

УДК 542.91+632.954

ЦИАНМЕТИЛ-ПОЛУАЦЕТАЛЬ ХЛОРАЛЯ И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Д. А. КОСТАНЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

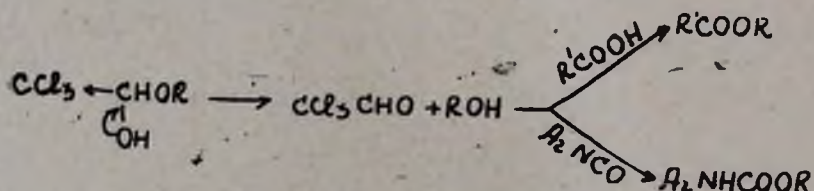
Поступило 3 VII 1968

Показано, что при действии гликонитрила на хлораль образуется цианметил-полуацеталь хлорала, который при перегонке распадается с выделением исходных продуктов. Аналогично ведут себя аддукты хлорала с ацетиленовыми диолами. Хлорированием цианметил-полуацетала хлорала смесью хлористого тионила и пиридина получен α, β, β -тетрахлорэтилгликонитрил, который под действием спиртовой серной кислоты переходит в этиловый эфир O - α, β, β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты, строение которого подтверждено встречным синтезом—хлорированием аддукта хлорала с этилгликолятом. Под действием этилата натрия указанный тетрагидрид подвергается дегидрохлорированию с образованием этилового эфира O - α, β, β -трихлорвинилгликолевой кислоты.

Библ. ссылок 6.

Известно, что полуацетали хлораля содержат весьма активную гидроксильную группу, благодаря чему они легко вступают в реакции ацеталирования [1—3]. Как было показано совсем недавно [4], ацетиленовые полуацетали хлораля за счет подвижного атома водорода подвергаются внутримолекулярному электрофильному винилированию.

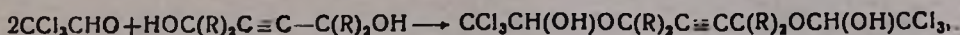
Нами ранее было показано, что в условиях азеотропной каталитической этерификации полуэстери хлораля образуют со свободными кислотами соответствующие алкиловые эфиры, а с арилизоцианатами при повышенной температуре дают N-арил-алкилкарбаматы [5, 6]. Эти аномальные превращения, по-видимому, также обусловлены протонной подвижностью полуэстеров хлораля, способствующей их расщеплению в свободные спирты, которые затем этерифицируются кислотами или присоединяются к арилизоцианатам:



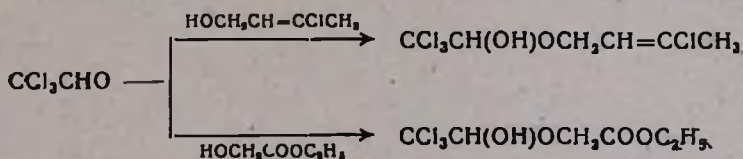
В настоящем сообщении приведены результаты исследований, проведенных по синтезу и осуществлению некоторых превращений совершенно неизученного цианметил-полуацетата хлораля.

Этот полуацеталь мог бы быть получен конденсацией хлораля с циангидрином формальдегида, Однако, как показали наши опыты, последний, в противоположность спиртам и их функциональным производным, с хлоралем не образует устойчивого полуацетала. Хотя взаимодействие гликонитрила с хлоралем протекает с выделением тепла и постепенным сгущением реакционной массы, что явно указывает на образование ожидаемого полуацетала, продукт реакции при вакуум-перегонке почти полностью распадается на исходные вещества.

Предположение, что нестойкость цианметил-полуацетала хлораля при перегонке обусловлена наличием циан-группы, которая, по-видимому, ослабляет связь между ацетальным кислородом и атомом соседнего с краткой связью углерода, подтвердилось на других примерах. Так, при конденсации хлораля с ацетиленовыми спиртами были получены кристаллические полуацетали



которые также разлагались при вакуум-перегонке. Вопреки этому, полуацетали хлораля с двойной связью оказались устойчивыми при перегонке. Например, полученные нами для этой цели карбэтоксиметил-^{*} и γ -хлоркритил-полуацетали хлораля

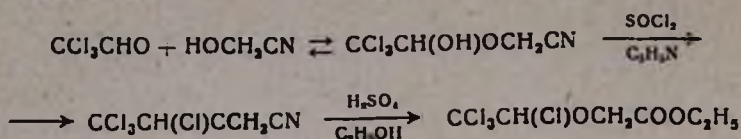


перегоняются в вакууме без разложения. По данным литературы [4], аналогично себя ведет также и пропагрил-полуацеталь хлораля.

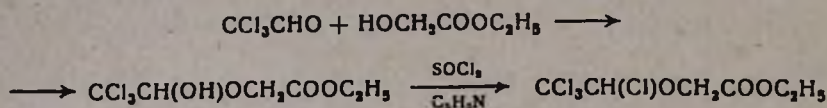
Согласно нашим предыдущим опытам, полуацетали хлораля в мягких условиях ацилирования этерифицируются с образованием α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловых эфиров. Между тем, цианметил-полуацеталь хлораля под действием хлористых ацетила и бензоила образует кипящие в большом температурном интервале смеси продуктов, из которых не удалось выделить индивидуальные ацетильное или бензоильное производные.

Исходя из вышеуказанного можно было полагать, что взаимодействие хлораля с гликонитрилом является обратимой реакцией. Несмотря на это, нам все же удалось заменить гидроксильную группу цианметил-полуацетала хлораля на атом хлора и получить перегоняющийся без разложения О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликонитрил, который затем под действием спиртовой серной кислоты был переведен в этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты.

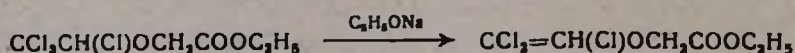
^{*} Карбэтоксиметил-полуацеталь хлораля был синтезирован К. А. Элиазян.



Строение полученного хлорида было доказано его встречным синтезом по схеме:



Полученный хлорид, по аналогии с другими α,β,β,β -тетрахлорэтилаккиловыми эфирами и ранее изученным нами β -этоксид- β,β,β -трихлорэтилхлорацетатом [5], под действием спиртового этилата натрия подвергается дегидрохлорированию с образованием этилового эфира *O*- α,β,β -трихлорвинилгликолевой кислоты:



Ввиду наличия гербицидной активности у некоторых представителей *O*-замещенных производных гликолевой кислоты, вышеуказанные хлориды в качестве возможных гербицидов могли представлять определенный интерес.

Экспериментальная часть

O- α -Окси- β,β,β -трихлорэтилгликонитрил. Смесь 14,75 г хлораля (0,1 моля) и 5,7 г (0,1 моля) нитрила гликолевой кислоты с т. кип. 81—83°/мм нагревают на водяной бане в течение часа. Полученный полуацеталь оставляют при комнатной температуре в течение 2-х суток и затем без очищения применяют в следующей стадии синтеза. Неочищенный *O*- α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликонитрил имеет следующие константы: n_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 1,3817; при перегонке в вакууме разлагается на исходные продукты: получено 5 г гликонитрила с т. кип. 80—83°/5 мм.

1,4-бис-(α -Окси- β,β,β -трихлорэтоксид)бутин-2. К 14,75 г (0,1 моля) хлораля при охлаждении ледяной водой маленькими порциями прибавляют 3,5 г (0,04 моля) бутиндиола-1,4. Смесь нагревают на водяной бане в течение 0,5 часа и оставляют на ночь. Продукт реакции несколько раз обрабатывают *n*-гептаном. Кристаллическую массу отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 15 г (98%); т. пл. 61—63°. Найдено %: Cl 55,58. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_6$. Вычислено %: Cl 55,9.

1,4-бис-(α -Окси- β,β,β -трихлорэтоксид)-1,1,4,4-тетраметилбутин-2. Получен аналогичным образом, выход 75,5%; т. пл. 88—90° (из кипящего *n*-октана). Найдено %: Cl 48,49. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_6$. Вычислено %: Cl 48,97. Оба соединения при перегонке в вакууме разлагаются с выделением хлораля и исходных диолов.

γ-Хлоркротил-полуацеталь хлорала. Смесь 5,3 г (0,036 моля) хлорала и 3,7 г (0,035 моля) *γ*-хлоркротилового спирта нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции фракционируют в вакууме; т. кип. 63—64°/5 мм; выход 7 г (77,7%); n_D^{20} 1,4948, d_4^{20} 1,3265, MR_D найдено 55,76, вычислено 54,60. Найдено %: Cl 56,28. $C_6H_8O_3Cl_4$. Вычислено %: Cl 55,90.

О-α-Тетрахлорэтилгликонитрил. К смеси 15 мл сухого бензола и 24,6 г (0,12 моля) *О-α*-окси-β,β,β-трихлорэтилгликонитрила при охлаждении и перемешивании прибавляют 13,4 г (0,17 моля) пиридина и по каплям 20,2 г (0,17 моля) хлористого тионила, растворенного в 10 мл сухого бензола. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день прибавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром и высушивают над безводным сернокислым натрием. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 118—119°/6 мм. Выход 15 г (56%); n_D^{20} 1,4975, d_4^{20} 1,5527. Найдено MR_D 42,06, вычислено 41,43. Найдено %: N 6,17. $C_4H_5ONCl_4$. Вычислено %: N 6,27.

Этиловый эфир О-α,β,β,β-тетрахлорэтилгликолевой кислоты. А) К смеси 11,1 г (0,05 моля) *О-α,β,β,β*-тетрахлорэтилгликонитрила и 9,2 г этилового спирта при охлаждении и перемешивании медленно, по каплям прибавляют 7 г (0,072 моля) концентрированной серной кислоты. После десятиминутного перемешивания удаляют охладитель, перемешивают еще один час, затем смесь нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день прибавляют 50 мл эфира и отфильтровывают выпавший сульфат аммония. Эфирный раствор промывают водой, затем 5%-ным раствором карбоната натрия до полной нейтрализации (по конго), высушивают над безводным сернокислым натрием, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 124—125°/4 мм. Выход 10 г (74,6%); n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 1,4573. MR_D найдено 52,77, вычислено 52,67. Найдено %: Cl 53,0. $C_6H_8O_3Cl_4$. Вычислено %: Cl 52,6.

Б) К смеси 20,1 г (0,08 моля) этилового эфира *О-α*-окси-β,β,β-трихлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. 57—59°/4 мм, растворенного в 15 мл сухого бензола, и 7,9 г (0,1 моля) пиридина при перемешивании и охлаждении медленно, по каплям прибавляют 11,9 г (0,1 моля) хлористого тионила и 15 мл сухого бензола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 1,5 часов. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 118—122°/3 мм; выход 10,3 г (48,6%). n_D^{20} 1,4812, d_4^{20} 1,4568.

Дегидрохлорирование этилового эфира О-α,β,β,β-тетрахлорэтилгликолевой кислоты. В 10 мл абсолютного этилового спирта при перемешивании растворяют 0,92 г (0,04 г-атома) натрия и затем при охлаждении водой прибавляют 10,8 г (0,04 моля) этилового эфира *О-α,β,β,β*-тетрахлорэтилгликолевой кислоты. Реакционную смесь на-

гревают на водяной бане в течение 1,5 часов. Содержимое колбы обрабатывают 30 мл воды, экстрагируют эфиром, высушивают над сернистым натрием, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме; т. кип. $120-122^\circ/5$ мм. Выход 5 г (53,7%), n_D^{20} 1,4788, d_4^{20} 1,4235. M_{RD} найдено 46,42, вычислено 47,34. Найдено %: Cl 46,01. $C_4H_5O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 45,65.

ՀԵՐԲԻՑԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ՔԼՈՐԱԼԻ ՑԻԱՆՄԵԹԻԼ-ԿԻՍԱՍՑԵՏԱԼԸ ԵՎ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ ԵՎ Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ցուլց է տրված, որ քլորալի ու դիկլոնիտրիլի փոխազդմամբ առաջանում է քլորալի ցիանմեթիլ-կիսաացետալը, որը թորման ժամանակ քալվում է, վերածվելով համապատասխան ելանյութերի:

Իրենց նույն ձևով են պահում քլորալի և ացետիլենալին դիոլների փոխազդմամբ ստացված պրոդուկտները: Քլորալի ցիանմեթիլ-կիսաացետալը պիրիդինի ու թիոնիլի քլորիդի խառնուրդով քլորելիս ստացվում է $O-\alpha,\beta,\beta,\beta$ -տետրաքլորէթիլգլիկոնիտրիլ, որը ծծմբական թթվի սպիրտալին լուծույթի ազդմամբ վեր է ածվում $O-\alpha,\beta,\beta,\beta$ -տետրաքլորգլիկոլաթթվի էթիլ էսթերի: Վերջինիս կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով՝ քլորալի ու էթիլգլիկոլատի փոխազդեցության պրոդուկտը քլորելով:

Նաարիումի էթիլատի ազդմամբ տետրաքլորիդը ենթարկվում է դեհիդրոքլորացման, առաջացնելով $O-\alpha,\beta,\beta,\beta$ -տրիքլորգլիկոլաթթվի էթիլ էսթեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, А. С. Аставин, М. А. Альперт, Г. В. Ленских, Изв. СОАН СССР, серия хим., 1965, 1113.
2. М. Ф. Шостаковский, А. С. Аставин, М. А. Альперт, Г. В. Ленских, ЖОХ, 35, 198 (1965).
3. И. А. Шихиев, М. И. Алиев, Б. Г. Юсуфов, ЖОХ, 35, 1654 (1965).
4. А. С. Атавин, А. Н. Мирскова, Г. А. Калабин, ЖОрХ, 10, 1779 (1967).
5. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 59 (1966).
6. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 627 (1967).