

4. Авт. свид. 1642462 (1991), СССР/Г. С. Григорян, А. И. Талогов, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян—Бюлл. изобр., 1991, № 15.
5. Небер В. А., Голель Г. В.—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1989, с. 327.
6. Яковлева Л. А., Юфит С. С.—Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982, с. 184.
7. Демлов Э., Демлов З.—Межфазный катализ. М., Мир, 1987, с. 465.
8. Реакция сорб с органическими соединениями/Под ред. М. Г. Воронкова. Новосибирск, Наука, 1979, с. 368.

Армянский химический журнал, т. XIV, № 3—4, стр. 243—249 (1992 г.)

УДК 547.59.322.397

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. И. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 5-АЛКЕН-4-ОЛИДОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ 4- И 5-АЛКЕНОВЫХ КИСЛОТ

А. И. СТЕПАНИАН, А. Р. МИХАЕЛЯН, Э. М. ОВИНЯН, Ш. О. БАДМЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

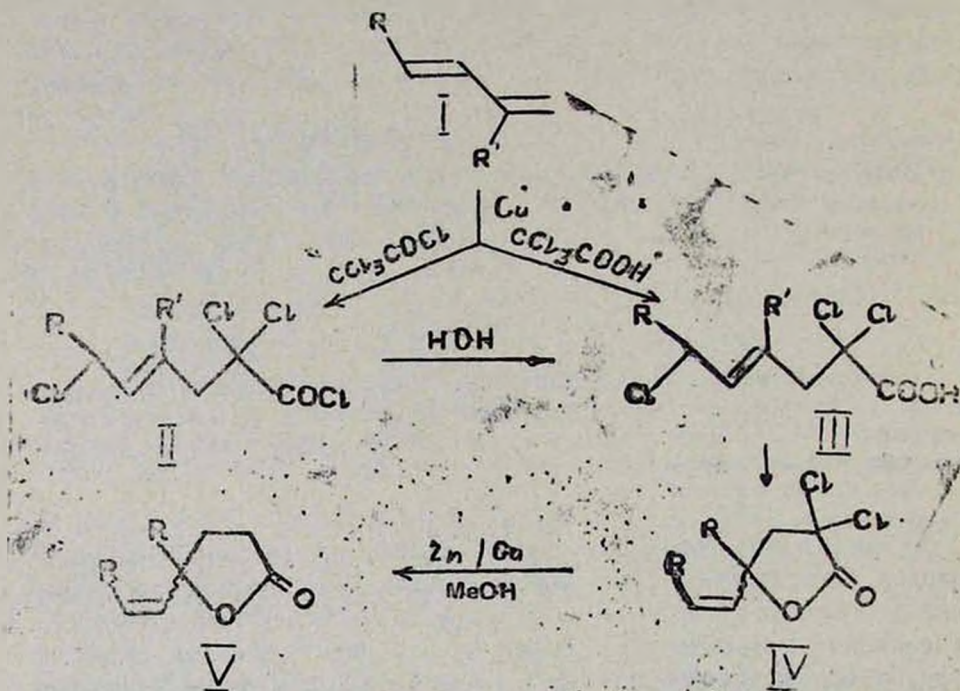
Поступило 23 VII 1991

Разработаны методы синтеза замещенных хлорсодержащих 4- и 5-алкеновых кислот, их хлорангидридов и 5-алкен-4-олидов. Показано, что при нагревании хлорсодержащие 4- и 5-алкеновые кислоты претерпевают стереоселективную циклизацию, образуя 5-алкен-4-олиды.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Поиск новых, доступных путей синтеза производных 5-алкен-4-олидов представляет значительный интерес, поскольку некоторые из них входят в состав феромонов [1], другие являются полупродуктами в синтезе пиретринов [2]. Известно, что сернокислотный гидролиз эфиров 2,2,6-трихлор-4-метил-4-гексеновой кислоты (продуктов присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты к изопрену) приводит к 4-метил-4-винилбутанолиду [3]. Очевидно, что с практической точки зрения более удобен синтез бутанолидов, исходящий из хлорангидридов соответствующих кислот или самой кислоты. Это побудило нас исследовать реакцию радикального присоединения трихлор-ацетилхлорида к трихлоруксусной кислоте к различным сопряженным диенам. Показано, что трихлор-ацетилхлорид, аналогично эфирам и нитрилам трихлоруксусной кислоты [4], в присутствии каталитических количеств ионов одновалентной меди в ацетонитриле присоединяется к сопряженным диенам с образованием хлорангидридов замещенных алкеновых кислот II и VII. Отметим, что региохимия присоединения зависит как от природы, так и от положения заместителя в диене. Показано, что электронодонорная метильная группа в изопрене и электроноакцепторный атом хлора в хлоропрене одинаково влияют на региохимию присоединения, направляя первоначальную атаку радикала на конечный углерод замещенной кратной связи диена. В итоге получаются продукты 1,4-присоединения—хлорангид-

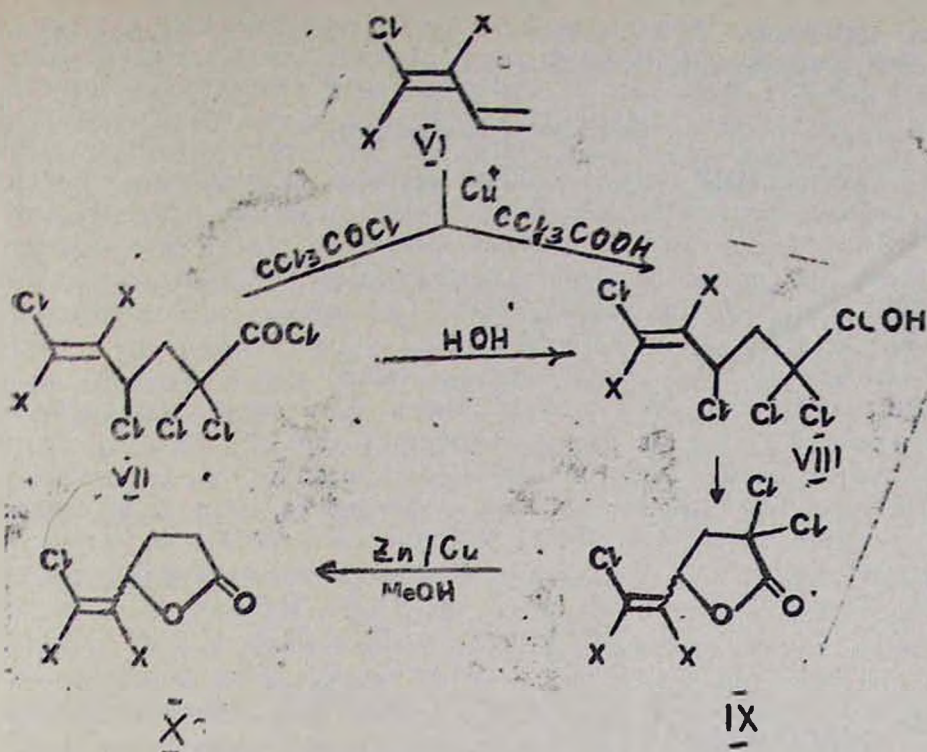
риды 2,2,6-трихлор-4-метил(хлор)-4-гексеновой кислоты (II б, в). Доказательством вышесказанного являются как данные ИК [ν C=C 1645 (1650) см^{-1}] и ПМР [5,70 мд (6,05 мд) т, (1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$] спектров, свидетельствующие об образовании тризамещенной двойной связи, так и хим. сдвиги и мультиплетности характерных для соединений II б, в метиленовых протонов [4,05 мд (4,15 мд) д (2H, CH_2Cl , $J=7,5$ Гц) и 3,25 мд (3,55 мд) с (2H, CH_2CCl_2)]. В случае 1-алкилзамещенных диенов атака телогена направляется на терминальный углерод незамещенной двойной связи также с образованием продуктов 1,4-присоединения.



IIa, IIIa, IVa. $R=R'=H$; IIб, IIIб, IVб, Vб. $R=H$, $R'=CH_3$;
IIв, IIIв. $R=H$, $R'=Cl$; IIг, IIIг, IVг. $R=C_6H_{11}$, $R'=H$; IIд. $R=Cl$, $R'=H$.

В отличие от этого присоединение трихлорацетилхлорида к α -хлоропрену и 1,1,2-трихлорбутadiену в основном протекает по незамещенной кратной связи, приводя к продуктам 4,3-присоединения—хлорангидридам 2,2,4,6-тетрахлор-5-гексеновой (VIIa) и 2,2,4,5,6,6-гексахлор-5-гексеновой (VIIб) кислот, соответственно. В случае α -хлоропрена с выходом до 10% получается также продукт 4,1-присоединения—хлорангидрид 2,2,6,6-тетрахлор-4-гексеновой кислоты (IIд).

Анализ полученных результатов дает основание предположить, что региональность присоединения трихлорацетилхлорида к 1,3-диенам в основном зависит от электронных факторов заместителей, находящихся в 1-положении диеновой системы, что согласуется с данными работы [7].



При обработке соединений II и VII водой выделены хлорсодержащие 4- и 5-алкеновые кислоты III и VIII. Последние были идентифицированы в смеси сырых продуктов, т. к. при нагревании происходит внутримолекулярная циклизация, приводящая к 5-алкен-4-олидам IV и IX.

Результативным оказался также альтернативный путь синтеза 5-алкен-4-олидов реакцией 1,3-диенов непосредственно с трихлоруксусной кислотой. Отметим, что от замены телогена регионаправленность присоединения не меняется. Как и ожидалось, кислоты III и VIII в условиях реакции (60—80°) подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием 4-алкенилбутанолидов IV и IX. Исключение составляет 2,2,4-трихлор-4-гексеновая кислота (IIIв), которая даже при перегонке не циклизуется. Этот факт, по всей вероятности, объясняется наличием в α -положении электроноакцепторного атома хлора. Хлорсодержащие бутанолиды IV и IX гладко восстанавливаются в присутствии цинк-медной пары в бутанолиды V и X согласно [5].

Определенный интерес представляло также установление геометрии кратной связи полученных 5-алкен-4-олидов. В частности, это было связано с тем, что разработанная схема давала возможность синтезировать 5-тетрадецен-4-олид (Vr), z-изомер которого является половым феромоном японского жука. Однако сопоставление ПМР спектральных данных полученных нами 5-алкен-4-олидов с известными [1, 6] однозначно свидетельствует о том, что внутримолекуляр-

ная циклизация 4-, 5-алкеновых кислот III и VIII в основном приводит к образованию Е-5-алкен-4-олидов.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе „Perkin-Elmer R-12B“ с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС. ИК спектры записаны на спектрометрах «UR-20», «Specord 75IR». ГЖХ анализ проведен на хроматографе «ЛХМ-80», на колонке 2000 $\times$ 3 мм, заполненной 5% SE-30 на носителе „Chromaton N-AW-DMCS“ (0,160—0,200 мм).

Хлорангидрид 2,2,6-трихлор-4-гексеновой кислоты (IIa). В смесь 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила при 70—75° пропускают медленный ток бутадиена в течение 12 ч. Затем в охлажденную реакционную смесь добавляют 50 мл сухого эфира, выпавший осадок фильтруют и отделяют. После удаления растворителя органический остаток перегоняют под низким давлением и получают 9,67 г (41%) IIa. Т. кип. 80°/8 мм, n_D^{20} 1,4310, d_4^{20} 1,4642. Найдено, %: С 30,75; Н 2,90; Cl 60,47. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 30,50; Н 2,54; Cl 60,17. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1800 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,20—5,70 м (2H, CH=CH); 4,00 д (2H, CH_2Cl , $J=6,0$ Гц); 3,20 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$, $J=6,0$ Гц).

Хлорангидрид 2,2,6-трихлор-4-метил-4-гексеновой кислоты (IIб). Смесь 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила в атмосфере азота нагревают в течение 3 ч. После охлаждения добавляют 50 мл сухого эфира, фильтруют. После удаления растворителей перегонкой в вакууме получают 18 г (72%) хлорангидрида IIб. Т. кип. 88°/2 мм, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 1,4944. Найдено, %: С 33,54; Н 3,40; Cl 56,58. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 33,60; Н 3,20; Cl 56,80. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C), 1785 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,70 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц); 4,05 д (2H, CH_2Cl , $J=7,5$ Гц); 3,25 с (2H, CH_2CCl_2); 1,85 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$).

Хлорангидрид 2,2,4,6-тетрахлор-4-гексеновой кислоты (IIв). Вышеописанным способом из 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 8,85 г (0,1 моля) хлоропрена, 0,1 г закиси меди и 0,1 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила получают 19,82 г (73,3%) хлорангидрида IIв. Т. кип. 132°/9 мм, n_D^{20} 1,5298, d_4^{20} 1,5083. Найдено, %: С 26,90; Н 2,10; Cl 65,72. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 26,65; Н 1,87; Cl 65,56. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1655 (C=C), 1770, 1800 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,05 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц); 4,15 д (2H, CH_2Cl , $J=7,5$ Гц); 3,55 с (2H, CH_2CCl_2).

Хлорангидриды 2,2,4,6-тетрахлор-5-гексеновой кислоты (VIIa) и 2,2,6,6-тетрахлор-4-гексеновой кислоты (IIд). Аналогично из 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 8,85 г (0,1 моля) α -хлоропрена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила получают 19,6 г (72,5%) смеси VIIa и IIд. Т. кип. смеси 115°/5 мм, n_D^{20} 1,5180, d_4^{20} 1,4976. Найдено, %: С 26,33; Н 2,05 Cl 65,68. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$.

Вычислено, %: С 26,65; Н 1,87; Cl 65,56. После разделения 1 г смеси на колонке (силикагель, эфир:гексан—1:16) получают 0,89 г (89%) хлорангидрида VIIa. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C), 1780 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,8—6,6 м (2H, $\text{ClCH}=\text{CH}$), 5,15 м (1H, CHClCH_2), 3,25 д (2H, CH_2CHCl , $J=6,75$ Гц). Получают 0,1 г (10%) хлорангидрида IIд. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C), 1775 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,8—6,65 м (3H, CHCl_2 , $\text{CH}=\text{CH}$), 3,20 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$).

Хлорангидрид 2,2,4,5,6,6-гексахлор-5-гексеновой кислоты (VIIб). Аналогичным образом из 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 15,75 г (0,1 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила получают 19,7 г (58%) хлорангидрида VIIб. Т. кип. $118^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5385, d_4^{20} 1,6165. Найдено, %: С 21,52; Н 1,15; Cl 73,38. $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 21,24; Н 0,89; Cl 73,15. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 (C=C), 1780, 1810 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,65 т (1H, CHCl , $J=7,5$ Гц) 3,15 д (2H, CH_2 , $J=7,5$ Гц).

Хлорсодержащие 4- и 5-алкеновые кислоты III и VIII. Смесь 0,1 моля трихлорацетилхлорида, 0,1 моля диена, 0,5 г закиси меди, 0,5 г хлорида меди в 25 мл ацетонитрила нагревают при $70-75^\circ$ в течение 5—7 ч, затем добавляют 30 мл воды, поддерживая температуру $15-20^\circ$. После окончания экзотермической реакции органическую часть экстрагируют эфиром. Полученные после отгонки эфира 4- и 5-алкеновые кислоты III и VIII идентифицируют в смеси сырых продуктов (кроме IIIв), т. к. при перегонке они претерпевают внутримолекулярную циклизацию, образуя 5-алкен-4-олиды IV и IX (табл. I).

Таблица I

Соединения III, IV, IX

Соединение	Брутто-формула	Выход, %, по методу		Т. кип., $^\circ\text{C}/\text{мм}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
		а	б				С	Н	Cl	С	Н	Cl
IIIa	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_4$	65	48	156/3	1,5248	1,5182	28,75	2,32	56,20	28,60	2,41	56,29
IVa	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2$	40,5	39	102/5	1,4892	1,4438	39,63	3,45	39,12	39,81	3,35	39,17
IVб	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$	70,5	64,6	89/5	1,4855	1,4923	42,90	4,30	36,45	43,10	4,14	36,36
IVг	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2$	—	39,5	—	1,4833	—	57,42	7,65	24,35	57,33	7,58	24,18
IXa	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$	72	64,3	140/5	1,5160	1,4660	33,45	2,50	49,18	33,41	2,32	49,36
IXб	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$	58	42,7	150/3	1,5420	1,6471	25,15	1,29	62,18	25,34	1,07	62,34

5-Алкен-4-олиды IV и IX. Смесь 0,1 моля сухой трихлоруксусной кислоты, 0,1 моля диена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила нагревают при $70-75^\circ$ в течение 5—7 ч. После обработки вышеописанным способом получают 5-алкен-4-олиды IV и IX (табл. I).

ИК и ПМР спектры кислот III и VIII и бутанолидов IV и IX

Соединение	ИК спектры, ν , см^{-1}	ПМР спектры, δ , м.д.
IIIa	1635 (C=C), 1750 (C=O), 2900–3500 (OH)	11,5 с (1H, OH), 5,90 м (2H, CH=CH), 4,05 д (2H, CH ₂ Cl, $J=6,5$ Гц), 3,20 д (2H, CH ₂ C=, $J=6,5$ Гц)
IIIб	1640 (C=C), 1740 (C=O), 3000–3500 (OH)	12,0 с (1H, OH), 5,75 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц), 4,10 д (2H, CH ₂ Cl, $J=7,5$ Гц), 3,25 с (2H, CH ₂ CCl ₂), 1,90 с (3H, CH ₃ C=)
IIIв	1650 (C=C), 1740 (C=O), 2900–3500 (OH)	12,0 с (1H, OH), 6,10 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц), 4,20 д (2H, CH ₂ Cl, $J=7,5$ Гц), 3,60 с (2H, CH ₂ CCl ₂)
VIIa	1620 (C=C), 1750 (C=O), 2900–3500 (OH)	11,50 с (1H, OH), 5,90–6,70 м (2H, CH=CH), 5,15 м (1H, CHCl ₂), 3,30 д ушир (2H, CH ₂ CHCl, $J=6,5$ Гц)
VIIIб	1580 (C=C), 1740 (C=O), 2900–3500 (OH)	11,5 с (1H, OH), 5,65 т (1H, CHCl, $J=7,5$ Гц), 3,15 д (2H, CH ₂ , $J=7,5$ Гц)
IVa	1060, 1120, 1190, 1220 (COC), 1620, 3100 (CH=CH ₂), 1800 (C=O)	6,2–5,2 м (3H, CH ₂ =CH), 5,00 т (1H, CHO, $J_1=10,5$ Гц, $J_2=J_3=6,75$ Гц), 3,20 дд (1H, CH ₂ , $J_1=6,75$ Гц, $J_2=16,5$ Гц), 2,65 дд (1H, CH ₂ , $J_1=10,5$ Гц, $J_2=16,5$ Гц)
IVб	1090, 1120, 1150 (COC), 1650 (C=C), 1780, 1790 (C=O)	6,25–5,10 м (3H, CH ₂ =CH), 3,20 д и 2,95 д (2H, CH ₂ , $J=16,5$ Гц), 1,60 с (3H, CH ₃)
IVг	1070, 1120, 1190, 1250 (COC), 1670 (C=C), 1800 (C=O)	6,10–5,20 м (2H, CH=CH), 4,95–4,40 м (1H, CHO), 3,05 дд и 2,50 дд (2H, CH ₂ кольца, $J_1=6,0$ Гц, $J_2=10,5$ Гц, $J_3=16,5$ Гц), 1,95 м (2H, CH ₂ C=), 1,20 с. ушир. (CH ₂) ₂ , 0,8 т (3H, CH ₃)
IXa	1670, 1100, 1170 (COC), 1620 (C=C), 1730 (C=O)	6,25 д (1H, C=CH, $J_1=15$ Гц), 6,05 дд (1H, CHCl=C, $J_1=15$ Гц, $J_2=7,5$ Гц), 5,15 м (1H, CHO, $J_1=9,0$ Гц, $J_2=6,7$ Гц, $J_3=7,5$ Гц), 3,35 дд (1H, CHCl ₂ , $J_1=16,5$ Гц, $J_2=6,7$ Гц), 2,80 дд (1H, CCl ₂ CH, $J_1=16,5$ Гц, $J_2=9,0$ Гц)
IXб	1090, 1120, 1190 (COC), 1590 (C=C), 1800 (C=O)	5,80 дд (1H, CHO, $J_1=6,75$ Гц, $J_2=9,5$ Гц), 3,20 дд и 2,90 дд (2H, CH ₂ , $J_1=6,75$ Гц, $J_2=9,5$ Гц, $J_3=16,5$ Гц)

4-Метил-5-гексен-4-олид (Vб). Из 1,95 г (0,01 моля) 2,2-дихлор-4-метил-5-гексен-4-олида (IVб) в присутствии цинк-медной пары, приготовленной из 2,5 г (0,04 моля) цинка и 5 мл 2% CuSO₄ в 10 мл метанола по методике [5], получают 0,9 г (69,2%) соединения Vб. Т. кип. 96°/2 мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,5017. Найдено, %:

C 64,31; H 7,94. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено, %: C 64,61; H 7,94. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1090, 1140, 1150, 1210 (COC), 1650 (C=C), 1790 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,95 дд (1H, CH=, $J_1=12$ Гц, $J_2=19,5$ Гц); 5,25 дд и 5,10 дд (2H, CH₂=, $J_1=12$ Гц, $J_2=19,5$ Гц, $J_3=2,8$ Гц); 2,75—1,80 м (4H, CH₂CH₂), 1,4 с (3H, CH₃).

ՉԶԱԳԵՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

CLIII. 5-ԱԼԿԵՆ-4-ՕԼԻԴԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ, ՀԻՄՆՎԱԾ ՔԼՈՐՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 4- ԵՎ 5-ԱԼԿԵՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ, Է. Մ. ՀՈՎԻՎՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Մշակված են տեղակալված քլորպարունակող, 4- և 5-ալկենային թթուները, նրանց քլորանհիդրիդների և 5-ալկեն-4-օլիդների սինթեզի եղանակները:

Ցույց է տրված, որ տաքացնելիս քլորպարունակող 4- և 5-ալկենային թթուները ենթարկվում են ստերեոսեկետիվ ցիկլացման E-5-ալկեն-4-օլիդների առաջացմամբ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CLIII. A NOVEL SYNTHESIS ROUTE TO 5-ALKEN-4-OLYDES ON THE BASIS OF THE CHLOROCONTAINING 4- AND 5-ALKENOIC ACIDS

A. N. STEPANIAN, A. R. MIKHAELIAN, E. M. HOVYVIAN and Sh. H. BADANIAN

The synthesis of the substituted chlorocontaining 4- and 5-alkenoic acids, corresponding acid chlorides and 5-alken-4-olydes have been elaborated. It has been shown, that chlorocontaining 4- and 5-alkenoic acids under heating underwent stereoselective cyclization to form E-5-alken-4-olydes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Pirkle W. H., Adams P. E. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 13, p. 2169.
2. Klemmensen P. D., Anderson H. K., Madson H. B., Svedson A. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 3, p. 416.
3. Бадян Ш. О., Степанян А. Н., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 6, с. 498.
4. Бадян Ш. О., Степанян А. Н., Саркисян К. Л. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 6, с. 1974; Габриелян К. А., Степанян А. Н., Бадян Ш. О. — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Совр. состояние и перспективы развития теорет. основ. производства хлорорганических продуктов», Баку, 1985, т. 11, с. 139.
5. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Бадян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 2, с. 122.
6. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Лебедева К. В., Мязорг У. Ю., Паносян Г. А., Бадян Ш. О. — ХПС, 1984, № 1, с. 98.
7. Старцев В. В., Зубрицкий Л. М., Петров А. А. — ЖОХ, 1988, т. 58, с. 1592.