

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА  
 2-ХЛОР-3-ФЕНИЛБУТАДИЕНА-1,3 С АКРИЛОВОЙ,  
 МЕТАКРИЛОВОЙ И КОРИЧНОЙ КИСЛОТАМИ  
 И ИХ ЭФИРАМИ

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

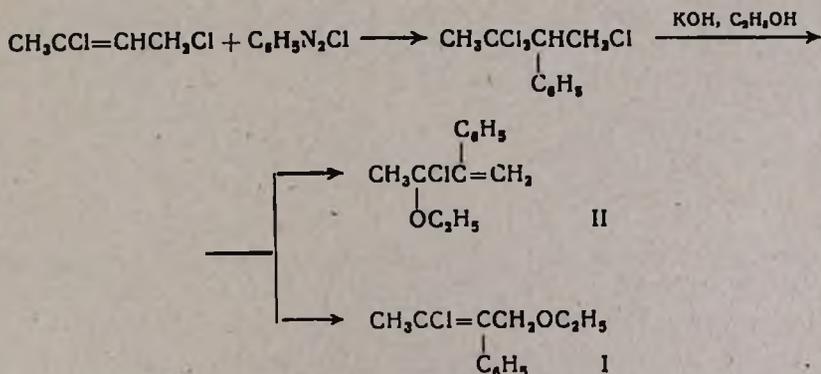
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 10 VI 1970

Показано, что при взаимодействии 1-этокси-2-фенил-3-хлорбутена-2 с диенофилами акрилового ряда в присутствии  $\text{CuCl}_2$  в первой стадии реакции происходит отщепление молекулы спирта в положении-1,4 в результате чего получается 2-хлор-3-фенилбутадие-1,3, вступающий во второй стадии в диеновую конденсацию с диенофилами указанного ряда. При этом получают соответствующие кислоты и эфиры 3-хлор-4-фенил- и 1-метил-3-хлор-4-фенилциклогексенового ряда.

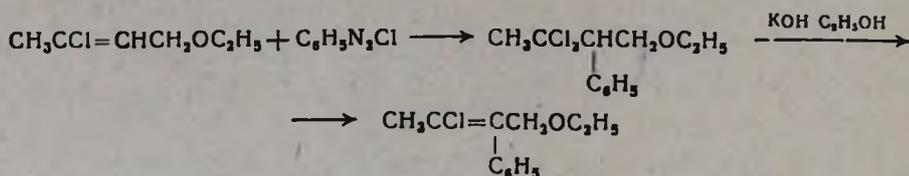
Табл. 1, библиограф. ссылки 2.

С целью выяснения возможности использования арилхлорбутадие-нов в диеновом синтезе мы пытались получить 2-хлор-3-фенилбутадие-1,3 дегидрохлорированием спиртовой щелочью 1,3,3-трихлор-2-фенилбутана. Последний был получен хлорфенилированием 1,3-дихлорбутена-2. В результате дегидрохлорирования с помощью едкого кали в присутствии этилового спирта получен 1-этокси-3-хлор-2-фенилбутен-2 (75—80%) с примесью 3-этокси-2-фенил-3-хлорбутена-2 (15%).

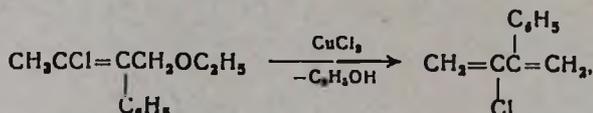


Строение полученного основного эфира было установлено спектрально. В ИК спектре найдены поглощения 1650 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1120 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ); 630 ( $\text{C}-\text{Cl}$ ) и 1955, 1890, 1820, 1720  $\text{cm}^{-1}$  (монозамещенное бензольное ядро); в ИК спектре второго эфира— 905 ( $=\text{CH}_2$ ), 1150 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 675 ( $\text{C}-\text{Cl}$ ) и 1960, 1890, 1820, 1720  $\text{cm}^{-1}$  (монозамещенное бензольное ядро).

С целью точного установления структуры полученного эфира поставлен встречный синтез. Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 со спиртовой щелочью получен 1-этокси-3-хлорбутен-2 [1], хлорфенилированием последнего — 1-этокси-2-фенил-3,3-дихлорбутан, дегидрохлорированием которого — 1-этокси-2-фенил-3-хлорбутен-2. Константы и данные ИК спектра идентичны с константами эфира I.



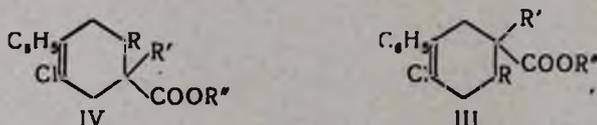
Согласно литературным данным [2], хлоркروتиловые эфиры в щелочной среде при 140—150° отщепляют молекулу спирта с образованием 2-хлорбутадиена. Можно было ожидать, что аналогичное отщепление может происходить и с замещенными хлоркروتиловыми эфирами. Действительно, 1-этокси-3-хлор-2-фенилбутен-2 при нагревании в запаянной ампуле при 190—200° отщепляет молекулу спирта с образованием фенилхлоропрена:



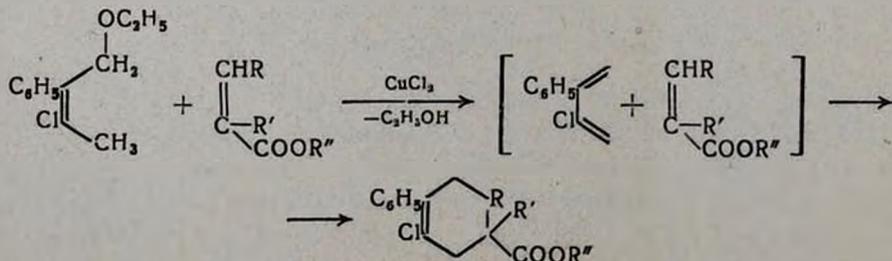
который сразу же полимеризуется даже в присутствии стабилизаторов.

С целью проведения конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена с диенофилами акрилового ряда нами использовался 1-этокси-2-фенил-3-хлорбутен-2. Предполагалось, что в присутствии диенофилов образовавшийся в результате отщепления спирта 2-хлор-3-фенилбутадиен сразу же вступит в диеновую конденсацию, не успев полимеризоваться.

При взаимодействии 2-фенил-3-хлорбутадиена-1,3 с акриловой, метакриловой и коричной кислотами и их эфирами можно было ожидать образования двух изомерных аддуктов:

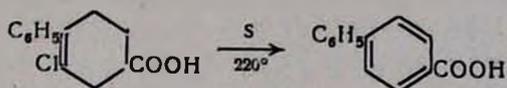


В результате взаимодействия были получены преимущественно продукты с формулой IV:



В ИК спектрах всех продуктов наблюдаются поглощения 1599 (сопряж. C=C), 652 (C—Cl), 1574—1535 (бензольное кольцо), 1725—1715  $\text{см}^{-1}$  (C=O).

Для подтверждения структуры продукт конденсации 1-этоксид-2-фенил-3-хлорбутена-2 и акриловой кислоты подвергнут дегидрогенизации и восстановлению, в результате чего получена *p*-фенилбензойная кислота с т. пл. 228—229°, что соответствует литературным данным [2].



Таким образом, в случае конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с несимметричными диенофилами получают *p*-фенилкарбокислые производные, что указывает на ориентирующую роль фенильного радикала.

### Экспериментальная часть

**2,2,4-Трихлор-3-фенилбутан.** К водно-ацетоновой смеси (180 мл ацетона и 61 мл воды) прибавлено 12,5 г хлористой и 5 г уксуснокислой меди. Затем из капельной воронки прибавлен ацетоновый раствор 1,3-дихлорбутена-2 (30 г дихлорбутена-2 и 120 мл ацетона). При охлаждении реакционной смеси (лед) и интенсивном перемешивании из капельной воронки постепенно прибавлен охлажденный водный раствор фенилхлордиазония, приготовленный из 35 г анилина, 100 мл концентрированной соляной кислоты, 36 г азотистокислого натрия, 76 мл воды и 50 г льда. Температура реакционной смеси поддерживалась около 9°. Перемешивание продолжено до прекращения выделения азота. Продукт экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт слабым раствором щелочи, несколько раз водой и высушен хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 1 мм. Получено 17,7 г (30,5%) 2,2,4-трихлор-3-фенилбутана; т. кип. 98—100°;  $d_4^{20}$  1,2390;  $n_D^{20}$  1,5550;  $M_{RD}$  найдено 60,38, вычислено 59,33. Найдено %: Cl 44,10 43,90.  $C_{10}H_{11}Cl_3$ . Вычислено %: Cl 44,80.

**1-Этоксид-2-фенил-3-хлорбутен-2.** К раствору 111 г КОН в 20 мл этанола при комнатной температуре прибавлено 15 г 2,2,4-трихлор-3-фенилбутана. При этом температура реакционной смеси повысилась до 70°. Затем смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром; эфирный раствор несколько раз промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 1,5 мм. Получены две фракции. I фракция: т. кип. 76—78°, выход 1,5 г (15%);  $d_4^{20}$  1,0090;  $n_D^{20}$  1,5510;  $M_{RD}$  найдено 59,20; вычислено 58,32. Найдено %: Cl 17,20; 17,41.  $C_{12}H_{15}OCl$ . Вычислено %: Cl 16,90. II фракция: т. кип. 86—89°, выход 7,5 г (85%);  $d_4^{20}$  1,1060;  $n_D^{20}$  1,5440;  $M_{RD}$  найдено 59,15, вычислено 58,32. Найдено %: Cl 17,35; 17,40.  $C_{12}H_{15}OCl$ . Вычислено %: Cl 16,90. Общий выход 9 г (68,18%).

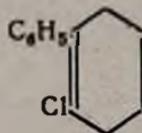
*1-Этокси-2-фенил-3,3-дихлорбутан.* К водно-ацетоновому раствору (180 мл ацетона, 51 мл воды) прибавлено 12,5 г хлористой меди, затем из капельной воронки— ацетоновый раствор 1-этокси-3-хлорбутена-2 (30 г 1-этокси-3-хлорбутена-2 и 120 мл ацетона). При охлаждении реакционной смеси (лед) и интенсивном перемешивании из капельной воронки постепенно прибавлен охлажденный водный раствор фенилхлордиазония, приготовленный из 35 г анилина, 100 мл концентрированной соляной кислоты, 36 г азотистокислого натрия, 76 мл воды и 50 г льда. Перемешивание продолжено до прекращения выделения азота. Продукт экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт слабым раствором щелочи, несколько раз водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 2 мм. Получено 10 г (21,26%) 1-этокси-2-фенил-3,3-дихлорбутана; т. кип. 93—94°/2 мм;  $d_4^{20}$  1,1660;  $n_D^{20}$  1,5370;  $M_{RD}$  найдено 65,392; вычислено 66,090. Найдено %: Cl 27,95; 28,00.  $C_{12}H_{16}OCl_2$ . Вычислено %: Cl 28,34.

*1-Этокси-2-фенил-3-хлорбутен-2.* К нагретому раствору 3,5 г КОН в 7 мл этанола прибавлено 12 г 1-этокси-2-фенил-3,3-дихлорбутана. После нагревания в течение 1 часа смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен сернохлористым натрием и перегнан в вакууме при 2 мм. Получено 6 г (57,8%) 1-этокси-2-фенил-3-хлорбутена-2; т. кип. 86—89°/2 мм;  $d_4^{20}$  1,1060;  $n_D^{20}$  1,5440;  $M_{RD}$  найдено 58,01; вычислено 58,32. Найдено %: Cl 17,39; 17,23. Вычислено %: Cl 16,90.

*Бутиловый эфир 3-хлор-4-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты.* Смесь 8 г (0,04 моля) 1-этокси-2-фенил-3-хлорбутена-2, 9 г (0,06 моля) бутилового эфира акриловой кислоты, 0,5 г  $CuCl_2$  и 0,2 г гидрохинона в запаянной ампуле нагревалась 38 часов при 190°. После удаления непрореагировавших исходных веществ остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г (71,4%) бутилового эфира 3-хлор-4-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты.

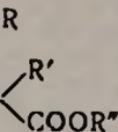
Аналогичным образом были получены остальные кислоты и эфиры 3-хлор-4-фенил- и 1-метил-3-хлор-4-фенилциклогексенового ряда, константы которых приведены в таблице.

*п-Фенилбензойная кислота.* Смесь 3 г 3-хлор-4-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты и 0,5 г серы нагревалась при 220° 0,5 часа. После охлаждения смесь экстрагирована эфиром, эфирный раствор несколько раз промыт водой и высушен хлористым кальцием. После удаления растворителя получено 1,2 г (48%) п-фенилбензойной кислоты. После перекристаллизации ( $CCl_4$ ) кристаллы плавятся при 228—229° (что соответствует литературным данным [2]). Найдено %: C 78,42, 78,50; H 4,99, 5,0.  $C_{13}H_{10}O_2$ . Вычислено %: C 78,63; H 5,05.



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	$d_4^{20}$
H	H	H	58,1	163—164/1		—
H	H	CH <sub>3</sub>	63,6	143—144/1		1,1591
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,0	150—151/1		1,1570
H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,4	162—163/1		1,1291
H	CH <sub>3</sub>	H	54,9	122—123/1		1,1520
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61,3	132—133/1		1,1601
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64,0	135—136/1		1,1261
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	35,5	208—210/1	120—121	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	36,0	230—231/1	132—133	—

Таблица



$n_D^{20}$	$MR_D$		Молекулярная формула	Анализ Cl, %	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
—	—	—	$C_{13}H_{13}O_2Cl$	14,00; 14,30	14,20
1,5550	67,74	66,53	$C_{14}H_{15}O_2Cl$	14,20; 14,31	14,00
1,5460	72,18	71,14	$C_{15}H_{17}O_2Cl$	13,60; 13,82	14,18
1,5390	80,74	80,39	$C_{17}H_{21}O_2Cl$	12,50; 12,40	12,13
1,5480	67,10	68,69	$C_{14}H_{17}O_2Cl$	14,59; 14,30	14,01
1,5400	75,05	75,77	$C_{16}H_{19}O_2Cl$	12,52; 12,50	12,74
1,5220	83,90	84,80	$C_{18}H_{23}O_2Cl$	10,59; 10,69	11,03
—	—	—	$C_{20}H_{29}O_2Cl$	11,30; 11,56	10,86
—	—	—	$C_{21}H_{31}O_2Cl$	10,04; 10,01	10,05

ԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ, ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹՎԻ, ԴԱՐՁՆԱԹԹՎԻ ՈՒ ՆՐԱՆՑ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ 2-ՔԼՈՐ-3-ՖԵՆԻԼՔՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Բ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ Ե Վ. Շ. ԲԱԲԱՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ դիենային սինթեզի պայմաններում  $\text{CuCl}_2$ -ի ներկայությամբ 1-էթօքսի-2-ֆենիլ-3-քլորբուտեն-2-ից պոկվում է սպիրտի մոլեկուլ, գոյացնելով 2-քլոր-3-ֆենիլբուտանոլ-1,3, որը դիենային կոնդենսացման մեջ է մտնում ակրիլաթթվի շարքի դիենոֆիլների հետ, առաջացնելով 3-քլոր-4-ֆենիլ-ցիկլոհեքսենային շարքի թթուներ և նրանց համապատասխան էսթերներ:

Հաստատված է, որ բոլոր դեպքերում ստացվում են ֆենիլ ռադիկալի նրկատմամբ պ-տեղակալված կարբոնաթթուներ, որը ցույց է տալիս ֆենիլ ռադիկալի գերակշռող հատկությունը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Клебанский, К. К. Чевичалова, «Синтет. каучук», 6 (1935).
2. Словарь орг. соединений, т. 1, 1022 (1949)..