

## СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 7,7-ДИХЛОРГЕПТЕН-6- И 9,9-ДИХЛОРНОНЕН-8-ОВЫХ КИСЛОТ

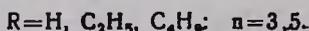
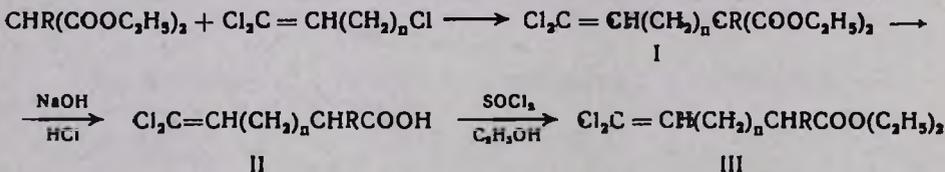
Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Л. А. ВОСКАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Взаимодействием 1,1,5-трихлорпентена-1 и 1,1,7-трихлоргептена-1 с алкилмалоновыми эфирами получены этиловые эфиры замещенных 2-карбэтокси-7,7-дихлоргептен-6-, 2-карбэтокси-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот. Гидролизом и декарбоксилированием получены соответствующие замещенные 7,7-дихлоргептен-6- и 9,9-дихлорнонен-8-овые кислоты. Из них через хлорангидриды получены соответствующие этиловые эфиры.

В предыдущих работах [1] нами описывался синтез замещенных дихлораллилмалоновых эфиров и соответствующих уксусных кислот, для синтеза которых в качестве исходного вещества использовался один из продуктов теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом 1,1,1,3-тетрахлорпропан.

В данном сообщении описывается синтез этиловых эфиров 2-алкил-2-карбэтокси-7,7-дихлоргептен-6-, 2-алкил-2-карбэтокси-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот, а также 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6- и 2-алкил-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот и их этиловых эфиров. В качестве исходных веществ использовались 1,1,5-трихлорпентен-1 и 1,1,7-трихлоргептен-1, легко получаемые дегидрохлорированием продуктов теломеризации — 1,1,1,5-тетрахлорпентана и 1,1,1,7-тетрахлоргептана.

Конденсацией 1,1,5-трихлорпентена-1 и 1,1,7-трихлоргептена-1 с замещенными малоновыми эфирами получены этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтокси-7,7-дихлоргептен-6- и 2-алкил-2-карбэтокси-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот с выходами 55—60%.



Следует указать, что гидролиз эфиров I смесью уксусной и соляной кислот по прописи [3] протекает гладко только при R=H; в остальных случаях кислотный гидролиз не дает желательных результатов. Между тем, очень гладко протекает щелочной гидролиз.

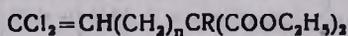
## Экспериментальная часть

*Этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтоксн-7,7-днхлоргептен-6-овых кислот (I, n=3).* К алкогoляту натрия, приготовленному из 200 мл абсолютного спирта и 11,5 г (0,5 г-атома) натрия, прибавляют 0,5 моля малонового или однозамещенного малонового эфира. Нагревают 30 минут, охлаждают и прибавляют 86,8 г (0,5 моля) 1,1,5-трихлорпентена-1. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (8—10 часов). После отгонки спирта остаток растворяют в возможно малом количестве воды, маслянистый слой отделяют от водного, водный — экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки присоединяют к основному слою и высушивают над серноокислым магнием. После отгонки эфира этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтоксн-7,7-днхлоргептен-6-овых кислот перегоняют в вакууме.

Аналогично из 0,5 моля малонового или алкилмалонового эфира и 100,8 г (0,5 моля) 1,1,7-трихлоргептена-1 получают этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтоксн-9,9-днхлорнонен-8-овых кислот (I, n=5).

Выходы и физико-химические константы приведены в таблице 1.

Таблица 1



| R                             | n | Выход в % | Т. кип. в °С/мм | Молекулярная формула   | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Анализ в % |           |
|-------------------------------|---|-----------|-----------------|--|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|------------|-----------|
|                               |   |           |                 |  |                              |                              | найдено         | вычислено | найдено    | вычислено |
| H*                            | 3 | 59,4      | 146—148/4       | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,1688                       | 1,4647                       | 70,20           | 69,95     | 23,83      | 23,90     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3 | 54,6      | 161—163/5       | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,1292                       | 1,4664                       | 79,74           | 79,15     | 21,90      | 21,84     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 3 | 58,0      | 175—178/5       | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,1022                       | 1,4663                       | 88,72           | 88,35     | 20,62      | 20,11     |
| H**                           | 5 | 63,2      | 152—154/2,5     | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,1403                       | 1,4659                       | 78,92           | 79,15     | 21,92      | 21,84     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 5 | 56,8      | 169—171/3       | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,1090                       | 1,4682                       | 88,48           | 88,35     | 20,44      | 20,11     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5 | 58,5      | 175—177/5       | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,0763                       | 1,4665                       | 98,09           | 97,55     | 19,10      | 18,64     |

\* По литературным данным [3] т. к. 122—123°/1,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4650, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1693.

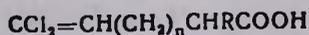
\*\* По литературным данным [3] т. к. 142—143°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4603, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1341.

*2-Замещенные 7,7-днхлоргептен-6-овые кислоты (II, n=3).* К 40%-ному раствору 8,4 г (0,21 моля) едкого натра прибавляют 0,07 моля этилового эфира 2-алкил-2-карбэтоксн-7,7-днхлоргептен-6-овой кислоты и при перемешивании нагревают на водяной бане в продолжение 3—4 часов. Затем при охлаждении растворяют в воде, непрореагировавшую часть вещества извлекают эфиром, а водный слой подкисляют разбавленной соляной кислотой. Полученный маслянистый слой отделяют, а водный — экстрагируют эфиром. Из соединен-

ных экстрактов отгоняют эфир, а остаток нагревают под уменьшенным давлением до прекращения выделения углекислого газа. После охлаждения растворяют в разбавленном растворе едкого натра. Щелочной раствор экстрагируют эфиром, а затем подкисляют соляной кислотой. Выделившееся масло отделяют, водный слой экстрагируют эфиром, и соединенные экстракты промывают водой и сушат над сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

Аналогично получены 2-замещенные 9,9-дихлорнонен-8-овые кислоты (II,  $p=5$ ), константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2



| R                             | n | Выход в % | Т. кип. в °C/мм | Молекулярная формула   | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | Анализ в % |           |
|-------------------------------|---|-----------|-----------------|--|------------|------------|-----------------|-----------|------------|-----------|
|                               |   |           |                 |  |            |            | найдено         | вычислено | найдено    | вычислено |
| H*                            | 3 | 86,4      | 146—148/5       | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 1,2455     | 1,4866     | 45,15           | 45,18     | 35,24      | 35,00     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3 | 74,0      | 165—168/6       | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 1,1741     | 1,4806     | 54,40           | 54,38     | 31,91      | 31,55     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 3 | 85,5      | 165—168/3       | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,1290     | 1,4808     | 63,62           | 63,58     | 28,50      | 28,06     |
| H**                           | 5 | 80,0      | 152—153/5       | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 1,1759     | 1,4842     | 54,71           | 54,38     | 31,66      | 31,55     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 5 | 75,0      | 166—168/4       | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,1226     | 1,4780     | 63,75           | 63,58     | 28,14      | 28,06     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5 | 71,2      | 178—180/4       | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0903     | 1,4772     | 72,82           | 72,78     | 25,32      | 25,26     |

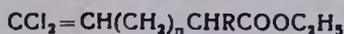
\* По литературным данным [3] т. к. 120—121°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4872,  $d_4^{20}$  1,2479.

\*\* По литературным данным [3] т. к. 132—133°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4848,  $d_4^{20}$  1,1806.

*Этиловые эфиры 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6- и 2-алкил-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот (III).* Смесь 0,05 моля 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6- или 2-алкил-9,9-дихлорнонен-7-овой кислоты и 10—15 мл хлористого тионила нагревают на водяной бане 20—30 минут. Затем избыток хлористого тионила отгоняют и к остатку прибавляют 20—30 мл безводного спирта. Смесь нагревают на водяной бане около 3 часов. После отгонки избытка спирта остаток перегоняют в вакууме.

Константы приведены в таблице 3.

Таблица 3



| R                             | n | Выход в % | Т. кип.<br>в °С/мм | Молекулярная<br>формула  | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | Анализ в % |           |
|-------------------------------|---|-----------|--------------------|--|------------|------------|-----------------|-----------|------------|-----------|
|                               |   |           |                    |  |            |            | найдено         | вычислено | найдено    | вычислено |
| H                             | 3 | 98,0      | 98—100/4           | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 1,1515     | 1,4664     | 54,11           | 54,50     | 31,83      | 31,55     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3 | 97,0      | 108—110/4          | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0832     | 1,4612     | 63,90           | 63,70     | 28,11      | 28,06     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 3 | 96,5      | 125—128/3          | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,05337    | 1,4630     | 73,42           | 72,90     | 25,32      | 25,26     |
| H                             | 5 | 98,5      | 121—122/4          | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,1008     | 1,4672     | 63,76           | 63,70     | 28,18      | 28,06     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 5 | 98,0      | 143—144/6          | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0648     | 1,4652     | 72,94           | 72,90     | 25,38      | 25,26     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5 | 97,5      | 160—162/4          | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0346     | 1,4640     | 82,08           | 82,10     | 22,15      | 22,99     |

Ереванский государственный университет,  
кафедра органической химии

Поступило 19 V 1966

2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 7,7-ԴԻՔԼՈՐԶԵՊՏԵՆ-6- եվ 2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ  
9,9-ԴԻՔԼՈՐՆՈՆԵՆ-8-ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

Ա մ փ ո փ ու մ

1,1,5-Տրիքլորպենտեն-1-ը և 1,1,7-տրիքլորհեպտեն-1-ը տեղակալված մալոնաթթուների դիէթիլային էսթերների հետ կոնդենսելով սինթեզել ենք 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-7,7-դիքլորհեպտեն-6- և 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-9,9-դիքլորնոնեն-8-թթուների էթիլային էսթերները, որոնց հիդրոլիզով և դեկարբօքսիլմամբ ստացել ենք համապատասխան քացախաթթուները, իսկ սրանց էսթերացումով՝ համապատասխան էթիլային էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2, 1793 (1966).
2. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 988.
3. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. А. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 44.