

ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ 2-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ

С. В. ТОГАНЯН, Р. М. ИСПИРЯН и В. О. БАБАЯН

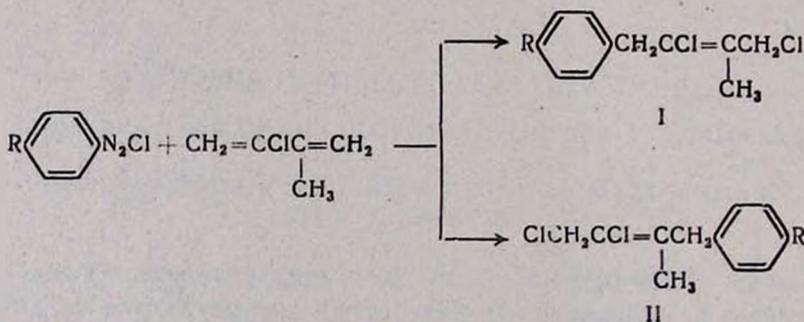
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 28 VI 1971

Показано, что взаимодействием 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с ароматическими солями диазония с хорошими выходами получают соответствующие 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутены-2. Взаимодействием последних с вторичными аминами получены третичные амины—1-арил-2-хлор-3-метил-4-диалкиламинобутены-2.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В ранее опубликованных работах [1,2,3,4] нами было показано, что взаимодействием солей диазония с 2,3- и 1,2-дихлорбутадиенами получают соответствующие продукты конденсации. Продолжая исследования в области хлорарилирования хлорсодержащих диеновых соединений, в настоящей работе мы описываем реакцию 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с солями диазония. В результате хлорарилирования 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 ожидалось образование двух изомерных продуктов 1,4- и 4,1-присоединения.



R = H, CH₃, CH₃O.

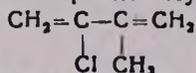
В действительности же были получены продукты с формулой I. Структура соединения I с R=H была установлена окислением его перманганатом калия. При этом получены бензойная кислота и хлорацетон. В ИК спектрах продуктов хлорарилирования наблюдается характерная полоса поглощения замещенной двойной связи в области 1650 см⁻¹, монозамещенному бензолу отвечают полосы в области 1955, 1885, 1815 см⁻¹. C—Cl-связь характеризуется полосой поглощения 665 см⁻¹. В спек-

трах *пара*-замещенных производных на *пара*-замещения указывают полосы поглощения 1900, 1800, 1740, 1690 см^{-1} .

Образование 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутенов-2 согласуется с кванто-химическими расчетами молекулы 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3. Согласно расчетам электронной структуры и индексов реакционной способности 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 методом молекулярных орбит и приближении Хюккеля [5], при реакциях свободнорадикального присоединения свободный радикал должен присоединиться к конечным углеродным атомам сопряженной системы, так как эти атомы имеют наименьшую энергию радикальной локализации и наивысшую свободную валентность (см. табл. 1).

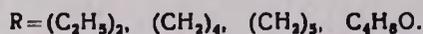
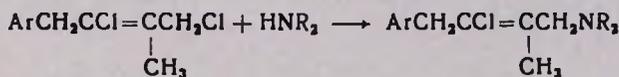
Таблица 1

Распределение зарядов и энергии локализации атомов в молекуле 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3



r	1	2	3	4
Z_r	+0,053	-0,067	+0,011	-0,019
L_r^-	1,573	2,716	2,527	1,6332
L_r^+	1,690	2,316	2,597	1,595
L_r^0	1,6314	2,516	2,5968	1,614
F_r	0,843	0,292	0,417	0,851

Взаимодействием 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутенов-2 с диэтиламинном, пирролидином, пиперидином и морфолином получены соответствующие третичные амины—1-арил-2-хлор-3-метил-4-диалкиламинобутены-2.



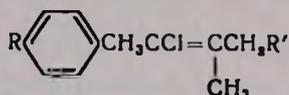
Константы полученных третичных аминов приведены в табл. 2.

Экспериментальная часть

1-Фенил-2,4-дихлор-3-метилбутен-2. К смеси 76 мл ацетона и 32 мл воды прибавили 13 г CuCl_2 и 1 г CaO , затем из капельной воронки прибавили раствор 20 г 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 в 110 мл ацетона, содержащего 0,1 г гидрохинона. При интенсивном перемешивании по каплям прибавили водный раствор хлористого фенилдиазония, приготовленный из 36 г анилина, 120 мл концентрированной соляной кислоты, 35 г азотистокислого натрия, 76 мл воды и 30 г льда. Интенсивное выделение азота наблюдалось примерно через 10—15 минут после прибавления 30—40 мл раствора соли диазония. Температура реакции повысилась до 30°. Смесь перемешивали до прекращения выделения азота, затем при-

бавили 200 мл эфира. Эфирный раствор промыли разбавленным раствором щелочи, несколько раз водой и высушили безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. При 97—98°/1 мм перегналось 25 г (59,80%); 1-фенил-2,4-дихлор-3-метилбутена-2; d_4^{20} 1,1570; n_D^{20} 1,5585; MR_D найдено 59,92, вычислено 58,64. Найдено %: Cl 32,65. $C_{11}H_{13}Cl_2$. Вычислено %: Cl 33,02.

Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено N; %	Молекулярная формула	Вычислено N; %	Хлоргидрат; т. пл., °С
H	$(C_2H_5)_2N$	51	113—114/1	—	1,029	1,5260	5,81	$C_{15}H_{22}Cl$	5,56	134—135
H	$(CH_2)_4N$	76	126—127/1	—	1,063	1,5440	5,69	$C_{15}H_{20}Cl$	5,61	156—157
H	C_4H_8NO	65	143/1	—	1,102	1,5425	5,42	$C_{15}H_{20}ClO$	5,08	176—178
H	$(CH_2)_5N$	52	—	60—61	—	—	5,72	$C_{16}H_{22}Cl$	5,31	204—205
CH_3	$(C_2H_5)_2N$	78	125—126/1	—	1,005	1,5250	5,25	$C_{16}H_{22}Cl$	5,27	135—136
CH_3	$(CH_2)_4N$	60	135—136,1	—	1,041	1,5412	5,57	$C_{16}H_{24}Cl$	5,31	179—180
CH_3	C_4H_8NO	72	—	50—51	—	—	5,17	$C_{16}H_{22}ClO$	5,08	230—231
CH_3	$(CH_2)_5N$	64	142—143/1	—	1,036	1,5400	5,28	$C_{17}H_{24}Cl$	5,04	235—236 разлагается
CH_3O	$(C_2H_5)_2N$	78	144—145/1	—	1,043	1,5290	5,25	$C_{16}H_{24}ClO$	4,97	132—133
CH_3O	$(CH_2)_4N$	74	—	56—57	—	—	4,95	$C_{16}H_{22}ClO$	5,08	156—157
CH_3O	C_4H_8NO	83	—	74—75	—	—	4,52	$C_{16}H_{22}ClO_2$	4,73	189—190
CH_3O	$(CH_2)_5N$	76	—	61—62	—	—	5,07	$C_{17}H_{24}ClO$	4,77	220—221

Аналогично получены: а) 1-п-толил-2,4-дихлор-3-метилбутен-2. Выход 63,1%, т. кип. 109—110°/1 мм; d_4^{20} 1,1420; n_D^{20} 1,5500; MR_D найдено 63,98, вычислено 63,29. Найдено %: Cl 30,62. $C_{12}H_{14}Cl$. Вычислено %: Cl 31,00.

б) 1-п-анизидил-2,4-дихлор-3-метилбутен-2. Выход 84,1%; т. кип. 130—131°/1 мм; d_4^{20} 1,1980; n_D^{20} 1,5575; MR_D найдено 65,85, вычислено 64,97. Найдено %: Cl 29,19. $C_{12}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 28,97.

Окисление 1-фенил-2,4-дихлор-3-метилбутена-2. К водному раствору перманганата калия, приготовленному из 200 мл воды и 20,5 г $KMnO_4$, прибавили 10,5 г (0,05 моля) вещества. Смесь оставили 24 часа при комнатной температуре, после чего к раствору прибавили метанол до полного обесцвечивания. Образовавшийся MnO_2 отфильтровали, промыли несколько раз горячей водой. Фильтрат экстрагировали эфиром, высушили сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегнали. Получили 1,45 г хлорацетона с т. кип. 117—119°; 2,4-динитрофенилгидра-

зон, т. пл. 124—126° (лит. данные: т. кип. 119°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 124—125,5° [6]) и 3,1 г исходного продукта с т. кип. 98°/1 мм; n_D^{20} 1,5585. Водный раствор выпарили до 1/4 части общего объема и после охлаждения прибавили разбавленную соляную кислоту. Полученные кристаллы после перекристаллизации плавилась при 121—122° (бензойная кислота). Смешанная проба не дала депрессии.

Взаимодействие вторичных аминов с 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутенами-2. Смесь 0,1 моля вторичного амина и 0,05 моля 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутена-2в запаянной ампуле при комнатной температуре оставалась на 2 дня. Затем третичный амин экстрагировался эфиром, эфирный раствор промывался водой и высушивался. После удаления растворителя остаток перегонялся в вакууме (см. табл. 2).

2-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹԻԼԲՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՔԼՈՐԱՐԻԼՈՒՄԸ Ե ԿՈՆԴԵՍՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ԻՍՊԻՐՅԱՆ ԵՎ Վ. Հ. ԲԱԲՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 2-քլոր-3-մեթիլբուտադիենի քլորարիլումը դիազոնիումի արոմատիկ աղերով: Ապացուցված է, որ վրոնդեաման հետևանքով ստացվում են համապատասխան 1-արիլ-2,4-դիքլոր-3-մեթիլբուտեն-2-ներ: Վերջիններս երկրորդային ամինների հետ առաջացնում են համապատասխան երրորդային ամիններ:

CHLOROARYLATION OF 2-CHLORO-3-METHYLBUTADIENE-1,3 AND THE REACTIONS OF THE PRODUCTS

S. V. TOGHANIAN, R. M. ISPIRIAN and V. H. BABAYAN

The chloroarylation of 2-chloro-3-methylbutadiene-1,3 with aromatic diazonium salts has been studied. It has been shown that the corresponding 1-aryl-2,4-dichloro-3-methylbutenes-2 are formed. The interaction of secondary amines with the latter produces tertiary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 316 (1969).
2. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, Арм. хим. ж., 22, 805 (1969).
3. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., в печати.
4. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Сб. научн. тр. I Армипединститута им. Х. Абовяна, «Химия», 1970 стр. 59.
5. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюща, В. И. Хильченко, «Методы вычисления в квантовой химии», «Науково-дума», Киев, 1967.
6. К. Hoogereen, M. Jansen, Rec. trav. chim., 51, 260 (1932).