ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 10, 1969

УДК 542.943+542.952.1+547.413.13

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

VI. ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ω-ОКСИ-, АЦЕТОКСИ-, АЛКОКСИ- И ФТАЛИМИДО-ГРУППИРОВКИ, В α-ХЛОР-ω-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

В. А. ГАРИБЯН, М. Т. ДАНГЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VIII 1968

Присутствие в молекулах дихлорвиниловых соединений ω-окси-, ацетокси-, алкокси- и фталимидо-групп не препятствует нормальному течению перегруппировки при окислении надкислотами, в результате чего получаются ω-окси-(ацетокси-, алкокси-, фталимидо)-α-хлоркарбоновые кислоты.

Окислением дымящей азотной кислотой из δ-окси(ацетокси)-α-хлорвалериановых кислот получена α-хлорглутаровая кислота, а из β-ацетокси(метокси)-α-хлорпропионовых кислот—гидрат щавелевой кислоты.

Библ. ссылок 9.

Настоящая работа является продолжением наших ранних исследований в области перегруппировки дихлорвиниловых соединений при эпоксидировании надкислотами [1]. В сообщении приведены результаты перегруппировки при эпоксидировании дихлорвиниловых соединений, содержащих окси-, алкокси-, ацетокси-, фталимидо группировки.

В литературе отсутствуют данные о влиянии каких-либо функциональных групп на перегруппировку галогенэпоксидов. Можно предполагать, что перегруппировка при эпоксидировании галогенвиниловых соединений будет зависеть от присутствующих функциональных групп; при этом не исключена возможность подавления перегруппировки (миграции галогена). Влияние этих групп будет обусловливаться как их нуклеофильностью, так и отдаленностью от галогенэпоксидной группировки.

α-Хлоркарбоновые кислоты с вышеуказанными группами представляют значительный интерес с точки зрения их реакционноспособности и взаимного влияния функциональных групп в молекуле.

Окислению надуксусной кислотой подвергнуты 1,1-дихлор-3-ацетоксипропен-1, 1,1-дихлор-5-ацетоксипентен-1, 1,1-дихлор-3-метоксипропен-1, 1,1-дихлор-5-оксипентен-1, 1,1-дихлор-5-фталимидопентен-1.

В отличие от метода, описанного в литературе [2], 1,1-дихлор-5-фталимидопентен-1 получен конденсацией 1,1,5-трихлорпентена-1 с фталимидом калия в присутствии небольшого количества поташа при температуре кипения диметилформамида; выход 87%.

1,1-Дихлор-3-ацетоксипропен-1 и 1,1-дихлор-5-ацетоксипентен-1 получены видоизмененным методом [3].

$$Cl_2C{=}CH(CH_2)_nN(CO)_2C_6H_4 \qquad n=3$$

$$\uparrow C_6H_4(CO)_2NK$$

$$Cl_2C{=}CH(CH_2)_nOAc \xleftarrow{CH_3COONa} Cl_2C{=}CH(CH_2)_nCl \xrightarrow{CH_3ONa} Cl_2C{=}CH(CH_2)_nOCH_3$$

$n=1, 3$ $\qquad$ $n=1$

$$Cl_2C{=}CH(CH_2)_3OAc \xrightarrow{CH_3OH,\ HCl} Cl_2C{=}CH(CH_2)_3OH$$

Из вышеперечисленных β- и δ-замещенных дихлорвиниловых соединений окислением надуксусной кислотой получены α-хлор-β- или δ-замещенные карбоновые кислоты: α-хлор-β-метоксипропионовая кислота из 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1, α-хлор-β-ацетоксипропионовая кислота из 1,1-дихлор-3-ацетоксипропена-1, α-хлор-δ-оксивалериановая кислота из 1,1-дихлор-5-оксипентена-1, α-хлор-δ-ацетоксивалериановая кислота из 1,1-дихлор-5-ацетоксипентена-1, α-хлор-δ-фталимидовалериановая кислота из 1,1-дихлор-5-фталимидопентена-1.

$$X(CH_2)_nCH{=}CCl_2 \xrightarrow{CH_3COOOH} X(CH_2)_nCHClCOOH$$

$X=OH;\ OCH_3;\ CH_3COO;\ C_6H_4(CO)_2N.$

При титровании α-хлор-δ-ацетоксивалериановой кислоты раствором щелочи в присутствии фенолфталеина на холоду и при нагревании получались те же данные, что исключает присутствие лактона.

Имея целью изучение направленности перегруппировки при различных заместителях, мы в некоторых случаях не пытались выделить из реакционной смеси продукты присоединения хлора по двойной связи, которые, как известно [1в], при соотношении надуксусная кислота—исходное вещество 4:1 получаются в очень малых количествах.

Таким образом установлено, что перечисленные функциональные группы не препятствуют нормальному течению перегруппировки дихлорвиниловых соединений при окислении надкислотами и что в условиях реакции указанные группы не претерпевают изменений.

Полученные ω-замещенные α-хлоркарбоновые кислоты идентифицированы сопоставлением их физико-химических констант с литературными. Их окислением концентрированной азотной кислотой ($d>1{,}42$) получены из δ-окси(ацетокси)-α-хлорвалериановых кислот α-хлорглутаровая кислота, а из β-метокси(ацетокси)-α-хлорпропионовых кислот, вопреки ожиданиям — щавелевая кислота

$$X(CH_2)_3CHClCOOH \xrightarrow{HNO_3} HOOC(CH_2)_2CHClCOOH$$

$X=OH;\ CH_3COO.$

$$XCH_2CHClCOOH \xrightarrow{HNO_3} HOOCCOOH\cdot 2H_2O$$

$X=OCH_3;\ CH_3COO.$

Структуры некоторых из синтезированных веществ подтверждены данными ИК спектров, а индивидуальность — ТСХ.

Следует указать также, что другие способы превращения дихлорвиниловых соединений в α-хлоркарбоновые кислоты, как например, сопряженное хлорирование в присутствии серной кислоты [4] или действие дымящей азотной кислоты [5] на ди- и трихлорвиниловые соединения, имеют недостатки, особенно при наличии других функциональных групп; наряду с α-хлор- и α,α-дихлоркарбоновыми кислотами образуются побочные сульфо- и нитросоединения, идет хлорирование и окисление функциональных групп, что осложняет очистку продуктов и снижает их выход.

Экспериментальная часть*

1,1-Дихлор-3-ацетоксипропен-1. Смесь 83 *г* (0,57 моля) 1,1,3-трихлорпропена-1, 55 *г* безводного ацетата натрия, 20 *мл* ледяной уксусной кислоты и 3 *г* абсолютного пиридина кипятят в течение 16 часов. Охлажденную смесь вливают в 50 *мл* воды, отделяют маслянистый слой, водный—экстрагируют хлороформом, присоединяют к основной части и высушивают сульфатом магния. Удаляют хлороформ и остаток перегоняют, собирая перегоняющийся при 58—60°/10 *мм* 1,1-дихлор-3-ацетоксипропен-1. Выход 76,7 *г* (78,9%), n_D^{20} 1,4662. Литературные данные [3а]: т. кип. 71—72°/14 *мм*, n_D^{20} 1,4650.

1,1-Дихлор-5-ацетоксипентен-1. Смесь 73 *г* (0,44 моля) 1,1,5-трихлорпентена-1, 35 *г* безводного ацетата натрия, 12 *мл* ледяной уксусной кислоты и 2 *г* абсолютного пиридина кипятят в течение 20 часов. Обрабатывают аналогично предыдущему. Выделяют перегоняющийся при 84°/4 *мм* 1,1-дихлор-5-ацетоксипентен-1. Выход 61 *г* (75%), n_D^{20} 1,4645. Литературные данные [3б]; т. кип. 58°/1,5 *мм*, 83—85°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4690.

1,1-Дихлор-5-фталимидопентен-1. Смесь 41 *г* (0,23 моля) 1,1,5-трихлорпентена-1, 52,1 *г* фталимида калия, 55 *мл* свежеперегнанного диметилформамида и 0,5 *г* поташа кипятят в течение 18 часов. Полученную массу несколько раз промывают водой и перекристаллизовывают из бензола. Получают 57 *г* (87%) 1,1-дихлор-5-фталимидопентена-1 с т. пл. 105—106°. Литературные данные [2]: т. пл.102—103° (из бензола), 107° (из спирта).

α-Хлор-β-ацетоксипропионовая кислота. К смеси 15,7 *г* (0,095 моля) 1,1-дихлор-3-ацетоксипропена-1 и 100 *мл* уксусного ангидрида медленно, при перемешивании и охлаждении, прибавляют предварительно приготовленную смесь 41 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 100 *мл* уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревают при 50—60°, пока капля метилрота обесцвечивается пробой реакционной смеси (72,5 часа). Отгоняют уксусную кислоту под уменьшенным давлением, а остаток подвергают фракционированию из колбы с дефлегматором. При 120°/3 *мм* перегоняется α-хлор-β-ацетоксипропионовая кислота.

* В экспериментальной работе участвовала А. И. Оганесян.

Выход 8,1 *г* (53,3%), n_D^{20} 1,4552. Литературные данные [46]: т. кип. 112°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4570.

α-Хлор-β-метоксипропионовая кислота. Опыт проведен, аналогично предыдущему, с 12,5 *г* (0,088 моля) 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1 и предварительно приготовленной смесью 30,6 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 100 *мл* уксусного ангидрида. После окончания реакции (54 часа, по метилроту) и удаления уксусной кислоты в слабом вакууме остаток обрабатывают насыщенным раствором соды, экстрагируют эфиром и высушивают хлористым кальцием. Водный слой подкисляют, экстрагируют эфиром и высушивают сульфатом магния. При перегонке кислых продуктов выделена α-хлор-β-метоксипропионовая кислота; т. кип. 85—87°/3 *мм*, выход 5,8 *г* (46,5%), n_D^{20} 1,4562. Литературные данные [46]: т. кип. 79°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4569.

Перегонкой нейтральных продуктов выделено 2,5 *г* (14,4%) 1,1, 1,2-тетрахлор-3-метоксипропана; т. кип. 60—65°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4853. Литературные данные [6]: т. кип. 58,5—59°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4868.

α-Хлор-δ-оксивалериановая кислота. Опыт проведен, аналогично предыдущим, с 20 *г* 1,1-дихлор-5-оксипентена-1 и предварительно приготовленной смесью 58,5 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 277 *мл* уксусного ангидрида. После завершения реакции (144 часа, по метилроту) и удаления уксусной кислоты в слабом вакууме остаток растворяют в эфире, экстрагируют 10%-ным раствором соды, подкисляют водный раствор, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом натрия. α-Хлор-δ-оксивалериановую кислоту перегоняют при 154—156°/3 *мм*, выход 9,9 *г* (49,6%), n_D^{20} 1,4672, d_4^{20} 1,2788. MR_D найдено 33,2, вычислено 33,1. Найдено %: Cl 22,60. $C_5H_5ClO_3$. Вычислено %: Cl 23,27.

Эфирный раствор вторично экстрагируют 10%-ным раствором щелочи, водный слой подкисляют, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом натрия. Выделяют 1,2 *г* вещества, перегоняющегося при 134°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5020, структура которого не выяснена. Оставшийся эфирный раствор высушивают и, фракционируя, собирают 2,9 *г* 1,1-дихлор-5-оксипентена-1; т. кип. 70—72°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4885. Литературные данные [7]: т. кип, 56—60°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4923.

α-Хлор-δ-ацетоксивалериановая кислота. К 20 *г* 1,1-дихлор-5-ацетоксипентена-1 медленно, при перемешивании и охлаждении, прибавляют предварительно приготовленную смесь 40,8 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 100 *мл* уксусного ангидрида. После завершения реакции (30 часов, по метилроту и йодометрически) и удаления уксусной кислоты остаток растворяют в эфире, обрабатывают насыщенным раствором соды, затем 10%-ным раствором щелочи и оставшийся эфирный раствор высушивают хлористым кальцием. Из щелочного раствора после соответствующей обработки (подкисления, экстрагирования эфиром) ничего не выделяется.

Раствор соды подкисляют, экстрагируют эфиром и эфирный слой высушивают сульфатом натрия. Перегонкой выделяют α-хлор-δ-ацетоксивалериановую кислоту; т. кип. 151—153°/2 *мм*. Выход 9,9 *г* (50,2%), n_D^{20} 1,4645, d_4^{20} 1,2926. MR_D найдено 42,09, вычислеио 42,58. Найдено %: Cl 18,79. $C_7H_{11}ClO_4$. Вычислено %: Cl 18,25. Для лактона вычислено %: Cl 26,40.

В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 1740 $см^{-1}$ (C=O), 1160—1320 $см^{-1}$ (C—O) и 2940—3400 $см^{-1}$ (OH кислотная).

На титрование 0,16 *г* α-хлор-δ-ацетоксивалериановой кислоты на холоду и при нагревании израсходовано то же количество щелочи (7,1 *мл* 0,102 *н* раствора KOH).

Перегонкой веществ нейтрального характера выделен 1,1,1,2-тетрахлор-5-ацетоксипентан; т. кип. 127—134°/2 *мм*. Выход 2,7 *г*, n_D^{20} 1,4909, d_4^{20} 1,3670. MR_D найдено 55,95, вычислено 55,65. Найдено %: Cl 52,49. $C_7H_{11}Cl_4O_2$. Вычислено %: Cl 52,98.

Тонкослойная хроматография на окиси алюминия со смесью растворителей эфир—хлороформ (2 : 1) дала одно пятно, $R_f = 0{,}50$. Остаток 2,1 *г*.

α-Хлор-δ-фталимидовалериановая кислота. Опыт проведен, аналогично предыдущим, с 20 *г* (0,07 моля) 1,1-дихлор-5-фталимидопентена-1 и предварительно приготовленной смесью 38 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 144 *мл* уксусного ангидрида. После завершения реакции (56 часов, по метилроту) и удаления уксусной кислоты в слабом вакууме остаток растворяют в эфире и, экстрагируя 10%-ным раствором щелочи, выделяют вещества кислого характера. Водный раствор подкисляют, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом натрия. α-Хлор-δ-фталимидовалериановую кислоту перегоняют при 126—128°/14 *мм*. Выход 12,5 *г* (63,3%), т. пл. 118° (бензол). Литературные данные [2]: т. пл. 118—119°.

Окисление α-хлор-δ-окси(ацетокса)валериановых кислот концентрированной азотной кислотой (α-хлорглутаровоя кислота). Смесь 7 *г* α-хлор-δ-ацетоксивалериановой и 9,2 *г* азотной ($d = 1{,}42$) кислот оставляют на несколько дней при комнатной температуре в закрытой колбе. Отфильтровывают α-хлорглутаровую кислоту и промывают хлороформом. Выход 4,5 *г* (77%), т. пл. 96°. Литературные данные [8]: т. пл. 96—97°.

Аналогично вышеуказанному, из 1,5 *г* α-хлор-δ-оксивалериановой и 1,97 *г* азотной ($d = 1{,}42$) кислот получено 1,1 *г* (67%) α-хлорглутаровой кислоты; т. пл. 96,5°.

Окисление α-хлор-β-ацетокси(метокси) пропионовых кислот концентрированной азотной кислотой. Аналогично предыдущим, из 1,8 *г* (0,01 моля) α-хлор-β-ацетоксипропионовой и 2,88 *г* азотной ($d = 1{,}42$) кислот получено 0,95 *г* (70%) гидрата щавелевой кислоты; т. пл. 101°. Литературные данные [9]: т. пл. 101,5°.

Таким же образом из 1 г α-хлор-β-метоксипропионовой и 1,6 г азотной ($d = 1{,}44$) кислот получено 0,5 г (56%) гидрата щавелевой кислоты; т. пл. 101°. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дает.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

VI. ω-ՕՔՍԻ-, ԱԼԿՕՔՍԻ-, ԱՑԵՏՕՔՍԻ- ԵՎ ՖԹԱԼԻՄԻԴԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴԻՔԼՈՐՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ α-ՔԼՈՐ-ω-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՊԵՐՔԱՑԱԽԱԹԹՎՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼԻՍ

Վ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ և Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Պերքացախաթթվով $X(CH_2)_nCH=CCl_2$ (I) (Iա, n=1, X=OCH$_3$. Iբ, n=1, X=CH$_3$COO. Iգ, n=3, X=OH. Iդ, n=3, X=CH$_3$COO. Iե, n=3, X=C$_6$H$_4$(CO)$_2$N) *միացությունների օքսիդացմամբ գոյանում են միջանկյալ դիքլորէպօքսիդային միացությունների վերախմբավորման պրոդուկտներ α-քլոր-ω-տեղակալված կարբոնաթթուներ՝* $X(CH_2)_nCHClCOOH$ (IIա-ե)*։ Ալսպիսով, ω-դիրքում վերոհիշյալ խմբերի առկայությունը չի խանգարում վերախմբավորման նորմալ ընթացքին։ Նշված խմբերը ռեակցիայի պայմաններում փոփոխություն չեն ենթարկվում։*

Մետաղով ազոտական թթվով օքսիդացնելու միջոցով ω-օքսի (ացետօքսի)-α-քլորվալերիանաթթուներից ստացված է α-քլորգլուտարաթթու, իսկ ω-ացետօքսի(մեթօքսի)-α-քլորպրոպիոնաթթուներից՝ քլորնջկաթթվի հիդրատը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян*, а) ЖОрХ, 4, 771 (1968); б) Арм. хим. ж., 21, 956 (1968); в) Арм. хим. ж., 21, 962 (1968).
2. *Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова*, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 451.
3. а) *А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост*, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1202; б) *А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 40.
4. а) *А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина*, ДАН СССР, 103, 1029 (1955); б) *А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева, Р. Х. Фрейдлина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 152.
5. *Л. И. Захаркин*, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1064; *Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1215.
6. *А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин*, Усп. хим., 25, 696 (1956).
7. *А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 42.
8. Япон. пат. 2460 (1965) [РЖхим., 1966, 24Н27П]; Пат. США № 3256325 (1965); [РЖХим. 1967, 17Н66П].
9. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 322.