

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

ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,1-ДИХЛОР-3-АЛКОКСИ-3-АРИЛПРОПЕНОВ-1 В β-АРИЛАКРИЛОВЫЕ КИСЛОТЫ

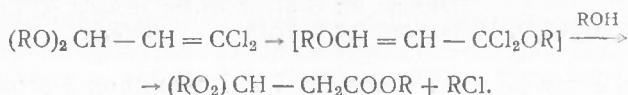
Исследованиями 1,1,3-трихлорпропена-1 (1³) и 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1 (4) было показано, что оба эти соединения, содержащие дихлорпропеную систему $\text{X}-\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$, не способны к аллильной

анионотропной перегруппировке в свои изомеры 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,1-трихлоризобутилен, соответственно. Напротив, 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,1-трихлоризобутилен нацело изомеризуются по схеме

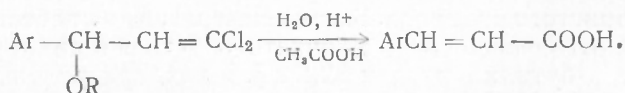
$\text{>C}=\text{C}-\text{CCl}_3 \rightarrow \text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{CCl}_2$. Неспособность дихлорпропеновых производных к анионотропной аллильной перегруппировке была показана

также на примере соединений строения $\text{HO}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}=\text{CH}=\text{CCl}_2$. Как было

найдено (5, 6), 1,1-дихлор-3-окси-3-диалкилпропены не изомеризуются в соответствующие α, β-непредельные кислоты даже в жестких условиях. Однако нам казалось вероятным, что при наличии определенных заместителей в дихлорпропеновой системе возможно будет осуществить анионотропную аллильную перегруппировку. Действительно, недавно нами было показано (7), что 1,1-дихлор-3,3-диалкоксипропены-1 $(\text{RO})_2\text{CH}-\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ при нагревании в спиртовом растворе легко превращаются в соответствующие эфиры β, β-диалкоксипропионовой кислоты. Это превращение наиболее просто может быть объяснено аллильной перегруппировкой по схеме



В настоящей работе мы сообщаем другой пример аллильной перегруппировки в дихлорпропеновой системе. Нами найдено, что 1,1-дихлор-3-алкокси(окси)-3-арилпропены-1 при нагревании в растворе уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты гладко превращаются в β-арилакриловые кислоты по схеме



Таким путем из 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилпропена-1 и 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропена-1 получена коричная кислота, из 1,1-дихлор-3-этокси-3-(*n*-толил)пропена-1 получена β-(*n*-толил)акриловая кислота

лялся фенилмагниибромид (из 18 г бромбензола и 2,8 г магния в 30 мл эфира). К концу прибавления выпадал осадок. Смесь нагревалась в течение 30 мин., охлаждалась и разлагалась раствором хлористого аммония. Эфирный раствор сушился сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток закристаллизовывался. Получено 12,8 г 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилпропена-1, т. пл. 57—58° (из петролейного эфира).

Найдено %: С 52,95; 52,98; Н 3,82; 3,87
 $C_9H_8Cl_2O$. Вычислено %: С 53,20; Н 3,94

При кипячении смеси 3 г 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилпропена, 15 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл конц. соляной кислоты и 5 мл воды в течение 1 часа происходило постепенное растворение масла. При охлаждении выпадала коричневая кислота, которая для очистки переводилась через натриевую соль. Выход коричневой кислоты 72% теории, т. пл. 132—133°.

1,1-Дихлор-3-этокси-3-(*n*-толил)пропен-1 получался аналогично 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропену-1 с выходом 56% теории из *n*-толилмагниибромид и 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена. Т. кип. 106—107° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,1663; *MR* найдено 64,99, вычислено 64,92.

Найдено %: С 58,92; 58,98; Н 5,48; 5,51
 $C_{12}H_{13}Cl_2O$. Вычислено %: С 58,77; Н 5,30

β -(*n*-Толил)акриловая кислота. Раствор 8 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-(*n*-толил)пропена-1 в смеси 35 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл конц. соляной кислоты и 8 мл воды нагревался при кипении в течение 1 часа. Получено 5,9 г β -(*n*-толил)акриловой кислоты; т. пл. 195—196° (из спирта) (литературные данные ⁽⁹⁾: т. пл. 195—195,5°).

1,1-Дихлор-3-этокси-3-(α -нафтил)пропен-1. К 17 г 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена в 30 мл эфира при охлаждении прибавлялся α -нафтилмагниибромид (из 20 г α -бромнафталина и 2,5 г магния в 50 мл эфира). Смесь нагревалась 30 мин., охлаждалась и выливалась в воду, содержащую небольшое количество хлористого аммония. Получено 21,6 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-(α -нафтил)пропена-1; т. кип. 159—160° при 4 мм; n_D^{20} 1,5987; d_4^{20} 1,2299.

Найдено %: С 63,73; 63,68; Н 4,65; 4,65
 $C_{15}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: С 64,05; Н 4,98

β -(α -Нафтил)акриловая кислота. Смесь 5 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-(α -нафтил)пропена-1, 40 мл ледяной уксусной кислоты, 7 мл конц. соляной кислоты и 5 мл воды нагревалась при кипении в течение 75 мин. Масло растворилось через 10—15 мин. При охлаждении выпадала кислота, которую для очистки переводили через натриевую соль. Получено 2,1 г β -(α -нафтил)акриловой кислоты; т. пл. 205—206° (из спирта) (литературные данные ⁽¹⁰⁾: т. пл. 205—207°).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
7 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 505. ² А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 258. ³ G. Hearne, T. w. Evans et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 1392 (1953). ⁴ A. Kirrmann, R. Jacob, Bull. Soc. Chim. (5), 7, 586 (1940). ⁵ J. M. Heilbron, E. R. Jones, M. Julia, J. Chem. Sci., 1949, 1430. ⁶ M. Julia, Ann. de chim., 5 (12), 635 (1950). ⁷ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 97, № 1, 91 (1954). ⁸ E. Levas, E. Levas, C. R., 232, 521 (1951). ⁹ В. Андриевский, ЖРФХО, 40, 770 (1908). ¹⁰ A. Lugli, Gaz. Chim. Italia, 11, 394 (1881). ¹¹ А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 132, 5 (1950).