

УДК 542.953+547.412.63+547.52/59

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,1,2-ТРИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА С
 АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 17 II 1976

Конденсацией 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями получены 1,1,2-трихлор-3-арил-1-бутены.

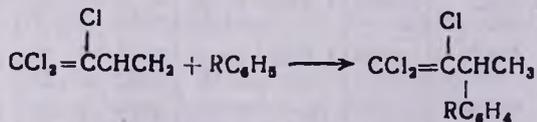
Табл. 2, библиографические ссылки 9.

В продолжение исследований в области галогенсодержащих диеновых соединений [1—5] в настоящей работе описывается конденсация 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с бензолом, толуолом, этилизопропилбензолами и эфирами фенола в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$, $TiCl_4$ и H_2SO_4 .

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве катализатора $TiCl_4$.

Согласно литературным данным, 1,3-диеновые соединения преимущественно реагируют с электрофильными реагентами по положениям 1,4, однако имеются данные о реагировании 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена по связи 4,3 [6].

При взаимодействии 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями можно было ожидать образования продуктов 1,4- и 4,3-присоединения. Согласно кванто-химическим расчетам, молекулы 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена, по методу молекулярных орбит Хюккеля [7,8], при электрофильном присоединении реагент должен атаковать 4-ый углеродный атом сопряженной системы, т. к. он имеет наименьшую энергию электрофильной локализации и наивысшую свободную валентность (табл. 1). В результате взаимодействия были выделены продукты 4,3-присоединения.



Строение полученных продуктов подтверждено ИК, ПМР спектрами.

В ИК спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения трихлорвинильной группы (1600 см^{-1}) [9] наряду с валентными коле-

баниями бензольного кольца (1498, 1585, 1605 см^{-1}); на пара-замещение указывает ряд полос в области 1700—2000 см^{-1} (1705, 1795, 1894 см^{-1}). Имеющаяся во всех спектрах полоса при 1385 см^{-1} может быть отнесена к деформационным СН-колебаниям метильных групп.

Таблица 1
Распределение энергии локализации атомов в молекуле
1,1,2-трихлор-1,3-бутаднена

r	1	2	3	4
L_r^-	2,100	2,457	2,480	1,515
L_r^-	1,418	2,498	2,480	1,745
L_r^*	1,759	2,477	2,480	1,745
F_r	0,613	0,282	0,389	0,843

В спектре ПМР наблюдается синглет при 0,95—1,2 м.д., соответствующий метильной группе, при 4,75—4,9 м.д.—характерный сигнал триплетов, эквивалентный метиновой группе, в области 7—7,2 м.д.—синглет, эквивалентный бензольному кольцу.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545,3 м, газ-носитель—гелий, V 60 мл/мин, t 180—240°.

Таблица 2
1,1,2-Трихлор-3-арилбутены-1

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	Cl	С	Н	Cl
Н	70,3	99—100/2	1,5540	1,2641	51,25 51,18	4,17 4,04	45,05 45,19	50,95	3,82	45,23
CH ₃	69,4	122/3	1,5536	1,2587	53,52 53,14	4,59 4,47	41,97 42,23	52,91	4,41	42,67
C ₂ H ₅	66,7	125/2	1,5538	1,2503	54,86 54,74	5,32 5,11	39,72 39,57	54,46	4,92	40,42
изо-C ₃ O ₇	64,5	132/2	1,5530	1,2522	56,39 56,47	5,13 5,32	38,83 38,67	56,21	5,42	38,37
CH ₃ O*	64,1	122/2	—	—	49,25 49,43	4,29 4,41	40,51 40,69	49,72	4,14	40,11
C ₂ H ₅ O**	62,1	139/2	—	—	51,83 51,88	5,07 4,95	38,18 38,23	51,55	4,61	38,11

* Т. пл. 47°. ** Т. пл. 44°.

Конденсация 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями. К смеси 50 мл ароматического соединения, 3 г катализатора и 0,2 г гидрохинона при перемешивании и охлаждении льдом (0°) постепенно прибавили 15,6 г (0,1 моля) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 4 часа, затем смесь нагревали на водяной бане 1 час, разложили слабой соляной кислотой. Продукт экстрагировали эфиром, эфирный раствор высушивали над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме (табл. 2).

1,1,2-ՏՐԻՔԼՈՐ-1,3-ՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ր. Մ. ԻՍՊԻՐՅԱՆ, Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ի. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ
և Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1,1,2-Տրիքլոր-1,3-բուտադիենի և արոմատիկ միացությունների կոնդենսացմամբ ստացվել են համապատասխան 1,1,2-տրիքլոր-3-արիլ-1-բուտենները:

INTERACTION OF 1,1,2-TRICHLORO-1,3-BUTADIENE
WITH AROMATIC COMPOUNDS

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

By condensing 1,1,2-trichloro-1,3-butadiene with aromatic compounds the corresponding 1,1,2-trichloro-3-aryl-1-butadienes are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Испирян, Ф. А. Мартиросян, Р. П. Закарян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 313 (1972).
2. В. О. Бабаян, А. Петров, ЖОрХ, 5, 421 (1969).
3. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОХ, 53, 2633 (1964).
4. А. А. Петров, В. О. Бабаян, Г. С. Акимова, ЖОрХ, 1, 2101 (1965).
5. А. А. Петров, В. О. Бабаян, Г. А. Худавердян, ЖОХ, 3, 643 (1967).
6. А. А. Геворкян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, С. М. Косян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 573 (1974).
7. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, Изд. «Мир», М., 1965.
8. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюца, В. И. Хильченко, Методы вычислений в квантовой химии. Расчет π -электронной структуры молекул простыми методами молекулярных орбиталей, Изд. «Наукова Думка», Киев, 1967.
9. А. Б. Белявский, И. И. Вединцева, Р. Г. Гасанов, ЖСХ, 9, 914 (1968).