

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91 + 547.464.6

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XX. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИИ *гем*-ДИХЛОР-ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и Л. А. СААКЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 9 VIII 1976

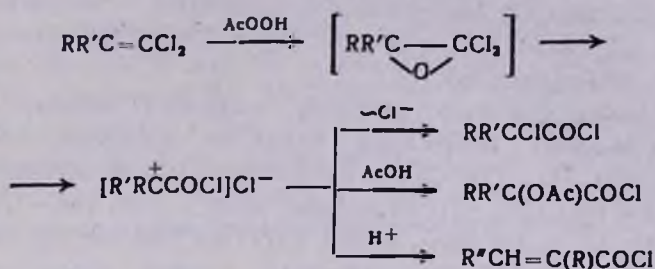
На примерах окисления 1,1,3-трихлор-2-метилпропена, дихлорметиленциклогексана и бутилового эфира 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты надуксусной кислотой изучено влияние структурных факторов на селективность окислительной перегруппировки (ОП) *гем*-дихлорвиниловых соединений в α -хлоркарбоновые кислоты. Показано, что в промежуточных стадиях ОП участвуют карбониевые ионы. Выделены продукты, характерные для реакции карбониевых ионов, а также сопряженного и аддитивного присоединения хлора по двойной связи исходного олефина.

Табл. 1, библиограф. ссылок 15.

Нами в работах [1] был предложен препаративный метод получения α -галогидкарбоновых кислот, основанный на молекулярной перегруппировке при окислении *гем*-дигалогидвиниловых соединений надкислотами. Однако влияние структурных факторов на селективность ОП *гем*-дихлороолефинов мало изучено [2].

Целью настоящей работы является выявление связей между строением *гем*-дихлороолефина и селективностью ОП. Исследовано окисление *гем*-дихлорвиниловых соединений строения $RR'C=CCl_2$ (R и $R' \neq H$) в предположении, что склонность к перегруппировке промежуточных дихлороксиранов через карбониевый ион увеличится. Объектами исследования избраны 1,1,3-трихлор-2-метилпропен, дихлорметиленциклогексан и бутиловый эфир 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты. Окисление проводилось 13—18% надуксусной кислотой при 40—45°. На примере 1,1,3-трихлор-2-метилпропена изучено влияние стехиометрии олефин-надуксусная кислота и показано, что максимальный выход кислых продуктов достигается при соотношении 1:4. Кислый продукт окисления 1,1,3-трихлор-2-метилпропена был охарактеризован как α,β -дихлоризомаксилевая кислота и идентифицирован в

через карбониевые ионы в отличие от ранее исследованных гем-дихлоролефинов [1]. Об этом свидетельствуют продукты реакции, образование которых может быть объяснено схемой



В дальнейшем реакция протекает по схеме, описанной в [1].

Экспериментальная часть

1,1,3-Трихлор-2-метилпропен получен по [3], дихлорметиленциклогексан—из трихлорметилциклогексилкарбинола ацетилизированием и последующим дехлорацетоксилизированием по [4]. Чистота по ГЖХ составила 98—99%. Хроматограф ЛХМ-7А, детектор-катарометр, колонка 200×0,3 см (сталь), носитель—ЕрЛАНС—С₁₈Аw, 10% SE-301, т. колонки 100—180°, газ-носитель—He, 60 мл/мин.

Окисление 1,1,3-трихлор-2-метилпропена (ТМП) надуксусной кислотой (НУК). Окисление проводилось 13—18% надуксусной кислотой при 40—45° в течение 30 час. с мольным отношением надкислота/олефин от 1 до 5 (табл.).

Таблица

ТМП, г	Мольное отношение НУК : ТМП	Количество про- дуктов, г		Т. кип., °С/15 мм		n _D ²⁰		Конверсия ТМП, %
		кислые	ней- тральные	кислые	ней- тральные	кислые	ней- тральные	
20,0	1	3,2	5,3	110—117	82—90	1,4670	1,5120	75
20,0	2	4,8	4,2	111—116	85—90	1,4691	1,5120	80
15,9	3	6,4	1,0	110—111	72—80	1,4650	1,5120	90
20,0	4	7,1	1,3	110—115	80—90	1,4643	1,5130	100
20,0	5	6,0	—	112—117	—	1,4690	—	100

Экзотермическая реакция начинается через 30—40 мин. после прибавления реагирующих веществ. После завершения реакции отгоняют уксусную кислоту. В первых 50 мл отгона содержится кристаллический продукт с т. пл. 57—58°, идентифицированный как 1,1,1,2,3-пентахлор-2-метилпропан [5]. Уксусную кислоту отгоняют под слабым вакуумом, разбавляют водой и выделяют перегнавшийся вместе с ней непрореагировавший ТМП. Оставшуюся в колбе маслянистую жидкость

растворяют в эфире и обрабатывают раствором соды. Эфирный экстракт сушат и перегонкой получают нейтральные продукты реакции—1,1,1,2,3-пентахлор-2-метилпропан, т. кип. 204—206°/680 мм, т. пл. 57—58°, 1,1,1,3-тетрахлор-2-ацетокси-2-метилпропан, т. кип. 100—105°/13 мм, n_D^{20} 1,5120. ИК спектр, ν , см^{-1} : C=O 1730. Количественно определена АсО-группа по [6].

Подкислением содового раствора выделяют кислые продукты реакции, из которых перегонкой получают α,β -дихлоризомаолеиновую кислоту с т. кип. 111—113°/15 мм, n_D^{20} 1,4645 [7]; хлорангидрид, т. кип. 88—89°/85 мм, n_D^{20} 1,4700 [7]; метиловый эфир, т. кип. 168—172°/680 мм, n_D^{20} 1,4522 [9]; этиловый эфир, т. кип. 182—184°/680 мм, n_D^{20} 1,4460 [10]; амид, т. пл. 55—56° [8]. При перегонке кислых продуктов, кроме α,β -дихлоризомаолеиновой кислоты, получено вещество с т. кип. 120—125°/15 мм, n_D^{20} 1,4645, природа которого не установлена.

Хлорирование ТМП в среде уксусной кислоты и ацетата ртути. Через смесь 50 мл ледяной уксусной кислоты, 10 г ТМП и 20 г ацетата ртути пропускают хлор в течение 8 час. при 90—96°. После отфильтровывания ацетата ртути отгоняют уксусную кислоту, оставшуюся часть обрабатывают раствором соды, промывают, сушат и перегонкой получают: 2,1 г (20%) 1,1,1,2,3-пентахлор-2-метилпропана, т. пл. 56° [5], с образцом из предыдущего опыта не дает депрессии температуры плавления; 7,6 г (65%) 1,1,1,3-тетрахлор-2-ацетокси-2-метилпропана, т. кип. 100—105°/13 мм, n_D^{20} 1,5170. 1,1,1,3-Тетрахлор-2-ацетоксипропан идентифицирован методом ГЖХ с образцом, полученным в предыдущем опыте (хроматограф ЛХМ-7А, детектор-катарометр, колонка 200×0,3 см, носитель—порохром 0,16—0,3 мм, 5% SE-301, температура колонки 170°, газ-носитель—He, 40 мл/мин). Количественный анализ на ацетоксигруппу по [6] дал удовлетворительный результат.

Окисление дихлорметиленциклогексана надуксусной кислотой. Реакция экзотермична даже в гетерогенной фазе. Гомогенизацию проводят добавлением большого избытка надкислоты. После аналогичной обработки получены кислые продукты, перегонкой которых из 16 г дихлорметиленциклогексана выделено: 3,9 г (39%) Δ' -циклогексенкарбоновой кислоты, т. кип. 128—129°/12 мм, т. пл. 37—38° (вода) [11]; этиловый эфир, т. кип. 90—92°/13 мм, n_D^{20} 1,4625 [11]; 3,6 г (22%) 1-хлорциклогексенкарбоновой кислоты, т. кип. 138—140°/12 мм, т. пл. 51—53° [12]; хлорангидрид, т. кип. 100—102°/22 мм, n_D^{20} 1,4870 [11]; амид, т. пл. 110—113° [11].

Бутиловый эфир 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты получен малоновым синтезом из малонового эфира и ТМП в присутствии этилата натрия в этаноле обычной обработкой, кислотным гидролизом, декарбоксилированием и последующей этерификацией бутиловым спиртом. Т. кип. 124°/8 мм, n_D^{20} 1,4676, d_4^{20} 1,1015. Найдено %: Cl 29,62. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: Cl 29,71.

Окисление бутилового эфира 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты надуксусной кислотой. Опыт проведен по [1]. После удаления уксусной кислоты остаток перегнан в вакууме с ловушкой. Из 20 г бутилового эфира 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты получено: 9 г (44%) γ -монобутилового эфира α -метил- α -хлорглутаровой кислоты, т. кип. 160—163°/8 мм, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,1215. Найдено %: Cl 15,2. $C_{10}H_{17}ClO_4$. Вычислено %: Cl 15,00; 3,6 г (40%) γ -валеролактон- γ -карбоновой кислоты, т. кип. 128—130°/3 мм, т. пл. 75° [15]. В ловушке обнаружено 2,3 г хлористого бутила, т. кип. 71—72°/680 мм, n_D^{20} 1,4040 [13] и 1,6 г бутилацетата, т. кип. 123—124°/680 мм, d_4^{20} 1,3914 [14]. Идентичность этих веществ подтверждена ГЖХ.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽԵՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XX. ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԴՈՐՄՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՆՎ-ԴԻՔԼՈՐ-ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՊԵՐՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Դ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ և Լ. Ա. ՍԱԿՅԱՆ

1,1,3-Տրիքլոր-2-մեթիլպրոպենի, դիքլորմեթիլենցիկլոհեքսանի և 5,5-դիքլոր-4-մեթիլ-4-պենտենաթթվի օրինակների վրա ուսումնասիրվել է կառուցվածքային գործոնների ազդեցությունը օքսիդացիոն վերախմբավորման (ՕՎ) վրա: Օքսիդացումը կատարվել է պերքացախաթթվով, որը բերել է α -քլոր-կարբոնաթթուների առաջացմանը: Ցույց է տրված, որ ՕՎ միջանկյալ փուլերում մասնակցում է կարբոնիլումային իոնը: Առանձնացվել են վերջինիս ռեակցիաների բնորոշ միացությունները, ինչպես նաև ելային օլեֆինի կրկնակի կապին քլորի զուգորդված և չզուգորդված միացման արդյունքները:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XX. THE INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS UPON THE REACTION BETWEEN *hem*-DICHLOROVINYL COMPOUNDS AND PERACETIC ACID

G. M. SHAHNAZARIAN and L. A. SAHAKIAN

The influence of structural factors upon the oxidative rearrangement of dichlorovinyl compounds has been studied on the examples of 1,1,3-trichloro-2-methylpropene, dichloromethylenecyclohexane and 5,5-dichloro-4-methyl-4-pentenol acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Դ. Մ. Շահնազարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 27, 111 (1974); Դ. Մ. Շահնազարյան, Լ. Ա. Տահակյան, Մ. Դ. Դանյան, *ЖОрХ*, 4, 1588 (1968); Լ. Ա. Վոլկանյան, Մ. Ե. Դանյան, Դ. Մ. Շահնազարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 21, 851 (1968).

2. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, Уч. зап. ЕГУ, 1975, 259; Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, Арм. хим. ж., 25, 415 (1972).
3. D. G. Kundlger, H. Pledger, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
4. А. Е. Фаворский, Избр. тр., Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 202.
5. R. Jacob, Bull. Soc. chim. Fr., 7, 581 (1940).
6. К. Вейганд, Методы эксперименты в органической химии, т. 3, М., 1950, стр. 93.
7. D. G. Kundlger, E. A. Jkenberry, E. B. W. Orlist, J. C. Paterson, C. R. Dick, J. Am. Chem. Soc., 82, 2953 (1960).
8. E. Bergmann, J. Org. Chem., 19, 1971 (1954).
9. Ch. Welzmann, E. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).
10. Beilst., EIII 2, 659.
11. Beilst., EII 9, 30.
12. Пат. США № 3052716 (1962), РЖХ, 15Н47П (1964).
13. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., 1, 357 (1949).
14. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., 2, 370 (1949).
15. E. Fischer, A. Moroschi, Ber, 45, 2447 (1912); Япон. пат., № 4325 (1957); РЖХ, 51213 (1958); R. Adams, F. B. Hauserman, J. Am. Chem. Soc., 74, 694 (1952).