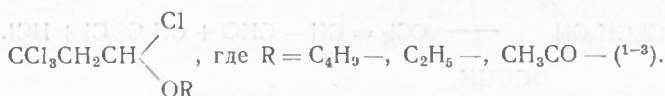


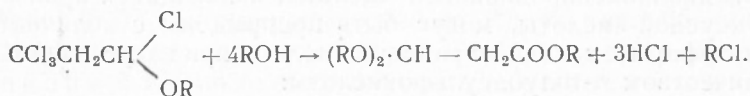
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Л. И. ЗАХАРКИН

**ПРЕВРАЩЕНИЕ 1,1,1,3-ТЕТРАХЛОР-3-АЛКОКСИПРОПАНОВ
В ЭФИРЫ β,β -ДИАЛКОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

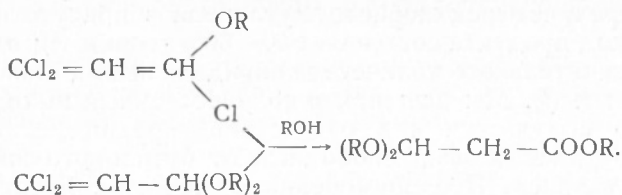
Винилбутиловый и винилэтиловый эфиры и винилацетат в присутствии перекиси бензоила присоединяют четыреххлористый углерод с образованием тетрахлорпроизводных строения:



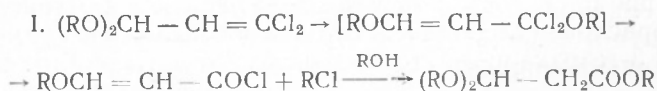
Тетрахлоралкоксипропаны в мягких условиях реагируют со спиртами, давая ацетали β,β,β -трихлорпропионового альдегида ⁽⁴⁾. Мы нашли, что более энергичное действие спиртов на тетрахлоралкоксипропаны и тетрахлорацетоксипропан приводит с высоким выходом к эфирам β,β -диалкоксипропионовой кислоты:



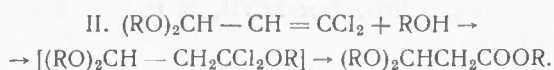
Реакция заключается в простом кипячении раствора тетрахлорпроизводного в избытке соответствующего спирта с одновременной отгонкой образующегося хлористого алкила. Таким путем из 1,1,1,3-тетрахлор-3-бутоксипропана и бутилового спирта получен бутиловый эфир β,β -дибутоксипропионовой кислоты, из 1,1,1,3-тетрахлор-3-этоксипропана и 1,1,1,3-тетрахлор-3-ацетоксипропана и этилового спирта получен этиловый эфир β,β -диэтоксипропионовой кислоты. К подобным результатам приводит взаимодействие со спиртами 1,1,3-трихлор-3-алкоксипропанов-1 и 1,1-дихлор-3,3-диалкоксипропанов-1:



Рассматривая механизм этих превращений, трудно предположить, чтобы в условиях реакции происходило прямое замещение атомов хлора в трихлорметильной группе на алкоксигруппы. Наиболее вероятно, что реакция во всех случаях протекает через образование 1,1-дихлор-3,3-диалкоксипропанов-1 и аллильной изомеризацией последних по схеме 1:

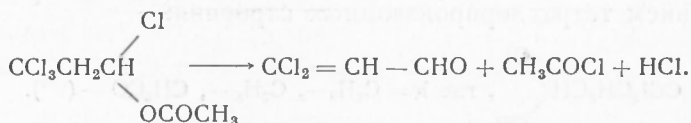


или через присоединение спирта к дихлорвинильной группе по схеме II:

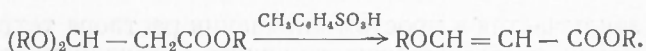


Что аллильная перегруппировка может иметь место в такой системе, как $(\text{RO})_2\text{CH} - \text{CH} = \text{CCl}_2$, подтверждается образованием при нагревании этих соединений соответствующего хлористого алкила; однако выделить второй продукт реакции — хлорангидрид β -алкоксиакриловой кислоты — не удается из-за смолообразования.

1,1,3-Трихлор-3-этоксипропен-1 получался нагреванием 1,1,1,3-тетрахлор-3-этоксипропана при 130—150°, подобно тому как описано для получения 1,1,3-трихлор-3-бутоксипропена-1 (1). Попытка получить этим же способом 1,1,3-трихлор-3-ацетоксипропен-1 из 1,1,1,3-тетрахлор-3-ацетоксипропана не привела к желаемому результату, так как последнее соединение при температурах до 200° оказалось устойчивым, а при 220—240° распадалось по схеме



Оказалось, что 1,1,3-трихлор-3-бутоксипропен-1 при 225—230° распадается с образованием β,β -дихлоракролеина и хлористого бутила. β,β -Дихлоракролеин образуется при этом с хорошим выходом. 1,1-Дихлор-3,3-диалкоксипропены-1 получались действием 1,1,3-дихлор-3-алкоксипропенов-1 на соответствующие алкоголяты натрия при охлаждении. Эфиры β,β -диалкоксипропионовой кислоты, являющиеся производными формилуксусной кислоты, могут быть превращены с количественным выходом в эфиры β -алкоксиакриловой кислоты при нагревании с небольшим количеством *n*-толуолсульфокислоты:



Найденное превращение продуктов присоединения четыреххлористого углерода к виниловым эфирам в производные формилуксусной кислоты может служить удобным способом получения последних.

Экспериментальная часть

1,1,1,3-Тетрахлор-3-бутоксипропан. При реакции винилбутилового эфира и четыреххлористого углерода в присутствии перекиси бензоила выход продукта составляет 50—60% теории (1); однако в присутствии незначительного количества пиридина выход становится почти количественным (2). Мы нашли, что количественный выход тетрахлорпроизводного получается и в отсутствие пиридина, если в реакцию брать винилбутиловый эфир, свободный от бутилового спирта и высушенный над натрием. При применении в качестве инициатора азодинитрила изомасляной кислоты количественный выход получается и без этого последнего условия.

Раствор 50 г свежеперегнанного винилбутилового эфира и 0,3 г азодинитрила изомасляной кислоты в 175 г сухого четыреххлористого углерода нагревался до начала кипения. Далее реакция происходила с саморазогреванием. После прекращения этого периода реакции нагревание продолжалось в течение 2—3 час., затем отгонялся избыток четыреххлористого углерода и остаток перегонялся в вакууме. Получено 123,4 г 1,1,1,3-тетрахлор-3-бутоксипропана (97% теории), т. кип. 74—75° при 2 мм.

1,1,1,3-Тетрахлор-3-этоксипропан получался с 92% выходом при прикапывании к кипящему четыреххлористому углероду винилэтилового эфира с растворенным в нем азодинитрилом изомасляной кислоты с такой скоростью, чтобы температура кипения смеси была не ниже 73—75°.

1,1,1,3-Тетрахлор-3-ацетоксипропан получался, как описано (3); т. кип. 70—71° при 2 мм; n_D^{20} 1,4721; d_4^{20} 1,4455; MR найдено 46,53, вычислено 46,41.

Реакция 1,1,1,3-тетрахлор-3-бутоксипропана с бутиловым спиртом. 58 г 1,1,1,3-тетрахлор-3-бутоксипропана и 80 г *n*-бутилового спирта нагревались при кипении в колбе с дефлегматором с одновременной отгонкой хлористого бутила. Нагревание продолжалось в течение 4—5 час.; за это время выделилось почти теоретическое количество хлористого водорода. Избыток бутилового спирта отгонялся в вакууме на водяной бане. Остаток фракционировался в вакууме, получено 9 г фракции, кипящей при 80—108° при 1 мм, и 53,2 г бутилового эфира β,β -дибутоксипропионовой кислоты (86% теории), т. кип. 112—114° при 1 мм; n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 0,9238; MR найдено 76,31, вычислено 76,31 (литературные данные (5): n_D^{20} 1,4278; d_4^{20} 0,9268).

Найдено %: С 65,89; 65,83; Н 10,83; 10,80
 $C_{15}H_{30}O_4$. Вычислено %: С 65,69; Н 10,94

Подобным образом 1,1,1,3-тетрахлор-3-этоксипропан и 1,1,1,3-тетрахлор-3-ацетоксипропан при кипячении с абсолютным этиловым спиртом в течение 7 час. дают этиловый эфир β,β -диэтоксипропионовой кислоты, т. кип. 95—96° при 12 мм; n_D^{20} 1,4170; d_4^{20} 0,9779; MR найдено 48,86, вычислено 48,70 (литературные данные (5): т. кип. 65° при 2 мм; n_D^{25} 1,4108).

Реакция 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1 с этиловым спиртом. 1,1,3-Трихлор-3-этоксипропен-1 получался с выходом 96% при нагревании 1,1,1,3-тетрахлор-3-этоксипропана при 130—150° до прекращения выделения хлористого водорода, т. кип. 76—77° при 14 мм; n_D^{20} 1,4797; d_4^{20} 1,2866; MR найдено 41,82, вычислено 41,06.

Найдено %: С 32,04; 32,10; Н 3,92; 3,96
 $C_5H_7Cl_3O$. Вычислено %: С 31,66; Н 3,69

38 г 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1 и 50 г абсолютного этилового спирта нагревались с обратным холодильником в течение 5 час.; получено 31,5 г этилового эфира β,β -диэтоксипропионовой кислоты (83% теории).

Подобным образом 1,1,3-трихлор-3-бутоксипропен-1 при кипячении с бутиловым спиртом в течение 3 час. дает бутиловый эфир β,β -дибутоксипропионовой кислоты с 91% выходом.

Реакция 1,1-дихлор-3,3-диэтоксипропена-1 с этиловым спиртом. 1,1-Дихлор-3,3-диэтоксипропен-1 получался с выходом 98% при прибавлении 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1 к небольшому избытку этилата натрия в этиловом спирте при охлаждении, т. кип. 83—84° при 15 мм; n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 1,1293; MR найдено 47,15, вычислено 47,08.

Найдено %: С 42,12; 42,08; Н 6,08; 6,14
 $C_7H_{12}Cl_2O_2$. Вычислено %: С 42,21; Н 6,03

20 г 1,1-дихлор-3,3-диэтоксипропена-1 и 25 г абсолютного этилового спирта нагревались с обратным холодильником в течение 5 час.; получено 17,1 г этилового эфира β,β -диэтоксипропионовой кислоты (86% теории).

Реакция 1,1-дихлор-3,3-дибутоксипропена-1 с бутиловым спиртом. 1,1-Дихлор-3,3-дибутоксипропен-1 получался с выходом 97% при прибавлении 1,1,3-трихлор-3-бутоксипропена-1 к небольшому избытку бутилата натрия в бутиловом спирте при охлаждении, т. кип. 124—125° при 9 мм; n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 1,0495; M_R найдено 65,67, вычислено 65,55 (литературные данные ⁽⁶⁾: n_D^{18} 1,4529; d_4^{20} 1,045).

25 г 1,1-дихлор-3,3-дибутоксипропена-1 и 25 г бутилового спирта нагревались с обратным холодильником в течение 4 час. Получено 23,1 г бутилового эфира β,β -дибутоксипропионовой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Levas, E. Levas, C. R., **230**, 1670 (1950). ² S. A. Glickman, Ам. пат. 2560219, Chem. Abstr., **46**, 1023 (1952). ³ J. Harmon, Ам. пат. 2396261; Chem. Abstr., **40**, 3466 (1946). ⁴ W. Copenhaver, Ам. пат. 2556905; Chem. Abstr., **46**, 131 (1952). ⁵ W. J. Crofall, W. J. Schneider, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1257 (1949). ⁶ E. Levas, E. Levas, C. R., **232**, 1670 (1951).