

Действительный член АН Арм. ССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ и Н. Е. МУЩЕГЯН
**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1, 3-ДИХЛОРБУТЕНА-2 С АРОМАТИЧЕСКИМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ И О СВОЙСТВАХ ПОЛУЧЕННЫХ НОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Взаимодействие непредельных моно- и дигалогенпроизводных с ароматическими углеводородами в присутствии $AlCl_3$, в особенности для случаев, когда атом галоида стоит при углероде с двойной связью, изучено совершенно недостаточно. Безекен⁽¹⁾ при алкилировании бензола хлористым винилом в присутствии безводного $AlCl_3$ получил вместо ожидаемого фенилэтилена несимметричный дифенилэтан. То же самое наблюдал еще раньше Аншютц⁽²⁾ при взаимодействии бромистого винила с бензолом.

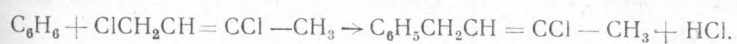
Иные результаты получены нами при исследовании взаимодействия 1, 3-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами.

1, 3-дихлорбутен-2 является побочным продуктом при гидрохлорировании моновинилацетилена и при современных масштабах получения хлоропренового каучука образуется в громадных количествах. Наличие в 1, 3-дихлорбутене-2 трех функциональных групп: первичного хлора, двойной связи и хлора при двойной связи, делает это соединение чрезвычайно интересным для всевозможных исследований. Однако до 1942 г. исследованию 1, 3-дихлорбутена-2 было посвящено лишь незначительное число работ⁽³⁾.

Начиная с 1942 г., 1, 3-дихлорбутен-2 подвергся всестороннему исследованию, главным образом в Химическом институте Академии Наук Арм. ССР⁽⁴⁾ и частично в Чехословакии⁽⁵⁾.

Благодаря этим исследованиям изучен ряд интересных свойств 1, 3-дихлорбутена-2⁽⁶⁾ и новых синтезов с ним⁽⁷⁾.

При конденсации 1, 3-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами в присутствии $AlCl_3$ получены новые соединения — арилхлорбутены — по уравнению



Конденсация 1, 3-дихлорбутена-2 проводилась нами в следующих условиях.

1-й вариант. К 3—4 молям ароматического углеводорода прибавлялся 1 моль 1, 3-дихлорбутена и при перемешивании постепенно добавлялся безводный хлористый алюминий в порошке. Температура реакции поддерживалась в пределах от нуля до $+5^\circ$. Количество хлористого алюминия составляло 1—10% по отношению к взятому для реакции 1, 3-дихлорбутену-2.

2-й вариант. К 3—4 молям ароматического углеводорода в присутствии $AlCl_3$ при тщательном перемешивании из капельной воронки постепенно прибавляется 1 моль 1, 3-дихлорбутена-2. Температура и количество $AlCl_3$ те же. Реакционная смесь обрабатывается обычным способом. Выход арилхлорбутенов составляет 50—60% теории. Конденсация 1, 3-дихлорбутена-2 проведена пока с 4 ароматическими углеводородами.

Как видно из приведенного уравнения, при этом синтезе имеет

Физико-химические свойства арилхлор

Название и формула	Брутто формула	Мол. вес	Температура плавления	Температура кипения °С	Остаточн. давление в мм Hg
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{1-фенил-3-хлорбутен-2}^1, ^3) \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$	166	—	93–92°	7–8
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CCH}_3 \\ \text{1-толил-3-хлорбутен-2}^2, ^4) \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$	180	—	105–106°	7–8
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 (i=\text{C}_6\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{1-кумил-3-хлорбутен-2} \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}$	208	—	131–133°	8
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{1-нафтил-3-хлорбутен-2} \end{array}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}$	214	—	161–163°	12
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHBrC}-\text{CH}_3 \\ \text{1-фенил-2, 3-бром-3-хлорбутан} \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClBr}_2$	326	40–41°	—	—
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{CHBrC}-\text{CH}_3 \\ \text{1-толил-2,3-бром-3-хлорбутан} \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClBr}_2$	340	59–60°	—	—
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 (i=\text{C}_6\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CHBrC}-\text{CH}_3 \\ \text{1-кумил-2,3-бром-3-хлорбутан} \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClBr}_2$	368	65–67°	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{1-фенил-3-этоксипутен-1} \end{array}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}$	176	—	94–96°	5–6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOC}_2\text{H}_5 \\ \text{1-толил-3-этоксипутен-1} \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	180	—	106–108°	14
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 (i=\text{C}_6\text{H}_7)\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{1-кумил-3-этоксипутен-1} \end{array}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$	218	—	123–125°	3–4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{1-нафтил-3-этоксипутен-1} \end{array}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$	212	—	151–155°	3–4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCHBrCHOC}_2\text{H}_5 \\ \text{1-фенил-1, 2-дибром-3-этоксипутан} \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$	336	—	162–163°	7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{CHBrCHBrCHOC}_2\text{H}_5 \\ \text{1-толил-1, 2-дибром-3-этоксипутан} \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OBr}_2$	350	—	169–170°	7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 (i=\text{C}_6\text{H}_7)\text{CHBrCHBrCHOC}_2\text{H}_5 \\ \text{1-кумил-1, 2-дибром-3-этоксипутан} \end{array}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OBr}_2$	378	—	183–185°	7–8

* Все соединения синтезированы впервые.

¹⁾ При озонировании фенолхлорбутена и разложении озонидов выделен фенолацетальдегид, т. пл.

²⁾ При озонировании 1-фенил-3-этоксипутена-1 и разложении озонидов выделен бензальдегид, т.

³⁾ При кислотном омылении фенолхлорбутена получен бензилацетон; т. пл. семикарбазона 1:2¹.

⁴⁾ При кислотном омылении толилхлорбутена получен метилбензилацетон; т. пл. семикарбазона

бутенов и некоторых их производных

d	n _d	MR найд.	MR вы- числ.	Элементарный анализ					
				галоид		найдено		вычислено	
				найдено кариус	вычислено	С	Н	С	Н
d ₄ ²⁰ = 1,052	n _d ²⁰ = 1,5320	48,67	49,17	21,28	21,33	71,91	6,85	72,23	6,71
d ₄ ²⁷ = 1,028	n _d ²² = 1,5301	54,23	53,85	19,28	19,51	—	—	—	—
d ₄ ¹⁷ = 1,012	n _d ¹⁷ = 1,5225	63,19	62,88	17,04	17,02	—	—	—	—
d ₄ ²⁵ = 1,108	n _d ²⁵ = 1,6069	64,15	64,51	17,00	16,35	—	—	—	—
—	—	—	—	48,92	49,04	—	—	—	—
—	—	—	—	46,84	47,05	—	—	—	—
—	—	—	—	43,42	43,45	—	—	—	—
d ₄ ¹⁵ = 0,989	n _d ¹⁵ = 1,5312	54,7	55,18	—	—	82,31	8,03	81,89	8,03
d ₄ ²² = 0,9386	n _d ²² = 1,5245	58,83	59,19	—	—	81,98	9,35	82,10	9,45
d ₄ ²⁰ = 0,9489	n _d ²⁰ = 1,5172	69,45	69,04	—	—	82,31	9,83	82,01	10,09
d ₄ ²⁵ = 1,052	n _d ²⁵ = 1,5559	68,38	67,95	—	—	84,22	8,09	84,94	7,97
d ₄ ²³ = 1,5750	n _d ²³ = 1,5815	70,95	71,052	50,35	50	—	—	—	—
d ₄ ²³ = 1,5455	n _d ²³ = 1,5825	75,6	74,95	45,19	45,12	—	—	—	—
d ₄ ²³ = 1,4815	n _d ²³ = 1,5828	84,90	85,23	41,89	42,32	—	—	—	—

с:микарбазона 151°.
пл. семикарбазона 214°.
148°.

место нормальная реакция алкилирования бензольного ядра, причем 1, 3-дихлорбутен-2 вступает в реакцию только за счет своего первичного хлора. Другие две функции — хлор при двойной связи и сама двойная связь — не принимают участия в реакции. Такого рода наблюдение в реакции Фридель-Крафтса сделано нами впервые.

Строение полученных арилхлорбутиенов было изучено при помощи следующих реакций. Окисление арилхлорбутиенов перманганатом калия как в водном, так и в ацетоновом растворах привело в основном к соответствующим арилкарбоновым кислотам. При озонировании фенолхлорбутиена был получен фенолацетальдегид, который был идентифицирован по т. пл. семикарбазона. Тем самым было доказано положение двойной связи в молекуле фенолхлорбутиена и подтверждено, что при реакции конденсации 1, 3-дихлорбутиена-2 с ароматическими углеводородами изомеризация за счет передвижения двойной связи не имеет места. Положение двойной связи в арилхлорбутиенах было доказано еще и путем кислотного омыления арилхлорбутиенов⁽⁸⁾. Таким путем из фенолхлорбутиена и толилхлорбутиена были получены бензилацетон и параметил-бензилацетон, которые были идентифицированы по т. пл. семикарбазонов и смешанной пробе.

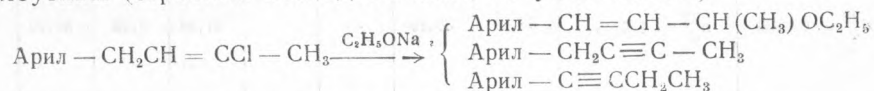
Полученные нами жирно-ароматические кетоны* обладают приятным запахом и находят применение в парфюмерии.

Кислотное омыление арилхлорбутиенов проводилось в следующих условиях. К арилхлорбутиену (1 вес. ч.) при перемешивании и охлаждении при T около 0° прибавляется постепенно серная кислота (93%-ная) в удвоенном по отношению к весу арилхлорбутиена количестве. Наблюдается сначала слабое и затем бурное выделение хлористого водорода. Реакция продолжается 16—24 час.

Реакционную смесь осторожно разбавляют водой при температуре не выше плюс 5° и выделившийся слой органического вещества разгоняют в вакууме. Выход кетона 50—60% теории.

Арилхлорбутиены не вступают в реакцию с цианистым калием и металлическим натрием, не реагируют с магнием по Гриньяру и с гриньяровскими соединениями. Хлор при двойной связи не проявляет активности.

При обработке арилхлорбутиенов алкоholesом образуется смесь соединений: алкокси-арилбутиенолы с миграцией двойной связи и арилбутины (строение последних пока не установлено)



Исследование продолжается в различных направлениях.

Академия Наук Арм. ССР,
г. Ереван

Поступило
8 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Voeseken, M. C. Bastet, Rec. trav. chim., **32**, 184 (1913). ² R. Anschütz, Ann., **235**, 331 (1886). ³ W. Carothers and A. Collins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4066 (1932). А. Н. Чурбаков, ЖОХ, **10**, 977 (1940); W. Carothers J. Am. Chem. Soc., **55**, 1628 (1933); А. Л. Клебанский и сотруди. ЖПХ, стр. 1985 (1936); Д. В. Тищенко, ЖОХ **7**, 658 (1937); А. П. Петров, ЖОХ **10**, 1420 (1940); А. Л. Клебанский и сотр. Ж. рез. пром., стр. 1079 (1936). ⁴ В. И. Исагулянц, Изв. Арм. филиала АН СССР, № 3—4 (1942). ⁵ O. Wichterle, Chemické Listy, **37**, 180 (1943); С. А., **39**, 1841 (1945). ⁶ В. И. Исагулянц, Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, 1 (1944); В. И. Исагулянц и Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, 17 (1944); Г. В. Исагулянц, ЖПХ, **9**, № 1, 35 (1946). ⁷ Г. Т. Татевосян и сотр. ДАН АН Арм. ССР за 1945 и 1946 гг.; Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, стр. 29 и 36 (1944). ⁸ Г. Т. Татевосян и сотр., ДАН Арм. ССР (1945). Monsanto Chemical Co., U. S. 2332867 С. А., 40, 606⁹ (1946); U. S. 2372, 521 С. А., 39, 3555 (1945); W. S. Emerson and E. P. Agnew, J. Am. Chem. Soc., **67**, 518 (1945).

* Исследование процесса кислотного омыления арилхлорбутиенов сделано при участии А. А. Бугорковой.