

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

### Х. ОКИСЛЕНИЕ ДИХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, А. О. ГУКАСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 IX 1971

При окислении 3-(*n*-толил)-1,1-дихлорпропена-1, 2-метил-3-фенил-1,1-дихлорпропена-1 и 3-(*n*-толил)-2-метил-1,1-дихлорпропена-1 уксуснокислым раствором надуксусной кислоты наряду с продуктами окислительной перегруппировки — 2-замещенными (H или CH<sub>3</sub>) 3-арил-2-хлорпропионовыми кислотами — образуются продукты перегруппировки-циклизации: 2-хлоринданоны. Предложен механизм этих превращений.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

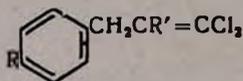
Ранее было установлено, что при окислении 3-фенил-1,1-дихлорпропена-1 в условиях реакции эпоксидирования-перегруппировки наряду с  $\alpha$ -хлоргидрокориичной кислотой образуется продукт перегруппировки-циклизации — 2-хлоринданон [1]. В связи с этим представляло интерес изучение влияния заместителей в ядре и боковой — дихлорвинильной цепи на направленность этих превращений, причем, как и в предыдущих работах [2,3] нас преимущественно интересовали наличие и характер конкурирующих реакций. Исследования проводились с 3-фенил-1,1-дихлорпропеном-1, 3-(*n*-толил)-1,1-дихлорпропеном-1, 3-фенил-2-метил-1,1-дихлорпропеном-1 и 3-(*n*-толил)-2-метил-1,1-дихлорпропеном-1 [4,5]\*.

Их чистота и индивидуальность проверены ГЖ и ТС хроматографией. Надуксусная кислота приготовлена из 30—35%-ной перекиси водорода и уксусного ангидрида [7] без применения серной кислоты. После двухдневного стояния, каждый раз перед опытом, в смеси определялось содержание надуксусной кислоты, перекиси водорода и перекиси ацетила; содержание последних, как правило, не превышало 1,5—2,5%. Во всех опытах молярное соотношение исходное вещество — надкислота было равно 1:5, поскольку при этом продукты присоединения хлора по двойной связи минимальны, а выходы перегруппированных продуктов максимальны [8].

\* Исследовалось также окисление 3-(*n*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1. Хотя синтез этого соединения осуществлен по прописи [6] с соблюдением всех условий опыта и очистки, ГЖХ показала наличие смеси трех продуктов, по-видимому *o*-, *m*- и *p*-изомеров.

Выделенные продукты, их выходы и константы приводятся в таблице.

Таблица

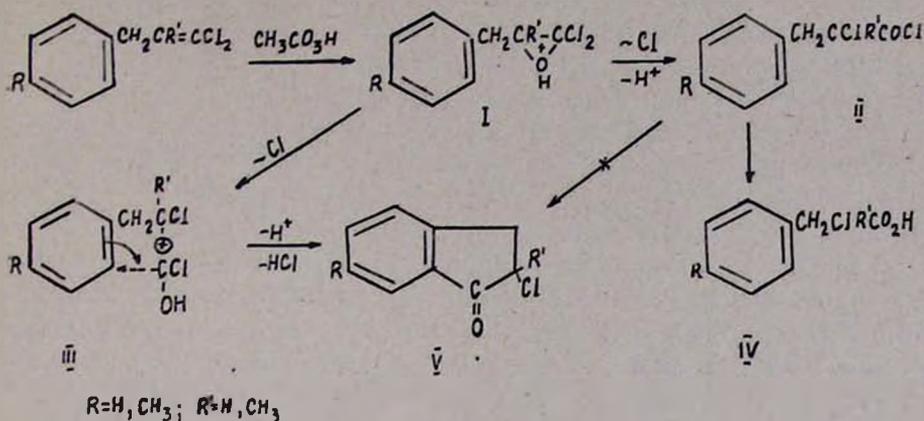


| R               | R'              | Кислые продукты |            |                | Нейтральные продукты |            |                |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------|----------------|----------------------|------------|----------------|
|                 |                 | выход, %        | $n_D^{20}$ | т. кип., °С/мм | выход, %             | $n_D^{20}$ | т. кип., °С/мм |
| H               | H               | 35              | 1,5460     | 144—146/4      | 30,2                 | 1,5550     | 125—130/2      |
| CH <sub>3</sub> | H               | 37              | 1,5450     | 170—175/3      | 24,5                 | 1,5560     | 141—163/3      |
| H               | CH <sub>3</sub> | 25,2            | 1,5400     | 153—160/5      | 34,2                 | 1,5540     | 130—148/3      |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 21              | 1,5420     | 132—135/6      | 29,1                 | 1,5510     | 139—145/6      |

Как видно из таблицы, вопреки ожиданиям, электронодонорная группа в *пара* положении приводит к понижению выхода циклического продукта, в то время как ввод метильной группы в дихлорвинильную часть молекулы повышает его выход. Таким образом, на направление реакции перегруппировки—циклизации оказывает влияние природа заместителей как в бензольном ядре, так и в дихлорвинильной группировке. Понижение выхода циклического продукта в случае электронодонорного *пара* заместителя мы объясняем несогласованной ориентацией заместителей в процессе циклизации.

Наличие метильной группы в дихлорвинильной части молекулы повышает выход циклического продукта. Это, по-видимому, связано со стабилизацией промежуточного карбониевого центра и со оближенным этого центра к *орто* положению бензольного кольца, т. е. на циклообразование оказывают влияние стерические факторы.

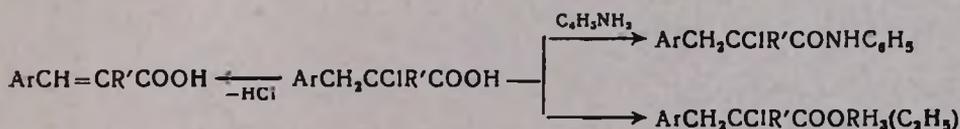
Для решения вопроса о внутри- или межмолекулярной природе этих превращений мы провели окисление в различных количествах растворителя (уксусной кислоты). Опыты показали, что увеличение количества растворителя не меняет соотношения продуктов перегруппировки (кислые) и перегруппировки-циклизации (некислые). Отсюда сделан вывод, что и перегруппировка, и перегруппировка-циклизация представляют собой внутримолекулярный процесс и, вероятно, оба они протекают через одно и то же переходное состояние. Анализ экспериментальных данных показывает, что основные направления окисления определяются, в первую очередь, процессами изомеризации, протекающими в промежуточном дихлорэпоксидном соединении до стадии его сольволиза, причем заместители оказывают очевидное влияние на направление изомеризации. Для ароматических соединений процессы окислительной перегруппировки и дальнейшей циклизации можно представить следующей схемой:



Согласно схеме, в первой стадии происходит образование бимолекулярного циклического переходного комплекса, в момент образования которого атом хлора мигрирует, и далее образующееся новое переходное состояние является общим для превращений в  $\alpha$ -хлоркарбоновые кислоты и циклокетоны. Можно предположить, что образование циклокетона происходит через промежуточное образование III. В качестве альтернативы этой схеме можно было допустить циклизацию промежуточного хлорангидрида II. Однако, отдельным опытом установили, что ни хлорангидриды, ни соответствующие кислоты в условиях окисления не превращаются в циклокетоны. Таким образом, судя по всему, циклизация активного промежуточного комплекса происходит настолько легко, что он не успевает превратиться в хлорангидрид.

В процессе реакции кроме указанных продуктов наблюдалось образование некоторого количества высококипящих веществ и смолы, что, естественно, затрудняло количественное определение основных продуктов реакции.

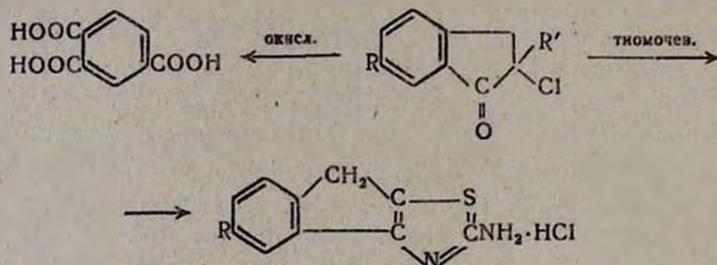
Для подтверждения строения соединений, полученных при окислении, были использованы хроматографические (ГЖ, ТС), спектральные (ИК) методы и некоторые химические превращения кислот; в частности, структура  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -(*n*-толил)пропионовой кислоты (IV,  $R=CH_3$ ) доказана ее дегидрохлорированием водной щелочью и последующей перекристаллизацией из соляной кислоты для превращения смеси *цис*- и *транс*-изомеров в *транс*-4-метилкоричную кислоту. Кислоты IV идентифицированы также в виде анилидов метиловых и этиловых эфиров.



Количество  $\alpha$ -хлоргидриндонов в не кислых продуктах определено тонкослойной хроматографией. Например, при ТСХ 2-хлор-7-метилинданона, кроме основного пятна ( $R_f = 0,88$ ), обнаружено и второе пят-

но ( $R_f = 0,6$ ). Судя по количеству динитрофенилгидразона первое пятно представляло 2-хлор-7-метилинданон, а второе — исходное вещество, что подтверждено добавкой исходного вещества. В спектрах циклокетонов V кроме поглощения в области  $1740 \text{ см}^{-1}$ , характерного для  $\text{C}=\text{O}$  в  $\alpha$ -хлоркарбонильных соединениях, имеется еще полоса поглощения в области  $1450\text{--}1425 \text{ см}^{-1}$ , характерная для деформационного колебания  $\text{C}-\text{Cl}$  связи в  $\text{Cl}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$  группировке и  $1695\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{C}=\text{O}$ , сопряженной с ароматическим ядром.

Кетонная группа идентифицирована получением динитрофенилгидразонов, а  $\alpha$ -хлоркетонная — соответствующих тиазолов реакцией с тиомочевинной в спиртовой среде. Кроме того, окислением V раствором перманганата калия получены соответствующие ароматические ди- и трикарбоновые кислоты: ортофталевая и тримеллитовая.



### Экспериментальная часть

**2-Хлоринданон и  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -фенилпропионовая кислота.** К смеси 30 г 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 и 250 мл, предварительно приготовленной 15%-ной надуксусной кислоты (содержащей 1,5% перекиси водорода и 2,5% перекиси ацетила), добавляют 20—25 мл уксусного ангидрида до получения гомогенного раствора. Реакционную смесь нагревают 25—30 часов при  $50\text{--}60^\circ$ . После удаления уксусной кислоты в вакууме водоструйного насоса, остаток обрабатывают разбавленным раствором соды и, экстрагируя эфиром, выделяют нейтральные продукты реакции. Водный слой подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Перегонкой нейтральных продуктов получено 8,4 г (30,2%) 2-хлоринданона с т. кип.  $125\text{--}130^\circ/3 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} = 1,5550$ . Найдено %: Cl 21,35.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}$ . Вычислено %: Cl 21,32. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $212\text{--}214^\circ$  (спирт). Найдено %: Cl 10,53; N 16,63.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_4$ . Вычислено %: Cl 10,25; N 16,16.

По данным ТСХ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ :  $\text{MeOH} = 1:1$ , индикация парами йода) 2-хлоринданон ( $R_f = 0,5$ ) содержит  $\sim 25\%$  вещества неустановленной структуры.

При перегонке кислых продуктов получено 10,5 г (35%)  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -фенилпропионовой кислоты, т. кип.  $144\text{--}146^\circ/4 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20} 1,5460$  [9].

Аниlid, т. пл. 123° (вода—спирт) [10]. Окислением 2-хлоринданона водным раствором  $KMnO_4$  получена фталевая кислота.

**2-Хлор-7-метилинданон и  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -(*n*-толил)пропионовая кислота.** Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 15 г 3-(*n*-толил)-1,1-дихлорпропена-1 получено 5,47 г 3-(*n*-толил)-2-хлорпропионовой кислоты,  $d_4^{20}$  1,2477. Найдено  $MR_D$  50,27, вычислено 51,18. Найдено %: Cl 18,6.  $C_{10}H_{11}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 17,9. Аниlid т. пл. 117°. Найдено %: N 5,03.  $C_{10}H_{10}ClNO$ . Вычислено %: N 5,12.

Дегидрохлорированием водной щелочью получена смесь двух изомеров 2-(*n*-толил)акриловой кислоты с т. пл. 135° (вода). Нагреванием смеси с соляной кислотой получен чистый *транс* изомер с т. пл. 206°.

При перегонке нейтральных продуктов выделено 3,7 г 2-хлор-7-метилинданона. Окислением последнего водным раствором  $KMnO_4$  получена тримеллитовая кислота.

**2-Хлор-2-метилинданон и  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -метил- $\beta$ -фенилпропионовая кислота.** Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 20 г 3-фенил-2-метил-1,1-дихлорпропена-1 получено 11,2 г 2-хлор-2-метилинданона (т. пл. ДФГ. 170°) и 8,3 г  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -метил- $\beta$ -фенилпропионовой кислоты. Окислением 2-хлор-2-метилинданона водным раствором  $KMnO_4$  получена фталевая кислота.

**Хлоргидрат 2-амино-5-метилиндено(1,2-*d*)тиазола.** Смесь 1,3 г (0,007 моля)  $\alpha$ -хлоркетона, 0,53 г (0,007 моля) тиомочевины и 1 мл абсолютного спирта нагревают 5 часов на водяной бане и оставляют несколько часов при комнатной температуре для завершения кристаллизации. Кристаллы фильтруют и промывают сухим эфиром. Выход 0,9 г (62%), т. пл. 159°. Найдено %: N 11,85.  $C_{11}H_{13}N_2Cl$ . Вычислено %: N 11,84. Водный раствор вещества подщелочен, отфильтрован, фильтрат подкислен разбавленной азотной кислотой. Добавлением нитрата серебра получен белый осадок  $AgCl$ .

**2,7-Диметил-2-хлоринданон и  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -метил- $\beta$ -(*n*-толил)пропионовая кислота.** Опыт и обработка проведены аналогично первому. Из 20 г 3-(*n*-толил)-2-метил-1,1-дихлорпропена-1 получено 8,5 г 2,7-диметил-2-хлоринданона и 6,1 г  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -метил- $\beta$ -(*n*-толил)пропионовой кислоты. Кипячением последней с насыщенным водным раствором КОН получена *n*-толилакриловая кислота, т. пл. 196° (бензол — спирт) [11]. Аниlid, т. пл. 117°. Окислением 2,7-диметил-2-хлоринданона водным раствором  $KMnO_4$  получена тримеллитовая кислота.

### ՄՈՒԵԿՈՒՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

Ք. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՏԵՂԱՎԱՐՉՆԵՐՈՎ ԴԻՔԼՈՐԿՐԻՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ ԲԱՑԱԿՑԵՐԹՔՎՈՎ

Գ. Մ. ՇԱՀԵԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՂՈՒՎԱՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԷԱՆ

Ա մ փ ռ փ ռ ի մ

3-Ֆենիլ-1,1-դիքլորպրոպեն-1-ը, 2-մեթիլ-3-ֆենիլ-1,1-դիքլորպրոպեն-1-ը, 3-(պ-տոլիլ)-1,1-դիքլորպրոպեն-1-ը և 3-(պ-տոլիլ)-2-մեթիլ-1,-

1-դիքլորոպրոպեն-1-ը 15%-անոց քացախազերթթվի քացախաթթվային լուծույթով օքսիդացնելիս, բացի օքսիդացման-վերախմբավորման արգասիքներից ( $\alpha$ -քլորթթուներ) ստացվում են նաև վերախմբավորման-ցիկլացման արգասիքներ՝ 2-քլորինդանոններ:

Ցույց է տրված, որ բենզոլային օղակի պարզ դիրքում գտնվող էլեկտրոնոդոնոր խմբերը իջեցնում են ցիկլոկետոնի ելքը, այն ինչ մոլեկուլի դիքլորվինիլային մասի մեջ մեթիլ խմբի մուտքը հանգեցնում է ցիկլոկետոնի ելքի բարձրանալուն:

## MOLECULAR REARRANGEMENTS

### X. OXIDATION OF DICHLOROVINYL COMPOUNDS, CONTAINING AROMATIC SUBSTITUENTS BY PERACETIC ACID

G. M. SHAHNAZARIAN, A. H. GHUKASSIAN and M. T. DANGHIAN

During the oxidation of 3-phenyl-1,1-dichloropropene-1, 3-(*p*-tolyl)-1,1-dichloropropene-1, 2-methyl-3-phenyl-1,1-dichloropropene-1 and 3-(*p*-tolyl)-2-methyl-1,1-dichloropropene-1 by acetic acid solutions of peracetic acid together with the oxidation—rearrangement products 2-chloroindanones are formed as a result of cyclization—rearrangement.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 4, 771 (1968).
2. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 815 (1966).
3. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 965 (1968).
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирсов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 508.
5. Л. Ф. Головяшкіна, И. П. Цукерваник, Узб. хим. ж., 1, 56 (1962).
6. А. Н. Несмеянов, «Избранные труды», Изд. АН СССР, т. 3, 1959, стр. 314.
7. «Органические реакции», Сб. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 489.
8. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, С. Ф. Месропян, Арм. хим. ж., 21, 956 (1968).
9. А. Н. Несмеянов, Н. А. Семенов, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 652.
10. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 152.
11. «Словарь органических соединений», ИЛ, М., т. 2, 1949, стр. 649.