

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ 2-ХЛОР-3-ФЕНИЛБУТАДИЕНА  
 С ЭФИРАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 22 IX 1970

Конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами малеиновой и фумаровой кислот получаются соответствующие эфиры *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбонной-1,2-кислоты. *цис*-4-Хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбонная-1,2-кислота получена гидролизом ангидрида этой кислоты, полученного взаимодействием 2-хлор-3-фенилбутадиена с малеиновым ангидридом.

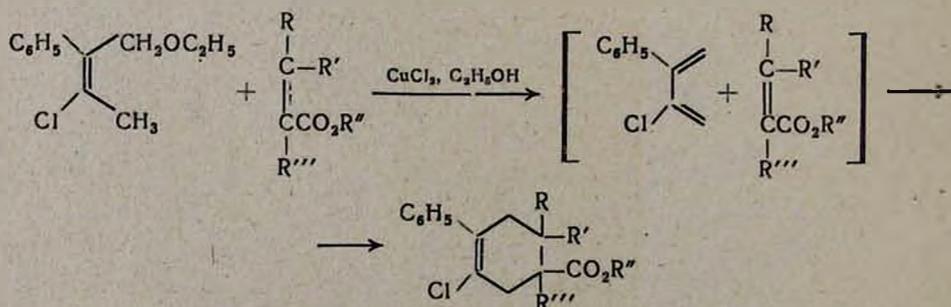
Конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с эфирами итаконовой и цитраконовой кислот получены эфиры 1-карбалкокси-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной и 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбонной-1,2-кислот.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Нами было показано [1], что 4-этоксиг-3-фенил-2-хлорбутен-2 в условиях реакции диенового синтеза в присутствии  $\text{CuCl}_2$  отщепляет молекулу спирта, образуя 2-хлор-3-фенилбутадиен, который вступает в диеновый синтез с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными монокарбонными кислотами и их эфирами.

В настоящей работе описывается реакция 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами малеиновой, фумаровой итаконовой и цитраконовой кислот, а также с малеиновым ангидридом.

Взаимодействием 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с диметилowym, диэтиловым и дибутиловым эфирами фумаровой кислоты получены эфиры *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбонной-1,2-кислоты, а эфиры малеиновой кислоты с 2-хлор-3-фенилбутадиеном—аддукты, по своим константам и спектрам идентичные эфирам, полученным из эфиров фумаровой кислоты.



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}' = \text{COOR}'', \text{H}; \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9; \text{R}''' = \text{H}, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}''.$

Гидролизом аддуктов, полученных из эфиров фумаровой и малеиновой кислот получена одна и та же низкоплавкая *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота. Дегидратацией этой кислоты и конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена с ангидридом малеиновой кислоты получен ангидрид *цис*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 кислоты. Гидролизом ангидрида получена высокоплавкая *цис*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота.

Образование аддукта с *транс*-конфигурацией при конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами малеиновой кислоты является результатом изомеризации последних, происходящей под влиянием следов каталитически действующего хлористого водорода [2], отщепляющегося от молекулы хлорфенилбутадиена.

Конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами итаконовой и цитраконовой кислот получены соответствующие эфиры 1-карбалкокси-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной и 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 кислот.

Для подтверждения структуры продукта конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена с диметилowym эфиром итаконовой кислоты, последний подвергли дегидрогенизации и восстановлению (нагревание 3—4 часа при 250—320° с Pd/C). В результате получена *n*-фенилбензойная кислота.

Дегидрированием аддукта 2-хлор-3-фенилбутадиена с цитраконовой кислотой и окислением дегидрированного продукта водным раствором перманганата калия получена *m*-фенилбензойная кислота.

Структуры полученных веществ подтверждены ИК спектрами.

В ИК спектрах всех эфиров наблюдаются полосы поглощения: 1699 (сопряженная C=C связь), 1605—1599 (бензольное ядро) и 1736—1705 см<sup>-1</sup> (CO).

### Экспериментальная часть

*Диэтиловый эфир 4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты.* Смесь 5 г 4-этокси-3-фенил-2-хлорбутена-2, 8 г диэтилового эфира малеиновой или фумаровой кислоты, 0,4 г CuCl<sub>2</sub> и 0,2 г гидрохинона нагревали в запаянной ампуле 48 часов при 195—200°. После удаления непрореагировавших исходных веществ, остаток перегоняли в вакууме. Выход диэтилового эфира *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты 6,3 г.

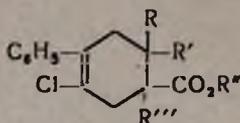
Аналогичным образом получены аддукты с эфирами итаконовой и цитраконовой кислот.

Константы полученных эфиров приведены в таблице.

*транс*-4-Хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота. 4 г дибутилового эфира *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты, 4,8 г 20%-ного раствора едкого кали кипятили на водяной бане 2 часа при 80°. После охлаждения смесь обработали разбавленной соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали. Получи-

ли 2,5 г (92,5%) кислоты, которая после перекристаллизации из воды плавилась при 161—162°. Найдено %: Cl 12,40; 12,36.  $C_{14}H_{13}O_4Cl$ . Вычислено %: Cl 12,5.

Таблица



R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °C, 2 мм	Молекулярная формула	% Cl	
							найдено	вычислено
H	COOR''	CH <sub>3</sub>	H	55,68	178—180	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> Cl	11,40; 11,34	11,17
H	COOR''	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	61,16	198—200	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> Cl	10,03; 10,32	10,54
H	COOR''	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	68,21	214—215	C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub> Cl	9,34; 9,12	8,79
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —COOR''	53,66	192—193	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> Cl	10,62; 10,69	11,02
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —COOR''	56,24	195—196	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> Cl	9,73; 9,59	10,01
CH <sub>3</sub>	COOR''	H	H	33,40	150—151	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> Cl	11,51; 11,67	12,07
CH <sub>3</sub>	COOR''	CH <sub>3</sub>	H	36,29	168—170	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> Cl	10,98; 11,00	11,02
CH <sub>3</sub>	COOR''	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	35,23	188—180	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> Cl	10,05; 10,09	10,01

Ангидрид *цис-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты*. Смесь 5 г 4-этоксигидрохинона и 10 мл абсолютного бензола нагревали в запаянной ампуле 48 часов при 180°. После удаления непрореагировавших исходных веществ и бензола остаток перегнали в вакууме. Получили 4 г (57,14%) вещества в виде белых кристаллов. После перекристаллизации (петролейный эфир) кристаллы плавилась при 140—141°. Найдено %: Cl 13,06; 13,00.  $C_{14}H_{11}O_3Cl$ . Вычислено %: Cl 13,3.

Тот же ангидрид получили и дегидратацией *транс-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты*.

*цис-4-Хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота*. Смесь 4 г ангидрида *цис-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты*, 10 мл диоксиана и 30 мл воды кипятили на водяной бане 4 часа. После охлаждения смесь обработали разбавленной соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали. Получили 3,9 г (90,7%) вещества. После перекристаллизации из воды кристаллы плавилась при 178—179°. Найдено %: Cl 12,05; 12,20.  $C_{14}H_{13}O_4Cl$ . Вычислено %: Cl 12,5.

*Дегидрирование диметилового эфира 1-карбалкоксии-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной кислоты*. Смесь 4 г (0,01 моля) диметилового эфира 1-карбалкоксии-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной кислоты и 1,5 г Pd/C нагревали 3 часа в токе азота при 250°. Затем температуру смеси повысили до 300—320° на 3/4 часа. После охлаждения смеси неорганическую часть отфильтровали, три раза про-

мыли 50 мл эфира. После отгонки эфира остаток кипятили 2 часа с 2 н-раствором едкого кали. Остывший раствор промыли эфиром, подкислили разбавленной соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровали. Получили 1,26 г (65%) *n*-фенилбензойной кислоты. После перекристаллизации (петролейный эфир) кристаллы плавилась при 228—229°, что соответствует литературным данным [3]. Найдено %: С 78,54; 78,30; Н 4,95; 4,90.  $C_{13}H_{10}O_2$ . Вычислено %: С 78,63; Н 5,05.

*Дегидрирование 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты и окисление дегидрированного продукта.* 2 г 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты, 1,2 г 10%-ного палладия на угле и 30 мл ацетона нагревали в ампуле при 330° в течение 14 часов. Продукт реакции отделили от катализатора, ацетон отогнали, остаток обработали 50%-ным раствором едкого кали. Нерастворившееся масло экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку промыли водой, эфир отогнали и остаток кипятили с раствором 3 г перманганата калия в 150 мл воды в течение 30 часов. После удаления двуокиси марганца и подкисления фильтра получили 0,4 г (33,3%) *m*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 160—161° (что соответствует литературным данным [3]), а смешанная проба с заведомым образцом не дала депрессии температуры плавления. Найдено %: С 78,41; 78,43; Н 4,83. 4,90.  $C_{13}H_{10}O_2$ . Вычислено %: С 78,63; Н 5,05.

2-ՔԼՈՐ-3-ՖԵՆԻԼԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ  
ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ԻՍՊԻՐՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մալեինաթթվի և ֆումարաթթվի էսթերների հետ 2-ֆենիլ-3-քլորբուտադիեն-1,3-ի փոխներգործությամբ ստացվել են համարատասխան տրանս-4-քլոր-5-ֆենիլցիկլոհեքսեն-4-դիկարբոնա-1,2-թթվի էսթերները, որոնց հիմնային հիդրոլիզով ստացվել է տրանս-4-քլոր-5-ֆենիլ-ցիկլոհեքսեն-4-դիկարբոնա-1,2-թթու:

Ցիտրակոնաթթվի և իտակոնաթթվի էսթերների հետ 2-ֆենիլ-3-քլորբուտադիեն-1,3-ի կոնդենսմամբ ստացվել են 3-քլոր-4-ֆենիլցիկլոհեքսեն-3-իլ քաղցախաթթվի և 1-մեթիլ-4-քլոր-5-ֆենիլցիկլոհեքսեն-4-դիկարբոնա-1,2-թթվի էսթերներ:

CONDENSATION OF 2-CHLORO-3-PHENYLBUTADIENE WITH  
DICARBOXYLIC ACID ESTERS

P. A. MARTIROSIAN, P. M. ISPIRIAN and V. H. BABAYAN

S u m m a r y

It has been shown that condensation of 2-chloro-3-phenylbutadiene with esters of maleic and fumaric acids leads to the corresponding esters of trans-4-chloro-5-phenyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid.

*cis*-4-Chloro-5-phenyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid was prepared by hydrolysis of its anhydride obtained by the interaction of 2-chloro-3-phenylbutadiene with maleic anhydride.

By condensation of 2-chloro-3-phenylbutadiene with itaconic and citraconic esters 1-carbalkoxy-3-chloro-4-phenylcyclohexene-3-ylacetic and 1-methyl-4-chloro-3-phenylcyclohexene-3-dicarboxylic acids were obtained.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. А. Мартиросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 697 (1971).
2. Е. Мюллер, «Новые воззрения в органической химии», ИЛ, М., 258 (1960).
3. Словарь органических соединений, т. 1, 1022 (1949).