

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 703522 (1979), СССР/Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Чобанян Ж. А.—
Бюлл. изобр. 1979, № 46.
2. Авт. свид. 789495 (1980), СССР/Баданян Ш. О., Минасян Т. Т.—Бюлл. изобр. 1980,
№ 47.
3. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7,
с. 424.
4. Авт. свид. 1133256 (1983), СССР/Баданян Ш. О., Ворсканян С. А., Чобанян
Ж. А.—Бюлл. изобр. 1985, № 1.
5. Brandsma L.—Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amster-
dam, London, N. Y., 1971, p. 63.
6. Минасян Т. Т.—Реакции ениновых соединений с хлорохроматом пиридина и хро-
милхлоридом. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван,
1984, с. 67.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 482—486 (1988 г.)

УДК 547.592.2+547.592.3+547.592.13

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АНГИДРИДА 3-ХЛОР- Δ^4 -ЦИКЛОГЕКСЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. П. АВАГЯН, Н. Г. МАРТИРОСЯН и Э. С. ВОСКАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Конденсацией 1-хлор-1,3-бутадиена—отхода производства хлоропрена—с малеиновым ангидридом получен аддукт с выходом до 50%. Дегидрохлорированием аддукта триэтиламинол получен ангидрид 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбонической кислоты, а нагреванием с 5% раствором едкого натра при 80° с последующей кислотной обработкой—1,4-циклогексадиен-1-карбоновая кислота. Показано, что кипячение аддукта в абс. метиловом спирте приводит к образованию диметилового эфира 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбонической кислоты, дегидрохлорированием которого получены диметилвые эфиры изомерных 1,4-, 2,6-, 3,5- и 2,4-циклогексадиен-1,2-дикарбонических кислот с преобладанием последнего.

Библ. ссылок 7.

Известно [1], что 2-галогензамещенные бутадиены легко вступают в конденсацию с малеиновым ангидридом, образуя аддукты почти с количественными выходами. Аддукт, полученный из 2-хлор-1,3-бутадиена, выпускаемого в промышленном масштабе, получил широкое применение в качестве основы для ненасыщенных полиэфирных смол, отвердителя эпоксидных смол и др. [2].

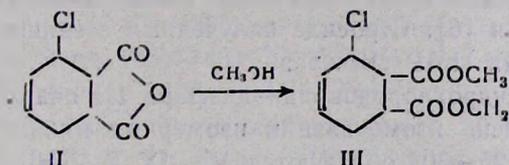
В отличие от 2-галогензамещенных бутадиенов свойства аддукта на основе 1-галогензамещенных бутадиенов мало изучены.

Онищенко и др. показали [3], что лишь *транс*-изомер 1-хлор-1,3-бутадиена (α -хлоропрена) вступает в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом (50—55°, 12 ч) с образованием аддукта, выход которого не превышает 10% (отвечает содержанию *транс*-изомера). Свойства полученного аддукта из-за трудности его получения и низкого выхода не исследовались.

В связи с тем, что в настоящее время α -хлоропрен является много-тоннажным отходом производства хлоропрена из бутадиена, изучение его реакции с малеиновым ангидридом, а также превращений полученных продуктов представляет большой практический интерес.

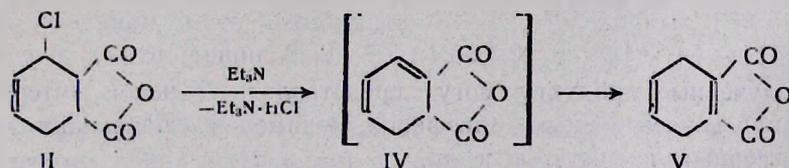
Установлено, что при использовании 1-хлор-1,3-бутадиена (I) — отхода производства из-за высокого содержания в нем *транс*-изомера выход аддукта—ангидрида 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II) — достигает 50%. Конденсацию хлорбутадиена I с малеиновым ангидридом проводили при 60—65° в течение 4 ч.

Показано, что ангидрид II в абс. метаноле при кипячении в течение 2 ч образует диметилловый эфир 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (III).



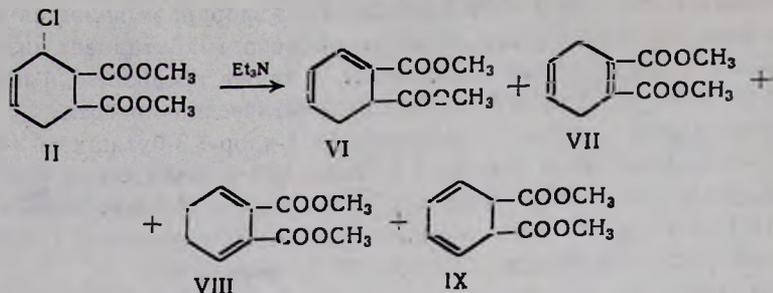
Необходимо отметить, что ангидрид Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты при кипячении в абс. метаноле в тех же условиях образует не ди-, а монометилловый эфир Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [4]. Образование диэфира III, вероятно, объясняется каталитическим действием хлористого водорода, отщепляющегося в незначительном количестве во время реакции.

При дегидрохлорировании ангидрида II триэтиламино в эфире при 25—30° вместо ожидаемого ангидрида 2,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты (IV) получен ангидрид 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты (V) [5].



Аналогичная изомеризация наблюдалась при пиролизе (200°) 3-ацетокси- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [5]. Полученный результат говорит о том, что даже при низких температурах происходит изомеризация ангидрида с $\Delta^{2,4}$ -системой двойных связей в более устойчивый ангидрид с $\Delta^{1,4}$ -системой двойных связей.

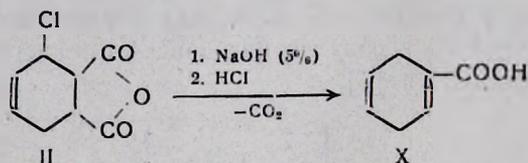
При дегидрохлорировании диэфира III триэтиламино в эфире в тех же условиях (25—30°) получен диметилловый эфир 2,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты VI с примесью изомерных диметилловых эфиров 1,4- (VII), 2,6- (VIII) и 3,5- (IX) циклогексадиен-1,2-дикарбоновых кислот, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 95, 7 : 2, 7 : 0, 5 : 1.1. Повышение температуры дегидрохлорирования (60—65°) приводит к увеличению доли изомерных циклогексадиенов, соединения VI—IX получают, по данным ГЖХ, в соотношении 89,3 : 7, 2 : 1, 6 : 1,9.



Наличие сопряженной системы двойных связей в соединениях VI, VIII и IX подтверждено данными УФ спектра, $\lambda_{\text{макс}}$ (этанол), нм : 288 (VI), 274 (VIII), 256 (IX); соединение VII не дает поглощения в области 220—310 нм [6]. Строение полученных соединений подтверждено также данными ПМР спектров.

В случае дегидрохлорирования диэфира III спиртовым раствором едкого кали степень изомеризации изомерных циклогексадиенов увеличивается: при 25—30° образуются VI—IX и V в соотношении 71, 6 : 12, 2 : 3, 4 : 12, 1 : 0,7, а при 60—65°—56,5 : 14,9 : 8,4 : 13,6 : 6,6 (по данным ГЖХ). Установлено, что диэфир VI при кипячении в абс. бензоле (5 ч) не подвергается термической изомеризации и не наблюдается образования изомерных циклогексадиенов.

При нагревании ангидрида II с 5% раствором едкого натра при 80° с последующей кислотной обработкой образуется 1,4-циклогексадиен-1-карбоновая кислота (X) с выходом 68,4% [7].



Полученные продукты могут представлять большой интерес для получения ненасыщенных полиэфиров, полимеров, сшивающих агентов, лекарственных препаратов и др.

Экспериментальная часть

УФ спектры получены на спектрофотометре «Specord M-40» в этаноле, ИК спектры—на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Varian T-60» (60 МГц) в CCl_4 или CDCl_3 (внутренний стандарт ТМС).

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой 2,5 м×3 мм, наполненной 5% SE-30 на хезасорбе AW, скорость газаносителя (гелий) 40—60 мл/мин, 130—140°.

Ангидрид 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II). Смесь 88,5 г (1 моль 1,49 г (0,5 моля) малеинового ангидрида и 0,1 г гидрохинона нагревали 4 ч при 60—65°. Выпавший кристаллический продукт отфильтровали, получили 90,9 г (48,7%) ангидрида II, т. пл. 130—131° [3].

Диметилловый эфир 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (III). Раствор 20 г (0,1 моля) ангидрида II в 150 мл абс. метилового спирта кипятили 2 ч. После отгонки метилового спирта перегонкой получили 22,9 г (92%) диэфира III, т. кип. 140—143°/3 мм, содержащего, по данным ГЖХ, 5% диэфира VI. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,90—5,70 м (2H, 4 и 5=CH), 4,80 ш (1H, 3-CH), 3,67 уш (6H, 2-COOSCH₃), 3,60—2,20 м (4H, 1-CH, 2-CH, 6-CH₂).

Ангидрид 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты (V). К раствору 93,2 г (0,05 моля) ангидрида II в 500 мл абс. эфира при перемешивании при 20—25° прибавляли 51 г (0,5 моля) триэтиламина. Перемешивание продолжали при 25—30° в течение 4 ч. Наблюдалось обильное выделение гидрохлорида триэтиламина. Выпавший гидрохлорид отфильтровали. После отгонки эфира получили 73,2 г (97,7%) белого порошка, т. пл. 136—138°, который после перекристаллизации из этилацетата имел т. пл. 145—146° [5]. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,82 т (2H, 4 и 5=CH), 3,10 д (4H, 2-CH₂, J=1,2 Гц).

Дегидрохлорирование диметилового эфира II триэтиламином. К раствору 58,1 г (0,25 моля) диэфира II* в 200 мл абс. эфира при перемешивании при 25—30° прибавляли 25,5 г (0,25 моля) триэтиламина. Перемешивание продолжали при той же температуре в течение 3 ч. Наблюдалось обильное выделение гидрохлорида триэтиламина. Реакционная смесь, по данным ГЖХ, содержит 95,7% VI, 2,7% VII, 0,5% VIII и 1,1% IX. После отфильтровывания гидрохлорида триэтиламина и отгонки эфира фракционированием выделили 38,2 г (78%) диэфира VI, т. кип. 112—113°/2 мм, n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1,1718 [5]. ПМР спектр, δ , м. д.: 7,16 т (1H, J=4 Гц, 3=CH), 6,05—6,20 м (2H, 4 и 5=CH), 3,60 с (3H, 2-COOSCH₃), 3,55 с (3H, 1-COOSCH₃), 3,40—3,00 м (1H, 1-CH), 2,50—2,88 м (2H, 6-CH₂); для VII—5,8 м (2H, 4 и 5=CH), 3,38 м (4H, 2CH₂), 3,66 с (6H, 2-COOSCH₃). При дегидрохлорировании диэфира II при 60—65° получили смесь изомерных VI—IX, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 89,3: 7,2:1,6:1,9, т. кип. 112—122°/2 мм, n_D^{20} 1,5030.

Дегидрохлорирование диэфира II спиртовым раствором едкого кали. К раствору 45 г (0,19 моля) диэфира II в 300 мл метилового спирта при перемешивании при 25—30° прибавляли 11,1 г (0,198 моля) едкого кали в 100 мл метилового спирта. Перемешивание продолжали при той же температуре в течение 3 ч. После отфильтровывания KCl и отгонки растворителя получили 35,2 г (92,9%) масла, т. кип. 112—123°/2 мм, n_D^{20} 1,5000, смесь изомерных VI—IX и V, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 71,6:12,2:3,4:12,1:0,7. При дегидрохлорировании диэфира II при 60—65° получили смесь изомерных VI—IX и V, т. кип. 122—131°/2 мм, n_D^{20} 1,4939, по данным ГЖХ, находящихся в соотношении 56,5:14,9:8,4:13,6:6,6.

1,4-Циклогексадиен-1-карбоновая кислота (X). К 23,3 г (0,124 моля) ангидрида II прибавляли раствор 24,5 г (0,61 моля) едкого натра в 600 мл воды и нагревали при перемешивании при 80° в течение 2 ч.

* Содержит 5% диэфира VI.

Раствор после охлаждения отфильтровали, фильтрат подкислили 60 мл HCl. После прекращения выделения CO₂ раствор охлаждали до 0°, полученные белые кристаллы отфильтровали и сушили. Получили 10,6 г (68, 4%) кислоты X, т. пл. 121—122° (из воды) [7]. Спектр ПМР, δ, м. д.: 7,13 м (1H, 2=CH), 5,80—5,40 м (2H, 4 и 5=CH), 2,90 уш (4H, 3-CH₂, 6-CH₂), 11,00 с (1H, COOH).

3-ՔԼՈՐ-Δ⁴-ՑԻԿԼՈՆԵՔՍԵՆ-1,2-ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹՔՎԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Պ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ե. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

1-Քլոր-1,3-բուտադիենը՝ քլորոպրենի արտադրության թափոնը, կոնդենսացնելով մալեինական անհիդրիդի հետ ստացված է մոտ 50% ելքով միացման արգասիք (ադուկտ)։ Ադուկտի դեհիդրոքլորացումը տրիէթիլամինով բերում է 1,4-ցիկլոհեքսադիեն-1,2-դիկարբոնաթթվի անհիդրիդի գոյացման, իսկ տաքացումը 80°-ում նատրիումի հիդրօքսիդի 5%-նոց լուծույթով և հաջորդաբար թթվային մշակումով՝ 1,4-ցիկլոհեքսադիեն-1-կարբոնաթթվի։ Ցույց է տրված, որ ադուկտի եռացումը բացարձակ մեթիլ սպիրտում բերում է 3-քլոր-4-ցիկլոհեքսեն-1,2-դիկարբոնաթթվի դիմեթիլեթերի գոյացմանը։ Վերջինիս դեհիդրոքլորացումով ստացվում են 2,4-, 1,4-, 2,6- և 3,5-ցիկլոհեքսադիեն-1,2-դիկարբոնաթթվի իզոմեր դիմեթիլեթերներ։

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 3-CHLORO-Δ⁴-CYCLOHEXENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDE

S. P. AVAGIAN, N. G. MARTIROSIAN and E. S. VOSKANIAN

By the condensation of 1-chloro-1,3-butadiene with maleic anhydride the adduct has been obtained. Some transformations of the latter have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby — J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 4203; W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby — J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 786; Пат. 1967862 (1934). США/W. H. Carothers, A. M. Collins — С. А., 1934, v. 28, p. 5994.
2. Г. М. Мкрян, Ф. Х. Сигрян, С. М. Гаспарян—Информ. листок Арм. НИИТИ, № 8, 1978.
3. А. С. Онищенко, Н. И. Аролова — ДАН СССР, 1960, т. 132, № 1, с. 138.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров — Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, № 1, с. 63.
5. В. Ф. Кучеров, Н. Я. Григорьева, И. Н. Назаров—Изв. АН СССР, сер. хим., 1959, № 5, с. 849.
6. W. J. Barley, R. Barklay, R. A. Baylouny — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 5, p. 1851.
7. Пат. 3288847 (1966), США/L. J. Hughes, W. F. Laes — С. А., 1967, v. 66, 37506h.