

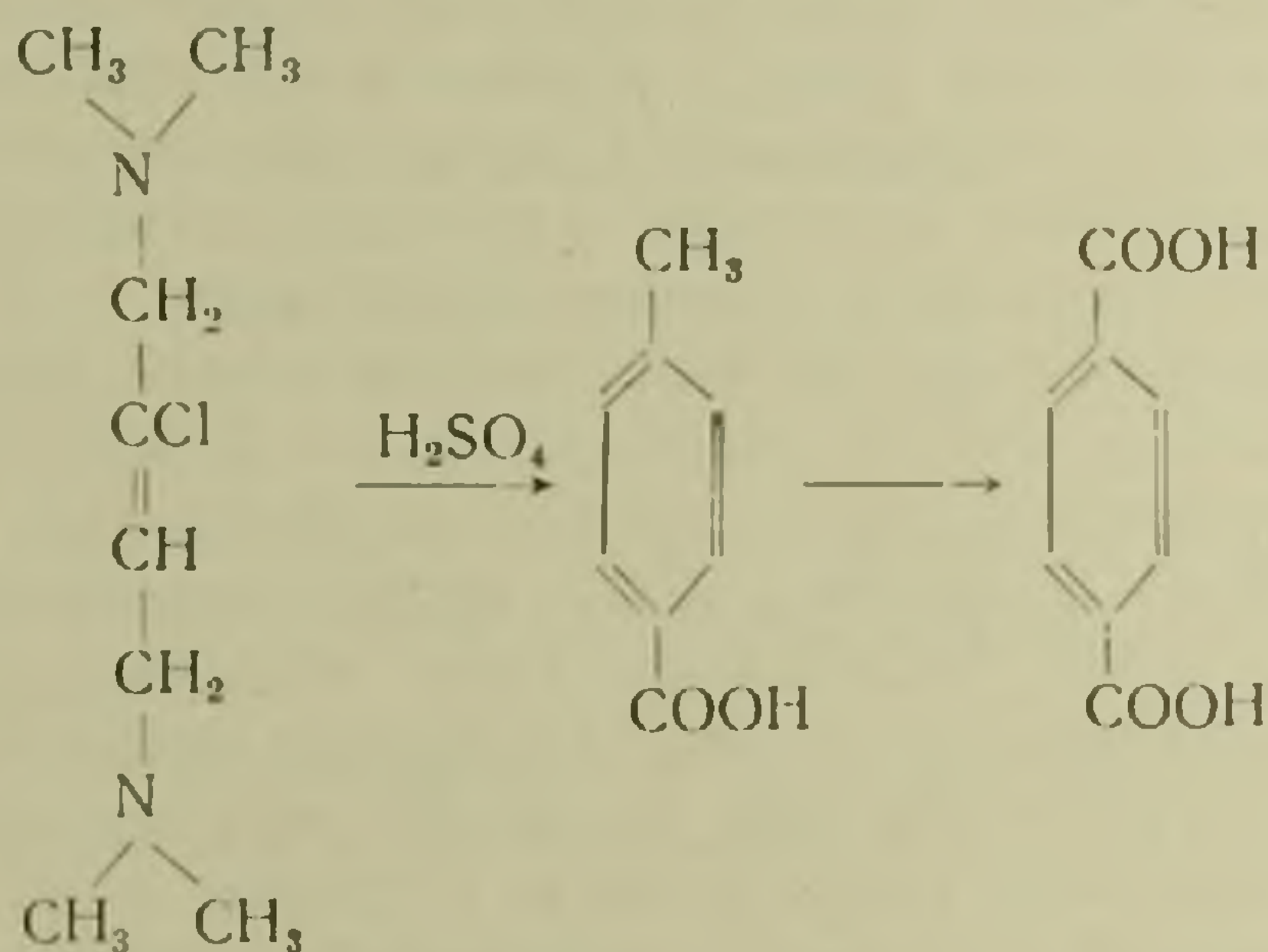
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. О. Бабаян

Исследование продукта взаимодействия  
 1,4-ди-[диметиламино]-2-хлорбутена-2 с серной кислотой

(Представлено А. Л. Мнджояном 31. XII. 1954)

В предыдущей статье <sup>(1)</sup> было сообщено о предварительных опытах сернокислотного гидролиза 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутена-2 с целью получения соответствующего кетона-1,4-ди-(диметиламино)-бутанона-2.



В результате этой реакции был получен белый кристаллический продукт с т. пл. — 178—179°.

По аналитическим данным и по характеру вещество не соответствовало ожидаемому кетону. Оказалось, что оно не образует семикарбазона и не содержит азота, хлора и серы; последняя могла бы оказаться в молекуле в случае образования сульфокислоты.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу исследовать это вещество и выяснить его природу.

Продукт представляет собой кислоту, так как хорошо растворяется в щелочах и образует серебряную соль. Наличие этиленовых и ацетиленовых связей в молекуле исключено, так как вещество не обесцвечивает брома.



Согласно аналитическим данным и результатам определения молекулярного веса, вещество имеет эмпирическую формулу  $C_8H_8O_2$ . Элементарный состав вещества наряду с его насыщенным характером, а также выделение копоти при горении продукта указывали на его ароматический характер.

Температура плавления вещества,  $178-179^\circ$ , совпадает с т. пл. п-метил-бензойной кислоты. Для идентификации вещество было окислено марганцовокислым калием; при этом была получена терефталевая кислота, идентифицированная в виде диметилового эфира.

Все приведенные данные доказывают, что исследуемое вещество является п-метил-бензойной кислотой. Образование этого вещества при взаимодействии 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутена-2 с серной кислотой несомненно является результатом ряда сложных превращений, о характере которых в настоящее время трудно делать какие-либо заключения. Можно лишь предполагать, что при действии серной кислоты исходный ненасыщенный хлордиамин в первую очередь подвергается сернокислотному гидролизу с образованием 1,4-ди-(диметиламино)-бутанона-2. Весьма вероятно, что последний, подобно прочим  $\beta$ -аминокетонам, отщепляет одну молекулу диметиламина, образуя диметиламинометил-винилкетон. Дальнейшие превращения последнего, приводящие в конечном счете к образованию п-метил-бензойной кислоты, повидимому, сопровождаются реакциями окисления, о чем свидетельствует обильное выделение сернистого ангидрида при взаимодействии серной кислоты с исходным веществом.

*Экспериментальная часть. Взаимодействие серной кислоты с 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутеном-2.* — К 15 г 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутена-2, при постоянном перемешивании и охлаждении водой, постепенно прибавлено 50 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1.83). Наблюдалось слабое выделение хлористого водорода. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 2 дней; при этом имело место обильное выделение двуокиси серы. После охлаждения содержимое колбы слито в холодную воду; вещество выделилось в виде белых кристаллов. Кристаллический продукт отфильтрован, высушен и после перекристаллизации из спирта и воды имел т. пл.  $178-179^\circ$  (температура плавления п-метил-бензойной кислоты  $178-179^\circ$ ) <sup>(2)</sup>.

Получено примерно 7,8 г продукта.

Вещество горит коптящим пламенем и не содержит ни хлора, ни азота, ни серы.

0.1016 г вещ.: 0,2632 г  $CO_2$ ; 0,0576 г  $H_2O$ . 0,1013 г вещ.: 0,2621 г  $CO_2$ ; 0,0562 г  $H_2O$ . 0,1000 г вещ.: 2,000 г камфоры,  $\Delta t 15^\circ$ . 0,0411 г вещ.: 9,3 мл  $CH_4$  ( $23^\circ$ , 677 мм). Найден %: С 70.65, 70.56; Н 6,29, 6.16; М 132,3; активных Н-атомов 1.088.  $C_8H_8O_2$ . Вычислен %: С 70.58; Н 5,88; М 136; число активных Н-атомов 1.000.

*Окисление вещества  $C_8H_8O_2$ .* — К 1 г продукта взаимодействия 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутена-2 с серной кислотой прибавлен раствор



4.95 г едкого натра и 3.3 г марганцовокислого калия в 82.5 мл воды. Смесь кипятилась с перемешиванием до обесцвечивания раствора, примерно 4 ч., после чего прибавлено еще 0.5 г перманганата и кипячение продолжено еще 5 ч.; за это время раствор не обесцветился. Смесь обесцвечена прибавлением нескольких капель этилового спирта, отфильтрована в горячем состоянии и фильтр промыт несколько раз горячей водой. Фильтрат выпарен на водяной бане приблизительно до 1/3 части общего объема и в теплом состоянии подкислен соляной кислотой. При этом выделился обильный осадок белых кристаллов. Вещество было отфильтровано, промыто и высушено. Получено 1.2 г белого кристаллического продукта, неплавящегося и сублимирующего выше 300°.

*Получение диметилового эфира—продукта окисления.* — К раствору 0.9 г продукта окисления в 30 г метилового спирта прибавлено 3 г концентрированной серной кислоты. Смесь кипятилась на водяной бане с обратным холодильником в течение 5 ч. После удаления избытка метилового спирта остаток закристаллизовался. Кристаллы растворены в эфире, эфирный раствор промыт щелочью, водой и высушен безводным сернокислым натрием. После удаления эфира получено 0.8 г белых игольчатых кристаллов с т. пл. 140—141° (т. пл. диметилового эфира терефталевой кислоты 140—141°<sup>3</sup>). Смешанная проба с заведомым препаратом диметилового эфира терефталевой кислоты не дала депрессии.

0.1000 г вещ: 0.2266 г CO<sub>2</sub>; 0.0481 г H<sub>2</sub>O. 0.1011 г вещ: 0.2283 г CO<sub>2</sub>; 0.0485 г H<sub>2</sub>O. Найден %: C 61.80, 61.58; H 5.34; 5.33; C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Вычислен %: C 61.85; H 5.15.

*Выводы.* Установлено, что при сернокислотном гидролизе 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутена-2 с хорошим выходом образуется п-метил-бензойная кислота.

Последняя идентифицирована в виде продукта ее окисления—терефталевой кислоты и ее диметилового эфира.

Химический институт Академии наук  
Армянской ССР  
Армянский педагогический институт  
им. Х. Абовяна

#### Վ. Ն. ԲՈՒԲՈՒՅԱՆ

### 1,4-դի-[(դիմեթիլամինո)]-2-քլորբուտեն-2-ի և ծծմբական քլորի փոխադրեցուքլան պրոդուկտի ուսումնասիրությունը

Ցույց է տրված, որ 1,4-[(դիմեթիլամինո)]-2-քլորբուտեն-2-ի ծծմբաթթվական հիդրոլիզի ժամանակ ստացվում է լավ ելքով պարամեթիլ-բենզոյական թթու: Վերջինս ինդենտիֆիկացված է — տերեֆտալաթթվի և նրա դիմեթիլ-էսթերի ձևով:

#### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> В. О. Бабаян, ДАН АрмССР, т. XIX, № 2 (1954). <sup>2</sup> Келлас, Ph. ch., 24, 222.  
<sup>3</sup> Ульман, Шлайпфер, 13, 37, 2003.