

УДК 547.322

# НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-АРИЛ-2,3,4-ТРИХЛОРБУТЕНА-2

С. В. ТОГАНЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

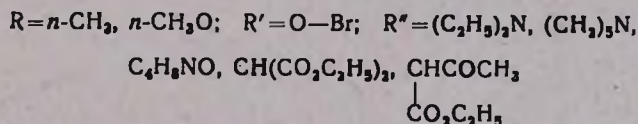
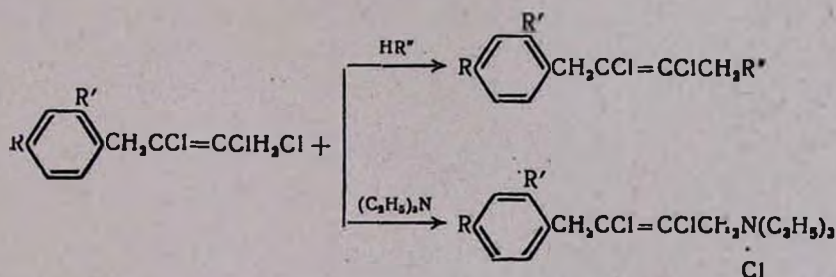
Поступило 6 XI 1970

Взаимодействием 1-*n*-толил-, 1-*o*-бромфенил- и 1-*n*-анизидил-2,3,4-трихлорбутенов-2 с этиловыми эфирами малоновой и ацетоуксусной кислот получены соответствующие продукты конденсации, а взаимодействием первых двух трихлорбутенов-2 со вторичными аминами получены замещенные в ароматическом ядре третичные амины ряда 4-амино-2,3-дихлор-1-арилбутена-2.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

Ранее нами была показана [1,2,3] возможность использования атома хлора при первичном атоме углерода в молекуле 1-арил-2,3,4-трихлорбутена-2 (продукта хлорарилрования 2,3-дихлорбутадиена-1,3) в ацетоуксусном и малоновом синтезах, а также для получения ароматических третичных аминов.

Взаимодействием 1-*n*-толил- и 1-*o*-бромфенил-2,3,4-трихлорбутена-2 с диэтиламино, пиперидином и морфолином получены соответствующие ароматические третичные амины.



Взаимодействием же 1-*n*-толил- и 1-*n*-анизидил-2,3,4-трихлорбутена-2 с диэтиловым эфиром малоновой и ацетоуксусной кислот получены соответствующие эфиры замещенных в ароматическом ядре ацетиларилдихлоркротилуксусной и арилдихлоркротилмалоновых кислот, гидролизом которых получены арил-β,γ-дихлоркротилмалоновые кислоты (константы приведены в таблице).

## Экспериментальная часть

*1-п-Толил-4-пиперидил-2,3-дихлорбутен-2.* К 14,5 г 1-п-толил-2,3,4-трихлорбутену-2 при перемешивании и водяном охлаждении постепенно прибавлено 6 г пиперидина. Образовавшаяся хлористоводородная соль 1-п-толил-4-пиперидил-2,3-дихлорбутена-2 обработана 10% водным раствором едкого натра. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 11 г амина в виде белых кристаллов.

Остальные амины получены аналогично, очищены петролевым эфиром и перекристаллизованы из эфира.

Константы всех синтезированных соединений приведены в таблице.

*Диэтиловый эфир п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты.* К натриевому производному диэтилового эфира малоновой кислоты, приготовленному из 35 мл малонового эфира и 1,1 г натрия, при охлаждении водой и перемешивании по каплям прибавлено 12 г 1-п-толил-2,3,4-трихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 7,5—8 час. После охлаждения реакционной смеси к ней прибавлено 10—15 мл разбавленной соляной кислоты. Продукт конденсации экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 13,5 г диэтилового эфира п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты.

Аналогично из 13,5 г п-анизидил-2,3,4-трихлорбутена-2 получено 15 г диэтилового эфира п-анизидил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты.

*п-Толил-β,γ-дихлоркротилмалоновая кислота.* Смесь 4 г едкого натра, 55 мл этилового спирта и 12 г диэтилового эфира п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты нагревалась на кипящей водяной бане 5—6 час. После охлаждения реакционная масса нейтрализована соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира получено 9,2 г п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты в виде белых кристаллов.

Аналогично из 10 г диэтилового эфира п-анизидил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты получено 7 г п-анизидил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты.

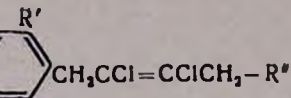
*Этиловый эфир ацетил-п-толил-дихлоркротилуксусной кислоты.* К натрийзамещенному ацетоуксусному эфиру, приготовленному из 35 мл ацетоуксусного эфира и 1,1 г натрия, при интенсивном перемешивании по каплям прибавлено 12 г 1-п-толил-2,3,4-трихлорбутена-2. Реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане 8 час. После охлаждения к ней прибавлено 20—25 мл воды. Продукт реакции экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г этилового эфира ацетил-п-толилдихлоркротилуксусной кислоты.

Аналогично из 13,5 г 1-п-анизидил-2,3,4-трихлорбутена-2 получено 13 г этилового эфира ацетил-п-анизидилдихлоркротилуксусной кислоты.

| R                 | R' | R''                                                                                                      | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | Т. пл.,<br>°C |
|-------------------|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------|---------------|
| CH <sub>3</sub>   | H  | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N                                                          | 47,48    | 132—133/2         | —             |
| CH <sub>3</sub>   | H  | (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N                                                          | 87,20    | —                 | —             |
| CH <sub>3</sub>   | H  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N                                                                        | 52,02    | —                 | 46—47         |
| CH <sub>3</sub>   | H  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO                                                                         | 63,11    | —                 | 69—70         |
| H                 | Br | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N                                                          | 60,37    | —                 | —             |
| H                 | Br | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N                                                                        | 59,14    | —                 | 175—176       |
| H                 | Br | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO                                                                         | 68,18    | 185—186/2*        | —             |
| CH <sub>3</sub>   | H  | CH(H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                          | 75,40    | 181—182/2         | —             |
| CH <sub>3</sub> O | H  | CH(H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                          | 76,11    | 199—200/2         | —             |
| CH <sub>3</sub>   | H  | CH(CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>                                                                       | 90,20    | —                 | 132—133       |
| CH <sub>3</sub> O | H  | CH(CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>                                                                       | 82,35    | —                 | 146 147       |
| CH <sub>3</sub>   | H  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH}$ | 84,80    | 179—180/2         | —             |
| CH <sub>3</sub> O | H  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \end{array} \rangle \text{CH}$ | 71,03    | 189—190           | —             |

\* Вязкое вещество.





| $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Молекулярная<br>формула                           | Анализ, % |      |           |      | Гидрохлорид      |              |                |
|------------|------------|---------------------------------------------------|-----------|------|-----------|------|------------------|--------------|----------------|
|            |            |                                                   | найдено   |      | вычислено |      | т. пл.,<br>°C    | N, %         |                |
|            |            |                                                   | C         | H    | C         | H    |                  | най-<br>дено | вычис-<br>лено |
| 1,1092     | 1,5361     | $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}$   | 24,90     | 4,54 | 24,82     | 4,89 | 124—125          | 4,49         | 4,34           |
| —          | —          | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}$   | 29,97     | —    | 30,02     | —    | 255—256<br>субл. | 4,15         | 3,98           |
| —          | —          | $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}$   | 23,61     | 4,84 | 23,49     | 4,67 | 244—245          | 4,14         | 4,21           |
| —          | —          | $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}$  | 23,37     | 4,25 | 23,66     | 4,66 | 220—221          | 4,52         | 4,16           |
| —          | —          | $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{BrN}$ | —         | —    | —         | —    | 254—255<br>субл. | 3,52         | 3,36           |
| —          | —          | $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{BrN}$ | —         | 3,96 | —         | 3,85 | —                | —            | —              |
| —          | 1,5791     | $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{BrN}$ | —         | 3,55 | —         | 3,83 | 183—184          | 3,97         | 3,63           |
| 1,1922     | 1,5144     | $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_4$ | 19,54     | —    | 19,03     | —    | —                | —            | —              |
| 1,2282     | 1,5130     | $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_3$ | 18,21     | —    | 18,25     | —    | —                | —            | —              |
| —          | —          | $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4$ | 22,38     | —    | 22,40     | —    | —                | —            | —              |
| —          | —          | $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3$ | 21,16     | —    | 21,32     | —    | —                | —            | —              |
| 1,1922     | 1,5252     | $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3$ | 20,94     | —    | 20,70     | —    | —                | —            | —              |
| 1,2332     | 1,5300     | $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_4$ | 19,07     | —    | 19,77     | —    | —                | —            | —              |

## 1-ԱՐԻԼ-2,3,4-ՏՐԻԺԼՈՐՐՈՒՏԵՆ-2-Ի ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1-Արիլ-2,3,4-տրիքլորոբուտեն-2-ի հետ ացետոքսացախաթթվի և մալոնաթթվի էթիլէսթերների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան կոնդենսման արգասիքներ, իսկ երկրորդային ամինների հետ փոխազդմամբ՝ արոմատիկ շաքի երրորդային ամիններ:

## SOME TRANSFORMATIONS OF 1-ARYL-2,3,4-TRICHLOROBUTENE-2

S. V. TOGHANIAN and V. H. BABAYAN

By the interaction of a number of 1-aryl-2,3,4-trichlorobutene-2 compounds with diethyl esters of malonic and acetoacetic acid the corresponding condensation products have been obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабалян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 317 (1969).
2. В. О. Бабалян, Л. Г. Григорян, С. В., Тоганян, Арм. хим. ж., 22, 805 (1969).
3. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабалян, Сб. научн. тр., Химия 1, Арм. пед. ин-т им. Х. Абовяна, Ереван, 1970, стр. 59.