

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

VII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 6,6-ДИХЛОРГЕКСЕН-5-ОВЫХ КИСЛОТ

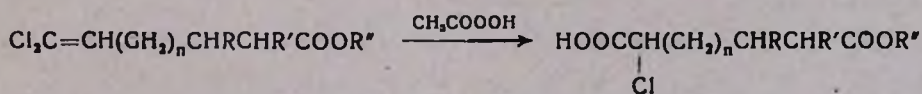
Л. А. СААКЯН, М. Т. ДАНГЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Гомологизацией замещенных γ -хлор- и γ,γ -дихлораллилуксусных кислот по Аридт-Эйстерту получены этиловые эфиры 3-замещенных 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот и соответствующие кислоты. Окислением последних надуксусной кислотой из 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты получена α -хлорадипиновая кислота, а из замещенных 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот — смесь γ -замещенных α -хлорадипиновых кислот и соответствующего лактона (β -замещенная δ -валеролактон- δ -карбоновая кислота). При действии хлористого тионила и этилового спирта из смеси получены диэтиловые эфиры γ -замещенных α -хлорадипиновых кислот. Из 3-бутил-6-хлоргексен-5-овой кислоты окислением получена β -бутил- δ -валеролактон- δ -карбоновая кислота.

Доступность продуктов теломеризации этилена и четыреххлористого углерода открыла возможности синтеза, наряду с другими ценными соединениями, и α -хлоркарбоновых кислот.

Синтез α -хлоркарбоновых кислот был осуществлен посредством сопряженного присоединения хлора к гемдихлорвиниловым соединениям в среде концентрированной серной кислоты при 0—20°. Эта реакция была распространена на синтез α -хлордихлоркарбоновых кислот и получены с хорошими выходами α -хлорадипиновая, α -хлорпимелиновая и α -хлорпробковая кислоты из 6,6-дихлоргексен-5-, 7,7-дихлоргептен-6- и 8,8-дихлороктен-7-овых кислот соответственно [1]. В дальнейшем этот метод неоднократно был использован для получения α -хлорглутаровой кислоты [2].

В последние годы нами разработан новый метод синтеза α -хлор- и α,α -дихлоркарбоновых кислот, основанный на перегруппировке дихлор- и трихлорвиниловых соединений в α -хлор- и α,α -дихлоркарбоновые кислоты при эпексидировании надуксусной кислотой. Этим методом был синтезирован целый ряд α -хлордихлоркарбоновых кислот и их C-замещенные в α' - и β' -положениях.



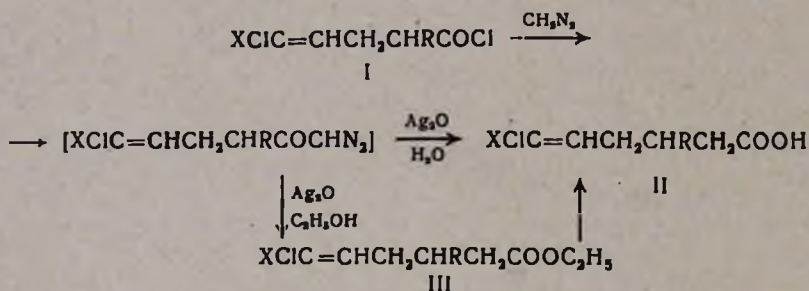
$\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, алкил. $\text{R}''=\text{H}$, C_2H_5 . $n=2, 3, 4, 5, 6$.

Далее, на большом количестве примеров было показано, что замещенные γ -хлор- и γ,γ -дихлораллилуксусные кислоты ($n=0$, $\text{R}=\text{R}''=\text{H}$, $\text{R}'=\text{алкил}$, арил) при окислении превращаются в α -замещенные γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [3], причем доказано, что лактонизация протекает через стадию образования замещенных α -хлорглутаровых кислот. Последние при перегонке или при перекристаллизации переходят в лактоны.

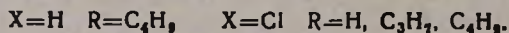
Таким образом, открываются широкие возможности для синтеза α -галогенокислот, окислением моно-, ди- и трихлорвиниловых соединений надкислотами [4].

Эти результаты побудили нас исследовать возможности получения новых соединений гомологического ряда α -хлордикарбоновых кислот. Для этой цели нам казалось весьма интересным привлечь к исследованию окисление дихлорвиниловых соединений с карбоксиллом или карбэтоксидом в δ -положении ($n = 1$), исходя из того, что полученные С-замещенные α -хлорадипиновые кислоты ($n = 1$) занимают промежуточное положение между замещенными α -хлорглутаровыми кислотами, которые в условиях реакции или при перегонке с хорошими выходами дают лактонокислоты, и С-замещенными α -хлорпимелиновыми кислотами, которые не превращаются в лактоны.

Кроме того, до настоящего времени нет способов получения не только С-замещенных α -хлорадипиновых кислот, но и замещенных δ -валеролактон- δ -карбоновых кислот. Этого представляется возможным достигнуть путем гомологизации замещенных γ,γ -дихлораллилуксусных кислот по реакции Арндта—Эйстерта [5] в 3-замещенные 6,6-дихлоргексен-5-овые кислоты или их этиловые эфиры, с последующим окислением надкислотами. На примере бутил- γ -хлораллилуксусной кислоты показано, что замещенные γ -хлораллилуксусные кислоты с успехом можно применять для гомологизации. Выходы, как правило хорошие.



когда

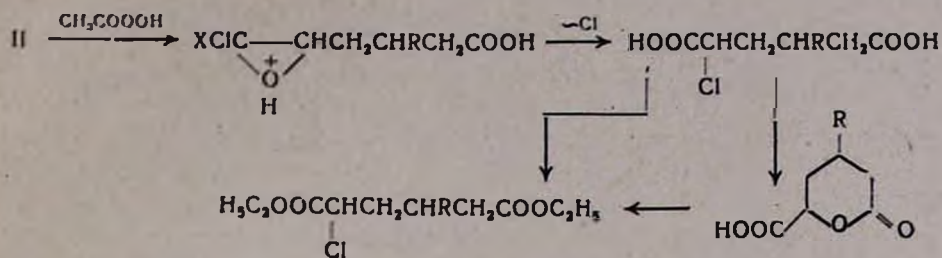


Во всех случаях кроме продуктов перегруппировки Вольфа получаются высококипящие продукты. В перегонной колбе остается 5—10% по весу азот-содержащих продуктов, бурно разлагающихся при попытке перегонки.

Для обеспечения удовлетворительных выходов лучше получать II через III.

Продукты перегруппировки использованы для получения С-замещенных α -хлорадипиновых кислот, а из них α -аминоадипиновых кислот и их производных. Эта часть работы будет опубликована отдельно.

Окислением II надуксусной кислотой предполагали получить β -замещенные δ -валеролактон- δ -карбоновой кислоты, однако, вопреки ожиданиям была получена смесь γ -замещенных α -хлорадипиновых кислот с лактонокислотами.



Следует также заметить, что высказанное нами ранее предположение, что изомеризация обусловлена стремлением к образованию системы более устойчивой за счет размыкания кольца и миграции хлора остается в силе [6].

Таким образом, в отличие от замещенных α -хлорглутаровых кислот [4], которые очень легко в условиях опыта, а также при перегонке превращаются в γ -лактонокислоты, γ -замещенные α -хлорадипиновые кислоты в аналогичных условиях лишь частично образуют δ -лактоны. О том, что лактонизация происходит и в самой реакционной среде свидетельствует тот факт, что при этерификации в присутствии серной кислоты по данным ИК спектра получается смесь эфиров с δ -лактонным кольцом. При образовании лактонного цикла при перегонке, легкость отщепления HCl отчасти определяется строением соответствующей хлоркислоты и температурой перегонки. Так, замещенные α -хлорадипиновые кислоты образуют при перегонке больше δ -лактона, чем сама α -хлорадипиновая кислота. По данным анализа (% хлора) и ТСХ, установлено, что в смеси процентное соотношение δ -лактонокислоты и γ -пропил- α -хлорадипиновой кислоты составляет 55:45. Присутствие лактона в смеси подтверждается также данными ИК поглощения. Однако нам не удалось перегонкой выделить оба продукта в индивидуальном виде, т. к. при этом выделяется HCl и перегоняется смесь обоих веществ. При этерификации смеси разработанным нами методом [3] получают один продукт—диэтиловый эфир γ -замещенной α -хлорадипиновой кислоты.

Экспериментальная часть

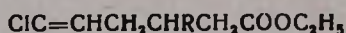
Хлорангидриды замещенных γ -хлор- и γ,γ -дихлораллилуксусных кислот [3] получены действием на кислоты хлористым тиоилом.

Хлорангидрид 5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 66—68°/2 мм. Хлорангидрид 2-пропил-5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 83—85°/3 мм. Хлорангидрид 2-бутил-5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 88—90°/2 мм. Хлорангидрид 2-бутил-5-хлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 90—94°/4 мм.

Этиловые эфиры 3-замещенных 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот. К эфирному раствору диазометана, приготовленному из 0,4 моля нитрозометилмочевины по методике [5], при охлаждении

и перемешивании добавляют при 0° по каплям раствор 0,1 моля хлорангидрида замещенной γ -хлор- или γ,γ -дихлораллилуксусной кислоты в 100 мл эфира. После добавления хлорангидрида смесь оставляют на 1 час при комнатной температуре. Удаляют растворитель без повышения температуры, неочищенный diaзокетон растворяют в 300 мл абсолютного спирта, нагревают до 55—60° и при перемешивании по каплям добавляют суспензию 3 г катализатора (окиси серебра) в 60 мл абсолютного спирта. Затем при перемешивании кипятят 2 часа, добавляют около 0,5 г животного угля, снова кипятят и фильтруют в горячем состоянии. После отгонки спирта продукт перегоняют в вакууме. Данные об этиловых эфирах 3-замещенных 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот приведены в таблице 1.

Таблица 1

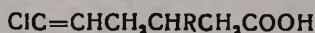


X

X	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Найдено % Cl	Молекулярная формула	Вычислено % Cl
						найдено	вычислено			
Cl	H	69,7	84—88/3	1,4682	1,1773	49,84	50,07	33,1	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ O ₂	33,6
Cl	C ₂ H ₅	48	101—104/3	1,4630	1,1080	63,84	63,93	28,2	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₂	28,06
Cl	C ₄ H ₉	67	105—107/3—4	1,4692	1,0790	68,63	68,53	26,58	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ O ₂	26,50
H	C ₄ H ₉	74,8	110—114/4	1,4580	0,9980	63,47	63,66	15,19	C ₁₀ H ₂₁ Cl ₂ O ₂	15,27

3-Замещенные 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овые кислоты. К раствору 0,17 моля едкого натра в 50 мл водного спирта (1:1) добавляют 0,085 моля этилового эфира 3-замещенной 6-хлор- или 6,6-дихлоргексен-6-овой кислоты и при перемешивании нагревают на водяной бане 15—16 часов. После отгонки спирта, подкисляют, экстрагируют эфиром и после удаления эфира 3-замещенные 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овые кислоты перегоняют в вакууме. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2



X

X	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Найдено % Cl	Молекулярная формула	Вычислено % Cl
						найдено	вычислено			
Cl	H*	62,8	108—110/2	1,4886	—	—	—	—	—	—
Cl	C ₂ H ₅	56	145—148/3	1,4832	1,1773	54,46	54,56	31,28	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	31,55
Cl	C ₄ H ₉	82	156—159/3	1,4800	1,1422	59,42	59,18	30,08	C ₁₀ C ₁₆ Cl ₂ O ₂	29,70
H	C ₄ H ₉	85	153—154/4	1,4680	1,0416	54,42	54,38	36,09	C ₁₀ H ₁₇ ClO ₂	17,35

* Литературные данные [1] т. кип. 139—140°/8 мм, n_D²⁰ 1,4895, d₄²⁰ 1,2967.

Хлорадипиновая кислота. Смесь 8 г 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты, 75 мл уксусного ангидрида и 20 мл пергидроля нагревают при 55°—60° до окончания реакции (по метилроту). Удаляют растворитель, а остаток перекристаллизовывают из хлороформа. Выход α -хлорадипиновой кислоты 4,5 г (56%), т. пл. 104°. Литературные данные 104—105° [1].

α -Хлорадипиновая кислота получена также по прописи [1] хлорированием 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты в среде концентрированной серной кислоты. Из 10 г 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты получено 6 г (67%) α -хлорадипиновой кислоты. При перегонке α -хлорадипиновая кислота не превращается в δ -валеролактон- δ -карбоновую кислоту.

Этерификацией α -хлорадипиновой кислоты получен диэтиловый эфир [7]. Выход 76%, т. кип. 98—100°/2 мм, n_D^{20} 1,4376, d_4^{20} 1,0953. MR_D найдено 56,56, вычислено 56,57. Найдено %: Cl 14,8. $C_{10}H_{17}ClO_4$. Вычислено %: Cl 14,4.

Окисление 3-пропил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты надуксусной кислотой. Опыт проведен аналогично предыдущему. Взято 12 г 3-пропил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты, 100 мл уксусного ангидрида и 28 мл 30%-ной перекиси водорода. Реакция продолжалась 38 часов (по метилроту). После отгонки уксусной кислоты остаток перегоняют в вакууме и собирают фракцию с т. кип. 190—194°/3 мм. Выход 8,5 г. Найдено %: Cl 11,05. Для γ -пропил- α -хлорадипиновой кислоты ($C_9H_{16}ClO_4$) вычислено %: Cl 15,95. По данным ТСХ смесь состоит из двух веществ, процентное соотношение которых составляет 55:45. В ИК спектре имеется полоса поглощения, характерная для валентного колебания $C=O$ в δ -лактонах 1738 cm^{-1} , $C=O$ в кислотах, 1712 cm^{-1} , широкая область поглощения 1050—1290 cm^{-1} $C-O-C$ группировки.

Этерификацией смеси при помощи хлористого тионила по прописи [5] получен диэтиловый эфир γ -пропил- α -хлорадипиновой кислоты. Выход 56%, т. кип. 122—124°/3 мм, n_D^{20} 1,4495; d_4^{20} 1,0613. MR_D найдено 70,45, вычислено 70,41. Найдено %: Cl 12,85. $C_{13}H_{23}ClO_4$. Вычислено %: Cl 12,71.

Окисление 3-бутил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты надуксусной кислотой. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 8,6 г 3-бутил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты, 17 мл пергидроля и 65 мл уксусного ангидрида получено 6,8 г продукта, т. кип. 190—195°/2 мм. Найдено %: Cl 7,53. Для γ -бутил- α -хлорадипиновой кислоты ($C_{10}H_{17}ClO_4$) вычислено %: Cl 15,01.

По данным ТСХ продукт состоит из двух веществ с процентным соотношением 44:56. В ИК спектре имеется поглощение при 1738 cm^{-1} характерное для $C=O$ в δ -лактонах, 1200—1260 cm^{-1} характерное для $C-O-C$. В спектре отсутствуют полоса поглощения $-CH=CCl_2$ и OH группы в спиртах.

При этерификации по описанному нами ранее методу получен только диэтиловый эфир γ -бутил- α -хлорадипиновой кислоты. Выход 62%, т. кип. $140^\circ/5$ мм, n_D^{20} 1,4526, d_4^{20} 1,0547. M_{RD} найдено 74,90, вычислено 75,02. Найдено %: Cl 12,33. $C_{14}H_{23}ClO_4$. Вычислено %: Cl 12,14.

β -Бутил- δ -валеролактон- δ -карбоновая кислота. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 7,7 г 3-бутил-6-хлоргексен-5-овой кислоты, 16 мл пергидрола и 45 мл уксусного ангидрида получено 6 г (80%) β -бутил- δ -валеролактон- δ -карбоновой кислоты с т. кип. $176-180^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1,1424; M_{RD} найдено 49,28, вычислено 49,37. Найдено %: C 59,82; H 8,05. $C_{10}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 60,00, H 8,00.

Ереванский государственный
университет

Поступило 19 VIII 1968

ՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳ ՎԵՐԱԽՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

VII. ՅԵՂԱԿԱԿԱՆ Ծ-ՔԼՈՐ- ԵՎ Ծ,Ծ-ԴԻՔԼՈՐԷՆԵՄԱՆ-Ծ-ԲԹՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Արնդտ—էլյուտերտի ռեակցիայով γ -քլոր- և γ,γ -դիքլորալիլքացախաթթուներից ստացվել են 3-տեղակալված δ -քլոր- և δ,δ -դիքլորհեքսեն-5-թթուների էթիլ էսթերները և համապատասխան թթուները, δ,δ -դիքլորհեքսեն-5-թթուն պերքացախաթթվով օքսիդացնելիս տալիս է α -քլորադիպինաթթու, իսկ 3-տեղակալված δ,δ -դիքլորհեքսեն-5-թթուները տալիս են γ -տեղակալված α -քլորադիպինաթթվի և համապատասխան լակտոնի խառնուրդ, խառնուրդի վրա տրոհել քլորիդ և էթիլ սպիրտ ազդելիս ստացվել են γ -տեղակալված α -քլորադիպինաթթվի դիէթիլ էսթերները, 3-բուտիլ- δ -քլորհեքսեն-5-թթվի օքսիդացումից ստացվել է β -բուտիլ- γ -վալերոլակտոն- δ -կարբոնաթթու, Ստացված պրոդուկտների կառուցվածքը հաստատվել է իհ սպեկտրներիով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).
2. Японск. пат., № 2460 (1964); РЖХим., 1966, 24Н27П; пат. США, № 3256325 (1966); РЖХим., 1967, 17Н66П.
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ, 31, 1643 (1961); Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 2, 1793 (1966); ЖОрХ, 4, 1588 (1968).
4. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 963 (1968).
5. Б. Эйстерт, Новые методы препаративной органической химии, ИЛ, Москва, 1950, стр. 91—138.
6. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966).
7. E. Schwenk, D. Papa, J. Am. Chem. Soc., 70, 3626 (1948).