

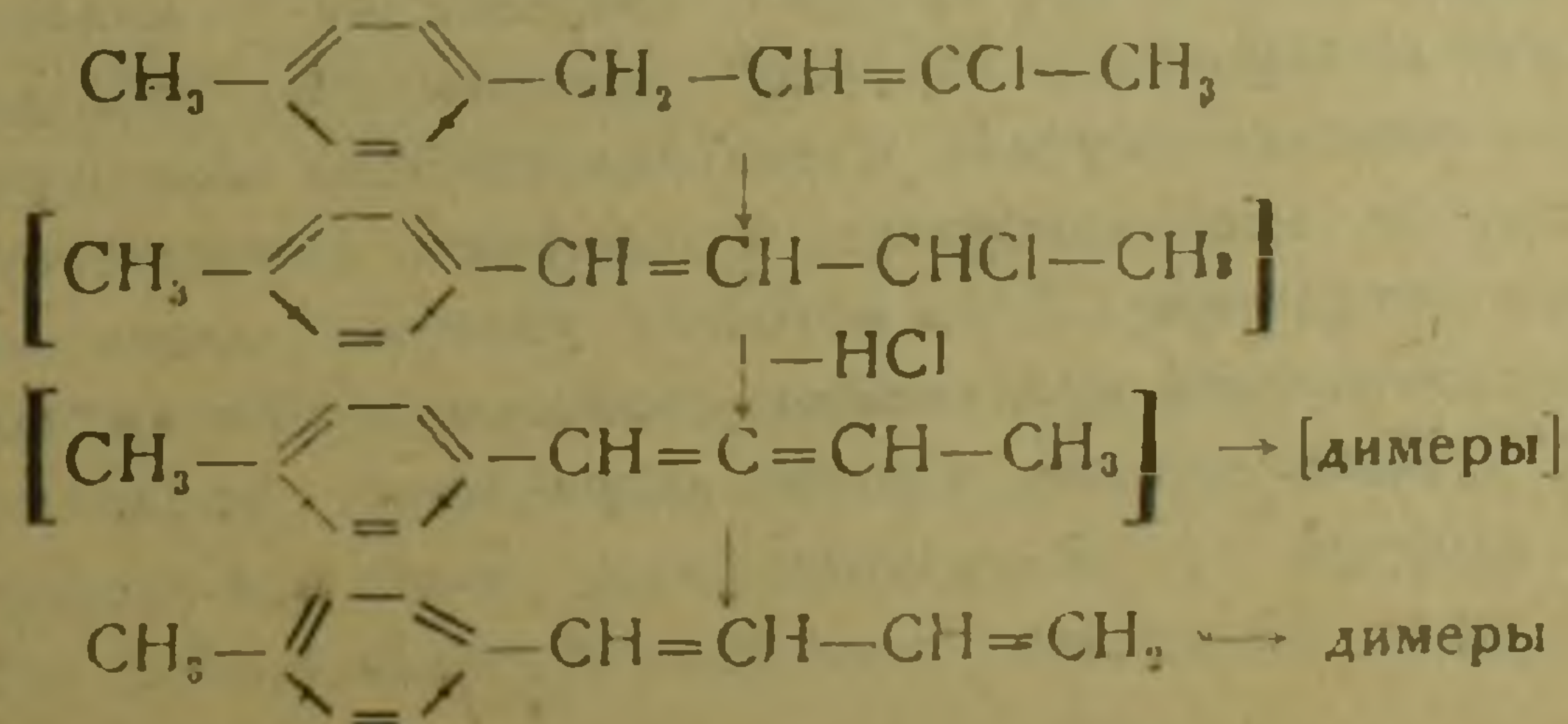
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

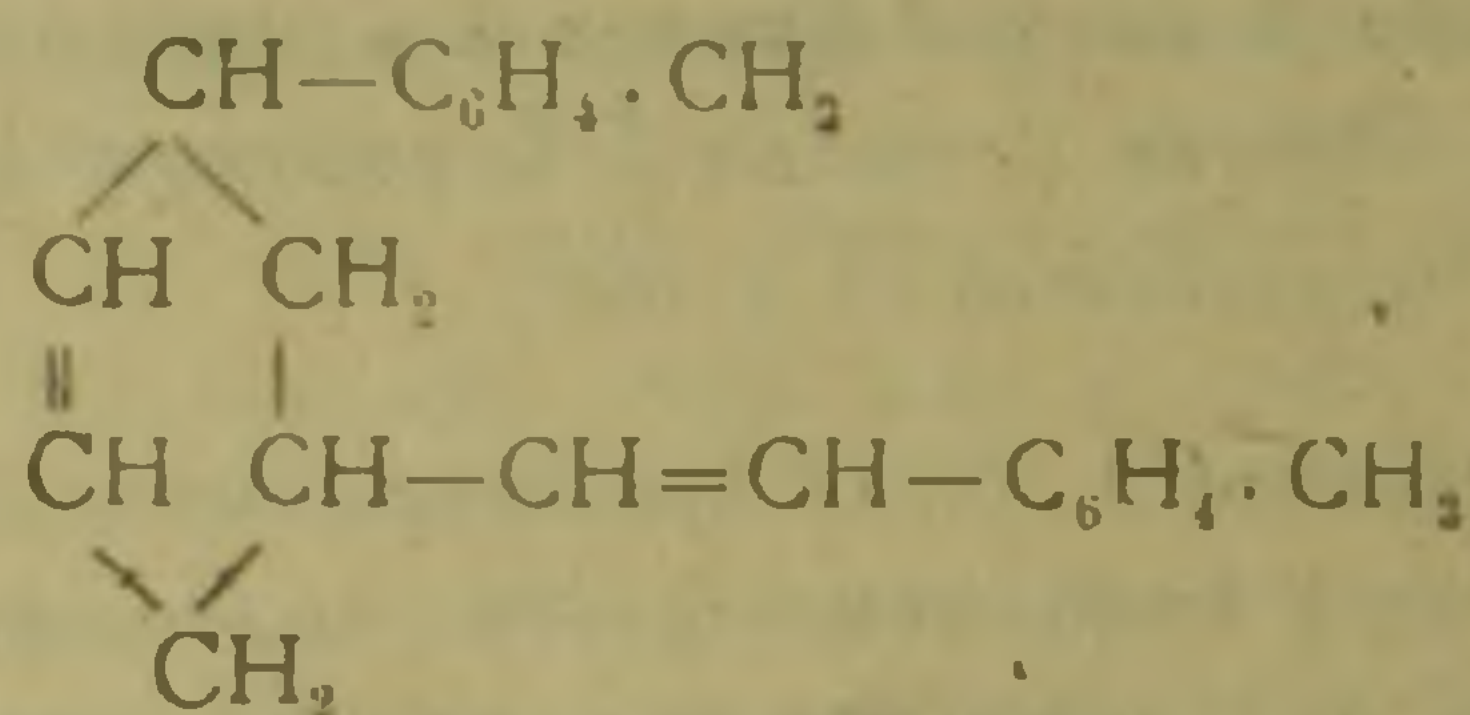
**Превращения р-толил-1-хлор-3-бутена-2 в присутствии
едкого кали. Синтез р-толил-1-бутадиена-1,3**

(Представлено 15 X 1947)

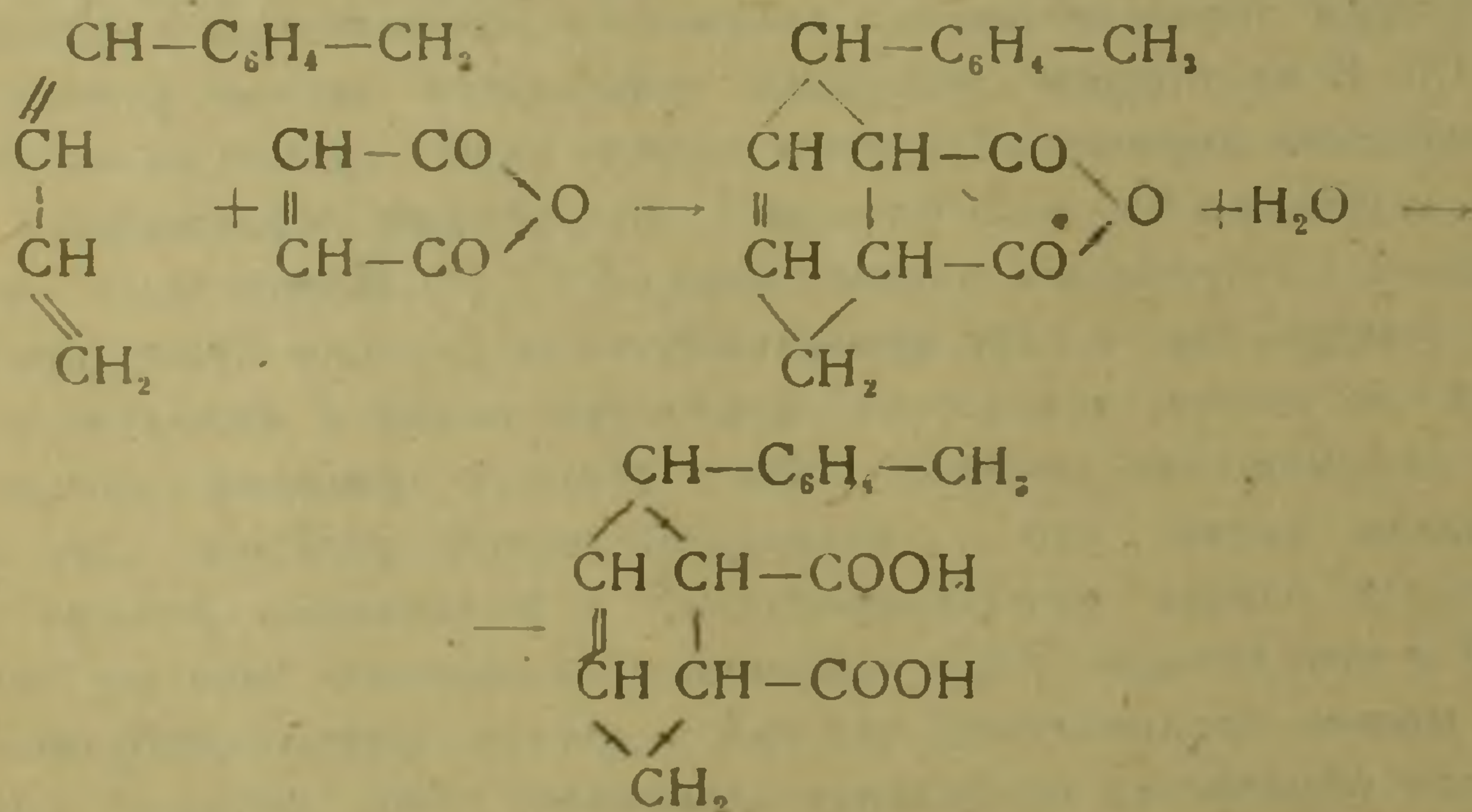
В предыдущем сообщении⁽¹⁾ было указано, что двойная связь в фенил-1-хлор-3-бутене-2 под влиянием едкого кали перемещается в сторону фенильной группы, и конечными продуктами реакции являются в спиртовой среде: фенил-1-этоксид-3-бутен-1 вместе с ацетиленовым углеводородом, а в инертном растворителе: фенил-1-бутадиен-1,3, а также димеры фенилбутадиенов. Это последнее превращение объяснялось рядом реакций под влиянием едкого кали: изомеризация фенил-1-хлор-3-бутена-2 в фенил-1-хлор-3-бутен-1, отщепление HCl от последнего и изомеризация образовавшегося алленового углеводорода в фенил-1-бутадиен-1,3. В настоящем сообщении приводятся данные относительно взаимодействия порошкообразного едкого кали, суспендированного в толуоле, с р-толил-1-хлор-3-бутеном-2, полученным конденсацией толуола с дихлор-1,3-бутеном-2 в присутствии $AlCl_3$ ⁽²⁾. Можно было ожидать, что для замещенных в ядре арилхлорбутенов реакция будет протекать несколько по иному, вследствие ослабления влияния фенильного радикала на перемещение двойной связи в сторону арильной группы. Опыты показали, однако, что с р-толилхлорбутеном реакция идет аналогично, как в случае фенилхлорбутена, и получаются р-толил-1-бутадиен-1,3 и его димеры. Хотя соединение алленового типа не было выделено, можно предполагать, что как в случае фенилхлорбутена промежуточно образуется соединение алленового типа, которое изомеризуется дальше в бутадиен-1,3 согласно схеме:



Среди этих продуктов был полностью охарактеризован *p*-толил-1-бутадиен-1,3, который получается с выходом 15—18%. Небольшой выход можно объяснить тем, что *p*-толил-1-бутадиен-1,3 аналогично фенил-1-бутадиену-1,3⁽³⁾ очень быстро димеризуется. Частичная димеризация имеет место в процессе реакции и отгонки, что подтверждается образованием большого количества вязкого высококипящего продукта. (В случае фенилхлорбутена из высококипящей фракции был выделен кристаллический продукт, повидимому димер алленового типа, чего не наблюдалось в случае *p*-толил-1-хлор-3-бутена-2). По аналогии с димером фенилбутадиена, основному димеру *p*-толилбутадиена можно приписать структуру:



При конденсации *p*-толил-1-бутадиена с малеиновым ангидридом (по Дильсу) Δ^4 , *p*-толил-5-тетрагидрофталевого ангидрида получается загрязненный смолами, и выделить его в чистом виде пока не удалось. При обработке сырого ангидрида водой получается Δ^4 , *p*-толил-5-тетрагидрофталева кислота, которая легко выделяется в чистом виде:



p-Толил-1-бутадиен-1,3 и его продукт конденсации с малеиновым ангидридом получены впервые. По всей вероятности, наблюдаемое нами превращение фенилхлорбутена и толилхлорбутена можно распространять и на другие арилхлорбутены и получить соответствующие α -арилзамещенные бутадиены-1,3, из которых известно лишь ограниченное число представителей получаемых сложным путем из малодоступного сырья⁽⁴⁾. Исследования в этом направлении продолжаются.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ. 1. Взаимодействие *p*-толил-1-хлор-3-бутена-2 с едким кали. Получение *p*-толил-1-бутадиена-1,3. *p*-Толил-

хлорбутен прибавлялся к большому избытку порошкообразного едкого кали, суспендированного в толуоле. Опыты проводились с перемешиванием и без перемешивания. Реакционная смесь нагревалась с обратным холодильником от 3 до 4 часов. При отгонке под вакуум выделены следующие фракции:

I. $84,5-85^{\circ}$ и II. $194-215^{\circ}$ при 7—8 мм.

Фракция I, безцветная жидкость, превращается при нагревании в густой продукт, который похож по внешнему виду и точке кипения на высококипящую фракцию, получаемую в процессе реакции. Анализ на галоид по Кариусу показал отсутствие хлора. После повторной перегонки были определены константы:

$$d_4^{20} = 0,9270 \quad n_D^{20} = 1,5752$$

MR_D найдено : 51,347

MR_D вычислено для $C_{11}H_{12}$ $\frac{15}{5}$ 48,463

экзальтация 2,884

Элементарный анализ:

вес вещества: 0,0910; $H_2O = 0,0704$; $CO_2 = 0,3044$ $H\% = 8,59$ $C\% = 91,21$.

вычислено для $C_{11}H_{12}$ $H\% = 8,34$, $C\% = 91,66$.

Большая экзальтация и способность к полимеризации характеризуют углеводород с сопряженной системой двойных связей: *p*-толил-1-бутадиен-1,3. Его структура подтверждена продуктом конденсации с малеиновым ангидридом, который описывается ниже. Выход 15—18% теории.

Фракция II представляет собою вязкую жидкость желтоватого цвета. Анализ на галоид по Кариусу показал отсутствие хлора. По аналогии с фенилбутадиеном можно эту фракцию принять за димеры состава $(C_{11}H_{12})_2$, структура которых ближе пока не изучена. Выход составляет 40—45% теории.

2. Конденсация *p*-толил-1-бутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. Эквимолекулярная смесь *p*-толил-1-бутадиена-1,3 с порошкообразным малеиновым ангидридом нагревается на водяной бане в течение 2 часов. После охлаждения получается полутвердая масса, из которой путем перекристаллизации из разных растворителей не удалось выделить чистый продукт конденсации. Сырой продукт кипятился с водой в течение нескольких часов. После фильтрования выпадают безцветные кристаллы т. пл. $200-201^{\circ}$. Выход Δ^4 , *p*-толил-5-тетрагидрофталевой кислоты 30—35%.

Элементарный анализ:

вес вещества 0,0350, $H_2O = 0,0576$, $CO_2 = 0,2414$, $H\% = 6,69$ $C\% = 68,86$

вычислено для $C_{15}H_{16}O_4$ $H\% = 6,15$ $C\% = 69,22$.



Выводы. 1. Изучено взаимодействие едкого кали с р-толил-1-хлор-3-бутеном-2 в толуоле. При этом получают: р-толил-1-бутадиен-1,3 (описываемый впервые) и его димеры.

2. Получен продукт конденсации малеинового ангидрида с р-толил-1-бутадиеном-1,3 в виде Δ^1 , р-толил-5-тетрагидрофталевой кислоты (неописанный в литературе).

Академия Наук Армянской ССР

Ереван, 1947, сентябрь.

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆԻ ԵՎ Ն. Տ. ԵՍԱԶԱՆ

р-Толил-1-хлор-3-бутен-2-ի փոխադրումները կծու կալիումի ներկայությամբ: р-Толил-1-բուտադիեն-1,3-ի սինթեզը

Ներկա աշխատանքը հանդիսանում է հեղինակների կողմից ուսումնասիրված ֆենիլ-1-քլոր-3-բուտեն-2-ի և կծու կալիումի ռեակցիայի հետագա զարգացումը: Ուսումնասիրված է р-толил-1-քլոր-3-բուտեն-2-ի փոխադրեցությունը փոշիացրած կծու կալիումի հետ առյուծկի միջավայրում: Հաստատված է, որ այդ պայմաններում, ինչպես ֆենիլ-քլորբուտենի դեպքում, տեղի է ունենում կրկնակի կապի տեղափոխում, որը նախորդում է և հաջորդում է HCl -ի պոկմանը, ըստ որում ստացվում են՝ ա) 15—18% ելքով р-толил-1-բուտադիեն-1,3, որը չի նկարագրված գրականության մեջ. բ) 40—45% ելքով տոлил բուտադիենի դիմերներ, որոնց կառուցվածքն ուսումնասիրվում է:

Ստացված է р-толил-1-բուտադիեն-1,3-ի և մալինաթթվային անհիդրիդի միացման նյութի համապատասխան թթուն՝ Δ^1 р-толил-5-տեարահիդրոֆտալաթթու, որը նույնպես չի նկարագրված գրականության մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исагулянц и Г. Т. Есаян. ДАН Армянской ССР, 7, № 3, 1947.
2. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мушегян. ДАН СССР, 56, № 2, 165, 1947, Изв. АН Арм. ССР, № 4, 59, 1947.
3. O. Doebner, H. Staudinger. Ber., 36, 4321, 1903; С. В. Лебедев. Ж. Р. Х. О., 45, 1249.—1388, 1913; 48, 937, 1916.
4. F. Straus. Ber., 42, 2866, 1909; Au. Klages, Ber., 35, 2649, 1902; Carl von Heide. Ber., 37, 201, 1904; K. Brand. Ber., 48, 2942, 1913; 54 B. 1987—2006, 1921; Willlam S. Emerson. J. Org. Chem. 10, 464—9, 1945.