

PREPARATION OF CHLOROPRENE BY DEHYDROCHLORINATION
OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE UNDER CONDITIONS
OF INTERPHASE CATALYSIS AND IN THE PRESENCE
OF INORGANIC CARRIERS IN A SOLID-LIQUID SYSTEM

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The preparation of chloroprene by dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene under conditions of interphase catalysis and in the presence of inorganic carriers (aluminum, titanium and silicon oxides) in a solid-liquid system has been studied. It has been shown that it is convenient to use quaternary ammonium salts at a temperature interval of 20—25°, while polyethers have been found to be preferable at 25—(-50°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кургиян К. А.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 228.
2. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 441.
3. Ростомян И. М., Израелян А. Г., Матосян В. А., Чухаджян Г. А.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 352.
4. Posner G. H.—Angew. Chem., 1978, vol. 90, p. 527.
5. Корсунов В. А., Чувишкин Н. Д., Жидомиров Г. Г. М., Казанский В. Б.—Кин. и кат., 1981, т. 32, с. 930.
6. Greenler G. R.—J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, p. 2094.
7. Белецкая И. П., Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Мартиросян Г. Т.—ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 1129.
8. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 545.
9. Chelstensen J. J., Eatogh J. D., Jzatt M. R.—Chem. Rev., 1974, vol. 74, p. 351.
10. Gokel G. W., Durst H. D.—Synthesis, 1976, p. 168.
11. Pedersen C. J., Frensdorff H. K.—Angew. Chem., Int. Ed., 1972, vol. 11, p. 16.
12. Вебер В., Гокель Г.—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 26.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 38—43 (1986 г.)

УДК 547.745

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ γ -АРИЛ- γ -(2-АРИЛ-5-ОКСО-
ПИРРОЛИНИЛИДЕН-4)МАСЛЯНЫХ КИСЛОТ

Э. В. САФАРЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

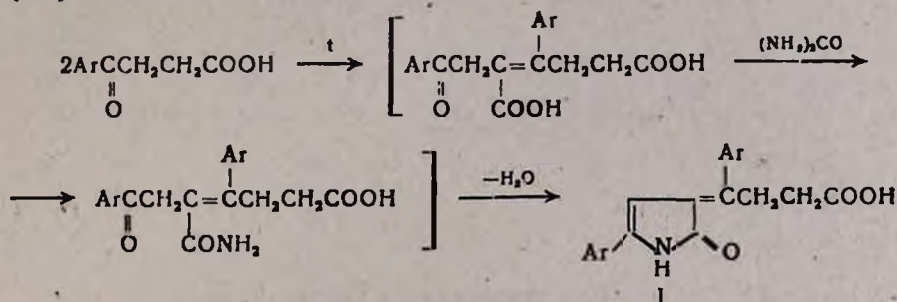
Поступило 7 XII 1984

Показано, что сплавлением β арилпропионовых кислот с мочевиной при 140—150° образуются γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляные кислоты. Изучены некоторые химические превращения полученных кислот.

Табл. 5, библиограф. ссылок 6.

Одним из методов синтеза амидов алифатических, арилалифатических и ароматических кислот является сплавление кислот с мочевиной или тиомочевиной при 200—220° [1—4]. С целью получения амидов β-ароилпропионовых кислот была изучена их реакция с мочевиной.

Установлено, что β-ароилпропионовые кислоты входят в реакцию уже при 140—150°. Однако вместо ожидаемых амидов образуются азотсодержащие кислоты I с примерно вдвое большим молекулярным весом по сравнению с исходными кислотами. Поскольку β-ароилпропионовые кислоты, не имеющие заместителей в α-положении к карбоксильной группе, способны в определенных условиях конденсироваться, было сделано предположение, что в условиях опыта происходят конденсация и далее образование моноамида или продукта его внутримолекулярной циклизации.

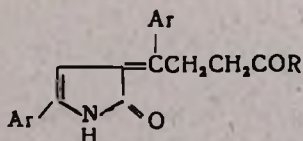


Ar = C₆H₅, *m*-CH₃C₆H₄, *p*-BrC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, α-тенил, β-тетрагидронафтил.

В УФ спектрах кислот I в спирте и диоксане наблюдаются полосы поглощения при 263—273 (ε > 20000) и 385—400 нм (ε > 10000). Сопоставление спектров, снятых при различных концентрациях, показало, что при разбавлении не происходит смещения полосы поглощения. Следовательно, поглощение при 385—400 нм обусловлено наличием хромофорной системы ArC=CC=CAr, содержащей 8 сопряженных двойных связей, а не водородными связями. Интересно отметить смещение полосы поглощения в длинноволновую область (λ_{макс} = 418 нм), когда Ar = α-тенил.

Показано, что кислота I (Ar = C₆H₅) идентична известной в литературе γ-фенил-γ-(2-фенил-5-оксопирролинилиден-4)масляной кислоте, полученной взаимодействием β-бензоилпропионовой кислоты и ацетата аммония при 160—180° в обезвоживающем аппарате при кипячении в течение 13 ч. в бензоле [5]. Таким образом, сплавление мочевины с β-ароилпропионовыми кислотами является удобным способом получения ряда γ-арил-γ-(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляных кислот [6].

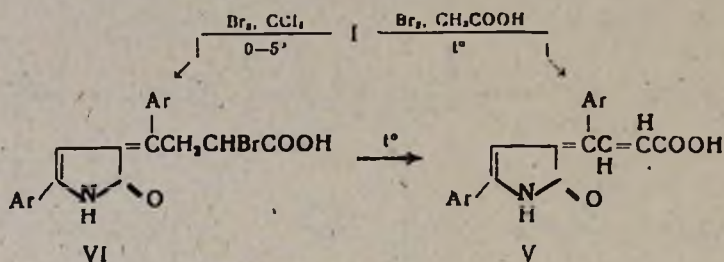
Поскольку производные пиррола обладают широким спектром биологической активности, были синтезированы производные кислот I: эфиры II, из них — гидразиды III и гидрохлориды гидразидов IV.



II. R = OCH₃, III. R = NHNH₂, IV. R = NHNH₂⁺Cl⁻.

Бромирование кислот I в кипящей уксусной кислоте приводит к образованию продуктов дегидробромирования, являющихся, согласно данным спектроскопии ПМР, *транс*- γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)кротоновыми кислотами.

Бромированием I при 0—5° в четыреххлористом углероде были синтезированы монобромкислоты, по-видимому, имеющие строение VI. Согласно данным масс-спектроскопии, они содержат атом брома в боковой цепи, что подтверждается также превращением их при нагревании до температуры плавления в кротоновые кислоты V. К сожалению, ограниченная растворимость в дейтерированных растворителях исключает возможность корректного определения α - или β -расположения атома брома методом спектроскопии ПМР.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химсдвиги приведены относительно ТМС.

УФ спектры получены на спектрофотометре «Specord UV-vis» в этаноле, ИК спектры—на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol» в системах бензол—ацетон, 2 : 1; бензол—ацетон, 1 : 1; четыреххлористый углерод—эфир, 3 : 1; проявитель—пары йода.

γ -Арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляные кислоты I. Смесь 0,2 моля β -арилпропионовой кислоты и 6 г (0,1 моля) мочевины нагревали при 140—150° 30 мин. Образовавшуюся твердую массу растворяли в теплой уксусной кислоте и сливали в воду. Отфильтрованные кристаллы промывали небольшим количеством ацетона, затем перекристаллизовывали из уксусной кислоты (табл. 1). ИК спектры, см^{-1} : 1680, 1700—1705 (C=O), 3170—3200 (NH). УФ спектры, λ_{max} (этанол), нм: 205, 263—273, 385—400 и 205, 290, 418 (Ar=тенил). Спектр ПМР, δ , м. д.: (I, Ar=C₆H₅), 2,31 т (2H, CH₂COOH, $J=7,2$ Гц), 3,58 т (2H, CCH₂, $J=7,2$ Гц), 6,00 с (1H=CH), 7,3—7,8 м (10H, C₆H₅), 10,50 м (1H, NH). (I, Ar=*n*-BrC₆H₄), 2,25 т (2H, CH₂COOH), 3,50 т (2H, CCH₂, $J=7,2$ Гц), 6,10 с (1H=CH), 7,4—7,8 м (8H, C₆H₄), 10,40 м (1H, NH).

Метилловые эфиры γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляных кислот II. 0,01 моля 1,10 мл абс. метанола и 2 капли серной кислоты кипятили 2 ч на водяной бане. Реакционную смесь сливали на воду и образовавшийся осадок перекристаллизовывали из метанола

(табл. 2). ИК спектры, $см^{-1}$: 1680, 1720—1730 (C=O), 3170—3200 (NH). УФ спектры, λ_{max} (спирт), $\mu м$: 205, 263—270, 385—400 и 205, 290, 418 (Ag= α -тенил).

Таблица 1

Кислоты I

Ag	Т. пл., °C (уксусная кислота)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	218—219	75,48	5,23	4,81	75,22	5,37	4,39	87
<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	258—219	76,13	6,48	4,57	76,06	6,09	4,02	70
$\frac{1}{2}$ -Тетрагидрофталил	253—255	78,52	6,00	3,78	78,65	6,83	3,27	80
<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	280	60,95	4,34	3,43	61,87	3,89	3,60	75
<i>п</i> -BrC ₆ H ₄	265	50,82	3,26	3,12	50,30	3,15	2,93	85
α -Тенил	200	57,45	4,24	4,40	57,99	3,95	4,22	71

Таблица 2

Эфиры II

Ag	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	167 метанол	75,45	5,95	4,25	75,65	5,74	4,19	82
<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	179 метанол	76,60	6,80	3,71	76,43	6,41	3,87	83
<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	225—226 бензол	62,37	4,16	3,13	62,70	4,25	3,48	90
<i>п</i> -BrC ₆ H ₄	232 бензол	53,00	3,60	3,70	51,35	3,59	2,94	90
α -Тенил	153 метанол	59,42	4,97	4,25	59,11	4,37	4,05	84

Гидразиды γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляных кислот III. 0,01 моля II, 0,55 г (0,011 моля) гидразингидрата в 5 мл спирта кипятили 4 ч, от реакционной смеси отгоняли спирт и перекристаллизовывали из бензола (табл. 3). ИК спектры, $см^{-1}$: 1660—1670 (C=O), 3100, 3200—3220, 3330, 3400 (NH, NH₂).

Гидрохлориды IV. Получали действием соляной кислоты на спиртовые растворы гидразидов при комнатной температуре (табл. 3).

γ -Арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)котоновые кислоты V. 0,01 моля кислоты I в 30 мл уксусной кислоты нагревали до 80°, при этой температуре прикапывали 1,62 г (0,01 моля) брома, растворенного в 7 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до прекращения выделения бромистого водорода в течение 2 ч, затем сливали на воду. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из уксусной кислоты (табл. 4). ИК спектры, $см^{-1}$:

1670—1680 (широкая полоса C = O), 3180—3200 (NH). Спектр ПМР. δ , м. д.: (V, Ar=C₆H₅) 9,20 д (1H, =CHCPh, J_{NH}=15,3 Гц), 7,2—7,7 м (10H, C₆H₅), 5,62 д (1H, =CHCOOH), 5,70с (1H, NC=CH), 4,3 м (OH, NH).

Таблица 3

Ar	Т. пл., °C (бензол)	N, %		Выход, %	Гидрохлориды, т. пл., °C (спирт)
		найдено	вычислено		
C ₆ H ₅	147	13,00	12,60	90	210
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	146	11,94	11,62	70	216
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄					171
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄					200

Таблица 4

Ar	Т. пл., °C (уксусная кислота)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	240	76,00	4,72	5,04	75,69	4,76	4,41	86
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	264	76,00	6,00	4,60	76,50	5,54	4,05	75
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	275	61,89	3,66	3,30	62,19	3,39	3,62	70

Таблица 5

Ar	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	240 (спирт/вода)	59,84	3,96	4,32	60,31	4,04	3,51	74
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	242 (спирт/вода)	61,84	4,80	3,80	61,98	4,72	3,28	95
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	260 (CCl ₄)	43,38	3,00	2,40	43,20	2,53	2,51	72

α-Бром-(или *β*-бром)-*γ*-арил-*γ*-(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляные кислоты VI. К раствору 0,01 моля кислоты I в 20 мл четыреххлористого углерода при 0° при интенсивном перемешивании прикапывали 1,62 г (0,01 моля) брома, растворенного в 5 мл четыреххлористого углерода с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°. Остаток после отгонки растворителя в вакууме

водоструйного насоса очишали из растворителей, указанных в табл. 5. ИК спектры, см^{-1} : 1670, 1690 (C=O), 3170—3200 (NH). УФ спектры, макс (спирт), $\mu\text{м}$: 205, 269—273, 395—400. Масс-спектр (VI, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$), 353 (M-COOH), 317 (M-HBr), 272, 241—244, 158.

**ν -ԱՐԻԼ- γ -(2-ԱՐԻԼ-5-ՕՔՍՈՊԻՐՈԼԻՆԻԼԻԴԵՆ-4)ԿԱՐԱԳԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Է. Վ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԲԱԼՅԱՆ

Յույց է տրված, որ β -արոլպրոպիոնաթթուները միզանյութի հետ 140—150°-ում հալեցնելիս առաջանում են ν -արիլ- γ -(2-արիլ-5-օքսոպիրոլինիլդեն-4)կարագաթթուներ:

Ուսումնասիրված են ստացված թթուների որոշ քիմիական փոխարկումները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF γ -ARYL- γ -(2-ARYL-5-OXOPYRROLINILIDEN-4)BUTYRIC ACIDS

E. V. SAFARIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGHBALIAN

It has been shown that β -aroylpropionic acids yield γ -aryl- γ -(2-aryl-5-oxopyrroliniliden-4)butyric acids when fused with urea at 140—150°. Certain chemical transformations of the acids thus obtained have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Arnstein H. R. V., Bentley R. — J. Chem. Soc., 1951, p. 3509—3510.
2. Hach V., Strof J. — Chem. Listy, 1952, Bd 46, S. 306—308.
3. Cherbullez E., Landolt F. — Helv. Chim. Acta, 1946, vol. 29, № 6, p. 1438—1446.
4. Rahmann A., Faroog M. O. — Naturwiss., 1953, Bd 40, S. 460—463.
5. Flesselmann H., Ehmman W. — Chem. Ber., 1958, Bd 91, № 8, S. 1713—1719.
6. Авт. свид. 1109389 (1983), СССР/Агбалиян С. Г., Сафарян Э. В., Григорян Г. В. — Бюлл. изобр., 1984, № 31.