

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.464.6+547.464.7

ПРЕВРАЩЕНИЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 7,7-ДИХЛОРГЕПТЕН-6-ОВЫХ
 КИСЛОТ В α' -ЗАМЕЩЕННЫЕ α -ХЛОРПИМЕЛИНОВЫЕ
 КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА
 В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Л. А. ВОСКАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Показано, что при окислении перекисью водорода в уксусном ангидриде 7,7-дихлоргептен-6-овая кислота превращается в α -хлорпимелиновую кислоту; предложен механизм реакции окисления. Показано также, что при аналогичном окислении этиловые эфиры 2-замещенных-7,7-дихлоргептен-6-овых кислот превращаются в моноэтиловые эфиры α -хлор- α' -замещенных пимелиновых кислот. При окислении же этилового эфира 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты получается главным образом α -хлорпимелиновая кислота.

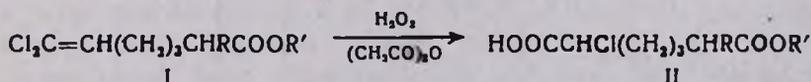
Этерификацией ω -моноэтиловых эфиров α -хлор- α' -замещенных пимелиновых кислот получены диэтиловые эфиры тех же кислот.

В последние годы окисление γ,δ -непредельных кислот перекисью водорода в уксусной кислоте или в уксусном ангидриде было предметом наших исследований. В результате этих работ был синтезирован ряд производных γ -бутиролактона [1—4].

В предыдущих работах было показано, что при окислении 2-замещенных 5,5-дихлорпентен-4-овых кислот перекисью водорода в уксусном ангидриде образуются α -замещенные γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [5].

В данном сообщении мы исследовали окисление 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6-овых кислот и их этиловых эфиров в условиях окисления γ,δ -непредельных кислот [5].

Вопреки ожиданиям окисление этих кислот привело в основном к получению α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот:



I (a) R=R'=H; I (б) R=H, R'=C₂H₅; I (в) R=C₂H₅, R'=C₂H₅;

I (г) R=C₄H₉, R'=C₂H₅; II (a) R=R'=H; II (б) R=R'=C₂H₅;

II (в) R=C₄H₉, R'=C₂H₅.

Из патентных работ известно, что при окислении трихлорэтилена при освещении ультрафиолетовыми лучами при температуре 50—75° образуются хлорангидрид дихлоруксусной кислоты и окись трихлорэтилена [6].

Несмешанным и сотрудниками [7] показано, что эта реакция применима к 1,1-дихлоралкенам-1.

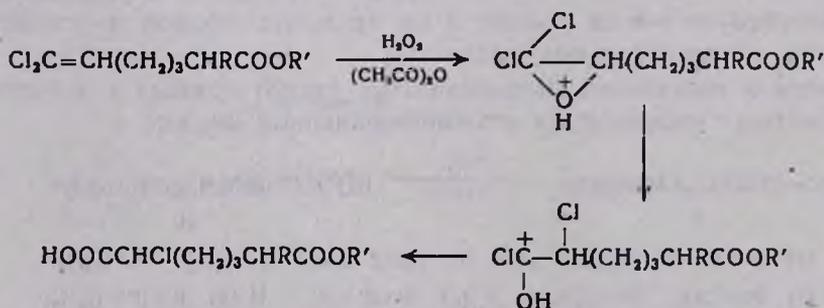
Исходя из 1,1-дихлорпентена, 1,1,5-трихлорпентена и 1,1,7-трихлорпентена-1 при 100—110° длительным насыщением кислородом получены соответственно α -хлорвалериановая, α,δ -дихлорвалериановая и α,ω -дихлорэнантовая кислоты. Однако, авторы отмечают, что выходы α -хлоркислот в указанных условиях не превышают 40–50% от теории. Из работ Захаркина [8] известно, что эти соединения под действием концентрированной азотной кислоты ($d=1,52$), наряду с другими продуктами реакции, образуют небольшие количества α -хлоркарбоновых кислот; автор полагает, что образование α -хлоркарбоновых кислот является результатом окисления.

Васильевой и Фрейдлиной [9] показано, что соединения, содержащие $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}$ -группу, взаимодействуют с дымящей азотной кислотой ($d=1,52$) уже на холоду, что приводит к получению α,α -дихлоркарбоновых кислот, образующихся с удовлетворительными выходами. Однако, окисление дымящей азотной кислотой не может иметь практического значения, так как азотная кислота в подавляющем большинстве случаев глубоко изменяет и другие части молекулы и, тем самым, влечет за собой образование побочных продуктов.

Так как продукты окисления при перегонке частично разлагаются, для достижения хороших выходов было исследовано также окисление этиловых эфиров (I) и получены со сравнительно хорошими выходами моноэтиловые эфиры α -замещенных α -хлорпимелиновых кислот. Следует отметить, что окисление этилового эфира (I, $\text{R}=\text{H}$) 7,7-дихлорпентен-6-овой кислоты приводит к получению α -хлорпимелиновой кислоты, т. е. наряду с окислением протекает гидролиз, в то время как окисление α' -замещенных этиловых эфиров (I) протекает без гидролиза.

α' -Замещенные α -хлорпимелиновые кислоты, полученные окислением (I), были с успехом использованы для дальнейших превращений без выделения в чистом виде. В частности, этерификацией получены диэтиловые эфиры (II), которые нами использованы как исходные вещества для синтеза α' -замещенных α -аминопимелиновых кислот.

Образование α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот из (I) мы рассматриваем как результат перегруппировки первоначально возникшего эпоксидного соединения, механизм которой нами представляется следующим образом:



Подобно бимолекулярному нуклеофильному замещению, один из атомов хлора, связанный с углеродом 1, внутримолекулярно атакует атом углерода 2 и одновременно раскрывается окисное кольцо.

По предварительным данным [10], подобные перегруппировки наблюдаются и в случае других представителей гомологических рядов, содержащих $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-$ группировки. Поэтому можно думать, что здесь мы имеем дело не с единичным превращением, а с достаточно общей новой перегруппировкой. Нам представляется, что этот тип перегруппировки может оказаться полезным в препаративной органической химии для получения α -хлоркарбоновых кислот.

Экспериментальная часть

α -Хлорпимелиновая кислота. а) Смесь 19,7 г (0,1 моля) 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты, 75 мл уксусного ангидрида и 40 мл 30%-ной перекиси водорода перемешивают до образования гомогенного раствора, что сопровождается выделением тепла (иногда необходимо охлаждение), после чего нагревают 15 часов при 55–70°. При уменьшенном давлении (водоструйный насос) отгоняют уксусную кислоту и воду, а остаток экстрагируют горячей водой (3 раза по 25 мл). При уменьшенном давлении отгоняют воду, а сырую α -хлорпимелиновую кислоту перекристаллизовывают из хлороформа. Выход 14,5 г (74,5%), т. пл. 88–89°. По литературным данным [11] т. пл. α -хлорпимелиновой кислоты 88–89°. Найдено %: С 42,85; Н 5,42; Cl 18,49. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_4$. Вычислено %: С 43,18; Н 5,65; Cl 18,25.

б) Смесь 22,5 г (0,1 моля) этилового эфира 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты, 75 мл уксусного ангидрида и 40 мл 30%-ной перекиси водорода перемешивают как описано выше до образования гомогенного раствора, после чего нагревают 15–20 часов при 55–70°. При уменьшенном давлении отгоняют уксусную кислоту и воду, а остаток обрабатывают 3%-ной щелочью и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход α -хлорпимелиновой кислоты 10,2 г (52,4%), т. кип. 195–201°/4–6 мм, т. пл. 88–89° (из хлороформа).

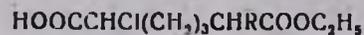
При этих давлениях перегонка сопровождается частичным разложением.

Моноэтиловые эфиры α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот. Опыты проводились аналогично предыдущему (б). Бралось 0,058 моля этилового эфира 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты, 50 мл уксусного ангидрида и 25 мл 30%-ной перекиси водорода.

Константы приведены в таблице 1.

Диэтиловый эфир α -хлорпимелиновой кислоты. Смесь 9,8 г (0,05 моля) α -хлорпимелиновой кислоты и 10 мл хлористого тионила нагревают на водяной бане 30 минут, затем отгоняют избыток хлористого тионила и к остатку прибавляют 50 мл абсолютного спирта. Смесь нагревают на водяной бане около 3 часов. После отгонки спирта остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	62,0	172—179/3—4	C ₁₁ H ₁₉ ClO ₄	1,1105	1,4602	61,76	61,05	52,62	52,69	7,63	7,58	13,98	14,17
C ₄ H ₉	54,4	173—178/1,5—2	C ₁₃ H ₂₃ ClO ₄	1,0962	1,4604	69,76	70,29	56,25	56,01	8,35	8,25	13,31	12,74

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	96,2	118—121/4	C ₁₁ H ₁₉ ClO ₄	1,0949	1,4472	61,13	61,17	52,82	52,69	7,65	7,58	14,31	14,17
C ₂ H ₅	94,5	135—138/4	C ₁₃ H ₂₃ ClO ₄	1,0612	1,4486	70,32	70,40	56,15	56,01	8,28	8,25	12,68	12,74
C ₄ H ₉	93,6	148—152/3	C ₁₅ H ₂₇ ClO ₄	1,0294	1,4492	79,87	79,63	58,95	58,72	8,92	8,80	11,42	11,58

Диэтиловые эфиры α-хлор-α'-замещенных пимелиновых кислот получались аналогично предыдущему. Константы приведены в таблице 2.

Ереванский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 16 V 1966

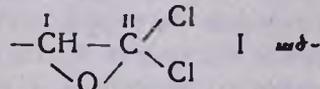
2-ՏՆՂԱԿԱԼՎԱՅ 7,7-ԴԻՔԼՈՐՀԵՊՏԵՆ-6-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԸ
α'-ՏՆՂԱԿԱԼՎԱՅ α-ՔԼՈՐՊԻՄԵԼԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՔԱՅԱԽԱԹՎԻ
ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՊԵՐՀԻԴՐՈՂՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՎ

Գ. Մ. ՇԱՆԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով դիքլորփինիլալին միացութիւնների օքսիդացման ուղղութիւմը մեր հետազոտութիւնները, ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում պերհիդրոլով 2-տեղակալված 7,7-դիքլորհեպտեն-6-թթուների օքսիդացումը:

Յուլց է տրված, որ, ի տարբերութիւն տեղակալված γ,γ-դիքլորալիլթացախաթթուների օքսիդացման, որի ժամանակ ստացվում են α-տեղակալված γ-բուտիրալակտոն-γ-կարբոնաթթուներ, նշված թթուների օքսիդացումով ստացվում են α'-տեղակալված-α-քլորպիմելինաթթուներ: Այդ փաստը մենք բացատրում ենք որպես միջանկյալ էպօքսիդալին միացութիւն վերախմբավորում: Տրված է վերախմբավորման մեխանիզմը, որի համաձայն դիքլորփինիլալին միացութիւնից ստացված էպօքսիդում



խածնի մոտից քլորի ատոմի տեղափոխումը II ատխածնի մոտ և C—O կապի ճեղքվելը կատարվում է միաժամանակ, S_N2 ռեակցիայի նման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научн. тр. ЕрГУ, 44, 25 (1954), там же 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
2. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научн. тр. ЕрГУ, 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957).
3. А. А. Ахнзарян, Г. М. Шахназарян, С. А. Казарян, М. Т. Дангян, ЖОХ, 34, 1413 (1964); М. Т. Дангян, С. А. Казарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 151 (1961).
4. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 253 (1962).
5. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахнзарян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 2, 1793 (1966).
6. Ам. пат. 2292129, [С. А., 37, 656 (1943)].
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Авт. свид. 98449 (1954).
8. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1064.
9. Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1215.
10. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966).
11. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).