ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 542.953+547.314.188+665.666.24

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ *бис*-АРЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА КОНДЕНСАЦИЯ 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. Г. ГЕГЕЛЯН и А. А. ГАЛЕЧЯН

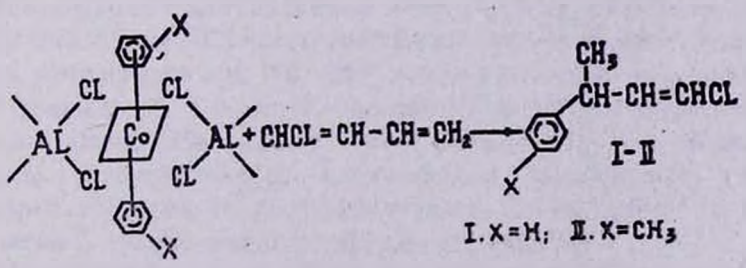
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 26 VI 1974

Ранее было показано [1], что под влиянием *бис*-ареновых комплексов кобальта типа $Co(AlCl_4)_2 \cdot C_6H_5X$ происходит конденсация хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена с ароматическим компонентом каталитической системы.

При взаимодействии 1-хлор-1,3-бутадиена с бензольным и толуольным раствором *бис*-аренового комплекса нами выделены продукты конденсации с 48 и 52% выходами, соответственно. На хроматограмме продукты конденсации выходят двумя близко расположенными пиками в обоих случаях в процентных соотношениях 75:25.

В спектре ЯМР продуктов конденсации наблюдается дублет метильной группы CH_3—$\overset{|}{C}H$ (1,3 м. д.), мультиплет метинового протона—$\overset{|}{C}H$—C_6H_5 (—4 м. д.), квартет группы—CH=CH—(5,8 м. д), на который, по всей вероятности, накладывается сигнал от геометрического изомера той же группы и интенсивный сигнал от протонов бензольного кольца (7,2 м. д). Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе имеет место 4,3-присоединение ароматического углеводорода к 1-хлор-1,3-бутадиену с образованием 1-хлор-3-арил-1-бутенов.



На основании данных ИКС и полученнем терефталевой кислоты при окислении продукта конденсации 1-хлор-1,3-бутадиена с толуолом установлено, что алкилирование толуола происходит исключительно в *пара*-положение.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ полученных продуктов производился на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, стальные колонки с ПДЭГС-10% по весу хроматона-Н, газ-носитель—гелий, $l=2$ *м*, $p=3$ *атм.*, $t_{кол}=180—200°$.

Конденсация 1-хлор-1,3-бутадиена с бензолом и толуолом. Раствор *бис*-аренового комплекса готовили из 0,26 *г* б/в $CoCl_2$ и 1,1 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* бензола (толуола) [2].

К гомогенному раствору катализатора прикапывали 0,2 моля 1-хлор-1,3-бутадиена, стабилизированного гидрохиноном. Температура самопроизвольно повышалась до 50—60°. По снижении температуры до комнатной отгонялся растворитель и фракционировались продукты реакции. Все операции производились в атмосфере азота.

1-Хлор-3-фенил-1-бутен. Из 100 *мл бис*-аренового комплекса и 17,7 *г* (0,2 моля) 1-хлор-1,3-бутадиена получено 16 *г* (48%) 1-хлор-3-фенил-1-бутена; т. кип. 76—77°/5 *мм;* n_D^{20} 1,5300, d_4^{20} 1,0445, MR_D 49,17, выч. 49,22. Найдено %: C 72,54; H 6,63; Cl 21,33. $C_{10}H_{11}Cl$. Вычислено %: C 72,07; H 6,60; Cl 21,33. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1630, 1802, 1880, 1950.

1-Хлор-3-п-толил-1-бутен. Из 100 *мл бис*-аренового комплекса и 17,7 *г* (0,2 моля) 1-хлор-1,3-бутадиена получено 18,8 *г* (52%) 1-хлор-3-*п*-толил-1-бутена, т. кип. 93—94°/5 *мм,* n_D^{20} 1,5285, d_4^{20} 1,0418, MR_D 53,37, выч. 53,79. Найдено %: C 73,03; H 7,29; Cl 19,66. $C_{11}H_{13}Cl$. Вычислено %: C 73,13; H 7,20; Cl 19,06. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1885, 1780. Окислением 1-хлор-3-*п*-толил-1-бутена по [3] выделена терефталевая кислота, сублимирующаяся при 300°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. А. Чухаджян, Ж. Г. Гегелян, Э. Л. Саркисян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 26, 4121 (1973).
2. *J. C. Balas, H. E. Dela Mare, D. O. Schissler,* J. Polimer Sci., A3, 2243 (1965) *E. O. Fischer, H. H. Linder,* J. Organometal chem., 1, 307 (1964).
3. Препарат. орг. химия. Изд. «Химия», М., 1959, стр. 675.