ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 10, 1968

УДК 542.91+542.952.1

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

III. СИНТЕЗ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 8,8-ДИХЛОРОКТЕН-7 и 10,10-ДИХЛОРДЕЦЕН-9-ОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ в β′-ЗАМЕЩЕННЫЕ α-ХЛОРПРОБКОВЫЕ И -СЕБАЦИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

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

По Арндту—Айстерту из 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6- и 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот синтезированы 3-замещенные 8,8-дихлороктен-7- и 10,10-дихлордецен-9-овые кислоты и их этиловые эфиры.

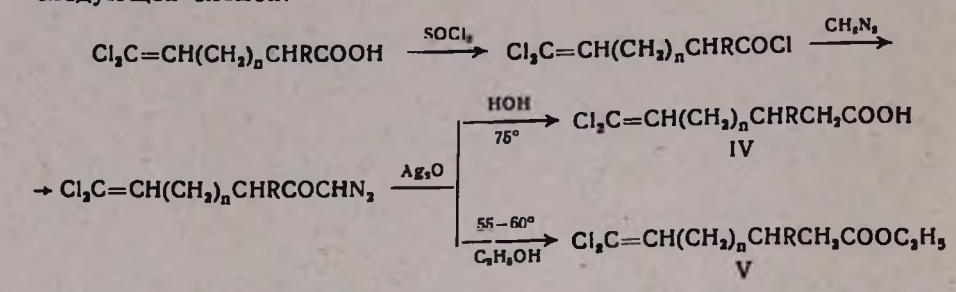
Окислением последних перекисью водорода в уксусном ангидриде получены β′-замещенные α-хлорпробковые и себациновые кислоты и их ω-моноэтиловые эфиры соответственно.

В предыдущих работах нами показано, что карбоновые кислоты, имеющие $Cl_2C{=}CH$-группировку и их этиловые эфиры при окислении перекисью водорода в уксусном ангидриде с хорошими выходами превращаются в α-хлордикарбоновые кислоты и их моноэтиловые эфиры соответственно [1]. Исключение из этого правила составляют только замещенные γ,γ-дихлораллилуксусные кислоты; кислоты, содержащие в γ-положении к дихлорвинильной группе карбоксильную группу, превращаются в α-замещенные γ-бутиролактон-γ-карбоновые кислоты [2]. По этому, очень простому методу, нами синтезированы α′-замещенные-α-хлорпимелиновые и -азелаиновые кислоты и их ω-моноэтиловые эфиры, которые были успешно применены в синтезе α′-замещенных α-аминопимелиновых и -азелаиновых кислот [3].

В настоящей работе мы осуществили синтез других замещенных кислот, с четным числом углеродных атомов, а именно β′-замещенных α-хлорпробковых и -себациновых кислот. Этой цели достигли путем удлинения цепи полученных ранее 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6- и 2-замещенных 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот [4] на CH_2 группу по реакции Арндта-Айстерта [5].

В данном случае возникал вопрос, не будет ли диазометан взаимодействовать с двойной связью дихлорвинильной группы аналогично фторзамещенным олефинам? [6]. Однако опыты показали, что основным продуктом реакции хлорангидридов вышеуказанных кислот является следующий гомолог и двойная связь заметно не затрагивается; выход основных продуктов, как правило, не превышает 60—65%, при проведении реакции в водной среде, но лучшие выходы (70—85%) получаются при проведении реакции в спиртовом растворе.

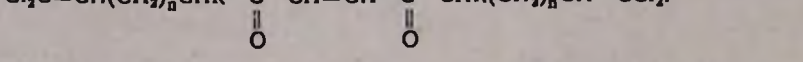
Таким образом, из 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6- и 2-замещенных 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот получены 3-замещенные 8,8-дихлороктен-7- и 3-замещенные 10,10-дихлордецен-9-овые кислоты и их этиловые эфиры. Проведенные реакции можно выразить следующей схемой:



n=3,5, IV R=H; n=3 Va R=H, Vб R=C_4H_9; n=5 Vв R=H, Vг R=C_3H_7.

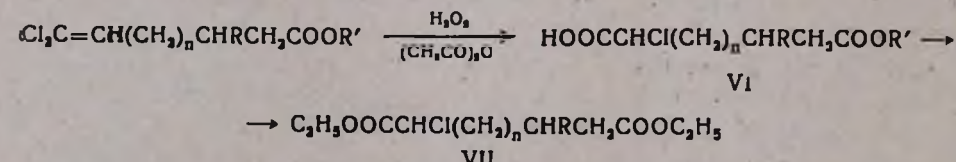
Из них известна [7] кислота IV R=H.

Во всех случаях при перегонке хвостовых фракций получается 10—20% высококипящих продуктов. По данным элементарного анализа и ИК спектров поглощения (в спектре имеются полосы поглощения: 1735 *см*$^{-1}$, характерная для C=O группы в сопряжении, 1622 *см*$^{-1}$, характерная для —CH=CCl_2 группы) эти вещества, по-видимому, представляют собой продукты димеризации промежуточных карбенов строения:



Наличие карбонильной группы доказано получением 2,4-динитрофенилгидразонов.

Окислением IV и V по методу, описанному нами ранее [1], с хорошими выходами получены соединения, в которых дихлорвинильная группа замещена —CHClCOOH группой.



n=3	VIa	R=H,	R′=H;	n=5	VIг	R=H,	R′=H;
	VIб	R=H,	R′=C_2H_5;		VIд	R=H,	R′=C_2H_5;
	VIв	R=C_4H_9,	R′=C_2H_5;		VIе	R=C_3H_7,	R′=C_2H_5.

Для обеспечения удовлетворительных выходов VIб и VIд, нужно сильно уменьшить количество воды в реакционной смеси; этого можно достичь добавлением большого избытка уксусного ангидрида; иначе вместо моноэфира получается дикарбоновая кислота.

Экспериментальная часть

Диазометан получен из нитрозометилмочевины по прописи [8]. Исходные 2-замещенные 7,7-дихлоргептен-6- и 2-замещенные 9,9-дихлорнонен-8-овые кислоты получены малоновым синтезом [4]. Хлорангидриды тех же кислот получены при помощи тионилхлорида.

Хлорангидрид 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты имеет т. кип. 93—94°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 1,2844; MR_D найдено 48,58, $C_7H_9Cl_3O$ вычислено 48,52.

Хлорангидрид 2-бутил-7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты имеет т. кип. 128—130°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 1,2153; MR_D найдено 67,2, $C_{11}H_{17}Cl_3O$ вычислено 66,92.

Хлорангидрид 9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты имеет т. кип. 120—121°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4867, d_4^{20} 1,2071; MR_D найдено 57,97, $C_9H_{13}Cl_3O$ вычислено 57,92.

Хлорангидрид 2-пропил-9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты имеет т. кип. 138—139°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4832, d_4^{20} 1,4517; MR_D найдено 71,62, $C_{12}H_{19}Cl_3O$ вычислено 71,52.

8,8-Дихлороктен-7-овая кислота. Эфирный раствор 21,5 *г* хлорангидрида 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты при 0° медленно прибавляют к 400 *мл* эфирного раствора диазометана, полученного из 30,9 *г* нитрозометилмочевины. В ходе реакции выпадает масса мелких, плохо оформленных кристаллов. После прибавления хлорангидрида реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре 1 час. Эфир и избыток диазометана отгоняют при комнатной температуре под уменьшенным давлением. Оставшуюся густую массу желтого цвета (диазокетон) растворяют в 320 *мл* диоксана и медленно, при перемешивании прибавляют при 75° к суспензии 11 *г* свежеосажденной окиси серебра в 400 *мл* водного раствора 17,4 *г* тиосульфата натрия. После бурного выделения азота оставляют на 2 часа при той же температуре, затем фильтруют, прозрачный фильтрат подкисляют разбавленной азотной кислотой и экстрагируют эфиром. Из эфирного экстракта обработкой 10%-ным раствором едкого натра отделяют кислые продукты, щелочной раствор подкисляют соляной кислотой и экстрагируют хлороформом. После отгонки хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты 139—140°/3 *мм*, выход—13,7 *г* (65,2%), n_D^{20} 1,4858, d_4^{20} 1,2114; MR_D найдено 49,98, вычислено 49,95. Найдено %: C 45,54, H 5,69, Cl 33,68. $C_8H_{12}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 45,50, H 5,68: Cl 33,65.

По литературным данным [7], т. кип. 128—129°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4859, d_4^{20} 1,2120.

Фракционированием эфирного раствора в вакууме получают 3,1 *г* вещества с т. кип. 218—220°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5148, d_4^{20} 1,2248; MR_D найдено 94,98, вычислено 95,90. Найдено %: C 49,82, H 5,19, Cl 36,92, $C_{16}H_{20}Cl_4O_2$. Вычислено %: C 49,74, H 5,18, Cl 36,78. В ИК спектре обнаружены: 1735 *см*$^{-1}$ характерная полоса поглощения сопряженной C=O группы, 1622 *см*$^{-1}$ характерная для —HC=CCl$_2$ группы.

бис-2,4-Динитрофенилгидразон. т. пл. 152° (спирт). Найдено %: C 45,16, H 3,84, Cl 19,20, N 15,29. $C_{28}H_{28}Cl_4NO_8$. Вычислено %: C 45,04, H 3,75, Cl 19,34, N 15,13. По этим данным вещество охарактеризовано как 1,1,16,16-тетрахлоргексадекатриен-1,8,15-дион-7,10.

Аналогичным образом из 24,9 *г* хлорангидрида 9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты получено 15 *г* (62,8%) 10,10-дихлордецен-9-овой кислоты, т. кип. 144—145°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4828, d_4^{20} 1,1516; MR_D найдено 59,22, вычислено 59,18. Найдено %: C 50,83, H 6,71, Cl 29,74. $C_{10}H_{16}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 50,60; H 6,69, Cl 29,70.

Попытка перегонки эфирного экстракта привела к сильному разложению.

Этиловый эфир 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты получают медленным прибавлением суспензии 2,7 *г* окиси серебра в 50 *мл* спирта к 280 *мл* спиртового раствора 20 *г* диазокетона (полученного из диазометана и хлорангидрида 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты) при перемешивании и температуре 55—60°, затем добавляют около 0,5 *г* животного угля, кипятят 2 часа, фильтруют горячий раствор, спирт удаляют, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию кипящую при 104—105°/3 *мм*. Выход 18,2 *г* (83,3%), n_D^{20} 1,4738, d_4^{20} 1,1308; MR_D найдено 59,36, вычислено 59,30. Найдено %: C 50,25, H 6,81, Cl 29,82. $C_{16}H_{16}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 50,20, H 6,69, Cl 29,70.

Аналогично получены и другие этиловые эфиры, данные о которых приведены в таблице 1.

α-Хлорпробковая кислота. Смесь 21,1 *г* (0,1 моля) 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты, или 23,92 *г* (0,1 моля) ее этилового эфира, 50—75 *мл* уксусного ангидрида и 45 *мл* 30%-ного пергидрола при перемешивании нагревают при 50—70° до прекращения обесцвечивания индикатора — метилрота или метилоранжа (30—35 часов). Отгоняют уксусную кислоту, а кристаллический остаток перекристаллизовывают из хлороформа. Выход α-хлорпробковой кислоты 15,6 *г* (75%), т. пл. 98—99°. Найдено %: C 46,8, H 6,26, Cl 17,08. $C_8H_{13}ClO_4$. Вычислено %: C 46,04, H 6,23, Cl 17,02. Литературные данные [9]: т. пл. 98—99°.

Аналогичным образом получена α-хлорсебациновая кислота. Взято: 11,9 *г* (0,05 моля) 10,10-дихлордецен-9-овой кислоты или 13,4 *г* (0,05 моля) ее этилового эфира, 45—55 *мл* уксусного ангидрида и 25 *мл* 30%-ного пергидрола. Выход α-хлорсебациновой кислоты 9,8 *г* (82,4%), т. пл. 128° (хлороформ—эфир). Найдено %: C 50,79, H 7,21, Cl 15,05. $C_{10}H_{17}ClO_4$. Вычислено %: C 50,74, H 7,18, Cl 15,01.

Моноэтиловые эфиры β′-замещенных α-хлорпробковых и -себациновых кислот. Опыты проводились аналогично предыдущему. Берут 0,1 моля этилового эфира 3-замещенной 8,8-дихлороктен-7 или 10,10-дихлордецен-9-овой кислоты, 150—175 *мл* уксусного ангидрида и 45 *мл* 30%-ной перекиси водорода. Константы приведены в таблице 2.

Таблица 1

$CCl_2{=}CH(CH_2)_nCHRCH_2COOH$

n	R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ, % C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	Cl найдено	Cl вычислено
3	H	$C_{10}H_{16}Cl_2O_2$	83,3	104—105/3	1,4738	1,1125	59,24	59,30	50,26	50,20	6,72	6,69	29,81	29,70
3	C_4H_9	$C_{14}H_{24}Cl_2O_2$	71,4	130—131/3	1,4698	1,0556	77,42	77,50	56,92	56,95	8,18	8,13	24,15	24,06
5	H	$C_{12}H_{20}Cl_2O_2$	80,0	131—132/3	1,4712	1,0878	68,42	68,30	54,02	53,93	7,51	7,49	26,62	26,59
5	C_3H_7	$C_{15}H_{26}Cl_2O_2$	70,7	168—170/4	1,4678	1,0548	82,14	82,10	58,34	58,25	8,47	8,41	23,05	22,97

Таблица 2

$HOOCCH(Cl)(CH_2)_nCHRCH_2COOC_2H_5$

n	R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ, % C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	Cl найдено	Cl вычислено
3	H	$C_{10}H_{17}ClO_4$	48,2	176—180/3	1,4748	1,1780	56,49	56,457	50,77	50,74	7,42	7,40	15,12	15,01
3	C_4H_9	$C_{14}H_{25}ClO_4$	53,8	188—191/3	1,4762	1,0983	75,12	74,12	57,48	57,43	8,56	8,54	12,18	12,13
5	H	$C_{12}H_{21}ClO_4$	45,6	186—189/3	1,4724	1,1273	65,74	65,69	54,85	54,81	7,98	7,93	13,44	13,42
5	C_3H_7	$C_{15}H_{27}ClO_4$	57,2	196—200/3	1,4736	1,0825	79,63	79,55	58,17	58,72	8,84	8,80	11,62	11,58

Таблица 3

$C_2H_5OOCCHCl(CH_2)_nCHRCH_2COOC_2H_5$

n	R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ, %					
									C		H		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	H	$C_{12}H_{21}ClO_4$	94,6	128—132/3	1,4562	1,0908	65,92	65,80	54,49	54,44	7,98	7,94	13,62	13,42
3	C_4H_9	$C_{16}H_{29}ClO_4$	93,2	151—153/3	1,4592	1,0391	84,32	84,28	60,62	60,0	9,74	9,48	11,82	11,76
5	H	$C_{14}H_{25}ClO_4$	92,5	158—162/3	1,4584	1,0624	75,04	75,16	57,65	57,43	8,72	8,54	12,28	12,13
5	C_3H_7	$C_{17}H_{31}ClO_4$	90,8	191—192/4	1,4596	1,0270	88,90	88,12	61,12	60,98	9,32	9,26	10,82	10,61

Диэтиловые эфиры β′-замещенных α-хлорпробковых и -себациновых кислот VII. Получены из VIa-е через хлорангидриды при помощи тионилхлорида. Константы приведены в таблице 3.

Ереванский государственный
университет

Поступило 25 X 1967

ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

III. 3-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 8,8-ԴԻՔԼՈՐՕԿՏԵՆ-7- ԵՎ 3-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 10,10-ԴԻՔԼՈՐԴԵՑԵՆ-9-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՈՒ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ β′-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α-ՔԼՈՐԽՑԱՆԱ- ԵՎ -ՍԵԲԱՑԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ

Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ ԵՎ Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ամփոփում

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է 3-տեղակալված 8,8-դիքլորօկտեն-7- և 10,10-դիքլորդեցեն-9-թթուների և նրանց էսթերների ստացումը 7,7-դիքլորհեպտեն-6- և 9,9-դիքլորնոնեն-8-թթուների քլորանհիդրիդներից Արնդտ-Այստերտի ռեակցիայով։ Որպես կողմնակի պրոդուկտներ անջատվել են նաև դիկետոններ, որոնք հանդիսանում են դիազոկետոնի դիմերիզացիայի արդյունք։

Դիկետոնների ստրուկտուրան հաստատվել է ինչպես ֆիզիկո-քիմիական հաստատումների, այնպես էլ կլանման սպեկտրների միջոցով։ Ստացված թթուների և նրանց էսթերների օքսիդացումից քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում պերհիդրոլով ստացվել են համապատասխան α-քլոր-β′-տեղակալված խցանա- և -սեբացինաթթուները և նրանց համապատասխան մոնոէթիլէսթերները, իսկ վերջիններիս էսթերիֆիկացումից՝ համապատասխան դիէթիլէսթերները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 20, 1951 (1967).
2. *Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян,* ЖОрХ, 2, 1793 (1966).
3. *Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 20, 828, 893 (1967).
4. *Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 20, 372 (1967).
5. *F. Arndt, B. Eistert,* Ber., 68, 204 (1935); 69, 1805 (1936); Новые методы препаративной органической химии, ИЛ, 1950, стр. 133.
6. *И. Л. Кнунянц, Г. Я. Петрова,* Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 71.
7. *А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин,* Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 40.
8. Общий практикум по органической химии, Москва, 1965, стр. 532.
9. *А. Н. Несмеянов, В. И. Кост, Р. Х. Фрейдлина,* ДАН, 103, 1029 (1955).