

В. И. Исагулянц и Нелли Мушегян

О реакции взаимодействия 2,4-дихлорбутен-2 с ароматическими углеводородами¹

Сообщение I

Новый метод синтеза арилуksусных кислот

Синтез фенилуksусной и альфанафтилуksусной кислот

Арилуksусные кислоты приобрели в последнее время большое значение благодаря своим свойствам. Арилуksусные кислоты применяются в агротехнике в качестве синтетических ростовых средств (гормоны роста). Этому вопросу посвящены многочисленные работы за границей. Практический синтез различных арилуksусных кислот осуществлен в лаборатории органической химии Московского университета под руководством академика С. С. Наметкина. По данным акад. Наметкина, наряду с индолилуksусной кислотой (гетероауksин) обладают хорошими свойствами гормонов роста другие арилуksусные кислоты и среди них альфанафтилуksусная кислота, которая во многих случаях успешно заменяет гетероауksин; альфанафтилуksусная кислота нашла широкое применение в США, в плодоводстве для опрыскивания завязей в целях предупреждения их опадания и, следовательно, в целях повышения урожайности плодовых деревьев. Изучая реакции взаимодействия 2,4-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами, мы получили ряд новых соединений—арилхлорбутены. В результате исследования свойств арилхлорбутенов нам удалось открыть новый общий метод синтеза арилуksусных кислот. Этот метод по своей простоте и доступности исходных материалов может быть рекомендован для широкого использования для препаративных целей, а в некоторых районах СССР может быть использован для организации производства арилуksусных кислот в очень больших масштабах. Нами уже синтезированы фенил и альфанафтилуksусные кислоты. Эти кислоты, кроме применения их в качестве синтетических гормонов роста, могут быть использованы в качестве

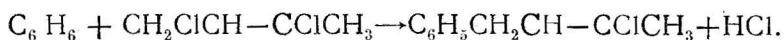
¹ Предварительное сообщение см. Известия Армянского филиала Академии наук СССР, № 3—4, 1942 г.

исходных продуктов для синтеза соответствующих спиртов, эфиров и альдегидов, применяемых, как известно, в промышленности душистых веществ. Работа продолжается в различных направлениях.

Экспериментальная часть

Синтез фенилуксусной кислоты

Фенилуксусную кислоту получают в технике путем омыления бензилцианида. Для получения фенилуксусной кислоты мы подвергали конденсации, по Фридел-Крафтс-у, бензол с 2,4-дихлорбутеном-2.



Полученный хлорбутенилбензол был подвергнут окислению, в результате чего была получена фенилуксусная кислота



В круглодонную колбу, снабженную мешалкой со ртутным затвором и капельной воронкой, наливается 78 г (1 моль) сухого бензола, прибавляется 2,5 г безводного AlCl_3 и при постоянном помешивании приливается из капельной воронки 2,5 г (0,2 моля) 2,4-дихлорбутена-2. Реакция протекает при комнатной температуре с энергичным выделением хлористого водорода. По прибавлении всего 2,4-дихлорбутена-2 реакционная смесь выливается в воду, обрабатывается избытком соляной кислоты, для разложения комплекса с безводным хлористым алюминием, отделяется от водного раствора, промывается водой, раствором соды и еще раз водой и сушится над сульфатом натрия. Высушенная реакционная смесь подвергается разгонке. Сначала отгоняется бензол, а затем остаток разгоняется в вакууме. Результаты опытов показаны в таблице I. Выход арилхлорбутена в опыте 4 составляет 39,9%, или около 40% от теории.

Таблица I

№ опытов	В з я т о			П о л у ч е н о		
	Бензола	Дихлорида	AlCl_3	Бензола	Арилхлор-бутена	Смолы
1	78	25	2,5	40	13	5
2	78	25	2,5	40	11	7
3	156	50	5	85	25	10
4	156	50	5	83	25	11

Выделенный перегонкой арилхлорбутен (4-фенил-2-хлорбутен-2) представляет собой желтое масло с приятным ароматическим запахом, т. к. 92-93°; d^{15}_4 —1,06; n^{15}_D —1,5345. Реакция на галоид, по Бельштейну, положительная, легко реагирует с бромной водой, обесцвечивает водный раствор марганцевокислого калия. Для исследования

строения полученного арилхлорбутена последний подвергнут окислению. Попытка окисления при помощи бекмановской смеси не дала результатов. При окислении 5% водным раствором марганцевокислого калия было получено кристаллическое вещество с т. п. 122°. Смешанная проба с бензойной кислотой не дала депрессии, т. е. при таком окислении боковая цепочка окисляется полностью, с образованием бензойной кислоты. Поэтому в дальнейшем 4-фенил-2-хлорбутен-2 окисляется по Вагнеру. В этом случае окисление дало кислоту с температурой плавления 72—73°, после перекристаллизации из воды кислота плавилась при температуре 76°, т. е. соответствовала т. п. фенилуксусной кислоты. Образующаяся при реакции в качестве побочного продукта смола представляет собой резиноподобную массу и является, по видимому, продуктом глубокой полимеризации 4-фенил-2-хлорбутен-2.

Ввиду малого выхода 4-фенил-2-хлорбутен-2 были поставлены опыты с изменением порядка подачи в реакционную смесь реагентов. В отличие от первой серии опытов, в последующих опытах хлористый алюминий подбавлялся постепенно. Эта серия опытов показала возможность значительного повышения выхода, а именно до 54% от теории.

Конденсация 2,4-дихлорбутен-2 с бензолом

Вторая серия опытов

В круглодонную колбу с тремя тубулусами, снабженную ртутным затвором, мешалкой, термометром, обратным холодильником и приспособлением для внесения хлористого алюминия, вносится:

156 г бензола,

50 г 2,4-дихлорбутен-2

и постепенно, при перемешивании в течение 3—4 часов, присыпается 5 г безводного хлористого алюминия в порошке. Во все время реакции наблюдается бурное выделение хлористого водорода с повышением температуры реакционной смеси до 35—40°. Наблюдается изменение окраски реакционной смеси от светложелтого до фиолетового цвета. По прибавлении всего количества хлористого алюминия реакционная смесь перемешивается еще час. Затем реакционная смесь выливается в воду и подкисляется технической соляной кислотой до разложения комплекса и полного разделения слоев. Верхний слой отделяется в делительной воронке и промывается водой до нейтральной реакции на конго. При этом окраска верхнего слоя изменяется до желтого цвета, но отделенный верхний слой остается слегка мутным. Для полного разложения эмульсии верхний слой нагревается на водяной бане с обратным холодильником в течение 3—4 часов. Выделившийся прозрачный слой обезвоживается над безвод-

ным сульфатом натрия и перегоняется в вакууме, т. к. 91—92°. Выход 35,5 г, что составляет 53,7% от теории, рассчитанной на взятый в реакцию дихлорид.

Получение фенилуксусной кислоты окислением 4-фенил-2-хлорбутен-2 по Вагнеру

7 г 4-фенил-2-хлорбутен-2 растворено в 40 г ацетона и при нагревании до 37° в течение 3 часов прибавлено 23 г марганцевокислого калия в порошке. Опыт проводился в круглодонной колбе с тремя тубулусами, снабженной мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником. По окончании реакции от реакционной смеси отфильтровывалась перекись марганца, последняя выщелачивалась в колбе с обратным холодильником при помощи 10% раствора бикарбоната и отфильтровывалась; фильтрат упаривался в фарфоровой чашке на водяной бане до малого объема и подкислялся серной кислотой. При этом выделились кристаллы. Кристаллы были отсосаны и после кристаллизации из воды плавилась при температуре 75°, т. е. соответствовали т. п. фенилуксусной кислоты. Исследование по подбору других способов окисления 4-фенил-2-хлорбутен-2 продолжается.

Синтез нафтилуksусной кислоты

1. Нафтилуksусная кислота получена при нагревании до 160° четырех частей альфанафтил муравьиной кислоты с 25 частями иодистоводородной кислоты (у. в. 1,7) в присутствии трех частей красного фосфора.² Выход не указан.

2. Из ацлактона  —C(=O)—C(=O)—N—
O=C—C₆H₅ при кипячении с 10% ра-

створом NaOH в присутствии H₂O₂. Выход не указан.³

3. Из нафталина и эфира монобромуксусной кислоты в присутствии AlBr₃. Выход не указан.⁴

4. Препаративно нафтилуksусная кислота получена из нафтилметилхлорида через нафталинацетонитрил, путем омыления последнего щелочью⁵, и из 1,2-димитилнафталина через бромид и цианид; нафтилуksусная кислота получена с выходом 45%.⁶

Алкилирование нафталина с 2,4-дихлорбутеном-2 в присутствии AlCl₃

В круглодонную колбу с тремя тубулусами, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром вносится 48 г нафталина и 48 г 2,4-дихлорбутен-2. Содержимое колбы нагревается до 90° и, при постоянном помешивании, малень-

кими порциями вносится в колбу 4 г безводного хлористого алюминия. Реакционная смесь при этом сильно пенится, темнеет и выделяется энергично хлористый водород. По окончании реакции, что устанавливается заметным ослаблением выделения хлористого водорода, реакционная смесь выливается в воду, подкисляется соляной кислотой для разложения комплексного соединения с хлористым алюминием, отделяется от воды и перегоняется водяным паром для отделения нафталина. Остаток после перегонки с паром перегоняется в вакууме. Отгоняется желтое масло с т. к. 161—162°. Выход 10—12 г. Легко реагирует с бромной водой. Обесцвечивает водный раствор марганцевокислого калия. Реакция на галоид по Бельштейну положительная.

Окисление 4-нафтил-2-хлорбутен-2 по Вагнеру

3 г 4-нафтил-2-хлорбутен-2 растворяется в 70 г ацетона и, при постоянном помешивании в колбе с обратным холодильником при нагревании до температуры 37° в течение 4 часов, прибавляется 12,5 г марганцевокислого калия в порошке. По окончании реакции от реакционной смеси отфильтровывается выпавшая перекись марганца. Перекись марганца выщелачивается в колбе с обратным холодильником 10% водным раствором бикарбоната и отфильтровывается. Фильтрат упаривается в фарфоровой чашке на водяной бане до малого объема и подкисляется серной кислотой, при этом выделяются кристаллы, которые после перекристаллизации из воды плавятся при температуре 128—129°, что соответствует, т. п. альфа-нафтилуксусной кислоты.

В ы в о д ы

1. При взаимодействии 2,4-дихлорбутен-2 с бензолом и нафталином получены неописанные в литературе:
4-фенил-2 хлорбутен-2,
4-нафтил-2 хлорбутен-2.
2. Окислением 4-фенил-2 хлорбутен-2 и 4-нафтил-2-хлорбутен-2 получены фенилуксусная и нафтилуксусная кислоты.
3. Разработанный метод предлагается, как общий метод получения арилуксусных кислот.

Армянский филиал Академии наук СССР
Химический институт

Л и т е р а т у р а

1. *Ber.* **36**, 1404 (1903).
2. *Beilstein*, т. II, (1896) 1460.
3. *J. pr. Ch.* [2] **95**, 55—62.
4. *M.* **33**, 549—65.
5. *Canad. J. Res.* **17**, sect. B. 14—20 (19—39).
6. *Ber.* **49**, 2137.