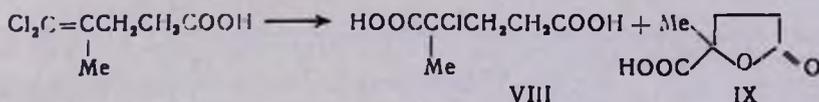
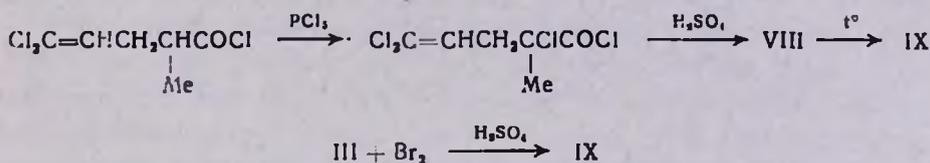


При перегонке VI и VII не превращаются в лактонокислоты. Из III получены α -метил- α -хлорглутаровая (продукт ОП) и γ -валеролактон- γ -карбоновая кислоты (продукт циклизации).



При перегонке VIII переходит в IX. Структура VIII установлена встречным синтезом по схеме



Продукты окисления V не удалось разделить перегонкой в вакууме, поэтому оксидат этерифицирован *n*-бутиловым спиртом и выделен дибутиловый эфир α -метил- α -хлор- γ -бутилглутаровой кислоты, гидролиз которого привел к α -бутил- γ -валеролактон- γ -карбоновой кислоте.

Экспериментальная часть

1,1,2,3-Тетрахлорпропен-1 получен по [3], 1,1,3-трихлор-2-метилпропен (ТМП)—по [4], индивидуальность контролировалась ГЖХ на хроматографе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводности, колонка (сталь) 2 м × 3 мм, температура колонки 100—150°, носитель ЕрЛАНС-С_NА_W, 5% силиконовый Е-301, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. Чистота составляет 98—99,5%.

Диэтиловый эфир β , γ , γ -трихлораллилмалоновой кислоты (X) получен из 61,2 г (0,34 моля) 1,1,2,3-тетрахлорпропена малоновым синтезом. Выход 58,2%, т. кип. 137—140°/3 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,2090. Найдено %: Cl 34,6. С₁₀Н₁₃О₄Cl₃. Вычислено %: Cl 35,09.

Аналогично получены:

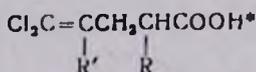
а) Диэтиловый эфир β , γ , γ -трихлораллилэтилмалоновой кислоты (XI). Выход 52,6%, т. кип. 153—154°/3 мм, n_D^{20} 1,4755, d_4^{20} 1,0300. Найдено %: Cl 30,56. С₁₂Н₁₇О₄Cl₃. Вычислено %: Cl 30,21.

б) *Этиловый эфир 2-этоксикарбонил-4-метил-5,5-дихлор-4-пентеновой кислоты (XII)*. Выход 53%, т. кип. 120—122°/2 мм, n_D^{20} 1,4675, d_4^{20} 1,1335. Найдено %: Cl 25,12. $C_{11}H_{16}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 25,32. [5].

в) *Этиловый эфир 2-этоксикарбонил-2-бутил-4-метил-5,5-дихлор-4-пентеновой кислоты*. Выход 80%, т. кип. 140—142°/2 мм, n_D^{20} 1,4608, d_4^{20} 1,1162. Найдено %: Cl 21,12. $C_{11}H_{16}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 20,94.

4-Замещенные 5,5-дихлор-4-пентеновые кислоты получены гидролизом и декарбоксилированием соответствующих малоновых эфиров. Данные приведены в таблице.

Таблица



| R | R' | Выход, % | Т. кип., °С/мм | n_D^{20} | d_4^{20} | Найдено Cl, % | Вычислено Cl, % |
|--------|----------|----------|----------------|------------|------------|---------------|-----------------|
| Cl | H | 94,3 | ** | | | 41,8 | 42,0 |
| Cl | C_2H_5 | 80,8 | 148—151/3 | 1,4950 | 1,3251 | 46,05 | 45,57 |
| CH_3 | H | 86,0 | 129—132/2 | 1,4936 | 1,3020 | 38,86 | 38,50 |
| CH_3 | C_2H_5 | 86,4 | 145/2 | 1,4733 | 1,1345 | 29,85 | 29,70 |

* ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$, C=O 1710; C=CCl, 1614 ± 10 .

** Т. пл. 121°. Лит. данные [6], т. пл. 57—59°.

Окисление β , γ , γ -трихлораллилуксусной кислоты НУК проведено по [1]. Из 10 г I получено 2 г (20%) α, α -дихлорглутаровой кислоты (VI) и 0,3 г (5%) янтарной кислоты (т. пл. 180°). Т. кип. VI 115—120/5 мм, т. пл. 57°.

Этиловый эфир VI, т. кип. 118—125°/8 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,2870 [7].

Окисление II НУК приводит к VII. Выход 8 г (57,2%), т. кип. 116—118°/3 мм, т. пл. 119°. Найдено %: Cl 30,20. $C_7H_{10}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 31,00.

Окисление III. Из 25,6 г III после отгонки уксусной кислоты фильтрованием выделено 7,4 г (29%) VIII, т. пл. 103° (эфир-гексен). Найдено %: Cl 14,10. $C_6H_9ClO_4$. Вычислено %: Cl 14,21. Основность 2,08. Из оставшейся жидкой части перегонкой получен IX, выход 4,8 г (23%), т. кип. 128—130°/1,5 мм, т. пл. 75° (петролейный эфир). Основность 1,01:2,05 [8]. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: C=O в γ -лактонах 1770; C=O в кислотах 1710. Получено также 3,9 г вязкой жидкости—смеси продуктов хлорирования.

Бромирование III в серной кислоте проведено по [9]. Из 8 г III получено 4,6 г (76%) IX, т. кип. 120—122°/1 мм, т. пл. 75°. С образцом из предыдущего опыта депрессии т. пл. не дает.

Окисление V НУК. Из 20 г V окислением, отгонкой УК, этерифицированием бутиловым спиртом и перегонкой выделено 13,9 г (48,5%) дибутилового эфира α -хлор- α -метил- γ -бутилглутаровой кислоты, т. кип. 130—135°/2 мм, n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 1,1171. Найдено %: Cl 9,80. $C_{18}H_{33}ClO_4$. Вычислено %: Cl 10,18.

γ -Валеролактон- γ -карбоновая кислота (XIII). Из 5 г дибутилового эфира α -хлор- α -метил- γ -бутилглутаровой кислоты кислотным гидролизом получено 1,6 г (62,8%) XIII, т. пл. 86° (гексан). Найдено %: C 60,2; H 8,12. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,0. ИК спектр, ν , cm^{-1} ; C=O в γ -лактонах 1770; C=O в кислотах 1710.

Бромирование V в серной кислоте. Из 7 г V получено 4,1 г (75,6%) XIII, т. пл. 86° (гексан). Основность при комнатной температуре 1,05, при нагревании 2,0.

2-Метил-5,5-дихлор-4-пентеновая кислота (IV). Получена гидролизом метил- γ , γ -дихлораллилмалонового эфира, т. кип. 132—5/6 мм, n_D^{20} 1,4811, d_4^{20} 1,2665. Найдено %: Cl 38,40. $C_6H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 38,80.

Хлорангидрид: т. кип. 84—86°/6 мм, n_D^{20} 1,4880, d_4^{20} 1,3122. Найдено %: Cl 52,80. $C_6H_7Cl_3O$. Вычислено %: Cl 52,70.

2-Метил-2,5,5-трихлор-4-пентеновая кислота (XIV). Смесь 25 г (0,12 моля) хлорангидрида IV и 25 г пятихлористого фосфора нагревают при 140—150° 3—4 часа (при этом отгоняется треххлористый фосфор). Реакционную смесь промывают водой, 10% раствором соды, снова водой, сушат над сульфатом натрия и перегоняют XIV, т. кип. 140—142°/6 мм, т. пл. 81—82° (гексан). Найдено %: Cl 43,28. $C_7H_7Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

Этиловый эфир: т. кип. 115—119°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 1,3385. Найдено %: Cl 38,36. $C_8H_{11}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 38,65.

Сернокислотный гидролиз XIV. Из 5 г (0,02 моля) XIV и 15 мл серной кислоты получено 2,3 г (62,5%) α -метил- α -хлорглутаровой кислоты, т. пл. 103° (гексан).

Окисление γ , γ -дихлораллилметилуксусной кислоты НУК приводит к образованию α -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновой кислоты, выход 65%, т. кип. 176—178°/10 мм [10].

Этиловый эфир: выход 70%, т. кип. 136—138°/14 мм, n_D^{20} 1,4498, d_4^{20} 1,1432 [10].

ՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳԻՆ ՎԵՐԱԿՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XIX. 2,4-ԴԻՏԵՂԱԿԱՎԱԾ 5,5-ԴԻՔԼՈՐ-4-ՊԵՆՏԵՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՊԵՐՔԱՑԱՆԱԹՔՎՈՎ ՈՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Քիմիական մեթոդներով հաստատված է, որ կախված տեղակալիչի բնույթից և շղթայում նրանց ունեցած դիրքից 5,5-դիքլոր-4-պենտենաթթու-

ները պերքացախաթթվով օքսիդացնելիս առաջացնում են α -քլորգլուտարա-
թթուներ կամ լակտոնաթթուներ, և կամ էլ դրանց խառնուրդ:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XIX. THE CHARACTERISTICS OF 2,4-DISUBSTITUTED 5,5-DICHLORO-4-PENTENIC ACIDS OXIDIZED BY PERACETIC ACID

L. A. SAHAKIAN and G. M. SHAHNAZARIAN

It has been established by chemical methods that 5,5-dichloro-4-pentenic acids form α -chloroglutaric acids or mixtures with their corresponding lactonic acids depending on the nature of the substituent and its position in the chain when oxidized by peracetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 942 (1968); 22, 898 (1969); Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, III, 621 (1974).
2. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 2, 1973 (1966).
3. А. Н. Несмеянов. Изб. тр., т. 3, М., 1959, стр. 221.
4. G. Kundiger, H. Fiedler, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
5. А. Н. Несмеянов, Изб. тр. т. 3, М., 1959, стр. 221.
6. G. Roedlg, G. Märkl, H. Schaller, Lieb. Ann., 710, 13 (1967).
7. H. Timmler, R. Wegler, Ang. Ch., 72, 1001 (1960).
8. E. Fischer, A. Moersch, Ber., 45, 2447 (1912); Япон. пат. 4325 (1957); РЖХ 51213 (1958); R. Adams, F. V. Hauserman, J. Am. Chem. Soc., 74, 694 (1952).
9. Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 21, 846 (1968).
10. Ю. М. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ, 31, 1643 (1961).