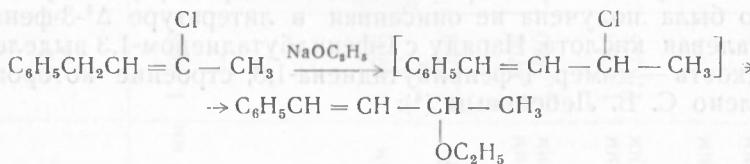


Действительный член АН АРМ.ССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ и Г. Т. ЕСАЯН

СИНТЕЗ АРИЛБУТАДИЕНОВ

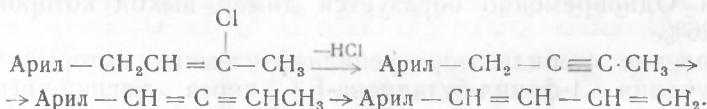
Арилированные галоидопроизводные винилхлоридного типа (с галоидом при двойной связи) при взаимодействии их с алкоголятами, как это было показано одним из нас (1), образуют простые эфиры: 1-арил-3-аллоксибутены.

Так например, при нагревании 1-фенил-3-хлорбутена-2 с алкоголятом натрия был получен 1-фенил-3-этоксибутен-1 вместо ожидаемого 1-фенил-3-этоксибутена-2. Мы объяснили эту реакцию, как протекающую по 2 ступеням: 1) изомеризация галоидопроизводного с перемещением двойной связи и 2) последующее омыление вторичного галоидопроизводного



Перемещение двойной связи вызывается, по всей вероятности, присутствием фенильного (арильного) радикала, что установлено на многочисленных примерах арилированных галоидопроизводных жирного ряда (2).

Продолжая изучение превращений арилхлорбутенов, мы установили, что при взаимодействии 1-арил-3-хлорбутенов-2 с порошкообразным едким кали образуются соединения с сопряженной системой двойных связей: 1-арилбутадиены-1,3. Образование последних можно объяснить ацетилен-аллен-диеновой перегруппировкой первоначально образующихся нормальных продуктов отщепления галоидоводорода:



Не исключается также возможность предварительного перемещения двойной связи в сторону арильной группы с дальнейшим отщеплением галоидоводорода.

В случае же взаимодействия спиртового едкого кали с 1-арил-3-хлорбутенами-2 образуются 1-арил-3-этоксибутены-1, аналогично выше упомянутой реакции 1-арил-3-хлорбутенов-2 с алкоголятом натрия (3).

Из вышеприведенных превращений наибольший интерес представляет образование соединений с сопряженной системой двойных связей — 1-арилбутадиенов-1,3.

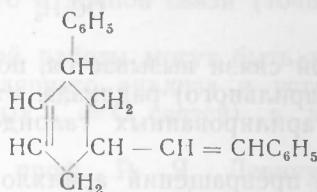
С. В. Лебедев на примере 1-фенилбутадиена-1,3 показал, что 1-арилбутадиены весьма склонны к димеризации⁽⁴⁾, однако имеются указания и на то, что в подходящих условиях полимеризации 1-арилбутадиены-1,3 могут быть превращены в высокомолекулярные соединения⁽⁵⁾.

Это последнее обстоятельство и является, повидимому, основной причиной непрекращающихся исследований по изучению свойств арилбутадиенов, несмотря на трудность методов получения их.

Наиболее общий путь получения описанных арилбутадиенов основан на использовании малодоступных исходных продуктов и состоит в дегидратации непредельных карбинолов, полученных, в свою очередь, из карбонильных соединений, через магний-органический синтез⁽⁶⁾.

Новый, более доступный общий метод получения арилбутадиенов, надо полагать, облегчит дальнейшие исследования в данной области.

Реакция порошкообразного едкого кали с 1-арил-3-хлорбутенами-2 наиболее детально изучена нами на примере простейшего из этих соединений — 1-фенил-3-хлорбутена-2. Последний был получен по способу, описанному одним из нас, взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с бензолом в присутствии хлористого алюминия⁽¹⁾. При взаимодействии 1-фенил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали в растворителях углеводородного характера (бензол, толуол, вазелиновое масло) из продуктов реакции удалось выделить низкокипящий продукт, близкий по константам с описанным в литературе транс-1-фенилбутадиеном-1,3⁽⁷⁾. Строение его было доказано получением ди-⁽⁸⁾ и тетра-⁽⁹⁾ бромидов, а также конденсаций с малеиновым ангидридом; при этом получен Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевый ангидрид⁽¹⁰⁾. Гидролизом последнего была получена не описанная в литературе Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая кислота. Наряду с 1-фенилбутадиеном-1,3 выделены: вязкая жидкость — димер 1-фенилбутадиена-1,3, строение которого было установлено С. В. Лебедевым⁽⁴⁾:



и кристаллический продукт состава $C_{20}H_{20}$.

Наилучший выход мономера 1-фенилбутадиена-1,3 (21—22%) был получен взаимодействием 1-фенил-3-хлорбутена-2 с избытком порошкообразного едкого кали в толуоле при температуре кипения реакционной смеси. Одновременно образуется димер, выход которого составлял 25—26%.

Прибавление стабилизатора-фенилнафтиламина который⁽¹¹⁾ в случае получения 1-фенил-бутадиена-1,3 через магний-органический синтез повышает выход мономера, в наших опытах влияния не оказалось.

Полученные интересные результаты, приведшие к новому методу получения фенилбутадиена, позволили применить его для синтеза других новых арилбутадиенов, получение которых при помощи магний-органического синтеза весьма затруднительно. Исходными продуктами для получения новых арилбутадиенов служили: 1-*n*-толил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-кумил-3-хлорбутен-2, 1-нафтил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-фенокси-фенил-3-хлорбутен-2. Эти соединения получались аналогично 1-фенил-3-хлорбутену-2 (последний из этих соединений 1-феноксифенил-3-хлорбутен-2 описывается впервые). Реакция между порошкообразным едким

Таблица 1

Свойства арилбутилиденов и их производных

Название	Формула	Т. пн., °	Т. кип., °	d_4^{20}	n_D^{20}	$MR_{\text{вычсл.}}$	$MR_{\text{найдено}}$	Элементарный состав		
								С	Н	Вычислено
1-фенилбутилен-1,3	$C_{10}H_{10}$	—	70—74/8—9 ММ	1,5908	0,9277	—	—	—	—	—
Дибромид 1-фенилбутилена-1,3	$C_{10}H_{10}Br_2$	89—90	—	—	—	—	—	—	—	—
Тетрабромид 1-фенилбутилена-1,3	$C_{10}H_{10}Br_4$	141—142	—	—	—	—	—	—	—	—
Ангирид 3-фенилтетрагидрофталевой кислоты	$C_{14}H_{12}O_3$	119—120	—	—	—	—	—	—	—	—
Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая кислота	$C_{14}H_{14}O_4$	196—197	193/3—4 ММ	1,5988	1,0327	85,990	84,222	68,21	5,85	68,29
Димер 1-фенилбутилена-1,3	$C_{10}H_{20}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Трибромид димера 1-фенилбутилена-1,3	$C_{22}H_{18}Br_3$	221—222	84—85/6 ММ	1,5752	0,9270	51,347	48,463	91,42	8,24	91,66
1- <i>n</i> -толилбутилен-1,3	$C_{11}H_{12}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Δ^4 -3- <i>n</i> -толилтетрагидрофталевая кислота	$C_{15}H_{16}O_4$	200—201	207—240/4 ММ 105—106/7 ММ	1,5702 1,5460	0,9905 0,9056	95,425 60,140	93,430 57,699	91,36 90,43	68,77 8,37	69,22 8,37
Димер 1- <i>n</i> -толилбутилена-1,3	$C_{22}H_{24}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1- <i>n</i> -кумилбутилен-1,3	$C_{13}H_{16}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Δ^4 -3- <i>n</i> -кумилтетрагидрофталевая кислота	$C_{17}H_{20}O_4$	205—206	238—244/8 ММ 139—141/5 ММ	1,5548 1,6228	0,9680 1,0026	114,029 63,373	111,931 59,83	70,98 92,51	6,70 7,63	70,83 93,38
Димер 1- <i>n</i> -кумилбутилена-1,3	$C_{26}H_{32}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1- <i>n</i> -нафтилбутилен-1,3	$C_{14}H_{12}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Алдукт 1- <i>n</i> -нафтилбутилена с малесином ангидридом	$C_{26}H_{18}O_9$	264	270—273/8 ММ	—	—	—	—	91,81	6,93	93,33
Димер 1- <i>n</i> -нафтилбутилена-1,3	$C_{28}H_{24}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Димер 1- <i>n</i> -феноксифенилбутилена-1,3	$C_{32}H_{28}O_2$	—	268—274/3 ММ	—	—	—	—	85,72	6,92	86,48

кали и этими соединениями протекала значительно труднее, чем с 1-фенил-3-хлорбутеном-2. Требовался большой избыток щелочи и более продолжительное нагревание, вследствие чего мономеры — арилбутадиены получались с пониженными выходами (12—18%), а димеры и полимеры в сравнительно большом количестве (до 35—36%). Таким образом, были получены не описанные в литературе: 1-*n*-толилбутадиен-1,3 (т. кип. 84—85°/6мм), 1-*n*-кумилбутадиен-1,3 (т. кип. 105—106°/7мм), 1-*n*-нафтилбутадиен-1,3 (т. кип. 139—141°/5мм), их димеры и полимеры. По аналогии с полученным транс-фенилбутадиеном, по всей вероятности, вновь полученные арилбутадиены являются также транс-изомерами. В случае 1-*n*-феноксилен-3-хлорбутена-2 выделить мономер 1-*n*-феноксилен-3-хлорбутена-2 не удалось. Выделены только его димер и полимер.

Строение полученных арилбутадиенов было подтверждено конденсацией их с малеиновым ангидридом. При этом были получены не описанные в литературе Δ^4 -3-*n*-толилтетрагидрофталевая кислота, Δ^4 -3-*n*-кумилтетрагидрофталевая кислота и неожиданным образом продукт конденсации одной молекулы 1-*n*-нафтилбутадиена-1,3 с тремя молекулами малеинового ангидрида (т. пл. 264°). Строение этого соединения не было установлено. При получении вышеуказанных арилбутадиенов, помимо димера, наблюдалось образование и полимера. В случае 1-*n*-нафтилбутадиена-1,3 и 1-*n*-феноксилен-3-хлорбутена-2 полимеры образовывались в значительном количестве. Растворы полимеров (в бензоле, ксиоле и т. д.), нанесенные на металлические поверхности, давали после сушки прочные и эластичные пленки. Изучение вопроса полимеризации арилбутадиенов продолжается.

Предлагаемый метод является общим методом получения арилбутадиенов из соответствующих арилхлорбутенов. Константы полученных арилбутадиенов и их производных приведены в табл. 1.

Химический институт
Академии наук Арм.ССР

Поступило
2 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Исагулянци и Н. Г. Мушегян, Изв. АН Арм.ССР, № 9 — 10, 47 (1942); № 4, 58 (1947); Докл. АН Арм.ССР, № 4, 59 (1947).
- ² М. Агеева, ЖРФХО, 37, 662 (1905); R. Lespiau, Bull. Soc. Ch. Fr., (4) 29, 528 (1921); C., 1922, I, 1361; E. Ф. Зеберг, ЖХХ, 5, 1016 (1935); Я. М. Слободин, ЖХХ, 8, 1220 (1938); А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 50, 557 (1918).
- ³ В. И. Исагулянци и Н. Г. Мушегян, ДАН, 56, № 2 (1947).
- ⁴ С. В. Лебедев, ЖРФХО, 45, 1249 (1913); С. В. Лебедев и А. А. Иванов, ЖРФХО, 48, 997 (1916).
- ⁵ С. В. Лебедев и А. А. Иванов, ЖРФХО, 48, 997 (1916); H. Staudinger и A. A. Aschdown, Ber., 63, 717 (1930); H. A. Bruson and H. Staudinger, Ind. Eng. Chem., 18, 381 (1926); C., 1926, I, 3433; E. I. du Pont de Nemours, C., 1933, II, 142; H. A. Bruson, C. A., 27, 1893 (1933).
- ⁶ A. Klages, Ber., 35, 2649 (1902); C. v. d. Heide, Ber., 37, 2104 (1904); F. Straus, Ber., 42, 2866 (1909); Н. Матурович, ЖРФХО, 46, 13 (1914); E. C. Cogner and C. A. Ropp, Journ. Am. Chem. Soc., 69, 2231 (1947).
- ⁷ J. E. Muskat and M. Herrmann, ibid., 53, 252 (1931).
- ⁸ C. N. Ribber, Ber., 36, 1401 (1903).
- ⁹ C. Liebermann, Ber., 35, 2696 (1902); A. Klages, Ber., 35, 2649 (1902); C. N. Ribber, Ber., 36, 1404 (1903).
- ¹⁰ O. Diels и K. Alder, Ber., 62, 2081 (1929).
- ¹¹ O. Grummit and E. J. Becker, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 149 (1948).