутен-1.

Аналогичным образом получены остальные замещенные в ядре 3,4-диарил-1,2-дихлорбутены-1, константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Константы продуктов арирования 4-арил-1,2,3-трихлорбутенов-1



R	R'	Выход, %	Т. кип. °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	59,52	157—158/1,5	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub>	1,2110	1,5894	78,15	77,18	25,94	25,63
CH <sub>3</sub>	H	60,03	164—165/1,5	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub>	1,1830	1,5838	82,26	82,77	24,24	24,39
H	Br	66,37	183—184/1,5	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BrCl <sub>2</sub>	1,4330	1,6074	85,69	85,91	41,38*	41,90*
NO <sub>2</sub>	H	65,36	Т. пл. 81—82	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	—	—	—	22,36	22,05

\* Анализ на Br + 2Cl.

ՀԱՆՈՒՅՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԳԻՆԵԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՂՈՐԱՐԻՂՈՒՄ

III. 4-ԱՐԻԼ-1, 2, 3-ՏՐԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐ-1-Ի ՄԻԹԵՋ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՐԻՂՈՒՄԸ

Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 1,2-դիբրոբուտադիեն-1,3-ի քլորարիլման ռեակցիան արոմատիկ շարքի դիազոնիումի աղերով: Ստացված են գրականության մեջ չնկարագրված մի շարք 4-արիլ-1, 2, 3-տրիբրոբուտեններ-1: Օգտագործելով արիլբրոբուտենների մոլեկուլներում երկրորդային ածխածնի ատոմի մոտ գտնվող քլորի ատոմը, ստացվել են 3,4-դիարիլ-1,2-դիբրոբուտեններ-1:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ. 5, 317 (1969).
2. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О., Бабаян, Сб. науч. тр., Химия 1. Армпединститут им. Х. Абовяна, 1970, стр. 17.