Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ХИМИЯ

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и Л. В. ПЕТРОВА

О РЕАКЦИИ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ С АЛКЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 II 1955)

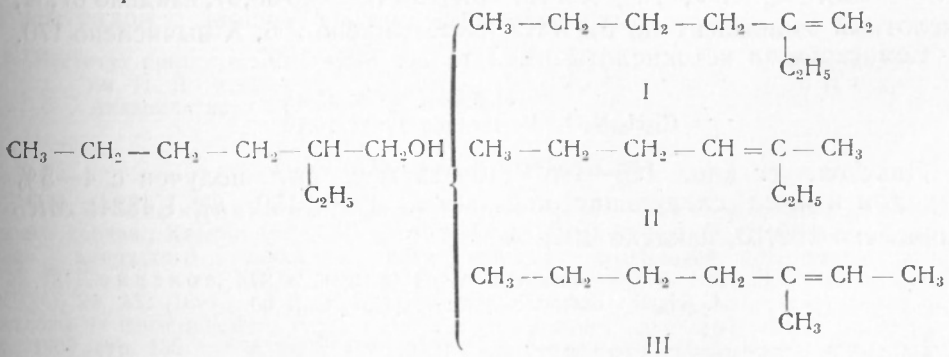
Хлорангидриды карбоновых кислот как полярные соединения присоединяются к алкенам аналогично галоидоводороду согласно правилу В. В. Марковникова (1): галоген присоединяется к наименее гидрогенизированному углеродному атому, образующему двойную связь, а ацетильная группа — к наиболее гидрогенизированному.

В отличие от реакции алкенов и хлорангидридов одноосновных кислот, имеющих одну функциональную группу и изученных в работах (2–8), реакция с дихлорангидридами двухосновных кислот, вследствие наличия в них двух функциональных групп, протекает в две стадии: в первую стадию образуется хлорангидрид хлоркетокислоты, который во вторую стадию реагирует со второй молекулой алкена и дает дихлордикетон. При отщеплении HCl от хлоркетокислоты и дихлоркетона образуется кетокислота и дикетон.

В процессе реакции также происходит отщепление HCl, который присоединяется к алкену и дает побочный продукт — хлоралкан.

Так, взаимодействием 135 г дихлорангидрида адипиновой кислоты (т. кип. 130—132°, 18—20 мм) с 166 г смеси октенов (т. кип. 120—121°, d_4^{20} 0,7269, n_D^{20} 1,4180, полученных дегидратацией 2-этилгексанола-1) в присутствии хлористого цинка (25% от смеси октенов), при температуре 20° в течение 18 час. в приборе Гриньяра при перемешивании образуются дихлордикетон состава $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$ и хлоркетокислота состава $C_{14}H_{25}ClO_3$, которые после отщепления HCl дают дикетон состава $C_{22}H_{38}O_2$ и непредельную кетокислоту состава $C_{14}H_{24}O_3$ с выходом 25% от теоретического.

При дегидратации 2-этилгексанола-1 над Al_2O_3 при 450° получаются три изооктена:



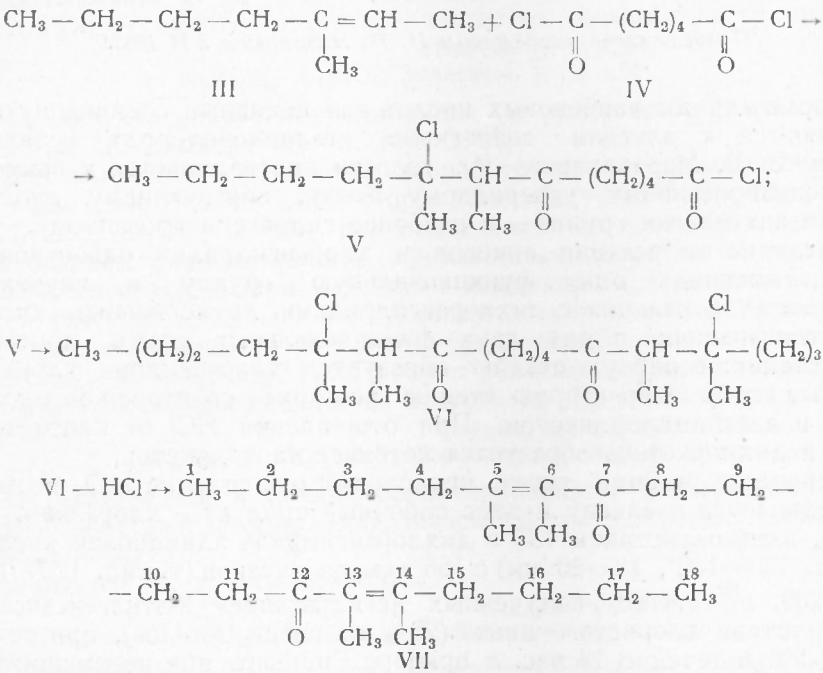
Строение изооктенов доказано окислением олефинов 2% водным раствором $KMnO_4$.

Изомер I доказан по наличию муравьиной кислоты (получено серебряное зеркало) и этилбутилкетона с т. кип. 147—150°; получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 91—92°.

Изомер II доказан по наличию значительного количества масляной кислоты, т. кип. 160—162°; ее кислотный эквивалент по 0,1 *н* NaOH: *К* найдено 447, *К* вычислено 454.

Октен III доказан по наличию метилбутилкетона с т. кип. 129° (получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 105—106°) и по наличию уксусной кислоты с т. кип. 118—121° (ее *К* найдено 630; *К* вычислено 660 (по 0,1 *н* NaOH)).

Из трех указанных октенов в реакцию с дихлорангидридами вступает главным образом III изомер по следующей схеме:



Омылением хлорангидрида кетокислоты и отщеплением от него HCl насыщенным раствором поташа была получена калиевая соль кетокислоты, обработкой ее 10% H_2SO_4 была выделена кетокислота. После высушивания ее над Na_2SO_4 кислота имела т. кип. 203—204,5° (10—15 мм); d_4^{20} 0,9900; n_D^{20} 1,4710; MR_D вычислено 68,61, найдено 67,54; кислотный эквивалент по 0,1 *н* NaOH: *К* найдено 166, *К* вычислено 170.

Семикарбазон кетокислоты имел т. пл. 148—149°.

Найдено %: N 13,49
$C_{15}H_{27}N_3O_3$. Вычислено %: N 14,10

Дикетон, т. кип. 185—195° (10—12 мм), был получен с 4—5% выходом и имел следующие константы: d_4^{20} 0,9150; n_D^{20} 1,4824; MR_D вычислено 102,10, найдено 101,72.

Найдено %: H 11,19; C 78,37
$C_{22}H_{38}O_2$. Вычислено %: H 11,37; C 79,00

Получен дисемикарбазон с т. пл. 170—171°.

Найдено %: N 19,03
$C_{24}H_{44}N_6O_2$. Вычислено %: N 18,80

При окислении кетокислоты состава $C_{14}H_{24}O_3$ 1% водным раствором $KMnO_4$ (при охлаждении водой) выделены:

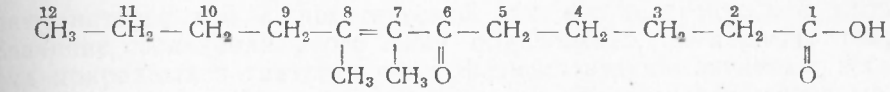
1. Метил-*н*-бутилкетон с т. кип. 129°. Его 2,4-динитрофенилгидразон имеет т. пл. 105—106°.

Найдено %: N 19,59
$C_{12}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: N 20,00

Проба смешения полученного нами 2,4-динитрофенилгидразона и 2,4-динитрофенилгидразона известного метил-*н*-бутилкетона депрессии не дала.

2. Уксусная кислота с т. кип. 118—120°, кислотный эквивалент по 0,1 *н* NaOH: *К* найдено 575, *К* вычислено 660. Пониженный эквивалент указывает на примесь масляной кислоты, выделенной нами с т. кип. 160—163°; *К* найдено 440, *К* вычислено 454.

Продукты окисления показывают, что кетокислота имеет следующее строение:



7,8-диметил-7-додецен-он-6-додеценовая кислота.

При окислении дикетона состава $C_{22}H_{38}O_2$ 1% водным раствором $KMnO_4$ также выделены и идентифицированы метил-*н*-бутилкетон (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 106°) и адипиновая кислота с т. пл. 150—151°. Проба смешения полученной нами кислоты и адипиновой кислоты депрессии не дала.

По данным окисления дикетон имеет строение 5,6,13,14-тетраметилоктадекадиен-5,13-дион-7,12.

В аналогичных условиях из дихлорангидрида себациновой кислоты и указанной смеси октенов была синтезирована с 10% выходом кетокислота состава $C_{18}H_{32}O_3$ (т. кип. 236—238°/5 мм; d_4^{20} 0,9560; n_D^{20} 1,4690; MR_D найдено 86,05, вычислено 87,09; кислотный эквивалент по 0,1 *н* NaOH: *К* найдено 136, *К* вычислено 135) и около 2% дикетона состава $C_{26}H_{46}O_2$.

При окислении кетокислоты состава $C_{14}H_{24}O_3$ и дикетона состава $C_{22}H_{38}O_2$ нами были выделены уксусная, масляная и адипиновая кислоты и в преобладающем количестве метилбутилкетон — это показывает, что в реакцию вступает в основном III изомер и в меньшей степени II изомер.

Образование кетокислот и дикетонов из дихлорангидридов кислот и главным образом из III изомерного октена мы объясняем повышенной реакционной способностью этого изомера за счет присутствия в нем рядом с двойной связью двух метильных групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химич. соедин., Казань, 1869, стр. 96. [2] И. Л. Кондаков, О синтезах под влиянием хлористого цинка в ряду жирных соединений, Варшава, 1894. [3] И. Л. Кондаков, ЖРХО, **25**, 439 (1893); **26**, 5 (1894). [4] И. Л. Кондаков, ЖРХО, **26**, 232 (1894). [5] С. Г. Крапивин, Действие галоидангидридов уксусной кислоты на ненасыщенные углеводороды в присутствии галоидных солей алюминия, М., 1909, стр. 155. [6] Y. de Colonge, K. Mostafavi, Bull. de la Soc. chim. de France, **6**, 353 (1939). [7] В. М. Белов, Т. А. Рудольфи, Сборн. ст. по общ. хим., **1**, Изд. АН СССР, М.—Л., 1953, стр. 266—274. [8] А. П. Мещеряков, Л. В. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1951).