

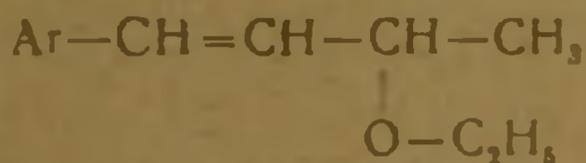
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действ. чл. АН Арм. ССР и Г. Т. Есаян

Превращения фенил-1-хлор-3-бутена-2 в присутствии  
едкого кали

(Представлено 9 VI 1947)

Одним из нас<sup>(1)</sup> было установлено, что двойная связь в арил-хлорбутенах  $Ar-CH_2-CH=CCl-CH_2$ , полученных взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами, легко перемещается в сторону арильной группы под влиянием алкоголята натрия и конечными продуктами являются этокисоединения типа:



Такое же перемещение двойной связи установлено нами при взаимодействии фенил-1-хлор-3-бутена-2 с едким кали, как в спиртовой среде, так и в отсутствии спирта. В первом случае основным продуктом реакции является фенил-1-этокси-3-бутен-1, наряду с ацетиленовым соединением, а во втором — фенил-1-бутадиен-1,3 и димеры фенил-1-бутадиенов. Получение этих соединений можно объяснить если принять приведенные превращения фенил-1-хлор-3-бутена-2 (см. схему на стр. 118).

Из приведенных в схеме возможных превращений фенилхлорбутена, значительный интерес представляет образование фенилбутадиена (IV) и фенилметилаллена (III). Последний не был обнаружен нами, но из продуктов реакции был выделен кристаллический продукт, который по предварительным данным (элементарный анализ, молекулярный вес, продукты окисления) является тетразамещенным циклобутином, и, по всей вероятности, образовался за счет димеризации фенилметилаллена (см. VI, VII, VIII в приведенной схеме превращений).

Подобную димеризацию наблюдал Лебедев на примере аллена и замещенных алленов<sup>(2)</sup>.

Образование алленовых углеводородов из галоидоалкилов, которые нормально дают ацетиленовые соединения, отмечено Зебергом<sup>(2)</sup>. При взаимодействии 1,2-дибром-3-фенил-1-пропана с едким кали в по-



1. *Взаимодействие фенил-1-хлор-3-бутена-2 со спиртовым едким кали.* Фенилхлорбутен прибавлялся к насыщенному раствору едкого кали в абсолютном спирте или в водном спирте. Смесь нагревалась до кипения от 6 до 10 часов. Из продуктов реакции выделены: 1. фракция, кипящая при  $73-75^{\circ}/4$  мм. По предварительным данным представляет собою фенилбутин (II?) (структура еще не установлена). Выход в пределах 17—20%, считая на фенилхлорбутен, и 2. фракция  $95-96^{\circ}/4$  мм, которая по точке кипения и по запаху соответствует фенил-1-этокси-3-бутену-1. Выход 40—42%. Для уточнения структуры этого продукта получен дибромид, который по константам соответствовал дибромиду фенил-1-этокси-3-бутену-1<sup>(1)</sup>.

2. *Взаимодействие фенил-1-хлор-3-бутена-2 с едким кали в отсутствии спирта.* Фенилхлорбутен прибавлялся при перемешивании к суспензии порошкообразного едкого кали в толуоле или бензоле. Проводились опыты и в отсутствии растворителя; в этом случае наблюдалось сильное осмоление. Смесь нагревалась от 3 до 12 часов. Из продуктов реакции выделены: 1. фракция  $70-71^{\circ}/8-9$  мм, и 2. фракция, кипящая в широком пределе от  $175-210^{\circ}/8-9$  мм в виде густого масла.

Фракция  $70-71^{\circ}$  не содержит хлора, обладает характерным запахом и по точке кипения соответствует фенил-1-бутадиену-1,3 (транс-фенил-1-бутадиен-1,3 кипит при  $76^{\circ}/11$  мм, а цис-фенил-1-бутадиен-1,3 кипит при  $86^{\circ}/11$  мм)<sup>(13)</sup>.

Для уточнения структуры этого соединения получены дибромид и тетрабромид, используя в основном метод Рибера<sup>(14)</sup>. Дибромид плавился при  $90^{\circ}$ , а тетрабромид при  $141^{\circ}$ . Для дибромиды дана точка плавления  $94^{\circ}$ <sup>(14)</sup>, а для тетрабромиды имеются разные данные:  $142^{\circ}$ <sup>(2)</sup>;  $146^{\circ}$ <sup>(3)</sup>;  $151^{\circ}$ <sup>(14)</sup>. Повидимому, дибромид и тетрабромид трудно отделяются друг от друга, чем и объясняются эти расхождения.

Получен также продукт конденсации с малеиновым ангидридом по Дильсу<sup>(15)</sup>. Он плавится при  $119-120^{\circ}$ . Ангидрид-3-фенилтетрагидро-1,2-фталево́й кислоты плавится при  $120^{\circ}$ <sup>(15)</sup>.

Выход фенил-1-бутадиен-1,3 составляет 19—22%, считая на фенилхлорбутен. Высококипящая фракция при стоянии частью закристаллизовалась. Кристаллы после декантации, будучи перекристаллизованы из бензина, выпадают в виде мелких, бесцветных кристаллов. Точка плавления  $116-117^{\circ}$ . Этот продукт мало растворим в обычных растворителях. По предварительным данным окисления он является димером алленового соединения. Чистый продукт выделен с выходом 3—5%, считая на фенилхлорбутен. Выяснение окончательной структуры этого соединения продолжается. Так как наличие фенил-1-бутадиена-1,3 в продуктах реакции нами окончательно установлено, надо полагать, что высококипящая фракция содержит также димеры фенил-1-бутадиена-1,3; последний при нагревании (в условиях опыта) быстро полимеризуется в димеры. Один из них описан Штаудингером<sup>(6)</sup>, Рибером<sup>(7)</sup>, Лебедевым<sup>(4)</sup> и Бергманом<sup>(16)</sup>. Согласно Лебедеву, он имеет циклическую структуру (см. V схемы) и представляет собою вязкую жидкость с

точкой кипения  $191-192^{\circ}/3,5$  мм, весьма напоминающую полученную нами высококипящую фракцию, из которой, однако, не удалось пока выделить его в чистом виде.

**Выводы:** 1. При взаимодействии фенил-1-хлор-3-бутена-2 со спиртовым едким кали основным продуктом реакции является фенил-1-этоксигексен-1 с выходом  $40-42\%$ . Одновременно образуется ацетиленовое соединение, структура которого исследуется.

2. При взаимодействии фенил-1-хлор-3-бутена-2 с порошкообразным едким кали в бензоле и толуоле образуются: а) фенил-1-бутадиен-1,3 с выходом  $19-22\%$ , б) продукты полимеризации фенил-1-бутадиена-1,3 и промежуточных продуктов алленового типа.

Среди них выделен кристаллический продукт, являющийся по предварительным данным димером фенилметилаллена. Строение его изучается.

Химический институт  
Академии Наук Арм. ССР  
Ереван, 1947, июль.

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Ն. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ֆենիլ-1-քլոր-3-բուտեն-2-ի փոխազդեցությունը կծու կալիումի ցեղալուծությամբ

1. Ֆենիլ-1-քլոր-3-բուտեն-2-ի և կծու կալիումի փոխազդեցությունը սպիրտային լուծույթում, որպես հիմնական նյութ առկա է ֆենիլ-1-էթոքսի-3-բուտեն-1,  $40-42\%$  ելքով: Միամասնակ ստացվում է ացետիլենային միացություն, որի կառուցվածքն ուսումնասիրվում է:

2. Ֆենիլ-1-քլոր-3-բուտեն-2-ի և փոշեացրած կծու կալիումի փոխազդեցության դեպքում բնագույն կամ առուցված միջազայրում առաջացնում է՝

ա) ֆենիլ-1-բուտադիեն-1,3,  $19-22\%$  ելքով, բ) ֆենիլ-1-բուտադիեն-1,3-ի պոլիմերացման նյութեր, ինչպես նաև միջանկյալ ստացվող ալենային միացությունների պոլիմերներ: Իրանցից անջատված է բյուրեղային մի նյութ, որը, ըստ նախնական տվյալների, հանդիսանում է ֆենիլ-մետիլ-ալենի դիմեր: Ինչ նյութի կառուցվածքն ուսումնասիրվում է:

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Исагуляни и Н. Мушегян, ДАН СССР, 56, № 2, 165, 1947.
2. С. В. Лебедев, ЖРХО, 45, 1249, 1913.
3. Е. Ф. Зеберг, ЖОХ, 5 (58), 1016, —19, 1935.
4. С. В. Лебедев и А. А. Иванов, ЖРХО, 48, 997, 1916.
5. C. Liebermann und C. N. Rüber, Ber. 33, 2400, 1900.
6. O. Doebner und H. Staudinger, Ber. 38, 4321, 1903.
7. C. Liebermann und C. N. Rüber., Ber. 35, 2696, 1902.
8. Au. Klages., Ber., 35., 2640, 1902.
9. F. Straus, Ber. 42, 2866, 1909.
10. Carl von der Heide, Ber. 37, 2101, 1904.
11. H. Staudinger, Ind. and Eugin. Chem. 18, 381-83, C, 1926. I, 3433.
12. H. Staudinger, Ber., 63, 717, 1930.
13. E. Muskat and M. Herrmann, J. Am. Chem. Soc. 53, 252-66, 1931.
14. C. N. Rüber., Ber. 38, 1404, 1903.
15. O. Diels und K. Alder., Ber., 62, 2081, 1929.
16. E. Bergmann, J. Chem. Soc., 1359-60, 1935.