

10. Ильичев И. Е., Нечаев А. Ф., Паус К. Ф. — Изв. вузов. Химия и техн. слогия, 1985, т. 28, № 4, с. 116.  
 11. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С., Панич Р. М., М., Химия, 1974, 224 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 397—400 (1989 г.)

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

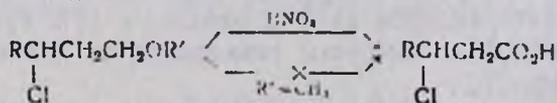
УДК 547.27+547.295+546.175

## СИНТЕЗ ХЛОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ β-, γ- И δ-ХЛОРЭФИРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

М. С. САРГСЯН, А. Т. МАНУКЯН, Н. М. ХИЗАНЦЯН и А. А. ГЕВОРКЯН  
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
 Поступило 22 III 1988

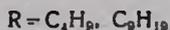
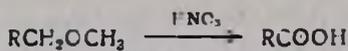
Известно, что 4-хлортetraгидропираны, которые можно рассматривать как циклические γ-хлорэфиры, за редким исключением [1], легко окисляются азотной кислотой, образуя β-хлоркарбонные кислоты [2]. Аналогичная реакция для самих ациклических γ-хлорэфиров не описана, хотя благодаря исключительной доступности последних [3] метод мог бы стать одним из наиболее удобных для получения малодоступных β-хлоркарбонных кислот. Необходимость проведения этого исследования диктуется также тем, что, кроме возможного решения чисто синтетической задачи, на их примере можно получать дополнительную информацию относительно того, почему одни хлорэфиры легко окисляются азотной кислотой, а другие—нет, и таким образом найти принципы, руководствуясь которыми можно планировать синтезы карбонных кислот исходя из эфиров.

С этой целью нами исследовано окисление ряда γ-хлорэфиров азотной кислотой. Выяснилось, что простейшие члены этого ряда—метил-γ-хлоралкиловые эфиры, вопреки ожиданию, не окисляются 50% азотной кислотой при многочасовом нагревании при 70—80°. Но реакция легко идет с высшими гомологами ряда—алкил-γ-хлоралкиловыми эфирами—с образованием искомым β-хлоркарбонных кислот с выходами 50—70%.



R, R': а C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>; б. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, CH<sub>3</sub>; в. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 д. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Для выяснения причины инертности метил-γ-хлоралкиловых эфиров проведена аналогичная реакция и с рядом простейших алкилметил-эфиров. Выяснилось, что в тех же условиях эти эфиры легко окисляются азотной кислотой, образуя кислоты с высокими выходами.



Таким образом, установлено, что инертность метил-γ-хлоралкиловых эфиров к окислению обусловлена также атомом хлора. Но по видимому, такое поведение метил-γ-хлоралкиловых эфиров к азотной кислоте обусловлено не одним влиянием атома хлора. Сам диметилловый эфир также проявляет более низкую реакционную способность, чем серный эфир. Так, если серный эфир с 50% азотной кислотой бурно реагирует уже при 30°, диметилловый эфир совершенно не окисляется даже при 70°. Аналогично ведут себя диметоксизтан и N-метилморфолин.

Сопоставляя эти результаты с другими данными по окислению эфиров, содержащих иные электроноакцепторные группы (C≡N, COOH) [1, 4—6], можно заметить, что электроноакцепторность атома хлора в γ-положении к эфирной связи оказывается столь же достаточной для предотвращения окисления той ветви, где он находится, что и более мощные карбоксильная и нитрильная группы, окисление идет по той из α-C-H связей, которая испытывает влияние электронодонорного алкильного заместителя.

Если наблюдаемая закономерность действительно имеет общий характер, то следовало ожидать, что варьирование положения атома хлора по отношению к эфирной связи приведет к изменению подвижности электронов связи α-C-H и, в конечном итоге, изменению региохимии окисления эфиров.

Подтверждающие эти предположения факты нами получены при окислении некоторых β- и δ-хлоралкиловых эфиров. Выяснилось, что метил-δ-хлорбутил- и этил-β-хлорэтиловые эфиры окисляются азотной кислотой уже при 50° с образованием γ-хлормасляной и хлоруксусной кислот, соответственно, а метил-β-хлорэтиловый эфир (а также хлорекс), как и следовало ожидать, не реагирует с азотной кислотой даже при многочасовом нагревании при 80—85°.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на приборе «Perkin—Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl<sub>4</sub>, внутренний стандарт—ГМДС. ИК спектры сняты на приборе UR-20. Анализы ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-4» с катарометром на 2 м колонке с 15% apiezon L на хроматоне N-AW-DMCS. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин., температура 120—170°.

*Взаимодействие этил-γ-хлоргептилового эфира с азотной кислотой.* К 50 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре добавляют 0,1 г нитрита натрия, а затем при 40° по каплям прибавляют 8,9 г (0,05 моля) этил-γ-хлоргептилового эфира. Реакционную смесь перемешивают при этой же температуре до прекращения выделения оксидов азота (10 ч), затем охлаждают, экстрагируют четыреххлористым углеродом, экстракт промывают водой и сушат сульфатом

магния. После удаления четыреххлористого углерода остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,7 г (69,7%)  $\beta$ -хлорэнантовой кислоты, т. кип. 132—134°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4528,  $d_4^{20}$  1,0885. Найдено, %: С 50,71; Н 7,45; Cl 21,12.  $C_7H_{13}ClO_2$ . Вычислено, %: С 51,06; Н 7,90; Cl 21,58. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 4—4,5 м, (1H, CHCl), 2,73 д (2H,  $CH_2CO$ ), 0,7—1,95 м (9H,  $C_4H_9$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1720 (CO).

**$\beta$ -Хлоркаприловая кислота.** а. Аналогично при окислении 9 г (0,046 моля) этил- $\gamma$ -хлороктилового эфира 50 мл азотной кислоты (50%) при 50° получают 4,2 г (50%)  $\beta$ -хлоркаприловой кислоты, т. кип. 112—116°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4565,  $d_4^{20}$  1,0889. Найдено, %: С 53,77; Н 8,43; Cl 19,38.  $C_8H_{15}ClO_2$ . Вычислено, %: С 53,78; Н 8,40; Cl 19,88. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4—4,4 м (1H, CHCl), 2,75 д (2H,  $CH_2CO$ ), 0,7—1,9 м (11H,  $C_5H_{11}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1720 (CO).

б. Аналогично при окислении 13 г (0,06 моля) изопропил- $\gamma$ -хлороктилового эфира 60 мл азотной кислоты (50%) при 45° получают 6,7 г (60,5%)  $\beta$ -хлоркаприловой кислоты, т. кип. 112—117°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4555.

**Взаимодействие метиламилового эфира с азотной кислотой.** Согласно вышеприведенной методике окисления, при взаимодействии 9,5 г (0,09 моля) метиламилового эфира с 90 мл азотной кислоты (50%) при 40° получают 6,3 г (66,3%) валериановой кислоты, т. кип. 74—76°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4071 [7].

**Пеларгоновая кислота.** Аналогично при окислении 11,6 г (0,07 моля) метилнонилового эфира 70 мл азотной кислоты (50%) при 50° получают 8,5 г (73,2%) пеларгоновой кислоты, т. кип. 134—137°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4313 [7].

**Взаимодействие диэтилового эфира с азотной кислотой.** Аналогично при окислении 9,4 г (0,1 моля) диэтилового эфира 100 мл азотной кислоты (50%) при 30° образуется уксусная кислота, по данным ПМР спектра (1,95 м. д., с).

**Взаимодействие метил- $\delta$ -хлорбутилового эфира с азотной кислотой.** Согласно вышеприведенной методике окисления, при взаимодействии 6,1 г (0,05 моля) метил- $\delta$ -хлорбутилового эфира с 55 мл азотной кислоты (50%) при 45° получают 3,8 г (63%)  $\gamma$ -хлормасляной кислоты, т. кип. 110—112°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4498 [8].

**Взаимодействие этил- $\beta$ -хлорэтилового эфира с азотной кислотой.** Аналогично при окислении 10,8 г (0,1 моля) этил- $\beta$ -хлорэтилового эфира 100 мл азотной кислоты (50%) при 50° получают 6,9 г (74%) хлоруксусной кислоты, т. кип. 88—90°/15 мм, т. пл. 55—56° [8].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саргсян М. С., Манукян А. Т., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 548.
2. Stapp P. R., Drake C. A. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 522.
3. Арбузов Б. А., Нуретдинова О. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1963, вып. 12, с. 2137.
4. Strojny E. J., Iwanska R. T., Frevel L. K. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 5, p. 1171.

5. Пат. 2244243 (1974), ФРГ/*Kunste G., Knörr F., Gunzenhauser W.* — РЖХим., 1975, 2Н63П.  
 6. Пат. 2510216 (1973), ФРГ/*Zorenz P., Schaper U. A.* — С. А., 1976, v. 85, 176854.  
 7. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1979, т. 3, с. 336, 909.  
 8. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1979, т. 1, с. 305, 421.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 400—402 (1989 г.)*

УДК 547.233.33

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНА С ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНОКСИДАМИ

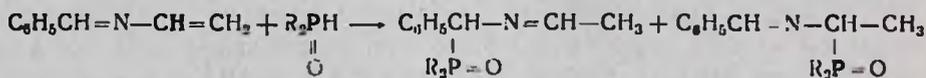
Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА,  
Р. Г. МИРЗОЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1988

Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен легко присоединяет спирты по винильной группе, в случае же азотсодержащих нуклеофилов ход реакции в сильной степени зависит от природы нуклеофила. Полученные данные были объяснены с точки зрения первоначального 1,4-присоединения с последующей анионотропной миграцией в ряде случаев [1]. Продукты 1,4-присоединения в реакциях не были обнаружены.

В продолжение этих исследований в настоящей работе осуществлено присоединение к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену фосфорсодержащих нуклеофилов—дифенил- и диэтилфосфиноксидов. В обоих случаях были получены смеси продуктов 1,4- и 1,2-присоединения по схеме:



где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Согласно данным ЯМР P<sup>31</sup>, соотношение изомеров в смеси продуктов присоединения дифенилфосфиноксида 85:15. В результате кислотного гидролиза выделен бензальдегид с выходом 85%. На основании полученных данных можно заключить, что основным продуктом реакции является продукт 1,2-присоединения—2-аза-3-дифенил/диэтил/фосфиноксидо-1-бутен, продукт же 1,4-присоединения является минорным. Строение полученных соединений установлено с помощью данных масс-спектрометрии. В масс-спектре продукта присоединения дифенилфосфиноксида (табл. 1) присутствует малоинтенсивный пик с массовым числом 333, что соответствует молекулярному весу продукта присоединения дифенилфосфиноксида к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену. Характер распада молекулярного иона (схема 1) указывает на то, что он состоит из двух структурных изомеров (M<sub>1</sub> и M<sub>2</sub>), отвечающих соответствующим продуктам 1,2- и 1,4-присоединения. Структура M<sub>1</sub>