

УДК 542.943+542.952.3

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

VIII. ОКИСЛЕНИЕ 6,7,7-ТРИХЛОР-6-ГЕПТЕНОВОЙ КИСЛОТЫ
 НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

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

Ереванский государственный университет

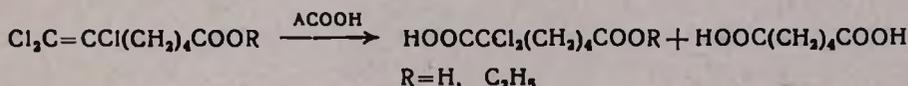
Поступило 12 II 1970

Окислением надуксусной кислотой из 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты и ее этилового эфира получены α,α -дихлорпимелиновая кислота и моноэтиловый эфир α,α -дихлорпимелиновой кислоты, соответственно. 6,7,7-Трихлор-6-гептеновая кислота приготовлена из 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 малоновым синтезом.

Библ. ссылок 5.

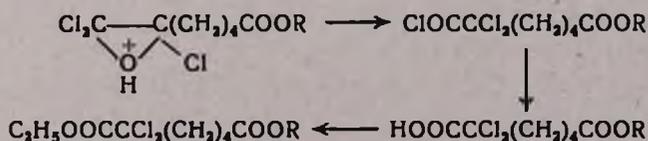
В последние годы, изучая перегруппировки при эпексидировании надкислотами моно-, ди- и трихлорвинильных соединений, мы сделали ряд наблюдений, которые, наряду с имеющимися литературными данными [1,2,3,4], позволяют сформулировать некоторые закономерности. В частности установлено, что в условиях эпексидирования мигрировать будет та группа, которая легче образует анион, и что эта группа (в данном случае атом хлора) мигрирует от того атома углерода, у которого число атомов хлора больше.

Для получения новых данных о перегруппировке трихлорвиниловых соединений при окислении изучено окисление надуксусной кислотой 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты и ее этилового эфира. Показано, что наряду с α,α -дихлорпимелиновой кислотой и ее моноэтиловым эфиром образуется адипиновая кислота:

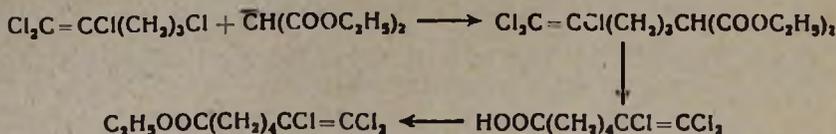


Как и предполагали выход α,α -дихлорпимелиновой кислоты был значительно ниже, чем α -хлорпимелиновой [2].

Дихлорпимелиновая кислота является продуктом изомеризации промежуточного трихлорэпоксидного соединения; она обычным способом (SOCl₂, C₂H₅OH) переведена в диэтиловый эфир.



Следует отметить, что двойная связь в трихлорвиниловых соединениях настолько обеднена электронами, что не подвергается серноокислотному гидролизу в обычных условиях и лишь при температуре более 140° наблюдается заметное выделение HCl. Исходные 6,7,7-трихлоргептен-6-овая кислота и ее этиловый эфир получены из 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 [5] малоновым синтезом



Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир 4,5,5-трихлорпентен-4-малоновой кислоты. Получен обычным малоновым синтезом из 105 г (0,5 моля) 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 [5] и 80 г (0,5 моля) малонового эфира. Выход 96 г (57,8%); т. кип. 146—150°/1 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,2448; найдено M_{RD} 75,05, вычислено 75,22. Найдено %: Cl 32,59. $C_{12}H_{17}Cl_4O_4$. Вычислено %: Cl 32,30.

6,7,7-Трихлор-6-гептеновая кислота. Получена по общей методике гидролизом диэтилового эфира 4,5,5-трихлорпентен-4-малоновой кислоты водным раствором щелочи. Из 96 г (0,32 моля) эфира получают 56,2 г (75%) 6,7,7-трихлор-6-пентеновой кислоты, т. кип. 123—126°/3 мм; n_D^{20} 1,5005; d_4^{20} 1,3478; найдено M_{RD} 50,79, вычислено 50,20. Найдено %: Cl 45,56. $C_7H_9Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 46,00.

Этиловый эфир 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты. Т. кип. 99—101°/1 мм; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,2319; найдено M_{RD} 59,54, вычислено 59,60. Найдено %: Cl 41,59. $C_9H_{13}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 41,04.

α,α -Дихлорпимелиновая кислота. Смесь 26,2 г (0,12 моля) 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты, 100 мл уксусного ангидрида и 55 мл 30%-ной перекиси водорода перемешивают до образования гомогенного раствора и нагревают 60 часов при 60—65°. Отгоняют уксусную кислоту под уменьшенным давлением, к остатку прибавляют эфир и отфильтровывают нерастворимую адипиновую кислоту (1,7 г), т. пл. 149—150° (хлороформ). Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала. Эфирный раствор перегоняют в вакууме. После отгонки исходного продукта собирают дихлорпимелиновую кислоту при 160—163°/1 мм. Выход 10,2 г (37,08%); n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,4129; найдено M_{RD} 47,93, вычислено 47,33. Найдено %: Cl 31,55. $C_7H_{10}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 31,00.

Моноэтиловый эфир α,α -дихлорпимелиновой кислоты. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 31,6 г (0,02 моля) этилового эфира 6,7,7-трихлоргептен-6-овой кислоты, 200 мл уксусного ангидрида и 70 мл 30%-ной перекиси водорода получили 1,2 г адипи-

новой кислоты, т. пл. 148—150° (хлороформ) и 8 г (15%) моноэтилового эфира α, α -дихлорпимелиновой кислоты, т. кип. 148—150°/1 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,3406; найдено MR_D 56,81, вычислено 56,69. Найдено %: Cl 28,18. $C_8H_{14}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 28,00.

Диэтиловый эфир α, α -дихлорпимелиновой кислоты. Т. кип. 109—112°/1 мм; n_D^{20} 1,4742; d_4^{20} 1,2279, найдено MR_D 65,30, вычислено 65,94. Найдено %: Cl 32,60. $C_{12}H_{18}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 33,20.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

VIII. 6, 7, 7, -ՏՐԻՔԼՈՐԶԵԳՏԵՆ-Ց-ՔՔ-ՎԻ ՕՔՍԻՂԱՑՈՒՄ ՔԱՅԱՆԱԳԵՐՔՎՈՎ

Լ. Ա. ՍՈՎԱՆՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՂԱՅԱՆ, Ս. Գ. ՇԱՀԱԶԱՅԱՆ և Գ. Մ. ՇԱՀԱԶԱՐՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Ուսումնասիրված է տրիքլորպիմելինի ($Cl_2C=CCl-$) խմբավորում պարունակող հեպտենաթթվի և նրա էթիլէսթերի օքսիդացումը քացախազերթթվով: Ստացվել են համապատասխան α, α -դիքլորպիմելինաթթուն և նրա մանտէթիլէսթերը: Որպես կողմնակի արգասիք անշատվել է ադիպինաթթու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН. 12, 353 (1959); 13, 259 (1960), 15, 253 (1962).
2. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195, 893 (1967).
3. Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 21, 851 (1968).
4. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Г. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 962 (1968).
5. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, С. Ф. Месропян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 956 (1968).