

А. А. Дургарян и С. А. Титаниян

Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов

Сюбщение 1. Синтез замещенных 2-хлэр-2,3-эпоксидубанов

В 1926 году Прилежаев [1] на примере 1-хлоргептена-1 и 2-хлор-октена-2 впервые исследовал окисление хлоридов винильного типа надбензойной кислотой. Позднее Муссероном и его сотрудниками [2] тем же способом были получены эпоксиды некоторых 1-хлорцикло-олефинов.

Известно, что хлориды винильного типа окисляются надкислотами труднее, чем соответствующие им хлорнесодержащие ненасыщенные соединения [1]. Согласно литературным данным, при окислении трудноокисляемых ненасыщенных соединений целесообразнее применять более устойчивую мононадфталевою кислоту [3].

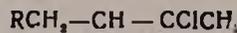
Исходя из вышеприведенных данных, можно было ожидать, что окисление хлоридов винильного типа мононадфталевою кислотой дает лучшие результаты, чем окисление надбензойной кислотой. Для проверки этого нами было исследовано окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 мононадфталевою кислотой в эфирном и хлороформном растворах.

Взаимодействие 1-фенил-3-хлорбутена-2 с мононадфталевою кислотой в среде хлороформа при комнатной температуре протекает довольно медленно — около 8 суток и при этом получается не совсем чистый эпоксид. Та же реакция в эфирной среде протекает значительно медленнее и поэтому для ускорения процесса требуется нагревание. При этом продолжительность реакции 7 суток. В этом случае содержание хлора в полученном веществе на 3% больше вычисленного.

Полученные результаты можно объяснить замедленностью реакции окисления и малой устойчивостью полученного эпоксида в указанных условиях.

Окисление того же вещества надбензойной кислотой в среде хлороформа протекает намного быстрее и приводит к образованию чистого эпоксида (1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксидубан) с более высоким выходом, что указывает на преимущества, для данного случая, надбензойной кислоты как окислителя по сравнению с мононадфталевою.

1-Фенил-3-хлор-2,3-эпоксидубан реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином, образуя продукт, содержащий два остатка динитрофенилгидразина. Этим можно отличить 1-хлор-1,2-эпоксиды от α -хлоркетонев. Реакция эпоксида с динитрофенилгидразином, вероятно, протекает согласно следующему уравнению:



R	Продолжительность реакции в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}
C_6H_5	40	87,2	97—99	9,5	1,5202
2,5- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_7\text{H}_3$	24	64,7	105—109	9,5	1,5259
2,4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	23	70,4	126—128	12	1,5240
2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	18	64,4	125—130	6	1,5330
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	20	60,2	140—148	3	1,6078
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	20	91,3	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	87	72,1	74—77	40	1,4312
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	92	62,4	105—110	7	1,5307
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$	70	73,4	100—105	8	1,4710
Cl	144	76,3	79—83	84	1,4570

* После удаления хлороформа остаток не перегнан,

d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,104	50,27	49,84	19,54	19,43
1,081	59,81	59,04	16,97	16,83
1,076	59,90	59,04	16,62	16,83
1,039	66,90	63,66	15,81	15,79
1,159	—	—	14,89	15,26
—	—	—	14,52	15,26
1,065	36,46	36,43	23,80	23,59
1,113	54,35	51,44	17,72	17,82
1,070	53,60	52,70	17,15	17,35
1,243	30,89	30,55	50,59	50,35

Продолжительность реакций образования и некоторые физико-химические константы полученных эпоксидов приведены в таблице.

Окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 моноадфталевой кислотой:

а) в растворе хлороформа. К хлороформенному раствору 0,11 моля моноадфталевой кислоты [5] (около 250 мл) прибавлено 16,6 г (0,1 моля) 1-фенил-3-хлорбутена-2, смесь оставлена при комнатной температуре в течение 8 дней, затем отфильтрована, фильтр два раза промыт хлороформом, хлороформенный раствор промыт раствором бикарбоната натрия и высушен безводным сульфатом натрия.

После отгонки хлороформа в вакууме водоструйного насоса остаток был перегнан под остаточным давлением 4 мм. Получено 11,6 г (63,7%) вещества, перегоняющегося при 88—92°, n_D^{20} 1,5222.

Найдено %: Cl 20,8

$C_{10}H_{11}ClO$. Вычислено %: Cl 19,43.

б) в эфирном растворе. Смесь эфирного раствора 0,055 моля моноадфталевой кислоты (214 мл) и 8,3 г (0,05 моля) 1-фенил-3-хлорбутена-2 слабо кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 64 часов (7 дней). После улетучивания эфира в вакууме остаток экстрагирован хлороформом, хлороформенный раствор промыт раствором бикарбоната натрия и высушен сульфатом натрия. Получено 6 г вещества, перегоняющегося при 70—75° (2 мм); n_D^{20} 1,5268.

Найдено %: Cl 22,36.

Взаимодействие 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана с 2,4-динитрофенилгидразином 1,2 г 2,4-динитрофенилгидразина растворены в 2,4 мл горячей концентрированной серной кислоты, раствор разбавлен 14 мл абсолютного спирта; к последнему немедленно прибавлено 0,5 г свежеприготовленного 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана, растворенных в 5 мл абсолютного спирта. Наблюдалось немедленное выпадение осадка. Реакционная смесь оставлена на 1 день, отфильтрована, фильтр промыт абсолютным спиртом. После растворения в хлороформе и осаждения бензином вещество плавилось при 151°.

Найдено %: N 21,08

$C_{22}H_{20}N_8O_8$. Вычислено %: N 21,36.

В ы в о д ы

1. Исследовано окисление некоторых хлоридов винильного типа ($RCH_2CH=CClCH_2$) надбензойной кислотой и получены соответствующие эпоксиды с высокими выходами.

На примере 1-фенил-3-хлорбутена-2 показано, что в данном случае надбензойная кислота, как окислитель, имеет преимущество перед моноадфталевой кислотой (в хлороформенном или эфирном растворах).

2. Показано, что введение электродонорных групп у углеродного атома, соседнего с атомом углерода, соединенным двойной связью, ускоряет реакцию окисления.

3. Взаимодействием 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана с 2,4-динитрофенилгидразином получен 2,4-динитрофенилгидразон 4-фенил-3-(2,4-динитрофенилгидразин)-бутанола-2.

Ереванский государственный университет
Лаборатория кинетики полимеризационных процессов

Поступило 9 V 1960

Ս. Հ. Դուրգարյան և Ս. Հ. Ֆիտեմյան

1-ՔԼՈՐ-1,2-ԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Հաղորդում 1. Ցեղակալված 2-քլոր-2,3-էպօքսիբուտանների սինթեզը

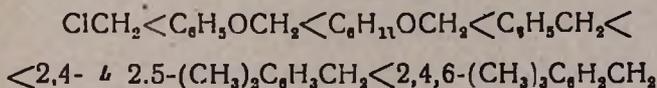
Ա մ փ ո փ ու մ

Մինչ ավժամ ուսումնասիրված է միայն շատ սահմանափակ թվով վինիլային տիպի քլորիդների էպօքսիդացումը պերբենզոաթթվով:

Ելնելով գրականական որոշ տվյալներից, մենք փորձեցինք օգտագործել մոնոպերֆթալաթթուն՝ իրև օքսիդիչ, նույն տիպի միացություններից (1-ֆենիլ-3-քլորբուտեն-2) էպօքսիդներ ստանալու համար: Պարզվեց, որ այս սեպիցիան ընթանում է շատ դանդաղ և, հավանաբար, այդ պայմաններում դրացող էպօքսիդի համեմատաբար փոքր կալունություն հստանալով, ստացվում է ցածր ելքով ոչ մաքուր էպօքսիդ:

Նույն սեպիցիան պերբենզոաթթվի հետ ավելի արագ է ընթանում և ստացվում է բարձր ելքով մաքուր էպօքսիդ: Վինիլային տիպի այլ քլորիդների (1-արիլ-, 1-ալկիլ-, 1-ֆենիլ-3-քլորբուտեն-2-ներ) օքսիդացումը կատարել ենք միայն պերբենզոաթթվով:

Որոշել ենք խմբերի ադեպցությունը օքսիդացման սեպիցիայի գումարային արագության վրա և գտել, որ նրանք, ըստ սեպիցիան արագացնող իրենց ադեպցության, դասավորում են հետևյալ շարքով:



Խմբերի նման դասավորությունը բացատրվում է այս սեպիցիաների ժամանակ պերբենզոաթթվի էլեկտրաֆիլ սեպենտ լինելով:

1-Ֆենիլ-3-քլոր-2,3-էպօքսիբուտանը 2,4-դիսուրոֆենիլհիդրազինի հետ սեպիցիայի մեջ մտնելով տալիս է 4-ֆենիլ-3-(2,4-դիսուրոֆենիլհիդրազինա)-բուտանոն-2-ի 2,4-դիսուրոֆենիլհիդրազին:

Այս սեպիցիան կարելի է օգտագործել 1-քլոր-1,2-էպօքսիդները հալտնաբերելու և α-քլորակետոններից տարբերելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *N. Prileschajew*, Ber. 59.В, 194 (1926).
2. *M. Mousseron, F. Winternitz, R. Jacquier*, С. г. 233, 1014 (1946); *M. Mousseron, R. Richaud, R. Grager, F. Winternitz, C. Combes, F. Canals, L. Soucha, M. Cabanes, P. Troger*, Bull. Soc. Chim. France 1948, 629; *M. Mousseron, R. Jacquier*, Bull. Soc. Chim. France 1950, 698.
3. Орг. реакции 7. ИЛ, Москва, 1956, 477.
4. Синтезы орг. препаратов 1. ИЛ, Москва, 1949, 337.
5. Там же 3, 1952, 326.