ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 10, 1966

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

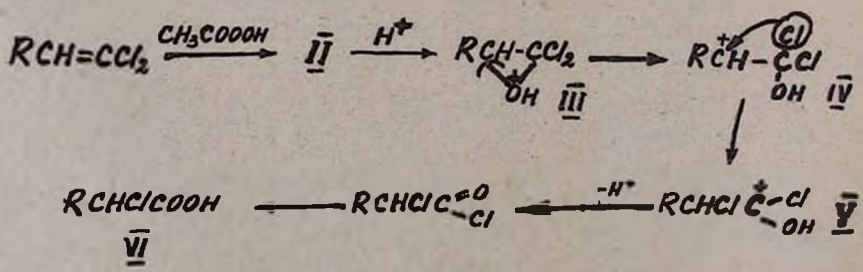
УДК 541.124

О перегруппировке дихлорвиниловых соединений в α-хлоркарбоновые кислоты при окислении перекисью водорода в уксусном ангидриде

Нами установлено, что при окислении органических соединений, содержащих $-CH=CCl_2$ группировку, 30%-ной перекисью водорода в уксусной кислоте или в уксусном ангидриде основными, а иногда и единственными продуктами реакции являются α-хлоркарбоновые кислоты. Образование последних зависит от строения исходного соединения ($RCH=CCl_2$, I). Так например, если при окислении замещенных γ,γ-дихлораллилуксусных кислот $Cl_2C=CHCH_2CHR'COOH$ образуются α-замещенные γ-бутиролактон-γ-карбоновые кислоты [1], то при окислении соединений с $R=ClCH_2$, $ClCH_2CH_2CH_2$, $CH_3(CH_2)_4$, $C_2H_5OOCCHR'CH_2$, $HOOC(CH_2)_4$ получаются α-хлоркарбоновые кислоты.

Образование α-хлоркарбоновых кислот из этих соединений мы рассматриваем как результат перегруппировки первоначально образующихся эпоксидных производных. Можно предположить два механизма с возможным раскрытием окисного кольца.

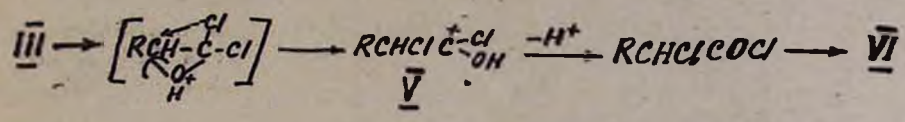
А. Имеет место раскрытие кольца окиси $RCH\overset{O}{\diagdown\diagup}CCl_2$ (II) под действием растворителя (уксусная кислота), с образованием иона карбония с последующей миграцией атома хлора.



По этому механизму, который подобен мономолекулярному нуклеофильному замещению, реакция проходит через стадию раскрытия окисного кольца с промеуточным образованием иона карбония, который далее может сразу подвергаться как атаке атома хлора, находящегося

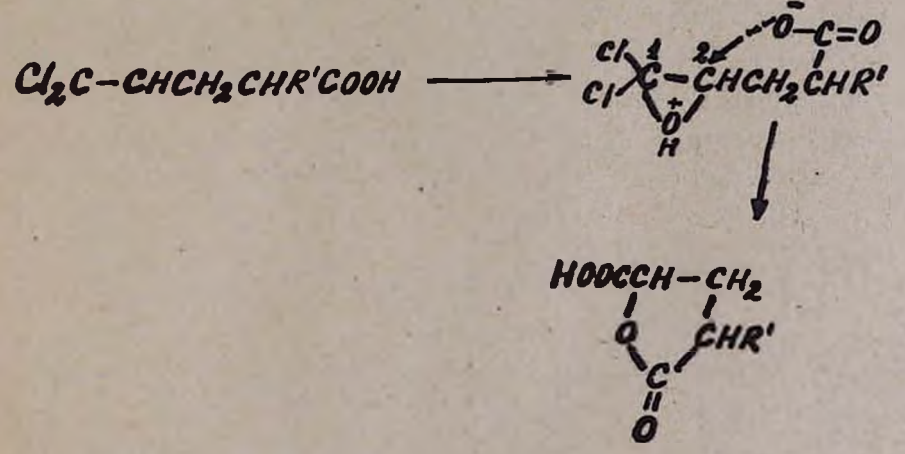
при соседнем углеродном атоме, так и взаимодействовать с уксусной кислотой или водой, находящимися в реакционной среде. Кроме того, при такой трактовке вероятнее всего предполагать, что из (IV) выделяется хлористый водород, который также может взаимодействовать с ионом карбония.

Б. Первоначально образующееся эпоксидное соединение подвергается внутримолекулярной атаке хлором, с последующим раскрытием окисного кольца, т. е. замещение и раскрытие происходят синхронно. При такой трактовке исключается возможность образования побочных продуктов.



Таким образом, первичным актом раскрытия окисного кольца, по-видимому, является внутримолекулярная атака атома хлора с превращением в (V), из которого удаляется H^+ с гидролизом и образованием (VI).

Окисление замещенных γ,γ-дихлораллилуксусных кислот, приводящее к образованию α-замещенных γ-бутиролактон-γ-карбоновых кислот, нами объясняется следующим образом.



Естественно ожидать, что углеродный атом (2) будет подвергаться внутримолекулярной атаке анионной частью молекулы гораздо легче, чем атомом хлора. Можно было также предполагать, что сначала происходит перегруппировка, а затем лактонизация. Однако тот факт, что γ-хлоркарбоновые кислоты в таких условиях не превращаются количественно в лактоны, дает основание предпочесть первое соображение.

Выходы α-хлоркарбоновых кислот достигают 70%. Константы α-хлорэнантовой, α,β-дихлорпропионовой, α,δ-дихлорвалериановой, α-хлорпимелиновой и α-замещенных γ-бутиролактон-γ-карбоновых кислот идентичны с приведенными для них в литературе [1].

γ-Моноэтиловый эфир α-хлор-γ-этилглутаровой кислоты — выход 56%; n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 1,1870; найдено MR_D 51,14; $C_9H_{15}ClO_4$. Вычислено 51,71; найдено %: Cl 15,42; вычислено %: Cl 15,80.

Работа по изучению свойств и стереохимических особенностей данной перегруппировки продолжается.

В. А. ГАРИБЯН
Г. М. ШАХНАЗАРЯН
Л. А. СААКЯН
Л. А. ВОСКАНЯН
М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Т. Данегян, Г. М. Шахназарян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961); *А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина*, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).