

Акад. В. И. Исагулянц

Новые синтезы на базе 1,3-дихлорбутена-2

Сообщение III

(Представлено 12 XII 1944)

В сообщениях, сделанных ранее⁽¹⁾, было показано, что 1,3-дихлорбутен-2, при взаимодействии с ароматическими углеводородами, по Фридель-Крафтсу, образует с удовлетворительными выходами соответствующие арилхлорбутены.

Продолжая начатые нами исследования, при участии А. Т. Бабаян, Г. Т. Татевосян, Н. Мушегян, А. Терзян, Г. Мкрян и Т. Азизян, нам удалось показать интересные свойства 1,3-дихлорбутена-2, в направлении использования всех трех функций этого соединения.

В настоящее время можно считать достаточно изученными следующие его свойства:

1. 1,3-дихлорбутен-2 дает большинство реакций по месту первичного хлора и реагирует, как обычный галогеналкил. Так ведет он себя в реакциях Фридель-Крафтса при алкилировании ароматических углеводородов и фенолов, реагирует с Гриньяровскими соединениями, вступает в реакцию с малоновым и ацетоуксусным эфирами, реагирует с аммиаком и некоторыми аминами по Гофману, подвергается гидролизу под влиянием щелочных агентов, реагирует с солями карбоновых кислот и т. д.

2. Хлор, стоящий у двойной связи, наоборот, в самом 1,3-дихлорбутене-2 малоподвижен.

Однако, в некоторых его производных хлор при двойной связи приобретает заметную подвижность. Такие соединения весьма легко подвергаются гидролизу, образуя соответствующие кетопроизводные.

3. Активность двойной связи в 1,3-дихлорбутене-2 изучена нами лишь на малом количестве объектов, и следует отметить только, что способность двойной связи к присоединению, благодаря наличию при ней атома хлора, значительно ниже, чем в обычных этиленовых соединениях.

В специфических условиях удалось провести окисление по двойной связи, а именно при окислении арилхлорбутенов перманганатом в растворе ацетона и при окислении самого 1,3-дихлорбутена-2 разбавленной азотной кислотой.

Одной из первых реакций, изученных нами, были различные реакции хлоралкенирования при помощи 1,3-дихлорбутена-2 с безводным хлористым алюминием. Подвергнуты алкенированию некоторые ароматические углеводороды и фенол. Выход моноалкенированных продуктов колеблется при этом в пределах от 30 до 54% от теории.

Эта реакция, являясь частным случаем реакции Фридель-Крафтса, может рассматриваться, как способ получения арилхлорбутенов—соединений, весьма интересных в качестве промежуточных продуктов для синтеза ряда новых соединений.

Синтезированные нами арилхлорбутены и их свойства показаны в таблице № 1.

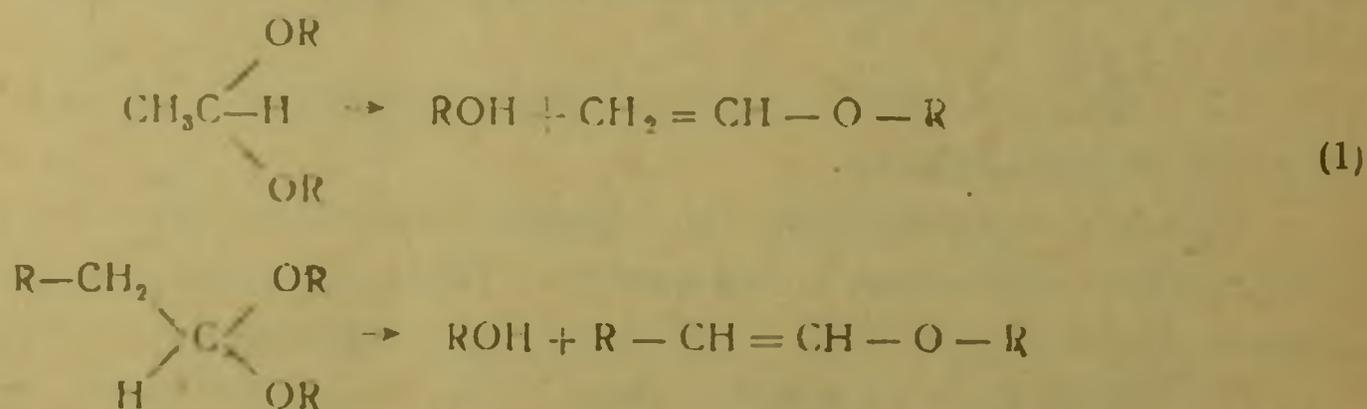
Изучение свойств арилхлорбутенов показало, что эти соединения могут быть подвергнуты ряду превращений. Хлор при двойной связи, оказавшийся, как и следовало ожидать, не активным при взаимодействии с металлическим магнием, этилмагнийбромидом, малоновым эфиром, ацетоуксусным эфиром, оказался весьма подвижным при взаимодействии с алкоголями.

Арилхлорбутены легко реагируют с алкоголями и образуют эфиры энолов или α , β -замещенные виниловые эфиры. Полученные нами виниловые эфиры и их свойства показаны в таблице № I.

Как известно, для синтеза виниловых эфиров известен ряд способов.

Впервые простой виниловый эфир был получен Вислиценусом в 1874 г. действием металлического натрия на ацеталь хлорацетальдегида.

Генри (1885 г.), Клайзен (1894 г.) предложили метод получения простых виниловых эфиров из ацетала ацетальдегида путем продолжительного нагревания его с фосфорным ангидридом в присутствии хиолина. Зигмонд и Ухан показали, что отщепление молекулы спирта от ацеталей с образованием виниловых эфиров протекает при пропускании их паров над кусками нагретой глины. В дальнейшем этот метод был подвергнут усовершенствованию, причем было показано, что отщепление молекулы спирта от ацетала в паровой фазе может протекать при применении различных катализаторов, преимущественно состоящих из металлов I и VIII групп периодической системы



В многочисленных патентах предложен путь получения виниловых эфиров, основанный на взаимодействии хлористого или бромистого винила с алкоголями или фенолятами



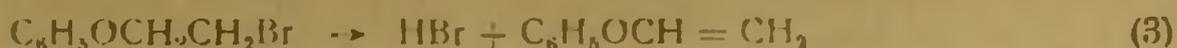
№	НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	Тпл	Тк	d ²⁰	n _D ²⁰	MR ₁₀₀₀	MR ₁₅₀₀	ПРИМЕЧАНИЕ
1	ФЕНИЛ-3-ХЛОР-БУТЕН-2	<chem>Cc1ccccc1C=C(C)Cl</chem>		91-93° 7-8%	1,058	1,5324	43,17	43,13	При окислении водным раствором перманганата получена бензойная кислота тоже в ацетонном растворе дает о-нитрофеновую кислоту.
2	КУМИЛ-3-ХЛОР-БУТЕН-2	<chem>Cc1ccc(C)cc1C=C(C)Cl</chem>		130-135° 9%	1,012	1,5245	62,323	62,866	При окислении водным раствором перманганата получена терефталевая кислота.
3	1-НАФТИЛ-3-ХЛОР-БУТЕН-2	<chem>Cc1ccc2ccccc2c1C=C(C)Cl</chem>		160-165° 11%	1,032	1,6069	64,517	63,956	При окислении перманганатом в ацетонном растворе получена α-нафтилуксусная кислота.
4	4-ОКСИФЕНИЛХЛОРБУТЕН	<chem>Oc1ccc(C)cc1C=C(C)Cl</chem>		129-130° 8%	1,1549	1,5620	51,35	50,704	
5	α-МЕТИЛ-β-БЕНЗИЛ-ВИНИЛ-ЭТИЛОВЫЙ-ЭФИР	<chem>CCOC(=C)Cc1ccccc1</chem>		115-117° 7-8%	0,998	1,5312	53,9	53,5	
6	α-МЕТИЛ-β-БЕНЗИЛ-ВИНИЛ-БУТИЛОВЫЙ (НОРМ) ЭФИР	<chem>CCCCOC(=C)Cc1ccccc1</chem>		125-127° 12%	0,9928	1,5122	64,425	66,319	При гидролизе в присутствии разбавленной H ₂ SO ₄ получен бензилацетон
7	α-МЕТИЛ-β-БЕНЗИЛ-ВИНИЛИЗОАМИЛОВЫЙ-ЭФИР	<chem>CCOC(=C)Cc1ccccc1</chem>		136-139,3° 10%	d ²⁰ -0,9436	1,5077	68,818	69,045	" "
8	α-МЕТИЛ-β-БЕНЗИЛ-МОНО-ВИНИЛ-ГЛИКОЛЕВЫЙ ЭФИР	<chem>OCOC(=C)Cc1ccccc1</chem>		110-114° 10%	1,0262	1,5210	56,95	57,405	Тоже
9	α-МЕТИЛ-β-КУМИНИЛ-ВИНИЛ-ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	<chem>CCOC(=C)Cc1ccc(C)cc1</chem>		125-127° 7-8%	1,008	1,5235	64,89	65,12	
10	БЕНЗИПАЦЕТОН	<chem>CC(=O)Cc1ccccc1</chem>		113-115° 9-10%					Семикарбазон т.пл 140°-142°
11	КУМИПАЦЕТОН	<chem>CC(=O)Cc1ccc(C)cc1</chem>		252-253° 6,80%					Семикарбазон т.пл 122°-123°
12	ХЛОРНОТРИПАМИН (первичный)	<chem>CCN=CNC</chem>		35° 6,80%	1,0476	1,4789	28,526	28,494	
13	ДИХЛОРНОТРИПАМИН (вторичный)	<chem>CC(=N)Cl</chem>		126-127° 5%	1,1015	1,4979	51,597	51,543	
14	ТРИХЛОРНОТРИПАМИН	<chem>CC(=N)Cl</chem>		165-170° 4%	1,1198	1,5092	75,30	74,75	

ТАБЛИЦА № 1

№	ФОРМУЛА	Тпл	T _{кип}	d ₄	n _D	MR ₂₀₀₀	MR ₁₀₀₀
1	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>		115-122 52	16° 11059	16° 14536	6082	6071
2	<chem>CC(C)C(C)C(=O)OC</chem>		35-36 32	23° 10713	23° 14541	6990	6994
3	<chem>CC(C)C(C)C(=O)OC</chem>		158-160 158	21° 10322	21° 14550	8375	8379
4	<chem>CC(C)C(C)C(=O)OC</chem>			30° 10629	30° 14670	7529	7495
5	<chem>C1=CC=C(C=C1)C(C)C(=O)O</chem>		70-71 42	24.5° 11125	24.5° 15092		
6	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>		168-170 81	16° 11437	16° 14803	8372	8358
7	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	149-150					
8	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	125-127					
9	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	134-135					
10	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	169-170					
11	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	94-96					
12	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	145-146					
13	<chem>C1=CC=C(C=C1)C(C)C(=O)O</chem>	142-143					
14	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	130-131					
15	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>		28-28.5 57	29° 11434	29° 14731	3648	3584
16	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>		121-123 84	15° 10889	15° 14703	4524	4508
17	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>		84-87 89	18° 10105	18° 14532	5478	5443
18	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	22-24					
19	<chem>C1=CC=C(C=C1)C(C)C(=O)O</chem>		195-197 117	22.5° 11361	22.5° 15265	6550	6457
20	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	37-38	53-55 62	19° 11629	19° 14492	5884	5871
21	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>	125-126	188-190 67	19.5° 10245	19.5° 14582	39062	38937
22	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O</chem>		139-141 157	20° 10935	20° 14640		

ТАБЛИЦА № 2

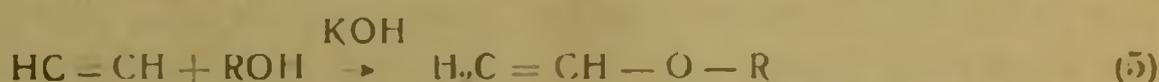
Wohl и Berthold предложили метод получения виниловых эфиров путем отщепления HBr от β -галогидзамещенных насыщенных простых эфиров, например от β -бромфенетола.



Очень интересен метод получения виниловых эфиров из моногликолевых простых эфиров, предложенный Chalmers'ом

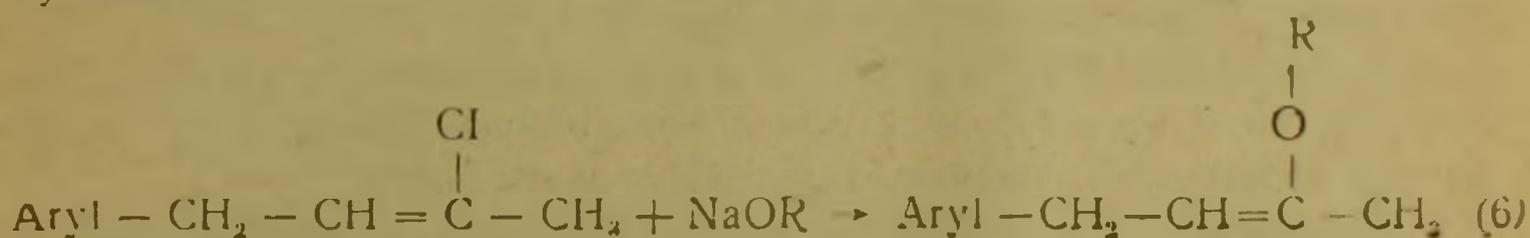


Наконец, для получения простых виниловых эфиров мы имеем метод Фаворского, предложенный еще в 1888 г. и детально разработанный в последние годы Шостаковским. Этот метод чрезвычайно прост для синтеза алкил- и арилвиниловых эфиров, так как исходными продуктами синтеза во всех случаях являются ацетилен и спирты. Повидимому он менее применим для синтеза замещенных виниловых эфиров, ввиду малой доступности гомологов ацетилена



Таким образом, как видно из приведенных способов, для промышленного синтеза алкил- и арилвиниловых эфиров могут иметь значение только метод Фаворского и Шостаковского и отчасти метод Chalmers'a.

Предложенный нами метод получения виниловых эфиров отличается от указанных методов тем, что он является почти единственным методом получения α , β -замещенных виниловых эфиров, соединений, которые еще до сих пор не были получены. Синтез их стал возможным благодаря предложенному нами методу получения арилхлорбутенов.



Также как и другие простые виниловые эфиры, полученные нами замещенные виниловые эфиры легко гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот с образованием жирно-ароматических кетонов. Полученные жирно-ароматические кетоны и их свойства показаны в таблице № 1. α , β -замещенные виниловые эфиры и соответствующие им кетоны оказались обладающими приятными цветочными запахами и, повидимому, найдут применение в парфюмерной промышленности.

Выяснение склонности α , β -замещенных виниловых эфиров к полимеризации детально изучается нами в настоящее время. Пока установлено, что при хранении они весьма стойки, самопроизвольно не полимеризуются. Не полимеризуются также в присутствии перекиси бензоила. В присутствии галогидных солей металлов образуют полимеры.

При конденсации 1,3-дихлорбутена-2 с фенолом в присутствии безводного $AlCl_3$, был получен пара-хлорбутенилфенол с выходом лишь 23% от теории. Этот продукт оказался весьма интересным, т. к. при конденсации с формальдегидом была получена прозрачная смола, хорошо растворимая в растительных маслах. Эта смола по своим свойствам приближается к смоле, получаемой путем конденсации пара-тре-

тичного бутилфенола с формальдегидом, известной под названием 100%-й смолы и имеющей большое значение для получения высококачественных лаковых покрытий.

Обычно такие смолы образуются при конденсации с формальдегидом фенолов, содержащих в замещающем водород фенола радикале третичный углеродный атом (третичный бутил, третичный амил). Хлорбутиенилфенол также содержит в алкильном радикале третичный углеродный атом, хотя и удаленный от ядра на два углеродных атома. Поскольку *p*-нормальный бутилфенол при конденсации с фенолом не образует 100%-й смолы, то можно допустить, что для образования последней необходимо, чтобы в замещающем водород фенола радикале обязательно присутствовал третичный углеродный атом, независимо от того, какое положение будет занимать он в радикале.

Как было указано выше, непосредственное окисление приводит к разрушению молекулы 1,3-дихлорбутена-2 по месту двойной связи. Эта реакция была исследована нами в сотрудничестве с Г. Мкрян. Из продуктов реакции после окисления 1,3-дихлорбутена-2 разбавленной азотной кислотой была выделена щавелевая кислота с выходом 44% от теории.

При действии 1,3-дихлорбутена-2 на аммиак (в эфирном растворе) образуется смесь аминов. Эта реакция была изучена А. Т. Бабаян и А. А. Григорян.

Выход продуктов реакции, по количеству образовавшегося хлористого аммония, почти количественный (90—95% от теории). Свойства полученных аминов показаны в таблице № 1.

Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с ацетоуксусным и малоновым эфирами было исследовано в нашей лаборатории Татевосян Г. Т. при участии Тутерян М., Меликян М. и Исагулянц Г. В.

Действием 1,3-дихлорбутена-2 на натриевые производные малонowego и алкилмалоновых эфиров получен ряд неописанных алкил- γ -хлоркротилмалоновых эфиров. Путем конденсации последних с мочевиной синтезированы четыре новых замещенных барбитуровых кислоты. Предварительное фармакологическое испытание этих барбитуровых кислот показало, однако, что они сильно токсичны и снотворными свойствами не обладают.

Омылением и декарбоксилированием алкил- γ -хлоркротилмалоновых эфиров получены соответствующие алкил- γ -хлоркротил-малоновые и уксусные кислоты.

Найдено, что при действии концентрированной серной кислоты на алкил- γ -хлоркротилуксусные кислоты последние на холоду подвергаются омылению с образованием соответствующих алкил-ацетилмасляных кислот.

Интересно действие серной кислоты на 2-хлоргептен-2—он-6, синтезированный впервые Г. В. Исагулянц конденсацией 1,3-дихлорбутена-2 с ацетоуксусным эфиром и последующим кетонным расщеплением γ -хлоркротилацетоуксусного эфира. При омылении этого хлоркетона

серной кислотой следовало ожидать образования 2-дикетона: диацетилпропана. Однако, последний в момент своего образования подвергается внутримолекулярной альдольной конденсации, образуя метилциклогексенон.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР
Лаборатория акад. Исагуляни В. И.
Ереван, 1944

ԱՎԱԴ. Կ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆ

Ն. ՈՐ ԱԻՆԻԼՈՎՆԵՐ 1,3-ԳԻՔԼՈՐՐՈՒՆԵՆ-2-Ի ՐԱԿԱՅԻ ՎԵՍ

Ուսումնասիրված են 1,3-գիքլորբուտեն-2-ի փոխադրեցությունները նրա երեք ֆունկցիաների սպտադործման ուղղությամբ:

1. Հետազոտված է 1,3-գիքլորբուտեն-2-ի փոխադրեցությունը, ի հաշիվ առաջնային քլորի արժուատիկ ածխաջրածինների և ֆենոլի, մալոնա- և ազիտոքսացախաթթվական էսթերների, ամոնիակի, ալկաճուլյատների և կարբոնաթթուների ազիդի հետ, ինչպես նաև նրա շիդրոլիզը ալկալի և հողայկալի մետաղների շիդրոքսիդների ներկայությամբ:

2. Պարզված է 1,3-գիքլորբուտեն-2-ի ածանցյալների մեջ կրկնակի կապի մոտ գտնվող քլորը ալիլքսի խմբերով փոխարինելու, ինչպես նաև առաջինների շիդրոլիզի միջոցով, հանքային թթուների օդնությամբ, կետո-ածանցյալներ ստանալու հնարավորությունը:

3. Ուսումնասիրված են 1,3-գիքլորբուտեն-2-ի և նրա մի քանի ածանցյալների կրկնակի կապի տեղով օքսիդացնելու պայմանները:

4. Առաջարկված են արիլքլորբուտենների, ալկիլքլորկրոտիլ-մալոնա- և ազիտոքսացախաթթվական էսթերների, ալկիլքլորկրոտիլքսացախաթթուների, քլորնիպտենոնի և արիլքսացախաթթուների ստացման մեթոդներ:

Մշակված է ցիկլիկ կետոնների, կետոթթուների, 2-տեղակալված վինիլ-էթերների և համապատասխան կետոնների ստացման օրիգինալ մեթոդ:

Հաստատված է, որ՝ ա) ստացված վինիլ-էթերներն օժտված են դուրեկան (ծաղիկային) հոտերով և կարող են կիրառություն գտնել անուշաճուտ նյութերի արդյունաբերության մեջ. բ) մետաղների հալոգենական ազերի ներկայությամբ վինիլ-էթերները պոլացնում են պոլիմերներ, որոնց հետազոտությունը շարունակվում է:

5. Սինթեզված է գրականության մեջ նկարագրված 34 նյութ:



New Syntheses on the base of 1,3-dichlorbutene-2

The ways of interaction of 1,3-dichlorbutene-2 in view of using all its functions have been investigated

1. Concerning the primary chlorine its interaction with aromatic hydrocarbons and phenol with malonic and acetoacetic esters, ammoniac, alcoholates, salts of carbonic acids and also its hydrolysis in the presence of hydroxide of alkalic and alkalic earth metals has been investigated.

2. Concerning chlorine the possibility of replacing chlorine at a double bond in the derivatives of 1,3-dichlorbutene-2 by the alkoxy group has been investigated as well as the hydrolysis at the presence of mineral acids with the formation of keto-derivates.

3. Concerning the double bond (ethylenic) the oxydation conditions of 1,3-dichlorbutene-2, and some of its derivatives are studied.

4. There are proposed methods to obtain arylchlorbutenes, chlorcrotyl substitutes of malonic and acetoacetic esters, alkyl-chlorcrotylacetic acid, chlorheptenone, arylacetic acids. Original methods are worked out to synthesize cyclic ketones and ketoacids α , β -substituted vinylic ethers and the corresponding ketones.

It has been stated:

a) That the obtained vinylic ethers have an agreeable (flower) odour and may be used by the perfumery industry.

b) Vinyl ethers at the presence of haloid metal salts form polymers the study of which is proceeding.

5. 34 Compounds not described by the special literature have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Изв. Арм. филиала Академии Наук СССР, 1942 № 3-4 и № 9-10.