

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ  
(ТРИГАЛОИДМЕТИЛ)КАРБИНОЛОВVII. ТРИХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АНГИДРИДОВ И  
ИМИДОВ СИСТЕМОЙ ТРИХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА—ДМСО

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС и А. А. АВЕТИСЯН

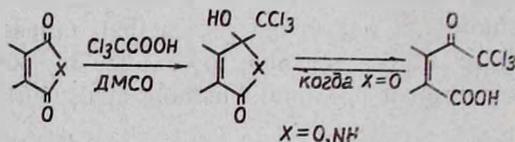
Ереванский государственный университет

Поступило 27 XI 1989

Осуществлено трихлорметилирование фталевых, малеинового, янтарного ангидридов, а также фтал- и маленимидов системой трихлоруксусная кислота—ДМСО. Показано, что выделенные 4-трихлорметил-4-гидроксипутан(и 2-бутен)-4-олиды подвергаются кольчато-цепным изомерным превращениям, между тем, лактамы аналогичного строения существуют в циклической форме и в условиях реакции претерпевают частичное галоформное расщепление.

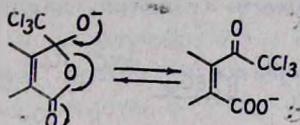
Библ. ссылок 3.

Исключительно мягкие условия генерации трихлорметильных анионов прямым декарбоксилированием трихлоруксусной кислоты в среде ДМСО делают возможным вовлечение множества карбонильных соединений в реакцию трихлорметилирования [1]. В настоящей работе осуществлено трихлорметилирование фталевых, малеинового, янтарного ангидридов, а также фталимида и маленимида, приводящее к лактонам и лактамам, содержащим в  $\gamma$ -положении трихлорметилкарбинольную структурную единицу, наличие которой является критерием возникновения кольчато-цепного таутомерного равновесия.

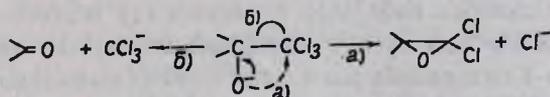


Выход продуктов трихлорметилирования для фталевого ангидрида ( $X=O$ ) составляет 47%; смесь изомерных открытых и циклических форм после обработки выделяется в виде осадка. Исходя из разности растворимости в этаноле оба изомера были выделены в индивидуальном виде. ИК характеристики 3-трихлорметил-3-гидрокси-фталида следующие:  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3500—3400 (ОН), 1785 (СО лакт.), 1610 (аром.). Спектр ПМР (в ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,1 с (аром.), 5,1 уш. с. (ОН). Для изомерной 2-трихлорацетилбензойной кислоты ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3300—2600 (ОН карбоксильный), 1730 (СО кетонный), 1690 (СО кислотный), 1600 (аром.). Спектр ПМР (в ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,1—7,4 м (аром.), 12 уш. с. (кислотный ОН). В выделенной смеси, вопреки литературным данным, полученным в диглиме [2], соотношение открытой и циклической форм составляет 1,2:1, что, на наш взгляд, связано с применением в качестве реак-

ционной среды ДМСО, в молекуле которого атом кислорода, являясь центром повышенной электронной плотности, хорошо сольватирует протоны с образованием менее сольватированных алкоксид-анионов, которые стабилизируются переходом в нециклический изомер.



Следует отметить, что стабилизация алкоксид-иона (трихлорметил)карбинолов ациклического и ароматического рядов осуществляется либо галоформным расщеплением, либо образованием гем-дихлорэпоксида.

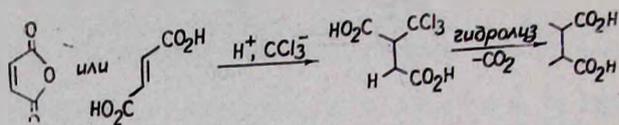


В данном случае рассмотренное дихотомичное развитие не имеет места, что, по-видимому, связано с высоким питчеровским напряжением цикла, расщепление которого диктуется более выгодным термодинамическим контролем.

Интересно, что в хлороформном растворе индивидуального линейного изомера в течение 2—3 суток устанавливается кольчато-цепное изомерное равновесие с подавляющим преобладанием циклического изомера. Наличие такого равновесия, по-видимому, можно нацело отнести к присутствию электроноакцепторной трихлорметильной группировки, которая значительно повышает электрофильность карбонильной группы ацетильного фрагмента, тем самым облегчая присоединение нуклеофила-карбоксилата к углеводному атому карбонильной группы с образованием циклического изомера. Введение атомов хлора в ароматическое ядро фталевого ангидрида почти вдвое повышает выходы реакции трихлорметилирования (90%), а аддукт выделяется только в виде кольчатого изомера.

Очевидно, что для перехода от нециклического изомера к циклическому удобной является скошенная конформация внутримолекулярных реагирующих групп. С этой точки зрения изучена реакция трихлорметилирования малеинового ангидрида. В этом случае выделяются циклический и цепной изомеры, и последний в растворе хлороформа при стоянии примерно 6 суток частично переходит в кольчатый. Выделенная после реакции  $\beta$ -трихлорацетилакриловая кислота в ИК спектрах проявляется при  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200—2600 (ОН карбоксильный), 1715 (СО кетонный), 1690 (СО кислотный), 1630 (C=C). Спектр ПМР (в ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 6,28 с (2H), 10,1 с (1H, ОН). 4-Трихлорметил-4-гидрокси-2-бутен-4-олид проявляет следующие ИК характеристики:  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3500 (ОН), 1780 (СО лактон), 1640 (C=C). Спектр ПМР (в ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 6,7 с (2H, СН), 8,1 уш. с. (ОН). В ходе реакции в качестве побочных продуктов в незначительном

количестве образуются фумаровая и янтарная кислоты. Фумаровая кислота—продукт частичного гидролиза малеинового ангидрида в условиях реакции. Образование янтарной кислоты (в следовых количествах), по-видимому, результат вовлечения двойной связи в реакцию с последующими гидролизом и декарбокислированием.



Известное в литературе трихлорметилирование того же субстрата трихлорацетатом натрия в среде диглима протекает также с низкими выходами, и процесс сопровождается осмолением [2]. С целью подавления возможных побочных разветвлений основной реакции трихлорметилированию подвергнут янтарный ангидрид, который образует 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олид с 40% выходом. Помимо этого, выделена только янтарная кислота с 33,7% выходом. Выделенный жидкий 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олид представляет собой смесь кольчато-цепных изомеров с соотношением 1:1, которое в растворе  $CCl_4$  смещается в сторону циклического изомера—3:1 (спектр ПМР).

С целью выявления роли соединяющего звена в процессе стабилизации промежуточно образовавшегося алкоксид-иона представляла определенный интерес реакция трихлорметилирования фтал- и малеимидов ( $X=N$ ). В аналогичных условиях реакции аддукты трихлорметилирования выделяются с 14—20% выходами. Не исключая факта сравнительной неактивности карбонильной группы циклических амидов, низкие выходы выделенных  $\gamma$ -замещенных  $\gamma$ -лактамов можно отнести к стабилизации промежуточно образовавшегося алкоксид-иона галоформным расщеплением (путь б) в схеме 2), что было доказано нагреванием индивидуального 3-гидрокси-3-трихлорметилфталимидина в ДМСО. Галоформное расщепление последнего в исходный фталимид указывает на прочность соединяющего звена (N) по сравнению с кислородными аналогами. По-видимому, по той же причине продукты трихлорметилирования фтал- и малеимидов не проявляют склонности к кольчато-цепной таутомерии. Полученные результаты находятся в соответствии с литературными данными, согласно которым, синтезированные иным путем N-замещенные 3-трихлорметил-3-гидроксифталимидины также существуют только в циклической форме [3].

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «IR-20» в вазелиновом масле или хлороформе, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS-497» с рабочей частотой 100 МГц. Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV-254», элюент—ацетон-бензол, 7:4.

*2-Трихлорацетилбензойная кислота и 3-трихлорметил-3-гидроксифталид.* К раствору 10 г (0,07 моля) фталевого ангидрида в 50 мл ДМСО в атмосфере аргона по порциям добавляли 44 г (0,27 моля) трихлоруксусной кислоты и смесь кипятили 4 ч (до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ ). После охлаждения реакционной смеси образовавшийся осадок (8,7 г 47%) отфильтровывали, сушили, растворяли в 50 мл этанола, отфильтровывали и получили 2,5 г 3-трихлорметил-3-гидроксифталида. Из фильтрата этанол отгоняли и получили 4 г (22%) 2-трихлорацетилбензойной кислоты с т. пл. 154—156°,  $R_f$  0,82. Фильтрат ДМСО выливали на ледяную воду, экстрагировали эфиром, эфирный слой промывали 5% холодным раствором бикарбоната натрия, водой, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли и получили еще 1 г 3-трихлорметил-3-гидроксифталида. Суммарный выход 3-трихлорметил-3-гидроксифталида 3,5 г (18%) с т. пл. 147—148°,  $R_f$  0,69.

*3-Трихлорметил-3-гидрокси-тетрахлорфталид* получен аналогично. Т. пл. 224—225°,  $R_f$  0,7, выход 90%.

*$\beta$ -Трихлорацетилакриловая кислота и 4-трихлорметил-4-гидрокси-2-бутен-4-олид.* К раствору 9,8 г (0,1 моля) малеинового ангидрида в 50 мл ДМСО в атмосфере аргона порциями добавляли 44 г (0,27 моля) трихлоруксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 4 ч (до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ ). После охлаждения реакционную смесь выливали на ледяную воду, выпавшие кристаллы отфильтровывали и получили 2 г (9,2%)  $\beta$ -трихлорацетилакриловой кислоты. Выход после обработки активированным углем 1,7 г (7,8%), т. пл. 131—132°,  $R_f$  0,6. Фильтрат экстрагировали эфиром, эфирный слой промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли, полукристаллический полумаслообразный остаток—3 г (13,8%)—обрабатывали активированным углем. Получили 1,7 г (7,8%) 4-трихлорметил-4-гидрокси-2-бутен-4-олида с т. пл. 137—138°,  $R_f$  0,77.

*Янтарная кислота и 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олид.* К раствору 3 г (0,03 моля) янтарного ангидрида в 20 мл ДМСО при охлаждении льдом по порциям добавляли 13,2 г (0,078 моля) трихлоруксусной кислоты. После прекращения выделения  $\text{CO}_2$  реакционную смесь отфильтровывали и получили 1,2 г (33,8%) янтарной кислоты с т. пл. 190—192°,  $R_f$  0,74. Фильтрат выливали на ледяную воду и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме и получили 2,6 г (40%) 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олида с т. кип. 137°/2 мм.  $n_D^{20} = 1,4945$ .

*3-Гидрокси-3-трихлорметилфталимидин.* К раствору 10 г (0,07 моля) фталимида в 50 мл ДМСО порциями добавляли 44 г (0,27 моля) трихлоруксусной кислоты и кипятили 20 мин. После охлаждения реакционную смесь выливали на ледяную воду, экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли. Получили 3,6 г (20%) 3-гидрокси-3-трихлорметилфталимидина с т. пл. 120—122°,  $R_f$  0,58.

3-Гидрокси-3-трихлорметилмалсимидин. К раствору 5 г (0,052 моля) маленимида в 30 мл ДМСО при 70° по порциям добавляли 22 г (0,14 моля) трихлоруксусной кислоты, затем реакционную смесь нагревали при 80° еще 30 мин. После завершения реакции реакционную смесь выливали на ледяную воду, экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, сушили сульфатом натрия и растворитель отгоняли. Маслообразный остаток растворяли в 20 мл этанола, отфильтровывали, из фильтрата отгоняли растворитель. Получили 1,5 г (13,3%) 3-гидрокси-3-трихлорметилмалеимида с т. пл. 177—178°,  $R_f$  0,68.

**ԷԿՏՐԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈՐՅԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲՐԻՆՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

VII. ՑԻԿԼԻԱ ԱՆՀԻԴՐԻԿՆԵՐԻ ԵՎ ԻՄԻԴՆԵՐԻ ՏՐԻԿԼՈՐՄԵԹԻԼԱՑՈՒՄԸ ՏՐԻԿԼՈՐՔԱՑԱՆԱԹԹՈՒՂՄՍՑ ԶԱՄԱԿԱՐԳՈՎ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱՐՔԱՍ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Իրականացվել է ֆտալաթթուների, մալեինաթթվի, սաթաթթվի անհիդրիդների և ֆտալ- և մալեիմիդների տրիքլորմեթիլացումը տրիքլորքացախաթթու-դիմեթիլսուլֆօքսիդ համակարգով: Յուրյ է տրվել, որ ստացված 4-տրիքլորմեթիլ-4-հիդրօքսի-2-բուտեն (բուտան)-4-օլիդները ցուցաբերում են օդակա-շղթայական իզոմերային փոխարկումներ՝ մինչդեռ համանման կառույցի լակտամները գոյություն ունեն միայն ցիկլիկ ձևով և ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են հալոֆորմային ճեղքման:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF TRYHALOMETHYLALCOHOLS

VII. TRICHLOROMETHYLATION OF CYCLIC ANHYDRIDES AND IMIDS BY TRICHLOROACETIC ACID-DMSO SYSTEM

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS and A. A. AVETISSIAN

Trichloromethylation of phthalic, maleic and succinic anhydrides as well as phthal- and maleimid by trichloroacetic acid-DMSO system has been carried out. It has been shown that the resulting 4-trichloromethyl-4-hydroxy (and 2-butene)-4-olides shown ring-chain tautomerism. in the mean time the lactams of similar structure have cyclic constitution and under the reaction conditions undergo the partial haloform cleavage.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Atkins P. J., Gold V., Wassef W. N. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1964, v. 11 № 7, p. 1247.
2. Winston A., Bederka J. P. M., Isner W. G., Juliano P. C., Sharp J. C. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 8, p. 2784.
3. Валтер Р. Э., Баце А. Э. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1988, № 4, с. 455.