

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

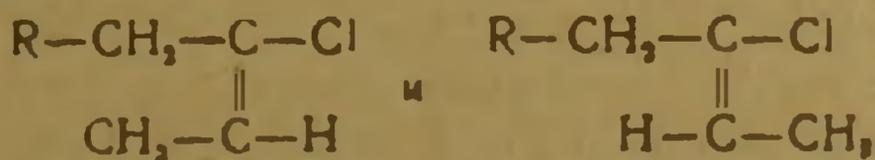
В. Д. Аватян и В. Н. Жамагорцян

Получение стереоизомерных хлорбутениловых соединений. I. Стереоизомеры 1-фенокси-3-хлорбутена-2

(Представлено Г. Х. Бунятяном 11 VI 1947)

Получающийся в настоящее время, в качестве побочного продукта при производстве хлоропренового каучука, 1,3-дихлорбутен-2, благодаря наличию в нем трех функций—первичного хлора, двойной связи и второго атома хлора при ней—со времени получения его Карозерсом⁽¹⁾, и особенно в последние годы, привлекает к себе внимание химиков. В литературе описано значительное количество работ, проведенных с этим продуктом и синтезированных разнообразных соединений, содержащих хлоркротильную группу: 3-хлорбутен-2-ол-1^(2,3,4,5), 2-хлор-4-алкокси- и ароксид-бутены-2^(2,5,6,7), различные производные хлорбутенфенола⁽⁸⁾, арилхлорбутены^(9,10), 2-хлоргептенов-6⁽¹¹⁾, хлорбутенилацетоуксусный эфир⁽¹²⁾, β-фенил-этил-(3-хлоркротил)-малоновая кислота и эфир, α-(3-хлоркротил)-γ-фенилмасляная кислота, фенил-γ-хлоркротилуксусная кислота, фенил-γ-хлоркротилмалоновый эфир⁽¹³⁾, этил-бис (γ-хлоркротил) малонат⁽¹⁴⁾ и другие соединения⁽⁵⁾ и т. п.

Таким образом, различными исследователями до настоящего времени синтезировано свыше двух десятков хлорбутениловых соединений, каждое из которых, благодаря наличию в молекуле двойной связи и хлора при ней, теоретически должно существовать в виде двух геометрических изомеров:



Однако, для всех упомянутых выше соединений без исключения, как и для самого дихлорбутена, до сих пор в литературе описаны не пары возможных стереоизомерных соединений, а только один изомер, хотя эти разнообразные соединения получены при разных условиях реакций: с применением едкого кали или едкого натра (в порошке или в виде раствора), хлористого алюминия, мела, соды, алкоголятов и ме-

таллического алюминия, в растворителе (бензол, спирт, вода) или без растворителя.

Это можно объяснить тем, что а) разница в температуре кипения у стереоизомерных пар не велика и поэтому обнаружение наличия изомеров и отделение их друг от друга не легко, б) высококипящий изомер при нагревании легко переходит в низкокипящий изомер.

При получении алкильных и арильных эфиров хлорбутенола, в качестве исходных материалов для нашей другой работы, нами получены и охарактеризованы стереоизомерные пары пяти соединений (алкокси- и ароксихлорбутенов) и одним из нас—при проведении описанных ранее (¹⁰) дальнейших синтезов с помощью металлического алюминия—изомеры *p*-хлоркротилфенетола.

В настоящей работе описываются изомеры 1-фенокси-3-хлорбутен-2. Остальные будут описаны нами в скором времени.

Синтезы новых изомерных пар и их изучение в нашей лаборатории продолжаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Получение 1-фенокси-3-хлорбутена-2. Этот эфир ранее получен и описан в литературе (^{5,6}). Нами он готовился двумя способами: описанным в литературе методом—из фенола и 1,3-дихлорбутена-2 в присутствии едкого кали или едкого натра (или фенолята и дихлорида) и из смеси фенола с водными растворами едкого кали или натра и дихлорбутена.

А. К теплой смеси из 72 г фенола и раствора 32 г едкого натра в 100 мл воды по каплям, при постоянном взбалтывании, прилито в течение около получаса 100 г 1,3-дихлорбутена-2. При этом смесь разогревалась. По приливании всего дихлорбутена встряхивание продолжалось еще полчаса, затем смесь оставлена отстояться; водный слой удален, продукт высушен над хлористым кальцием и перегнан в вакууме.

Получены фракции:

I—состоящая, повидимому, в основном из не прореагировавшего дихлорбутена;

II—фенол—17 г.

III—т. кип. 120—120,5° при 12 мм; n_D^{20} 1,5357; d_4^{20} 1,1094; 26,5 г.

При перегонке—бесцветная, через день—слабо розового цвета; позже цвет становится более интенсивным.

MR найдено 51,44; вычислено 50,70.

M найдено (по Раству) 183,1. $C_{10}H_{11}OCl$. Вычислено 182,5.

Определение хлора по Кариусу:

0,1332 г вещ.: 0,1036 г $AgCl$.

0,1402 г вещ.: 0,1084 г $AgCl$.

Найдено % Cl 19,23; 19,12.

$C_{10}H_{11}OCl$. Вычислено % Cl 19,22.

IV—т. кип. 121—137° при 12 мм—12,7 г.

V—т. кип. 137—137,5° при 12 мм n_D^{20} 1,5537; d_4^{20} 1,1537; 25,8 г.

При перегонке бесцветная, но очень быстро окрашивалась в синевато-фиолетовый цвет, постепенно темнеющий.

При нагревании этой фракции на масляной бане в течение полутора часов температура кипения снижается, доходя до т. кип. III фракции.

MR найдено 51,38; вычислено 50,70.

M найдено (по Раству) 182,65; $C_{10}H_{11}OCl$ вычислено 182,5.

Определение хлора по Кариусу:

0,1209 г вещ.: 0,0938 г $AgCl$.

Найдено % Cl 19,19.

$C_{10}H_{11}OCl$. Вычислено % Cl 19,22.

(По данным Дюпон-Берче⁽⁶⁾): т. кип. 94° при 1 мм; n_D^{20} 1,5378,

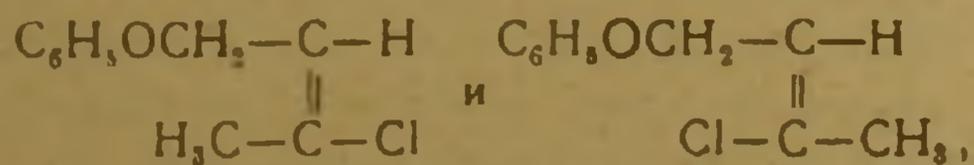
d_4^{20} 1,080; по данным Петрова⁽⁵⁾: т. кип. $137,5-138,5^\circ$ при 25 мм;

n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,1117, MR найдено 51,24).

Б. К 71 г фенола, по частям было присыпано 45 г порошка едкого кали. Смесь разогревалась. К довольно теплой и полурасплавленной смеси, при постоянном встряхивании, в течение получаса было прилито 94 г 1,3-дихлорбутена-2. По окончании приливания дихлорида встряхивание было продолжено еще несколько минут; затем к реакционной смеси прибавлено около 100 мл воды, водный слой удален, продукт высушен над хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получены такие же фракции.

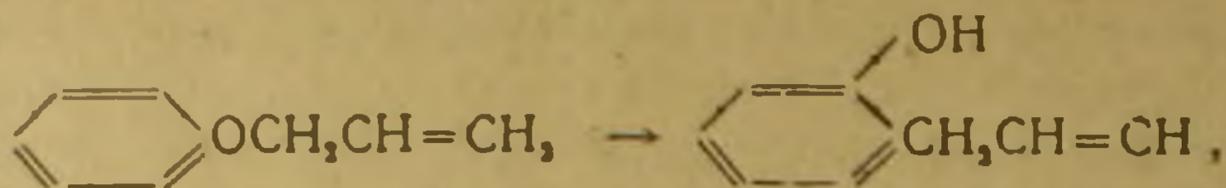
Таким образом, описанный Дюпон-Берче⁽⁶⁾ и Петровым⁽⁵⁾ эфир идентичен с полученной нами III фракцией, а V фракция является не описанным в литературе изомером 1-фенокси-3-хлорбутена-2.

Доказательство строения изомеров. Оба изомера являются продуктом взаимодействия одной молекулы фенола с одной молекулой дихлорида. Поэтому имеются две возможности изомерии: или наличие геометрических изомеров



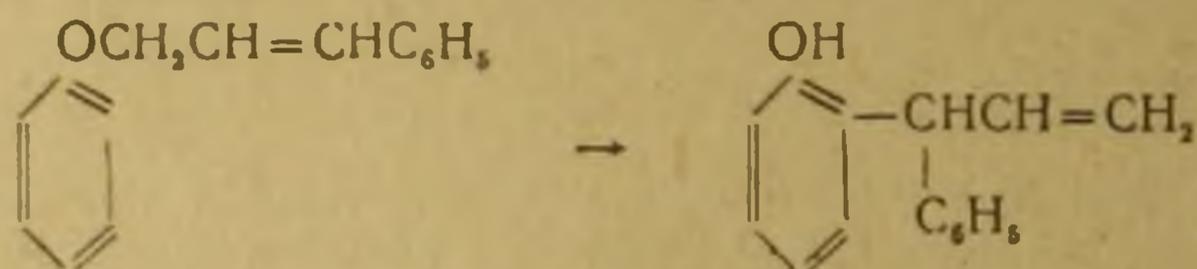
или наличие изомеров положения. В последнем случае одним из изомеров должен быть 1-фенокси-3-хлорбутен-2, другим — хлорбутенил-фенол, могущий образоваться по Клайзеновской перегруппировке, установленной еще в 1912 г.⁽¹⁰⁾ для аллиловых эфиров, энолов и фенолов, претерпевающих, при их нагревании до достаточно высоких температур, эту внутримолекулярную перегруппировку с переходом аллильной группы от кислорода к углеродному атому, а водородного атома последнего — к кислородному атому. Аллиловые эфиры фенолов гладко претерпевают эту перегруппировку при температуре около 200° , в от-

сутствии катализаторов (кислот, оснований). При этом, если в эфире имеется незамещенное *O*-положение, то продуктом является, как правило, почти всегда, *O*-аллилфенол:

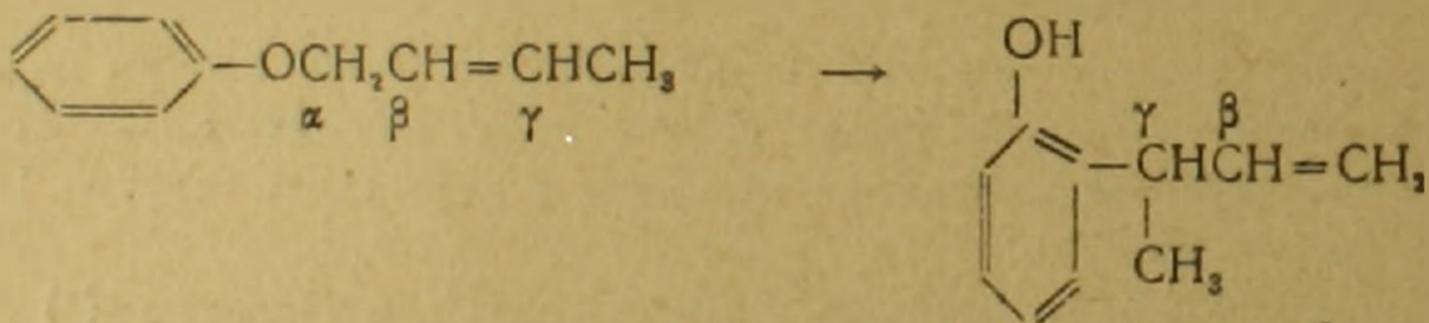


получающийся с хорошим, иногда с количественным, выходом.

К ароматическому ядру в *O*-положении присоединяется углеродный атом, находящийся в γ -положении (а не связанный с кислородным атомом эфира). В процессе перегруппировки двойная связь перемещается из β, γ -положения в α, β -положение. Инверсия аллильной группы очевидна, конечно, только в случае наличия заместителей у α или γ углерода. Подобным образом, например, коричнофениловый эфир претерпевает перегруппировку в 2-(α -фенилаллил)-фенол⁽¹⁶⁾.



а кротилфениловый эфир в 2-(α -метилаллил)-фенол⁽¹⁷⁾:



структура которого была точно доказана^(18,19).

Что же касается аллиларильных эфиров с атомом галогена в аллильной группе, то здесь имеется мало фактов. Для этих эфиров все же установлено, что они перегруппируются очень плохо. По данным Брауна, Кууна и Вейсмантеля⁽²⁰⁾, не подтвердившимся более поздними работами, β бром-аллилфениловый эфир при нагревании до 215°, через 1,5 ч. перегруппировался на 30%, оставшись на 50% неизменившимся. Бесспорными оказались, при этом, фенольные смолы. Соответствующее хлоропроизводное удалось подвергнуть перегруппировке⁽²¹⁾ на 24%. Такие же γ -галогеновые эфиры, как $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$, как это установлено Хердом и Уэббом⁽²²⁾, не подвергаются перегруппировке, разлагаются и дают некоторое количество фенола.

В нашем случае явление Клайзеновской перегруппировки не могло иметь места (отсутствие высокой температуры, наличие хлора в γ -положении). Если бы перегруппировка действительно произошла, то одним из полученных нами изомеров должен был быть *O* замещенный фенол, температура кипения которого должна быть намного выше т. кип. 1-фенокси-3-хлорбутена 2. Между тем, эта разница в нашем случае равняется всего 17°. Кроме того, если бы одним из изомеров явился замещенный фенол (с более высокой т. кип.), то при нагревании

его он не мог перейти обратно в эфир с более низкой температурой кипения. Между тем, наш вышекипящий изомер при 1,5-часовом нагревании на масляной бане переходит в низкокипящий, тем самым исключая возможность допущения наличия фенола. Строение полученных изомеров экспериментально доказывается нами следующими способами:

А. Реакция образца вышекипящего изомера с хлорным железом — отрицательная.

Б. Окисление изомеров. По 2,4 г каждого изомера в отдельности было растворено в водном ацетоне. К этим растворам был прибавлен раствор 6,4 г перманганата калия в 150 мл воды и смеси были оставлены на ночь. После отфильтрования фильтраты были упарены до половины их первоначального объема, подкислены разбавленной серной кислотой и экстрагированы эфиром. Эфирные экстракты были промыты 5% раствором соды. По подкислении полученных карбонатных растворов (из обоих изомеров) было получено белое кристаллическое вещество с т. плавления 97—98°. Смешанные вместе образцы также плавилась при 97—93°. Температура плавления феноксиуксусной кислоты по данным Лауе и Унгнейд⁽¹⁸⁾ — 97—98°.

Таким образом, окислением обоих изомеров была получена феноксиуксусная кислота, что указывает на отсутствие среди изомеров замещенного фенола и, наоборот, подтверждает то, что оба изомера — эфирные соединения.

В. Отщепление хлористого водорода. По 90 г каждого изомера в отдельности прибавлено к 55 г едкого кали, растворенных в 140 мл абсолютного спирта, и смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов на водяной бане. По охлаждении смеси через нее был пропущен ток углекислого газа, смесь была разбавлена водой. По удалении водного слоя продукт был высушен над безводным сульфатом натрия и перегнан в вакууме.

Основная фракция:

т. кип. 109,5—110,5° при 18,5 мм, n_D^{20} 1,5392; d_4^{20} 1,0367; М (по Раути) 145,38; MR_D 43,94; 50 г (70,4% от теории).

$C_{10}H_{10}O$ $\left| \begin{array}{l} \text{=} \\ \text{=} \end{array} \right| \text{=}$. Вычислено: MR_D 44,30; М 146.

(По данным Hurd и Cohen⁽²²⁾ т. кип. 123—126° при 25 мм n_D^{20} 1,3894).

Этот и другие подобные эфиры бутинола из 2-хлоркротильных эфиров отщеплением HCl с помощью спиртового кали получены Мкряном в Химическом Институте АН Арм. ССР.

Г. Окисление феноксибутина-2. Окислением 3 г феноксибутина-2, 5 г перманганата калия в 45 мл воды было получено 0,8 г белого кристаллического вещества с т. плавления 97—98°.

Анализ вещества:

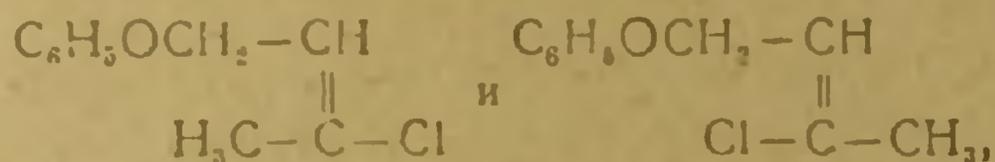
0,1056 г вещества: 0,2453 г CO_2 ; 0,0516 г H_2O .

Найдено %: С 63,34; Н 5,39.

$C_{10}H_8O_2$. Вычислено %: С 63,17; Н 5,26.

Таким образом, продуктом окисления оказалась феноксиуксусная кислота*.

Из проделанной работы явствует, что полученные от взаимодействия фенола и 1,3-дихлорбутена 2 два изомерных соединения являются стереоизомерными феносихлорбутенами:



из коих один изомер в литературе не описан.

Следует ли образование этих стереоизомеров объяснить наличием стереоизомеров в исходном 1,3-дихлорбутене-2 (не установленном еще никем), или условиями опыта—пока трудно сказать. Мы надеемся в ближайшее время выяснить этот вопрос.

Выводы 1. Взаимодействием фенола с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии едких кали или натра, или их водного раствора получены равные количества стереоизомерных 1-фенокси-3-хлорбутенов 2 с выходом 61% от теории. Один из изомеров—более высококипящий—описывается в литературе впервые. Изомеры легко отделяются и отличаются друг от друга также по быстро появляющемуся цвету.

2. Доказано строение изомеров их окислением и идентификацией продукта окисления—феноксиуксусной кислоты, отщеплением от них хлористого водорода, с получением одного и того же продукта, и отсутствием, в условиях опыта, Клайзенвской перегруппировки феносихлорбутена.

3. Отщеплением от обоих изомеров хлористого водорода получен феноксибутин-2.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР
Ереван, 1947, март.

Վ. Դ ԱԶՍՅԱՆ ԵՎ Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐԾՅԱՆ

Քլորոբուտենիլային միացությունների և արամատիկան իզոմերների ստացումը
1. 1-Ֆենիլօքսի-3-քլորոբուտեն-2-ի արամատիկան իզոմերները

Քլորոպրենային կառուցովի արտադրության մեջ ներկայումս որպես թափթիուկ նախատեսվող 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը շնորհիվ նրա մեջ առկա երեք ֆունկցիաների՝ առաջնային քլորի, կրկնակի կապի և սրա մասի վրա կրկնապատման, իր վրա է հրավիրում քիմիկոսների ուղղորդված ունենումը:

Կրկնապատման մեջ նկատարված և նրա հետ կատարված զգալի թվով աշխատանքներ և քլորիդրատիլային խումբ պարունակող սինթեզված երկու տասնյակից ավելի

* Образец кислоты нами был передан проф. Г. Д. Ярошенко для испытания ее влияния на укоренение зеленых черенков растений, что было выполнено сотрудницей Эм. Салахия с черенками *Herniaria glabra* и *Dianthus carlophillus* Schabaut. Оказалось, что кислота достаточно активна и ускоряет укоренение черенков упомянутых растений, хотя эта активность слабее активности гетероауксина.

զանազան միացութիւններ, որոնցից յուրաքանչյուրը տեսականորէն պէտք է գոյութիւն
ունենա երկու երկրայափական իզոմերներէ ձևով: Սակայն տարրեր պայմաններում ստաց-
ված այդ միացութիւններից ոչ մէկի, ինչպէս նաև 1,3-դիբրոբուտեն-2-ի համար, մինչև
այժմ չեն նկարագրված հնարավոր տարածական իզոմեր գոյացերը:

Մեզ հաջողվել է տեսական նկատմամբ 61°₀ ելքով ստանալ և բնորոշել վեց միաց-
ութիւններէ (արօթի, ալօթի, բրոբուտենների) ստերիոիզոմեր գոյացեր:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված են 1-ֆենօթի-3-բրոբուտեն-2-ի իզոմերները*,
որոնցից մեկը—ալիլի բարձր եռացողը—զրականութիւն մեջ նկարագրվում է առաջին ան-
գամ: Իզոմերների կառուցվածքն ապացուցված է փորձի պայմաններում կլայգենյան վե-
րախմբավորման բացակայութիւն հաստատմամբ, նրանց օքսիդացմամբ և նրանցից բրո-
ջրածին պոկելով: Վերջին դիպքում երկու իզոմերներից էլ ստացված է ֆենօթիբուտին,

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066, 1932.
2. Клебанский и Чевячкова. Синтет. Каучук, № 6, 16, 1955.
3. Д. В. Тищенко. ЖОХ, 7, 658, 1957.
4. Чурбаков. ЖОХ, 10, в. 11, 977, 1940.
5. А. А. Петров. ЖОХ, 10, в. 15, 1418, 1940.
6. E. J. du Pont de Nemours & Co. G. J. Berchet. Ам. пат. 2, 079, 758, Zbl. 1937, II, 2597.
7. В. И. Исагулячи и Т. А. Азизян. Изв. АН Арм. ССР (серия естеств. наук): № 4, 1947.
8. J. G. Farber. Akt.—Ges.—S. Deichsel. Ам. пат. 443, 113. Zbl. 1937, I, 38.
9. В. И. Исагулячи и Н. Г. Мунегян. Изв. Арм. ФАН ССР, № 9—10, 47, 1942. № 5—6, 3—15, 1944; № 3—4, 1942; ДАН Арм. ССР, 1, № 5, 1944.
10. Д. В. Азатян. Изв. АН Арм. ССР (серия естеств. наук), № 8, 81, 1946.
11. Г. Т. Татевосян, М. Меликян и Г. М. Тугерян. ДАН Арм. ССР, 2, № 1, 6, 1945.
12. Г. В. Исагулячи. ЖОХ, 19, в. 1, 35, 1946.
13. Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян. ДАН Арм. ССР, 4, № 3, 71; № 4, 97, 1946.
14. O. Wichterle. Chem. Listy, 37, 180, 1945; C. A. 49, 181, 1945.
15. Claisen. Ber., 45, 3157, 1912.
16. Claisen u. Tietze. Ber. 53, 275, 1915.
17. Claisen u. Tietze. Ber. 59, 2341, 1926.
18. W. M. Lauer and H. E. Ungnade. J. Am. Chem. Soc., 59, 1892, 1936.
19. W. M. Lauer u. Hansen. J. Am. Chem. Soc., 61, 3059, 1939.
20. v. Braun, Kuhn u. Weismittel. Ann., 443, 264, 1926.
21. Hurl and Weib. J. Am. Chem. Soc., 58, 2190, 1936.
22. Hurl and Cohen. J. Am. Chem. Soc., 53, 1058, 1931.

* Մնացածները կնկարագրվեն մոտ ապագայում: