

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

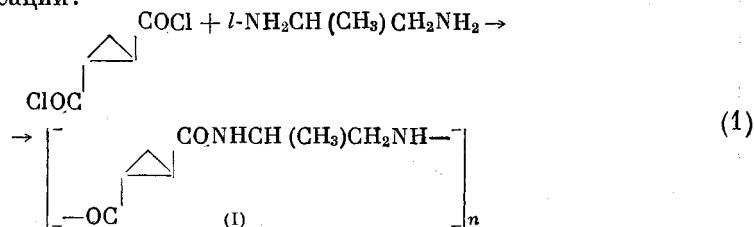
№ 1

УДК 541.64+678.01:54

О СПОСОБНОСТИ К РАЦЕМИЗАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДА
ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ *транс*-ЦИКЛОРПАНДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

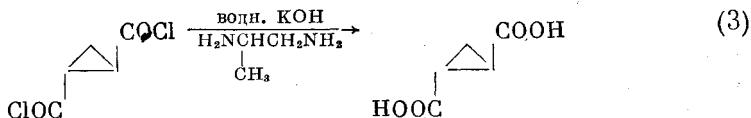
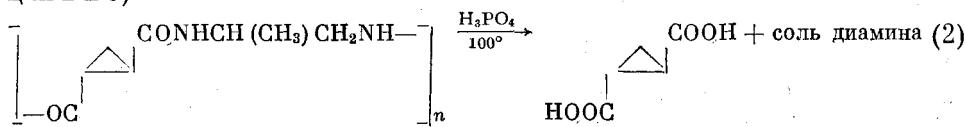
И. Н. Топчиева, Р. Я. Левина

В нашем первом сообщении [1] был описан синтез оптически активного полiamида (I) взаимодействием хлорангидрида (\pm)*транс*-циклогександикарбоновой-1,2 кислоты с *l*-пропилдиамином-1,2 методом межфазной поликонденсации:



Мы предполагали, что в ходе реакции может происходить преимущественный отбор одного из антиполов хлорангидрида в полимерную цепь. Этот эффект можно было бы обнаружить определением оптической активности *транс*-циклогександикарбоновой кислоты (*транс*-ЦПДК), выделенной либо из продуктов последующего гидролиза полiamида (реакция 2), либо при гидролизе хлорангидрида, не вступившего в реакцию поликонденсации (реакция 3). Однако в обоих случаях оптическая активность выделенных препаратов *транс*-ЦПДК оказалась равной нулю [1].

Полученный результат все же не дает однозначного ответа на вопрос о наличии или отсутствии отбора, поскольку нельзя исключить возможности рацемизации оптически активной формы кислоты в процессе реакций, ведущих к ее последующему или побочному образованию (реакции 2 и 3):



Можно предположить, что отбор одного из антиполов в полимерную цепь произошел, но не вступивший в поликонденсацию второй антипид хлорангидрида *транс*-ЦПДК подвергся рацемизации (в литературе имеются немногочисленные сведения о рацемизации хлорангидридов [2] при действии кислот или оснований). Этот процесс должен включать

стадию перехода обеих COCl -групп в плоское состояние *. Поскольку такой переход возможен и для одной CoCl -группы, что должно привести к образованию *цис*-формы ** хлорангидрида [8], то в результате реакции мы могли бы получить смесь хлорангидридов *цис*- и рацемизированной *транс*-формы кислоты, которые при гидролизе дали бы смесь *цис*- и *транс*-ЦПДК.

Следовательно, наличие *цис*-изомера кислоты в реакционной смеси после проведения поликонденсации подтверждало бы возможность рацемизации хлорангидрида *транс*-ЦПДК или самой кислоты в ходе реакции. Для выяснения этого вопроса мы использовали методы, позволяющие обнаружить наличие даже незначительной примеси *цис*-изомера к *транс*-ЦПДК — хроматографический анализ и исследование ИК-спектров кислых продуктов реакции, выделенных из водного раствора после проведения поликонденсации.

Хроматографию проводили в тонком слое кизельгеля с использованием в качестве свидетелей чистых образцов *цис*- и *транс*-форм кислоты. Оказалось, что исследуемая смесь кислот содержит только *транс*-ЦПДК. Тот же факт был установлен при использовании метода ИК-спектроскопии; предварительно было показано, что в спектре *цис*-формы ЦПДК имеются две интенсивные полосы в области $780—1700 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектре *транс*-формы (рис. 1).

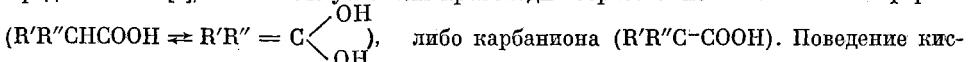
Отсутствие *цис*-изомера кислоты в кислых продуктах реакции поликонденсации (реакция 3) косвенным образом указывает на то, что ни хлорангидрид *транс*-ЦПДК, ни сама кислота не претерпевают рацемизации в условиях поликонденсации.

Прямое подтверждение отсутствия рацемизации было получено синтезом оптически активных полиамидов II и III на основе оптических антиподов хлорангидрида *транс*-ЦПДК и *l*-пропилендиамина и изучением продуктов реакций 2 и 3.

С этой целью рацемическая кислота была разделена на оптические антиподы (по методу Бюхнера [9]) с молекулярным вращением $+130$ и -135° соответственно. Следует отметить, что в работе Бюхнера оптические изомеры *транс*-ЦПДК имели $[M]_D \pm 110^\circ$, а в статье Брюстера [10] приведена теоретически рассчитанная величина $[M]_D$, равная 135° . Из обоих изомеров действием хлористого тионила [11] были получены не описанные ранее оптически активные хлорангидриды *** $[M]_D +156$ и -167° соответственно. Кривые дисперсии оптического вращения (кривые ДВ) **** хлорангидридов, приведенные на одном графике (рис. 2) с кривыми ДВ соответствующих кислот, имеют плавный характер и не проявляют аномалий в исследуемой области длин волн.

Оптически активные полиамиды II и III были получены методом межфазной поликонденсации в обычных условиях.

* Известно, что жирные и жирноароматические кислоты, имеющие водород в α -положении к карбоксильной группе, склонны к рацемизации в щелочной среде. Предполагают [3], что в этих условиях происходит образование либо энольной формы



Поведение кислот с малыми циклами в этом отношении не изучено. Известно, однако, образование циклопрошилкарбанионов при действии оснований на нитрил 2,2-дифенилциклооптанкарбоновой кислоты [4].

** В одной из наших предыдущих работ было показано, что изомеризация *транс*-ЦПДК в *цис*-форму происходит при взаимодействии ее с хлористым тионилом в присутствии пиридина [5]. Известно также, что такая же изомеризация происходит при нагревании *транс*-формы кислоты до 200° в присутствии уксусного ангидрида [6]. Следует отметить, что *цис*-*транс*-изомеризация ЦПДК происходит при кипячении ее с щелочными агентами [7].

*** Для выяснения вопроса о том, не происходит ли хотя бы частичная рацемизация кислоты при превращении ее действием тионилхлорида в хлорангидрид, последний гидролизовали водой в кислоту; величина $[M]_D$ полученной кислоты практически не изменилась.

**** Выражаем благодарность В. М. Потапову за помощь в этой части работы.

Для решения вопроса о возможности рацемизации *транс*-ЦПДК, образующейся при гидролизе полиамида действием разбавленной ортофосфорной кислоты (реакция 2), был проведен гидролиз полиамида II; молекулярная оптическая активность выделенной кислоты практически не изменилась по сравнению с исходной.

Специально поставленные опыты щелочного гидролиза (+)хлорангидрида показали, что при этом образуется исходная кислота с той же величиной вращения.

Таким образом, установлено, что ни в условиях гидролиза полиамида, ни в условиях поликонденсации в присутствии щелочи не происходит рацемизации *транс*-ЦПДК или ее хлорангидрида.

Из всех приведенных данных можно сделать вывод, что при межфазной поликонденсации *l*-пропилендиамина с рацемической *транс*-ЦПДК заметного отбора в

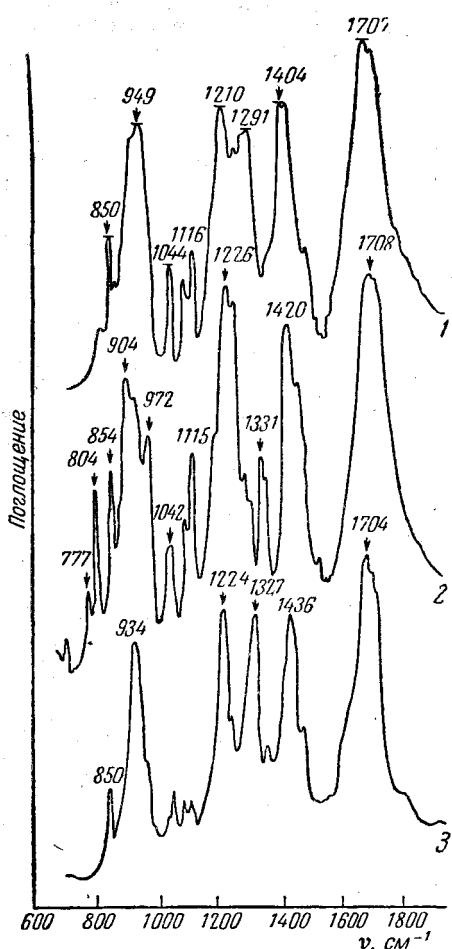


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры поглощения *транс*- и *цис*-форм ЦПДК и кислых продуктов поликонденсации:

1 — *транс*-ЦПДК; 2 — *цис*-ЦПДК; 3 — кислые продукты поликонденсации

Рис. 2. Кривые вращения оптических изомеров *транс*-ЦПДК и соответствующих хлорангидридов:

1 α — (+) *транс*-ЦПДК; с = 0,5, в воде; 1 δ — (-) *транс*-ЦПДК; с = 0,6, в воде; 2 α — хлорангидрид (+) *транс*-ЦПДК; с = 1,6, в бензоле; 2 δ — хлорангидрид (-) *транс*-ЦПДК; с = 2,1, в бензоле. [M] — молекулярное вращение (в градусах)

полимерную цепь одного из антиподов хлорангидрида не происходит, т. е. что стереоспецифичность поликонденсации исследованной системы либо очень незначительна, либо равна нулю.

Экспериментальная часть

Синтез полиамида I. К смеси 86 мл воды, 74 мл хлороформа, 6,8 г едкого кали и 1,72 г *l*-пропилендиамина при быстром перемешивании и охлаждении прибавляли 3,5 г хлорангидрида рацемической *транс*-ЦПДК в 42 мл хлороформа так, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при -3° . После прибавления хлорангидрида реакционную смесь перемешивали еще 15 мин. Образовавшийся полимер I отделяли центрифугированием, промывали водой до нейтральной реакции, растворяли

в муравьиной кислоте и высаживали водным аммиаком. Переосажденный полимер вновь отмывали водой и сушили в вакууме при 60° ; выход 0,73 г (21% от теоретич.). Выделение кислых продуктов реакции и их исследование. Водно-щелочной слой (после отделения полимера) и промывные воды упаривали до минимального объема, подкисляли соляной кислотой и экстрагировали эфиром, не содержащим спирта, в течение 3—4 час. Осадок, полученный после отгонки эфира, исследовали хроматографически в тонком слое незакрепленного кизельгеля в системе бензол — метанол — ледяная уксусная кислота [12] (45 : 8 : 4) в присутствии чистых образцов *транс*- и *цис*-форм кислоты и их искусственной смеси. Хроматограмму проявляли 1%-ным раствором бромфенолового синего.

R_f *транс*-кислоты = 0,68; R_f *цис*- = 0,46. Примесь *цис*-кислоты в исследуемом образце не была обнаружена.

ИК-спектры поглощения образца и чистых кислот снимали на двулучевом спектрофото ИКС-14. Образцы прессовали в таблетки с КВг. Спектры показали отсутствие *цис*-кислоты.

Получение оптически активных хлорангидридов *транс*-ЦПДК. Рацемическую кислоту с т. пл. 175° разделяли на антиподы по методу Бюхнера [9] *l*-брюдином. Из осадка после восьмикратной перекристаллизации был выделен правоворачивающий изомер с $[M]_D + 130^\circ$. Из маточника многократным упариванием с последующим осаждением и отделением осадка была выделена кислота с $[M]_D - 44^\circ$. Кристаллизация этой кислоты из ацетонитрила привела к обогащению маточного раствора левовращающим изомером, а осадка — рацематом. Четырехкратным упариванием маточника с последующим отделением осадка был выделен левовращающий изомер с $[M]_D - 135^\circ$.

Из обоих антиподов действием хлористого тионила [11] были получены дихлорангидриды, имевшие $[M]_D + 156$ и -167° соответственно: т. кип. $70^\circ/7$ мм, n_D^{22} 1,4945 (литературные данные [11]: т. кип. $67-68^\circ/5$ мм, n_D^{25} 1,4931).

Синтез полiamидов II и III и выделение *транс*-ЦПДК из реакционной смеси (при получении полимера II) производили методами, описанными выше. Выход полiamida II составлял 18%, $\eta = 0,46$ дл./г.

Гидролиз полiamида II проводили по методике, описанной ранее [1]. $[M]_D$ выделенной *транс*-ЦПДК составляет $+126^\circ$.

Гидролиз хлорангидрида (+)*транс*-ЦПДК. 1) Хлорангидрид (+)*транс*-ЦПДК (1 г; $[M]_D + 156^\circ$) растворяли во влажном эфире (10 мл) и оставляли на сутки. После отгонки эфира была получена *транс*-ЦПДК; т. пл. 175° , $[M]_D + 127^\circ$, выход 98% от теоретич.

2) (+)Хлорангидрид (1 г) перемешивали 6 час. на холода с 1 н. раствором KOH (20 мл). Щелочной раствор упаривали до минимального объема, подкисляли концентрированной HCl и длительно экстрагировали эфиром. Выделенная *транс*-ЦПДК с т. пл. 175° (из ацетонитрила) имела $[M]_D + 126^\circ$.

Авторы приносят благодарность В. А. Каргину и В. А. Кабанову за участие в обсуждении работы.

Выводы

1. Хлорангидрид оптически активной *транс*-циклогександикарбоновой-1,2 кислоты не претерпевает рацемизации в условиях межфазной поликонденсации.

2. *транс*-Циклогександикарбоновая-1,2 кислота не изомеризуется в *цис*-форму в этих же условиях.

3. Установлено, что при проведении межфазной поликонденсации хлорангидрида рацемической *транс*-циклогександикарбоновой кислоты с *l*-пропилендиамином в обычных условиях не происходит преимущественного отбора одного из антиподов хлорангидрида в полимерную цепь.

4. Впервые описаны хлорангидриды оптически активных *транс*-циклогександикарбоновых кислот.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Топчиева, В. К. Зобин, В. М. Потапов, Р. Я. Левина и др. Высокомолек. соед., 6, 512, 1964.
2. J. Smeykal, J. Farcas, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 28, 481, 1963.
3. Е. Мюллер, Современные взгляды в органической химии, Изд. иностр. лит., 1960.

4. H. Walborsky, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2793, 1962.
5. И. Н. Топчиеva, М. Альетто, Р. Я. Левина, Ж. общей химии, 35, 749, 1965.
6. T. Gregory, W. Perkin, J. Chem. Soc., 83, 785, 1903.
7. M. Mousseron, R. Fraisse, Compt. rend., 1959, 887.
8. O. O. Fischer, Helv. Chim. acta, 12, 1158, 1929.
9. E. Buchner, R. Heide, Ber., 38, 3412, 1905.
10. J. Breuster, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5475, 1959.
11. A. Blomquist, D. Longone, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2012, 1959.
12. H. Petrowitz, G. Pastuska, J. Chromatog., 7, 128, 1962.

ABOUT RACEMIZATION ABILITY OF THE CHLORIDE OF OPTICALLY ACTIVE *trans*-CYCLOPROPANEDICARBOXYLIC ACID AT THE CONDITIONS OF INTERPHASIAL POLYCONDENSATION

I. N. Topchieva, R. Ya. Levina

S u m m a r y

With a purpose to clarify the possibility of the selection of one of the optical isomers of *trans*-cyclopropanedicarboxylic acid during forming of the macromolecules at polycondensation with *l*-propylenediamine the behaviour of its chloride under the interphasial polycondensation conditions was studied. It was shown that at these conditions neither racemization of the optically active *trans*-cyclopropanedicarboxylic acid nor isomerization of *trans*-form to *cis*-one occurs. The acid products of the polyamide hydrolysis were studied and it was shown that at acid hydrolysis the racemization also does not take place. It was concluded that under the conditions of interphasial polycondensation there is no predominant selection of one of the antipods of chloride of *trans*-cyclopropanedicarboxylic acid to the macromolecules.