

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.39

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХІV. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
 НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Ш. О. БАДАНЯН, А. Н. СТЕПАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

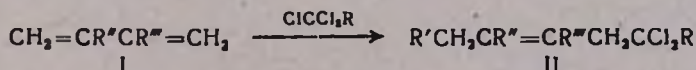
Поступило 9 X 1972

Изучены реакции радикального присоединения производных трихлоруксусной кислоты к некоторым функционально замещенным диенам и еинам.

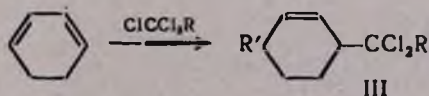
Табл. 2, библи. ссылок 5.

Ранее было показано, что производные трихлоруксусной кислоты в присутствии солей переходных металлов с хлорсодержащими диенами образуют продукты присоединения [1—3]. В продолжение этих исследований для выяснения влияния заместителей на направление присоединения к сопряженным диенам, а также для отыскания оптимальных условий хлоралкилирования последних нами изучено взаимодействие некоторых функционально замещенных диенов и еинов с производными трихлоруксусной кислоты в условиях радикального присоединения.

Реакции эфиров трихлоруксусной кислоты с бутадиеном и циклогексадиеном, амида трихлоруксусной кислоты с циклогексадиеном, трихлорацетонитрила с изопреном, хлоропреном и 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 в присутствии протонных растворителей независимо от места атаки генерируемого радикала приводят к образованию производных алкеновых II и циклоалкеновых III кислот, соответственно. При применении спиртов в качестве среды вместо ожидаемых кислот с аллильным атомом галогена получаются продукты сольволиза последних II и III:

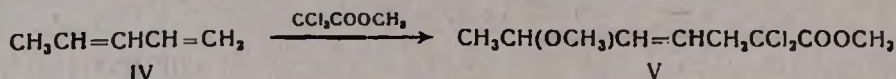


$\text{R}=\text{COOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CN}; \text{R}'=\text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{R}''=\text{H}, \text{Cl}; \text{R}''=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}.$



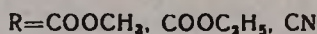
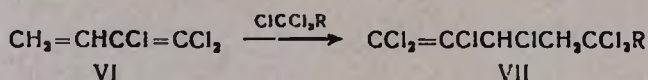
$\text{R}=\text{COOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CONH}_2; \text{R}'=\text{OCH}_3, \text{Cl}$

При введении в реакцию пиперилена IV, вследствие пространственных препятствий и сравнительной устойчивости промежуточно образующегося амбидентного радикала, местом атаки становится конечный углеродный атом незамещенной винильной группы, в результате чего получается соединение V:



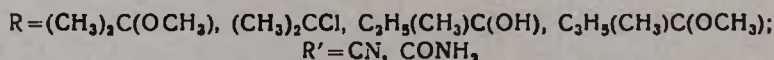
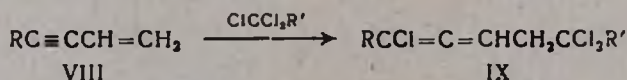
В ИК спектрах соединений II и V присутствуют полосы поглощения при 1620—1630 и 1730—1750 см^{-1} , характерные для замещенных двойных углерод—углеродных связей и карбонила, соответственно. Отсутствие в них полосы поглощения концевой винильной группы ($=\text{CH}_2$), а также имеющиеся литературные данные [1—4] относительно реакции радикального присоединения к сопряженным диенам подтверждают правильность приписываемого им строения.

В качестве другого примера можно привести взаимодействие эфиров трихлоруксусной кислоты, а также трихлорацетонитрила с 1,1,2-трихлорбутадиеном, где как электронные, так и стерические факторы направляют реакцию на незамещенную винильную группу по схеме



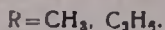
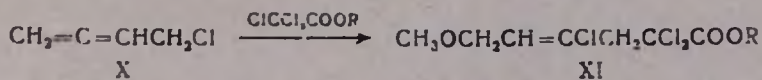
Доказательством строения соединений VII является полное отсутствие в их ИК спектрах полосы поглощения монозамещенной винильной группы ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), а также наличие интенсивной полосы поглощения при 1583—1591 (трихлорвинильная группа) и 1734—1745 см^{-1} (эфирный карбонил).

Наконец, нами установлено, что трихлорацетонитрил и трихлорацетамид с функционально замещенными вилацетиленами VIII образуют нитрилы и амиды алленовых кислот IX, ИК спектры которых характеризуются полосами поглощения аллена и эфирного карбонила при 1950—1971, 1745 см^{-1} , соответственно. В них полностью отсутствуют частоты тройной связи и монозамещенной винильной группы. Наши и литературные данные [3,5] позволяют предложить нижеприведенную схему присоединения:



Интересно, что взаимодействие эфиров трихлоруксусной кислоты с 1-хлорбутадиеном-2 в X в метаноле приводит к известным эфирам галс-

генсодержащих алкеновых кислот XI, полученных ранее из хлоропрена и эфиров трихлоруксусной кислоты [3].



Экспериментальная часть

Синтез замещенных алкеновых кислот и нитрилов. Смесь 0,1 моля эфира трихлоруксусной кислоты (трихлорацетонитрила, трихлорацетамиды), 0,1 моля диена (енина) и 1 г закиси меди в 50 мл метанола (ацетонитрила) нагревалась при 65—70° 15—20 час. После удаления основной части растворителя смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт 10% раствором поташа, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Метилловый эфир (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты. Вышеописанным способом из 17,75 г (0,1 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты и 9,6 г (0,12 моля) циклогексадиена получено 17,7 г (70%) метилового эфира (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты (III, R=COOCH₃, R'=OCH₃), т. кип. 110°/2 мм; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,2559; MR_D найдено 59,04, вычислено 58,73. Найдено %: С 47,36; Н 5,54, Cl 28,10. C₁₀H₁₄O₃Cl₂. Вычислено %: С 47,43; Н 5,53; Cl 28,00.

Этиловый эфир (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты. Аналогично из 19,1 г (0,1 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты и 9,6 г (0,1 моля) циклогексадиена получено 25 г (90,3%) этилового эфира (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты (III, R=COOC₂H₅; R'=OCH₃), т. кип. 112°/2 мм; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 1,2342; MR_D найдено 62,87, вычислено 63,34. Найдено %: С 49,70; Н 5,86; Cl 26,60. C₁₁H₁₆O₃Cl₂. Вычислено %: С 49,43; Н 5,99; Cl 26,59.

Амид (4-хлор-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты. Вышеописанным способом из 2 г (0,025 моля) циклогексадиена и 4 г (0,25 моля) трихлорацетонитрила получено 5,2 г (85,8%) амида (4-хлор-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты (III, R=CONH₂, R'=Cl), т. пл. 98—99°. Найдено %: Cl 43,19; N 5,14. C₈H₁₇Cl₃NO. Вычислено %: Cl 43,91; N 5,77.

Таблица 1

Функционально замещенные алкены: $R_1CH(R_2)CR_3=CR_4CX_2CCl_2N$

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм т. пл., °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
											н а й д е н о				в ы ч и с л е н о			
											C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
COOCH ₃	OCH ₃	H	H	H	H	79	90/3	1,4690	1,2141	C ₇ H ₉ O ₂ Cl ₃	36,45	4,02	46,42	—	36,27	3,89	46,00	—
COOC ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	H	H	79,6	104/4	1,4720	1,2307	C ₉ H ₁₁ O ₂ Cl ₃	39,30	4,94	43,52	—	39,10	4,52	43,38	—
COOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	H	80,9	77/1	1,4675	1,1798	C ₈ H ₁₁ O ₂ Cl ₃	45,20	5,50	29,30	—	44,80	5,58	29,46	—
COUCH ₃	Cl	H	H	Cl	Cl	65,6	134/3	1,5260	1,5396	C ₇ H ₈ O ₂ Cl ₄	25,59	1,58	63,70	—	25,07	1,79	63,50	—
COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	Cl	Cl	50	134/2	1,5290	1,4938	C ₈ H ₉ O ₂ Cl ₄	27,80	2,26	60,80	—	27,50	2,29	61,02	—
COOCH ₃	OClI ₃	H	H	Cl	H	90	120/3	1,5000	1,3624 [3]									
COOC ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	Cl	H	70	113/2	1,4970	1,3000 [3]									
CONH ₂	Cl	H	H	Cl	H	82,3	124	—	—	C ₈ H ₇ Cl ₄ NO	—	—	56,80	5,86	—	—	56,57	5,57
CONH ₂	Cl	H	Cl	Cl	H	55,12	111	—	—	C ₈ H ₆ Cl ₅ NO	—	—	62,51	3,92			62,10	4,07
CONH ₂	Cl	H	CH ₃	H	H	65,2	115	—	—	C ₇ H ₁₀ Cl ₃ NO	—	—	49,30	6,61			48,91	6,67
CN	Cl	H	H	Cl	Cl	60,06	120/6	1,5360	1,5734	C ₈ H ₅ Cl ₄ N	24,29	0,95	69,90	4,20	23,84	0,99	70,50	4,63

Таблица 2

Функционально замещенные аллены:
$$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ R_1 \diagup CCl=CHCH_2CCl_2R \\ | \\ R_2 \end{array}$$

R	R ₁	R ₂	R ₃	Выход, %	Т. кип., °С/ мм т. пл., °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
									н а й д е н о				в ы ч и с л е н о			
									С	Н	Cl	N	С	Н	Cl	N
C≡N	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	49,2	135/8	1,5080	1,2040	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ NO	44,29	4,67	40,10	5,43	44,69	4,19	39,66	5,21
C≡N	CH ₃	CH ₃	Cl	55,8	118—120/7 38—40	—	—	C ₈ H ₈ Cl ₄ N	39,51	3,71	51,70	5,49	39,56	3,29	52,10	5,12
C≡N	CH ₃	C ₂ H ₅	OH	70,0	132—134/7 40—42	—	—	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ NO	44,13	4,30	40,09	5,18	44,70	4,47	39,84	5,22
C≡N	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	63,4	126—128/5	1,5050	1,2020	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ NO	47,20	5,35	37,70	4,32	46,72	4,92	37,69	4,92
C(=O) NH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	72,1	96—97	—	—	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ NO ₂	—	—	35,20	5,09	—	—	35,44	4,65

ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

XIV. ՅՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ՏԵՓԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՏԱՐԿՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիքլորօացախաթթվի ածանցյալների ռադիկալային միացման ռեակցիաները ֆունկցիոնալ տեղակալված դիենային և հիննային սիստեմների հետ: Ցույց է տրված, որ դիենային ու ածխաջրածինների դեպքում ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են տեղակալված 4-հեքսենաթթուների, իսկ վինիլացետիլենային ածխաջրածինների դեպքում՝ համապատասխան ալկենային թթուների ածանցյալները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XIV. SYNTHESIS SOME FUNCTIONAL SUBSTITUTED DERIVATIVES OF UNSATURATED ACIDES

Sh. H. BADANIAN, A. N. STEPANIAN and K. L. SARKISSIAN

It was studied the radical addition reactions of trichloroacetic acid derivatives to some functional substituted diens and anines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Օ. Բադանյան, Ա. Ն. Տեփանյան, Ա. Ա. Գեվորյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 24, 498 (1971).
2. Ս. Օ. Բադանյան, Կ. Լ. Տարկիսյան, Ա. Ա. Գեվորյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 24, 589 (1971).
3. Ս. Օ. Բադանյան, Ա. Ն. Տեփանյան, Ա. Ա. Գեվորյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 25, 820 (1972).
4. Н. Б. Афанасьев, Г. Н. Самилулов, *Усп. хим.*, 38, 687 (1969).
5. M. Jilia, in H. G. Viehes, *„Chemistry of Acetylenes“*, Marcel Dekker, N-Y, 335 (1969).