

УДК 547.391.82:547.473

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ И ЛАКТОНИЗАЦИЯ АДДУКТА ТРАНС-ПИПЕРИЛЕНА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Т.Г.Халилова, Ш.М.Эйвазова, Р.Ф.Ганбарова, М.А.Рустамов

Азербайджанский технический университет
AZ 1073 Баку, пр.Г.Джавида, 25; e-mail: aztu@aztu.org

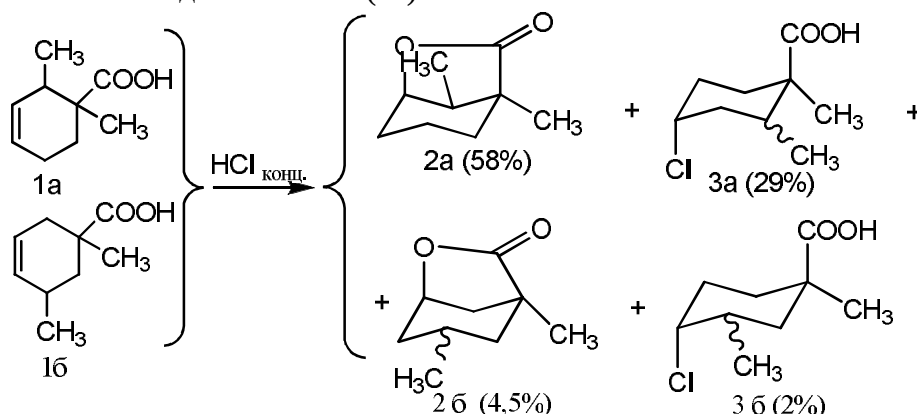
Изучено поведение 1,2- и 1,5-диметилпроизводных циклогекс-Зенкарбоновой кислоты в реакциях гидрохлорирования. Изучена региоселективность и в ряде случаев стереохимия процесса, показана возможность протекания процессов лактонизации. Рассмотрены некоторые конформационные аспекты взаимопревращения хлорзамещенных кислот и лактонов оксикислот.

Ключевые слова: гидрохлорирование, транс-пиперилен, метакриловая кислота

Непредельные изомерные 1,2-диметил-(1а) и 1,5-диметил-циклогекс-3-енкарбоновые кислоты (1б) были получены по реакции Дильса-Альдера из транс-пиперилена и метакриловой кислоты [1,2]. При гидрохлорировании смеси кислот (1а) и (1б) получена сложная смесь продуктов, из которой по методике [3] перегонкой и кристаллизацией выделили лактоны (2а) и (2б), а также хлорзамещенные кислоты (3а) и (3б). Низкий выход, по отношению к суммарной массе взятых непредельных кислот свидетельствует о происхождении лактона (2б) и кислоты (3б) из циклогексенкарбоновой кислоты (1б), а полученные со значительными выходами лактон (2а) и

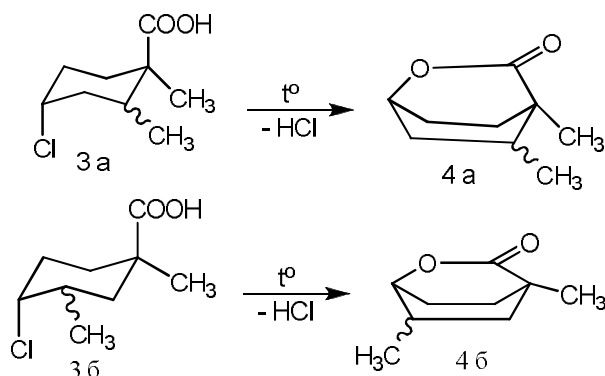
кислота (3а) могут быть только продуктами реакции непредельной кислоты (1а). Строение выделенных соединений определено по данным ИК, ЯМР спектров, встречным синтезом и на основании ряда реакций. Полоса поглощения лактонного карбонила в ИК-спектрах веществ (2а) и (2б) находится при 1780 см^{-1} , что свидетельствует пятичленному лактонному циклу [4-7].

Циклизацией непредельных кислот (1а) и (1б) при нагревании с хлоридом цинка в нитрометане те же лактоны (2а) и (2б) получены с выходами 90% и 6% соответственно.



При попытке перегонки хлорзамещенных кислот (3а) и (3б) при атмосферном давлении произошло отщепление хлористого водорода, и были получены лактоны, отличающиеся от (2а) и (2б). На основании карбонильной полосы поглощения, находящейся при 1750 см^{-1} ,

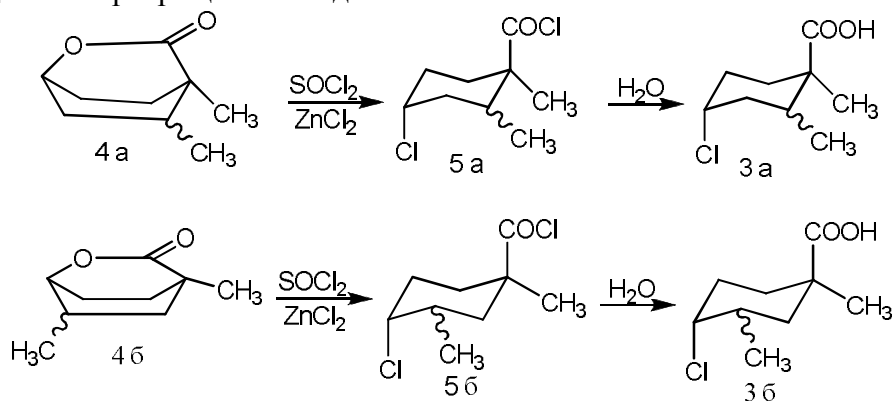
полученным соединениям приписана структура шестичленных δ -лактонов. Следовательно, как кислота (3а), так и изомерная ее кислота (3б) имеют атом хлора в четвертом положении относительно карбоксильной группы.



Раскрытием лактонов (4 а, б) при действии $\text{SOCl}_2 / \text{ZnCl}_2$ [8] мы получили хлорангидриды (5 а, б) и гидролизовали их до соответствующих кислот, которые по своим характеристикам идентичны образцам, полученным при гидрохлорировании соединений (1 а, б).

Проведенные превращения свидетель-

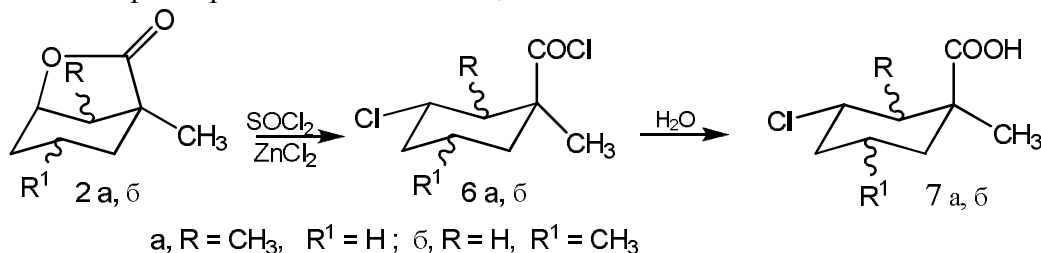
ствуют о транс-1,4- расположении атома хлора и карбоксильной группы. Данные спектров ЯМР соответствуют этому структурному отнесению. Сигнал $\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$ в спектре соединения (3 а) представляет собой мультиплет с шириной равной 13 Гц, что указывает на аксиальное положение хлора.



В спектре соединения (3 б) этот параметр еще меньше - 10 Гц. Это, видимо, из-за отсутствия одной вицинальной КССВ, так как один из соседних протонов замещен метильной группой. Химические сдвиги геминальных протонов к атомам хлора также свидетельствуют об аксиальном расположении последних (4.35 и 4.38 м.д у 3 а и 3 б).

В реакции γ -лактонов 2 а, б с $\text{SOCl}_2 / \text{ZnCl}_2$ получены хлорангидриды 6 а, б, гидролиз которых привел к кислотам 7 а,

б. В реакционной смеси при гидрохлорировании кислот 1 а, б эти хлорпроизводные не были обнаружены. Предлагаемая конфигурация атома хлора подтверждается данными ЯМР-спектров. Параметры сигнала $\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$ соответствуют экваториальному расположению заместителя: для кислоты 7а химический сдвиг 3.95 м.д., ширина сигнала 31 Гц, для 7 б соответственно 3.98 м.д., следовательно метильные группы при C^2 и C^5 на изучаемую реакцию заметно не влияют.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для всех полученных соединений были сняты ИК спектры на приборе «UR-20» (тонкая пленка или вазелиновое масло); частоты в ИК спектре отвечали наличию функциональных групп в соответствии с приписанной формулой. ТСХ проводили на силикагеле в системе петролейный эфир – эфир – уксусная кислота 90:10:4.5. ЯМР спектры снимали на приборе “Bruker – 300” с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

Гидрохлорирование 1,2- и 1,5-диметилциклогекс-3-енкарбоновых кислот (1 а и 1 б). 0.5 моля смеси кислот (1 а) и (1 б) и 1 моля концентрированной соляной кислоты нагревали в течение 8 часов при перемешивании на кипящей водяной бане, отделяли органический слой от водного слоя, водный слой экстрагировали эфиром, объединенные органические экстракты сушили $MgSO_4$. После отгонки растворителя и повторной перегонки остатка получено: а) фракция с $T_{кип.}$ 106-110°C (2 мм. рт. ст.), из которой при охлаждении выкристаллизовывалось 3.5 г (4.5%) 1,3-диметил-6-оксабицикло[3.2.1]октан-7-она (2 б), $T_{кип.}$ 98-99°C (2 мм. рт. ст.), $T_{пл.}$ 29-30°C (из н.гексана). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1780, 1235, 1170. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 0.93 д (3H, CH_3 ; $J=6,5$ Гц), 1.15 с (3H, CH_3), 1.2-2.1 м (7H, CH_2 , CH Me), 4.62 м (1H, HCO). При повторной перегонке жидкой части получили 45 г (58%) 1,8-диметил-6-оксабицикло[3.2.1]октан-7-она (2 а), $T_{кип.}$ 106.5-107.5°C (2 мм. рт. ст.), d_4^{20} 1.0606. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1780, 1240, 1180. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 1.07 д (3H, CH_3 ; $J=7$ Гц), 1.19 с (3H, CH_3), 1.16-2.3 м (7H, CH_2 , CH Me), 4.71 м (1H, HCO). б) фракция с $T_{кип.}$ 157-160°C (2 мм.рт.ст), из которой при охлаждении выкристаллизовалось и отфильтровано 2 г (2%) транс-4-хлор-1,3-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (3 б); $T_{пл.}$ 133-134°C (EtOH-H₂O 1:4), R_f 0.35. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1715, 710, 585. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 0.95 д (3H, CH_3 ; $J=7$ Гц), 1.16 с (3H, CH_3), 1.25-2.15 м (7H; CH_2 , CH), 4.38 м (1H, HCCl), 11.44 с (1H, COOH). При повторной перегонке жидкого остатка

получили 28 г (29%) транс-4-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (3 а); $T_{кип.}$ 157-159°C (2 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4880, d_4^{20} 1.1476. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1710, 705, 630, 575. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 0.93 д (3H, CH_3 ; $J=7$ Гц), 1.17 с (3H, CH_3), 1.3-2.10 м (7H; CH_2 , CH), 4.35 м (1H, HCCl), 10.96 с (1H, COOH).

1,8-(2 а) и 1,3-диметил-6-оксабицикло[3.2.1]октан-7-он (2 б).

0.5 моля смеси кислот (1 а) и (1 б) в 150 мл нитрометана в присутствии 0.5 моля $ZnCl_2$ при перемешивании нагревали в течение 7 часов при 70-80°C. Разлагали ледяной водой, подкисленной HCl, водный слой отделяли от органического и экстрагировали эфиром. Экстракт смешивали с органическим слоем и сушили $MgSO_4$. Растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 74 г вещества с $T_{кип.}$ 106-110°C (2 мм.рт.ст), из которого при охлаждении выкристаллизовалось 4.6 г (6.0%) γ -лактона (2 б). Физико-химические константы идентичны с характеристиками γ -лактона, полученного при гидрохлорировании смеси кислот (1 а, б). При повторной перегонке жидкой части получено 69 г (90%) γ -лактона (2 а). Физико-химические константы совпадают с характеристиками γ -лактона, полученного гидрохлорированием смеси кислот (1 а, б).

4,5-Диметил-2-оксабицикло[2.2.2]-октан-3-он (4 а). При перегонке при атмосферном давлении 19.05 г (0.1 моля) транс-4-хлор-1,2-диметилциклогексан-карбоновой кислоты (3 а) получено 14.8 г (96%) δ -лактона (4 а); $T_{кип.}$ 128-129°C (20 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4700, d_4^{20} 1.0511. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1750, 1225, 1150. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 1.00 д (3H, CH_3 ; $J=7$ Гц), 1.16 с (3H, CH_3), 1.2-2.15 м (7H, CH_2 , CH), 4.60 м (1H, HCO).

4,6-Диметил-2-оксабицикло[2.2.2]-октан-3-он (4 б). При атмосферной перегонке из 0.5 моля транс-4-хлор-1,3-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (3 б) получено 7.5 г (97%) δ -лактона (4 б), $T_{кип.}$ 138-140°C (20 мм.рт.ст.), n_D^{20} 1.4710,

d_4^{20} 1.0498. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1750, 1225, 1160. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 0.97 д (3H, CH_3 ; $J=7$ Гц), 1.14 с (3H, CH_3), 1.7-2.0 м (7H; CH_2 , CH), 4.54 м (1H, HCO).

Хлорангидрид транс-4-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (5 а). Смесь 0.1 моля δ -лактона (4 а) и 0.11 моля SOCl_2 и 0.01 моля ZnCl_2 перемешивая, нагревали в течение 10 часов при 60-70°C. Затем перегоняли в вакууме и получили 18.7 г (89%) хлорангидрида транс-4-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (5 а); $T_{\text{кип.}}$ 111-112°C (2 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4956, d_4^{20} 1.1771. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1795, 720, 580.

Хлорангидрид транс-4-хлор-1,3-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (5 б). По вышеописанной методике из 7.7 г (0.05 моля) δ -лактона (4 б), 6.5 г (0.055 моля) SOCl_2 и 1 г ZnCl_2 получили 9.6 г (92%) хлорангидрида (5 б); $T_{\text{кип.}}$ 118-119°C (5 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4983, d_4^{20} 1.1795. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1790, 725, 640, 575.

Хлорангидрид транс-3-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (6 а). Аналогично вышеуказанной методике, реакцией 0.1 моля γ -лактона (2 а) и 0.11 моля SOCl_2 в присутствии 1.5 г ZnCl_2 получено 19.2 г (92%) хлорангидрида транс-3-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (6 а); $T_{\text{кип.}}$ 96-97°C (1мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4910, d_4^{20} 1.1721. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1795, 845, 795, 770.

Хлорангидрид транс-5-хлор-1,3-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (6 б). По вышеприведенной методике из 7.7 г (0.05 моля) γ -лактона (2 б), 6.5 г (0.05 моля) SOCl_2 и 1 г ZnCl_2 получили 9.87 г (94%) хлорангидрида (6 б); $T_{\text{кип.}}$ 114-115°C (5 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4915, d_4^{20} 1.1738. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1795, 840, 785, 765.

Транс-4-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновая кислота (3 а) через хлор-

ангидрид (5 а). 20.9 г (0.1 моля) хлорангидрида (3 а) и 100 мл дистиллированной воды перемешивали в течение 5 часов при комнатной температуре и оставили на ночь. Органический слой отделяли от водяного и после обработки по обычной методике перегоняли в вакууме. Получено: 18 г (94%) кислоты (3 а); $T_{\text{кип.}}$ 158-159°C (2 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4881, идентичной также по данным ИК спектров кислоте, полученной гидрохлорированием кислоты (1 а).

Транс-4-хлор-1,3-диметилциклогексанкарбоновая кислота (3 б) через хлорангидрид (5 б). При гидролизе 5.22 г (0.025 моля) хлорангидрида (5 б) получено 4.4 г (92%) кислоты (3 б), физико-химические константы которой совпадают с характеристиками кислоты, полученной гидрохлорированием кислоты (1 б).

Транс-3-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновая кислота (7 а) через хлорангидрид (6 а). Аналогично вышеуказанной методике из 0.1 моля хлорангидрида (6 а) получено 18.25 г (96%) транс-3-хлор-1,2-диметилциклогексанкарбоновой кислоты (7 а); $T_{\text{кип.}}$ 140-142°C (3 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4870, d_4^{20} 1.1503. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1710, 840, 770, 750. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 0.98 д (3H, CH_3 ; $J=6,5$ Гц), 1.15 с (3H, CH_3), 1.2-2.40 м (7H; CH_2 , CH), 3.95 м (1H, HCCl), 11.00 с (1H, COOH).

Транс-3-хлор-1,5-диметилциклогексанкарбоновая кислота (7 б) через хлорангидрид (6 б). По вышеприведенной методике из 5.22 г (0.025 моля) хлорангидрида (6 б) получили 4.5 г (95%) кислоты (7 б); $T_{\text{кип.}}$ 152-154°C (15 мм.рт.ст), n_D^{20} 1.4835, d_4^{20} 1.1427. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1705, 830, 775, 745. Спектр ЯМР (δ , м.д.): 0.98 д (3H, CH_3 ; $J=7$ Гц), 1.14 с (3H, CH_3), 1.16-2.4 м (7H; CH_2 , CH), 3.98 м (1H, HCCl), 12.10 с (1H, COOH).

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров И.Н., Кузнецова А.И., Кузнецов Н.В. Структурная направленность диенового синтеза. //Ж. Общ. Химии. 1955. т. 25. № 1. С. 88-108.
2. Назаров И.Н., Титов Ю.А., Кузнецова А.И. Структурная направленность с несимметричными диенофилами. // Докл. АН СССР. 1959. т. 124. № 3. С. 586-588.
3. А.С. 693680 (СССР). Способ разделения смеси 1,3- и 1,4-диметилциклогекс-3-енкарбоновых кислот. Исмаилов А.Г., Рустамов М.А., Ахмедов А.А., Амиров Ш.А.
4. Назаров И.Н., Кучеров В.Ф., Андреев В.М. Стереохимия лактонов Δ^4 -окталин-1,2-дикарбоновых кислот. //Изв. АН СССР, ОХН. 1956. № 8. С. 951-959.
5. Кучеров В.Ф., Серебряков З.П. Синцис- Δ^7 -гидринден-4,5-дикарбоновая кислота и ее стереоспецифические превращения. // Изв.АН СССР, сер. хим., 1960. № 6. С. 1057-1065.
6. Dowle M.D., Davies D.I. Synthesis and synthetic Utility of halo lactones. //Chem. Soc. Rev., 1979. v. 8. № 2. p. 171-198.
7. Soti M.F., Bod P., Sohar P. Spectroscopic study of isomeric cyclohexan carboxylic Acid Derivatives. //Kem. Kozl., 1980. v. 54. № 2-3. p. 302-307.
8. Goel O.F., Seamans R.E. The synthesis of 4-chlorobutyric Acid Ester from γ -Butyrolactone. // Synthesis. 1973. № 9. p. 538-539.

**TRANS-PIPERİLENİN METAKRİL TURŞUSU İLƏ ADDUKTUNUN
HİDROKLORLAŞMASI VƏ LAKTONLAŞMASI**

T.H.Xəlilova, Ş.M.Eyvazova, R.F.Qənbərova, M.Ə.Rüstəmov

Tsikloheksen-3-karbon turşusunun 1,2- və 1,5-dimetil törəmələrinin hidroxlorlaşma reaksiyası öyrənilmişdir. Prosesin regiosektivliyi və müəyyən hallarda stereokimyası öyrənilmiş, laktonlaşma prosesinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Xlorturşuların və laktonların qarşılıqlı çevrilmələrinin konformasiyası araşdırılmışdır.

Açar sözlər: hidroxlorlaşma, trans-piperilen, metakril turşusu

**HYDROCHLORINATION AND LACTONIZATION OF METACRYL ACID
OF TRANS-PIPERYLENE WITH ITS ADDUCT**

T.G.Khalilova, Sh.M.Eyvazova, R.F.Qanbarova, M.A.Rustamov

Hydrochlorination reaction of 1,2- and 1,5-dimethyl derivatives of cyclohexene -3-carbonic acid has been studied. Regioselectivity and, in some cases, stereochemistry of the process examined, the possibility of the lactonizing process shown. Conformation aspects of mutual transformation of chloracids and lactones investigated.

Keywords: hydrochlorination, trans-piperylene, metacryl acid

Поступила в редакцию 24.03.2012.