

## ГЕНЕРИРОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ ТРИХЛОРМЕТИЛ-КАРБАНИОНОВ И ИХ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО НЕКОТОРЫМ ПОЛЯРИЗОВАННЫМ КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

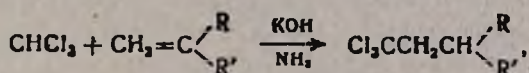
Г. С. МАТОСЯН, М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Известно, что хлороформ в присутствии основных агентов реагирует с соединениями, содержащими поляризованные кратные связи ( $C=C$ ,  $C=O$  и т. д.) с образованием либо аддуктов [1], либо трехчленных циклов [2]. Успехи, достигнутые в области межфазного катализа [3], позволили радикально решить все затруднения, возникающие на пути синтеза трехчленных циклов на основе хлороформа. Проблема же присоединения хлороформа по поляризованным кратным связям все еще остается: пока редко удается получить аддукты с удовлетворительными выходами, особенно в случае соединений с  $C=C$ -поляризованными связями. Причиной тому, по-видимому, является то, что трихлорметильный карбанион, получающийся из хлороформа, под влиянием оснований очень легко превращается в дихлоркарбен [3]. Поэтому решение проблемы мы искали на пути подбора условий, при которых генерировались бы долгоживущие трихлорметильные карбанионы.

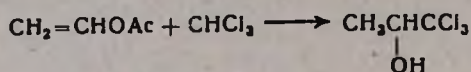
Аналитический разбор данных по присоединению хлороформа по карбонильной группе альдегидов и кетонов [4] показывает, что наиболее подходящими являются условия генерирования трихлорметильного карбаниона в жидком аммиаке, когда выходы трихлорметилкарбинолов достигают теоретических значений. Поэтому мы предположили, что возможно именно в этих условиях удастся получить желаемые долгоживущие трихлорметильные карбанионы. С целью проверки этого предположения нами в этих условиях введены в реакцию акриловые мономеры, образующие в обычных условиях генерирования карбанионов аддукты с хлороформом с выходами 25—50% [5]. Выяснилось, что акрилонитрил и эфиры акриловых кислот в жидком аммиаке реагируют с хлороформом в присутствии щелочного катализатора с образованием аддуктов с гораздо более высокими выходами, причем основание, как и в случае реакции хлороформа с карбонильными соединениями [6], играет роль катализатора: 0,25—0,5 молярное его количество обеспечивает выходы аддукта до 80%. Лучшим катализатором является едкое кали, под влиянием которого выходы аддуктов достигают 75—80%.



где  $R=H, CH_3$ ;  $R'=CN, CO_2CH_3$

Как и следовало ожидать, наличие даже каталитических количеств воды в реакционной среде приводит к значительному ухудшению выходов целевых продуктов.

С участием трихлорметильного карбаниона идет также взаимодействие хлороформа с винилацетатом. Образуется трихлоризопропанол с выходом 80%, считая на взятое едкое кали:

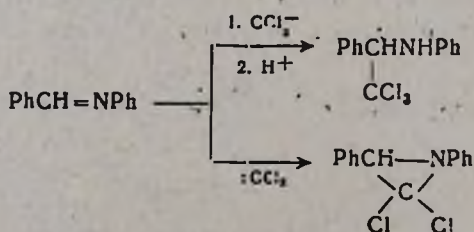


Интересно отметить, что в межфазных условиях эта реакция идет через тот же трихлоризопропанол, далее ацилирующийся в соответствующий ацетат [7]. В жидком аммиаке же не только трихлоризопропанол не ацилируется, но и, как показано специальным экспериментом, ацетат трихлоризопропанола легко распадается на трихлоризопропанол.

Представлялось интересным выяснить поведение генерированного в этих условиях трихлорметильного карбаниона, в частности, его склонность к фрагментации в дихлоркарбен. С этой целью нами введены в реакцию стирол и бутилвиниловый эфир, легко образующие с дихлоркарбеном дихлорциклопропаны [8]. Однако после 2-часового выдерживания (в случае акрилонитрила реакция присоединения хлороформа завершается через 30 мин) реагенты возвратились без изменения. Кроме того, показано, что прибавление ацетона к выдержанной в течение 2 ч смеси хлороформа, едкого кали и стирола приводит к хлорэтону с выходом 83%. Как и следовало ожидать, трихлорметильный карбанион, генерированный в жидком аммиаке, с бромистым аллилом образует лишь 4,4,4-трихлор-1-бутен.

Полученные данные говорят о том, что хлороформ в жидком аммиаке образует долгоживущие карбанионы, способные присоединяться по поляризованным кратным связям и не способные к фрагментации в дихлоркарбен.

Это обстоятельство, как нам кажется, позволяет решить некоторые вопросы взаимодействия хлороформа с рядом других соединений с кратными связями. Так, известно, что реакция анила бензальдегида с хлороформом, приводящая к 1,3-дифенил-2,2-дихлорэтиленмину [9], представляется двумя возможными схемами, включающими непосредственную атаку дихлоркарбена по двойной связи или промежуточное образование трихлорметильного производного (присоединение трихлорметильного карбаниона к анилу), претерпевающего последующее дегидрохлорирование в конечный продукт. Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяли отдать предпочтение одной из предлагаемых схем:



Выбор между ними удалось сделать на основании данных реакции в жидком аммиаке: оказалось, что анил с генерированным в этих условиях трихлорметильным карбанионом не вступает в реакцию (табл.) и полностью возвращается без изменения. Это с очевидностью доказывает, что производное этиленимина, вероятнее всего, получается через стадию предварительного генерирования дихлоркарбена.

Таблица

Реакция хлороформа с соединениями, содержащими поляризованные кратные связи

Исходное соединение	Продукт реакции	Соотношение исх. : $\text{CHCl}_3$ : $\text{KOH}$	Время, мин	Выход, %
$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	4,4,4-трихлорбутиронитрил	1 : 1 : 0,5	30	75—81
$\text{CH}_2 = \text{CHOCOSCH}_3$	1,1,1-трихлорпропанол-2	1 : 1 : 0,5	30	35—40
$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_3$	метилвый эфир $\gamma$ , $\gamma$ -трихлормасляной кислоты	1 : 1,5 : 0,8	60	42
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Br}$	4,4,4-трихлор-1-бутен	1 : 1,5 : 0,5	60	15—22
$\text{PhCH} = \text{CH}_2$		1 : 1,5 : 1	120	—
$\text{PhCH} = \text{NPh}$		1 : 1,5 : 1	120	—
$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9$		1 : 1,5 : 1	120	—

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin Elmer R-12 (60 Мгц) в  $\text{CCl}_4$  (внутренний стандарт ТМС). ГЖХ анализы проведены на хроматографе ЛХМ-8Д с детектором по теплопроводности. В качестве стационарных фаз использовали 15% апиэзон L, 20% ПЭГС. Газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин. Колонки стальные,  $1000 \div 2000 \times 3,5$  мм. Температура хроматографирования 150—170°.

**4,4,4-Трихлорбутиронитрил.** В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, охлаждаемую смесью  $\text{CO}_2$ -ацетон, поместили 5,6 г (0,1 моля) порошкообразного едкого кали и 50 мл жидкого аммиака, затем при интенсивном перемешивании прибавили по каплям 24 г (0,2 моля) хлороформа и 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила. После перемешивания в течение 30 мин упарили аммиак, реакционную смесь нейтрализовали 30% серной кислотой, экстрагировали эфиром и перегнали в вакууме. Получили 28 г (81%) 4,4,4-трихлорбутиронитрила с т. пл. 40—41° [10].

**1,1,1-Трихлорпропанол.** В описанных выше условиях к 50 мл жидкого аммиака и 5,6 г едкого кали прибавили по каплям 30 г (0,25 моля) хлороформа и 17,2 г (0,2 моля) винилацетата. Из реакционной смеси выделили 9,3 г (40%) 1,1,1-трихлор-1-пропанола с т. пл. 46—47° [11].

**4,4,4-Трихлор-1-бутен.** В аналогичных условиях к смеси 11,2 г (0,2 моля) едкого кали и 50 мл жидкого аммиака прибавили 30 г (0,25 моля) хлороформа и 30,2 г (0,25 моля) бромистого аллила. Через 2 ч из смеси выделили 7 г (22%) 4,4,4-трихлор-1-бутена с т. кип. 128—135°/35 мм и  $n_D^{20}$  1,4523 [12].

*Метилловый эфир  $\gamma,\gamma,\gamma$ -трихлормасляной кислоты.* В аналогичных условиях к смеси 6,2 г едкого кали и 50 мл жидкого аммиака прибавили 30 г (0,25 моля) хлороформа и 17,2 г (0,25 моля) метакрилата. Через 1 ч выделили 16,4 г (40%) метилового эфира  $\gamma,\gamma,\gamma$ -трихлормасляной кислоты с т. кип. 135—138°/38 мм и  $n_D^{20}$  1,4648 [10].

*2-Метил-3,3,3-трихлор-2-пропанол.* Смесь из 60 мл жидкого аммиака, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали, 30 г (0,25 моля) хлороформа и 26 г (0,25 моля) стирола выдержали при—45° 2 ч, затем добавили 15 г (0,25 моля) ацетона и получили 37 г (83%) 2-метил-3,3,3-трихлор-2-пропанола с т. пл. 88—89° [1].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. H. Günter, V. Paul, Chem. Ber., 96, 420 (1963).
2. M. Makosza, M. Fedorinski, Roczn. Chem., 46, 533 (1972).
3. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органической химии, Изд. «Мир», М., 1980.
4. Г. С. Матосян, Канд. дисс., Ереван, 1983.
5. H. G. Vlehe, E. Franchimont, P. Valage, Chem. Ber., 96, 426 (1963).
6. Г. С. Матосян, М. А. Джрагацпаян, А. А. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 327 (1983).
7. M. Makosza, A. Kacprowicz, M. Fedorinski, Tetrah. Lett., 25, 2119 (1975).
8. A. G. Cook, E. K. Fields, J. Org. Chem., 72, 3986 (1962).
9. E. K. Fields, J. M. Sandri, Chem. Ind., 75, 1216 (1956).
10. H. A. Bruson, W. Niederhauser, J. Am. Chem. Soc., 67, 604 (1943).
11. O. R. Price, E. E. Frisch, D. D. Smith, J. Org. Chem., 725, 472 (1960).
12. J. Takai, M. Jasio, R. Kozo, J. Synt. Org. Chem. Jap., 43, 240 (1976); РЖХимия, 1977, 5Ж154.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 596—599 (1984 г.)*

УДК 547.333+547.572+547.435

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### СLXXXI. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ $\beta$ -(N,N-ДИАЛКИЛАМИНО) СПИРТОВ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

В. С. ВОСКАНЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Как известно, один из методов синтеза, особенно стереоселективного,  $\beta$ -(N,N-диалкиламино)спиртов основан на реакции реактива Гриньяра с хиральными  $\alpha$ -диалкиламинокарбонильными соединениями [1]. Как сами  $\beta$ -(N,N-диалкиламино)спирты, так и соединения, полученные на их основе, находят большое применение в фармакологии [1—3].

Настоящее сообщение посвящено синтезу непредельных  $\beta$ -(N,N-диалкиламино)спиртов взаимодействием реактивов Гриньяра с ранее полученными нами непредельными  $\alpha$ -диалкиламинокетонами I—VII