

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА С ЭФИРАМИ  
 КОРИЧНОЙ, ИТАКОНОВОЙ И ЦИТРАКОНОВОЙ  
 КИСЛОТ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 30 XII 1970

Взаимодействием 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с эфирами коричной и итаконовой кислот, а также с цитраконовой кислотой и ее эфирами получены соответствующие замещенные циклогексен-моно- и -дикарбоновые кислоты и их эфиры (I, II, III).

Установлено, что при взаимодействии 2-хлор-3-метилбутадиена с указанными диенофилами атом хлора оказывает ориентирующее влияние.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

В ранее опубликованной работе [1] было показано, что в случае конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с эфирами итаконовой, коричной и цитраконовой кислот получаются *п*-фенилзамещенные циклогексен-карбоновые кислоты, что, по-видимому, обусловлено *п*-ориентирующим влиянием фенильной группы, находящейся в молекуле исходного хлорарилдиена.

С целью выяснения влияния алкильного радикала на направление присоединения вышеуказанных диенофилов к хлоралкилдиенам в настоящей работе описываются реакции 2-хлор-3-метилбутадиена с эфирами коричной, итаконовой и цитраконовой кислот.

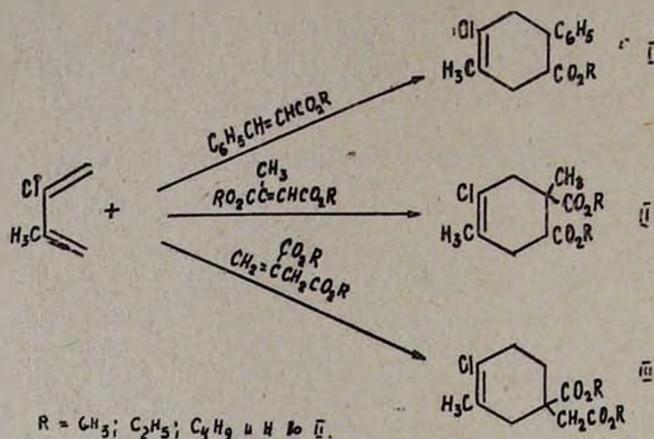
С эфирами коричной кислоты получены метиловый, этиловый и бутиловый эфиры 4-хлор-3-метил-6-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты (1).

Структура эфиров доказана омылением эфиров и дальнейшим дегидрированием и окислением продукта дегидрирования водным раствором перманганата калия. При этом была получена *п*-фенилбензойная кислота с т. пл. 228—229°, что соответствует литературным данным [2].

Взаимодействием 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с эфирами итаконовой кислоты получены соответствующие эфиры 4-хлор-3-метил-1-карбалкоксициклогексен-3-илуксусной кислоты. Аддукт с диметиловым эфиром итаконовой кислоты подвергли дегидрогенизации и восстановлению (нагревание 3—4 часа с Pd/C при 250—320°); получена *м*-метилбензойная кислота с т. пл. 110—111°.

При реакции 2-хлор-3-метилбутадиена с цитраконовой кислотой и ее эфирами получены 5-хлор-1,4-диметилциклогексен-4-дикарбоновая

кислота и ее метиловый, этиловый и бутиловый эфиры. Дегидрированием и декарбоксилированием указанного аддукта (II, R=H) над 10% Pd/C получен *n*-ксилол, окислением которого водным раствором перманганата калия была получена терефталевая кислота [3].



О строении полученных веществ судили также и по ИК спектрам. В спектрах всех эфиров наблюдаются характерные полосы поглощения: 1670 (замещенная C=C), 1750 (CO), 654 (C—Cl) 2900—3000  $\text{см}^{-1}$  (метиловая группа).

### Экспериментальная часть

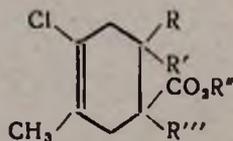
**Метиловый эфир 4-хлор-3-метил-6-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты.** Смесь 8 г метилового эфира коричной кислоты, 6 г 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, 0,2 г гидрохинона нагревалась 20 часов в запаянной ампуле при 160°. После удаления непрореагировавших исходных веществ остаток перегнан в вакууме. Получено 3,5 г (23,3%) метилового эфира 4-хлор-3-метил-6-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты.

Константы аддуктов приведены в таблице.

**5-Хлор-1,4-диметилциклогексен-4-дикарбоновая кислота.** Смесь 9 г 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, 11 г цитраконовой кислоты, 0,2 г гидрохинона нагревалась 5 часов в запаянной ампуле при 110°. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали и подвергли перекристаллизации. Получено 7,8 г (35,5%) 5-хлор-1,4-диметилциклогексен-4-дикарбоновой кислоты.

Аналогичным образом были получены метиловый, этиловый и бутиловый эфиры цитраконовой и итаконовой кислот, константы которых приведены в таблице.

**4-Хлор-3-метил-6-фенилциклогексен-3-карбоновая кислота.** Смесь 4 г метилового эфира 4-хлор-3-метил-6-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты, 12 г 25%-ного едкого кали кипятят на водяной бане 4 часа. После охлаждения смесь экстрагировали эфиром, эфирный слой отде-



R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип.. °C/мм.ст	Т. пл., °C
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOR''	44,6	145/3	—
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> COOR''	46,6	170/5	—
H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> COOR''	45,0	190/5	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	23,3	150/2	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	25,0	158/2	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	27,6	175/2	—
CH <sub>3</sub>	COOR''	H	H	35,5	—	195
CH <sub>3</sub>	COOR''	CH <sub>3</sub>	H	36,6	122/3	—
CH <sub>3</sub>	COOR''	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	41,1	130/3	—
CH <sub>3</sub>	COOR''	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	40,6	170—171/3	—

Таблица

n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	Cl. %	
		найдено	вычислено
1,4880	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> Cl	14,09; 14,05	13,62
1,4900	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> Cl	12,79; 12,75	12,30
1,4920	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>4</sub> Cl	10,09; 10,04	10,29
1,5440	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Cl	13,07; 13,19	13,42
1,5460	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> Cl	12,11; 12,15	12,74
1,5480	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> Cl	11,40; 11,30	11,77
—	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> Cl	15,39; 15,56	15,25
1,4950	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> Cl	13,41; 13,53	13,62
1,4920	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> Cl	12,38; 12,02	12,30
1,4880	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>4</sub> Cl	10,70; 10,80	10,29

лили, остаток подкислили 5%-ной соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали. Получили 2,7 г (72,9%) вещества. После перекристаллизации (вода) кристаллы плавилась при 136—137°. Найдено %: Cl 13,83; 13,89.  $C_{14}H_{15}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 14,02.

*Дегидрирование 4-хлор-3-метил-6-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты и окисление дегидрированного продукта.* 2 г 4-хлор-3-метил-6-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты, 1,2 г 10% палладия на угле и 25 мл ацетона нагревали в ампуле при 320° в течение 12 часов. Продукт реакции отделили от катализатора, ацетон отогнали, остаток обработали 25%-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 фильтрата получили 0,62 г (45%) *p*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 228—229°. Смешанная проба с известным образцом плавилась без депрессии. Найдено %: C 78,45; 78,42; H 4,85; 4,82.  $C_{13}H_{10}O_2$ . Вычислено %: C 78,63; H 5,05.

*Дегидрирование метилового эфира 4-хлор-3-метил-1-карбалкокциклогексен-3-илуксусной кислоты.* Смесь 5 г метилового эфира 4-хлор-3-метил-1-карбалкокциклогексен-3-илуксусной кислоты, 1,8 г Pd/C нагревали 3 часа в токе азота при 250°. Затем температуру смеси повысили до 300—320° в течение 3—4 часов. После охлаждения смеси неорганическую часть отфильтровали, 3 раза промыли 50 мл эфира. После отгонки эфира остаток кипятили 2 часа с раствором едкого кали. Остывший раствор экстрагировали эфиром, эфирный слой отделили, подкислили разбавленной соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровали. Получили 1,3 г (50%) *m*-метилбензойной кислоты с т. пл. 110—111°, что соответствует литературным данным. Смешанная проба с известным образцом плавилась без депрессии. Найдено %: C 70,12; 70,14; H 5,52; 5,54.  $C_8H_8O_2$ . Вычислено %: C 70,58; H 5,81.

*Дегидрирование 5-хлор-1,4-диметилциклогексен-4-дикарбоновой кислоты и окисление дегидрированного продукта.* 2 г 5-хлор-1,4-диметилциклогексен-4-дикарбоновой кислоты, 1,6 г 10% палладия на угле, 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 120 мл воды в течение 30 часов. После удаления двуокиси марганца и подкисления фильтрата получили 0,5 г (55,5%) терефталевой кислоты. После перекристаллизации (вода) кристаллы сублимировались при 425° [3]. Найдено %: C 57,59; 57,62; H 3,38; 3,40.  $C_8H_6O_4$ . Вычислено %: C 57,83; H 3,61.

2-Քլոր-3-Մեթիլբութիեն-1,3-ի փոխներգործող ՌԱՐԶՆԱԹՔՎԻ  
ԻՏԱԿՈՆԱԹՔՎԻ ԵՎ ԳԻՏՐԱԿՈՆԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Ի. ԻՍՊԻՐՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 2-քլոր-3-մեթիլբութադիեն-1,3-ի փոխներգործմամբ դարչնաթթվի և իտակոնաթթվի էսթերների, ինչպես և ցիտրակոնաթթվի ու նրա էսթերների հետ ստացվում են համապատասխան 4-քլոր-3-մեթիլ-6-ֆենիլ-ցիկլոհեքսեն-3-կարբոնային, 4-քլոր-3-մեթիլ-1-կարբալկոքսիցիկլոհեքսեն-3-իլ-քացախային և 5-քլոր-1,4-դիմեթիլցիկլոհեքսեն-4-դիկարբոնային թթուների էսթերները:

Հաստատված է, որ 2-քլոր-3-մեթիլբութադիեն-1,3-ի և դարչնաթթվի, իտակոնաթթվի ինչպես և ցիտրակոնաթթվի էսթերների փոխներգործության դեպքում օրինատացնողը հանդիսանում է քլորի ատոմը:

INTERACTION OF 2-CHLORO-3-METHYLBUTADIENE WITH  
CINNAMIC, ITACONIC AND CITRACONIC ESTERS

F. A. MARTIROSSIAN, R. M. ISPIRIAN and V. H. BABAYAN

Substituted cyclohexene-mono- and -dicarboxylic acids and their esters have been obtained by the interaction of 2-chloro-3-methylbutadiene-1,3 with cinnamic, itaconic and citraconic esters.

It has been shown that in these reactions the orienting effect is due to the chlorine atom.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Ա. Մարտիրոսյան, Ր. Մ. Իսպիրյան, Վ. Օ. Բաբայան, *Արմ. քիմ., շ.*, 24, 697 (1971).
2. Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1, 1022, 1949.
3. Справочник химика, т. II, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 964.