

С. А. Варданян и Ц. Е. Агаджанян

Синтез эфиров левулиновой кислоты из 1,3-дихлорбутена-2

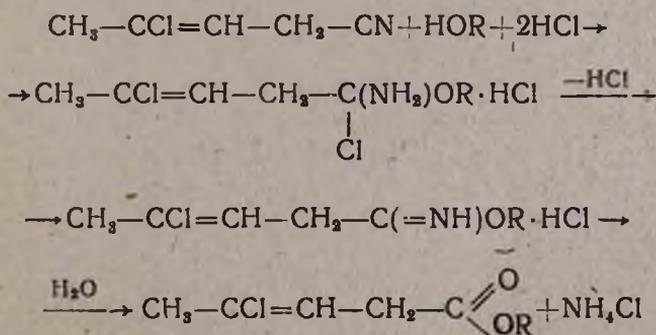
Эфиры левулиновой кислоты обычно готовят прямой этерификацией свободной кислоты, получаемой из крахмала [1] и других сахаристых веществ. Синтетически левулиновый эфир был получен из янтарного ангидрида [2], а также применением в качестве исходного вещества дикетена [3]. Другие методы синтетического получения, ввиду малой доступности исходных веществ, препаративного интереса не представляют.

Ранее нами был описан [4] синтез этилового эфира левулиновой кислоты из нитрила 2-хлорпропенилуксусной кислоты, в свою очередь получаемого из 1,3-дихлорбутена-2. Аналогичный синтез, независимо от нас, был осуществлен Фетизоном и Жулия [5].

Настоящая статья посвящена дальнейшей разработке этого способа и его применению в синтезе левулиновых эфиров жирных спиртов. Исходный 2-хлорпропенилацетонитрил был получен с 80%-ным выходом по разработанной ранее прописи [4] — взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с цианистым натрием в водно-ацетоновой среде.

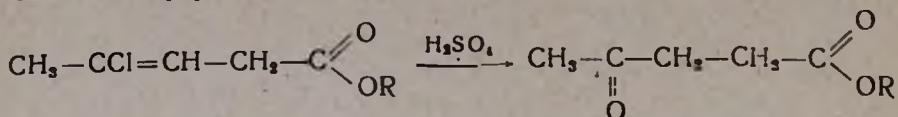
В отличие от применявшейся нами ранее [4] методике, этерификация нитрила производилась с помощью спиртовых растворов хлористого водорода.

В этом случае эфиры 2-хлорпропенилуксусной кислоты получают в результате гидролиза промежуточно-образующихся имино-эфиров.

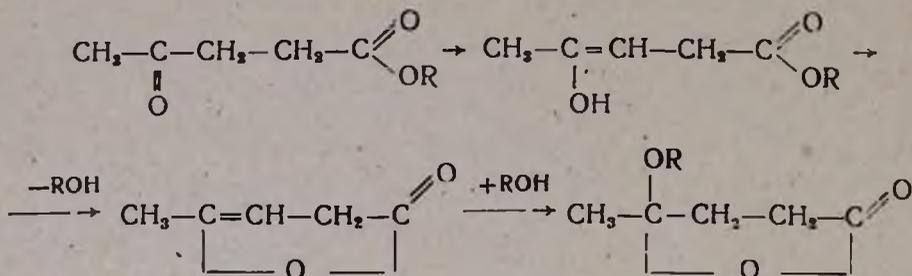


Выходы эфиров 2-хлорпропенилуксусной кислоты колеблются в пределах 60—70%.

Последняя стадия синтеза заключалась в сернокислотном гидролизе этих эфиров.



Не исключена была возможность лактонизации получаемых эфиров левулиновой кислоты с последующим присоединением спирта и образованием псевдоэфиров ангелико-лактонов



Подобные псевдоэфиры были описаны Ланглойсом и Вольфом [6]. Если эти псевдоэфиры и образовывались в некотором количестве, то наличие их в конечных продуктах реакции следует считать исключенным, так как при щелочной обработке сырого продукта они неизбежно должны были перейти в водный слой в виде натриевой соли левулиновой кислоты.

Описанным путем были получены левулиновые эфиры метилового, этилового, пропилового, н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов. Выходы этих эфиров, считая на нитрил, колеблются в пределах 30—45% теоретического количества. Исключение составил метиловый эфир, образующийся с выходом 16,5%.

Экспериментальная часть

Эфиры 2-хлорпропенилуксусной кислоты. К 120 мл абсолютного спирта, предварительно насыщенного хлористым водородом, приливалось 15 г (0,13 моля) 2-хлорпропенилацетонитрила и 2,4 г (0,13 моля) воды. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 15 мин. В колбе образовывался обильный осадок хлористого аммония. После охлаждения реакционной смеси приливалось 250 мл воды и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался водой и сушился безводным сернокислым натрием.

После отгонки эфира и избытка спирта (в случае низкокипящих спиртов) остаток перегонялся в вакууме.

В таблице 1 указаны выходы и свойства эфиров 2-хлорпропенилуксусной кислоты.

Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ¹⁸	d ₄ ¹⁸	MRD		%Cl	
						най-дено	вы-чис-лено	най-дено	вы-чис-лено
CH ₃	59,06	61—63	15	1,4538	1,1350	35,30	35,91	24,11	23,90
C ₂ H ₅	66,27	111—114	56	1,4545 (при 17°)	1,0741 (при 17°)	41,07	41,09	21,80	21,84
C ₃ H ₇	66,64	86—89	6	1,4504 (при 15°)	1,0451 (при 15°)	45,42	45,20	19,53	20,11
n-C ₄ H ₉	65,30	116—118	16,5	1,4505	1,0310	49,57	49,82	17,99	18,63
изо-C ₄ H ₉	67,61	109—111	20	1,4460	1,0232	49,51	49,82	18,11	18,63
изо-C ₅ H ₁₁	69,50	121—124	14	1,4498	1,0121	54,14	54,43	17,83	17,40

Эфиры левулиновой кислоты. К 25 мл охлажденной ледяной водой концентрированной серной кислоты, при помешивании, постепенно прибавлялось 0,08 моля эфира 2-хлорпропенилуксусной кислоты,

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D	d ₄	MRD	
						найдено	вычи-слено
CH ₃	16,63	85—86	14	n _D ²⁰ 1,4225	d ₄ ²⁰ 1,0495	31,52	31,57
C ₂ H ₅	30,03	103—104	22	n _D ¹⁵ 1,4234	d ₄ ¹⁵ 1,0198	35,98	36,19
C ₃ H ₇	30,64	83—86	3	n _D ¹⁷ 1,4316	d ₄ ¹⁷ 1,0059	40,71	40,81
C ₄ H ₉	40,70	117—120	16	n _D ¹³ 1,4340	d ₄ ¹³ 0,9975	44,90	45,42
изо-C ₄ H ₉	44,80	119—123	21	n _D ¹⁸ 1,4280	d ₄ ¹⁸ 0,9794	45,18	45,42
изо-C ₅ H ₁₁	29,07	111—114	5	n _D ¹⁴ 1,4356	d ₄ ¹⁴ 0,9806	49,56	50,04

R	% C		% H		Семикарбазон		
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	Т. п.л. в °С	% N	
						найдено	вычи-слено
CH ₃	55,21	55,38	7,63	7,69	142—144	22,31	22,46
C ₂ H ₅	58,19	58,33	8,25	8,33	149—150	20,77	20,89
C ₃ H ₇	60,14	60,75	8,71	8,86	128—129	19,12	19,53
C ₄ H ₉	62,95	62,79	9,14	9,30	94—96	17,80	18,34
изо-C ₄ H ₉	62,31	62,79	9,16	9,30	103—105	17,92	18,34
изо-C ₅ H ₁₁	64,93	64,51	9,98	9,67	86—87	16,88	17,28

после чего реакционная смесь оставлялась на ночь при комнатной температуре. На следующий день смесь сливалась на лед и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался водой, 4%-ным раствором щелочи, снова водой до нейтральной реакции и сушился над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. В таблице 2 приведены выходы и свойства синтезированных эфиров левулиновой кислоты. Константы этих эфиров соответствовали литературным данным [6—9].

В ы в о д ы

1. Разработан общий способ синтеза эфиров левулиновой кислоты, основанный на применении в качестве исходного вещества 1,3-дихлорбутена-2. С помощью этого способа синтезированы метиловый, этиловый, пропиловый, н-бутиловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры левулиновой кислоты.

2. В качестве промежуточных продуктов получены не описанные в литературе метиловый, пропиловый, н-бутиловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры 2-хлорпропенилуксусной кислоты.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 5 VII 1957

Ս. Յ. Վարդանյան և Ց. Ե. Ագաջանյան

ԼԵՎՈՒԼԻՆԱԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 1,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Լեվուլինաթթվի էսթերները սովորաբար ստանում են շաքարալին նյութերից ստացվող լեվուլինաթթվի ուղղակի էսթերացմամբ: Սինթետիկ ճանապարհով լեվուլինաթթվի էսթերներն ստացվում են սաթաթթվից, դիկետոնից և պրեպարատիվ նշանակություն չունեցող այլ միջոցներով:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է լեվուլինաթթվի էսթերի ստացման վերաբերյալ մեզնից մեկի հրատարակած [1] աշխատության հետագա մշակմանը:

Ելանյութ հանդիսացող 2-քլորպրոպենիլացետոնիտրիլի մատչելիությունը (եկը 80°), մեր կարծիքով, այս միջոցը դարձնում է լեվուլինաթթվի էսթերների ստացման պրեպարատիվ եղանակ:

Մշակված է լեվուլինաթթվի էսթերների սինթեզման ընդհանուր եղանակ, որպես ելանյութ օգտագործելով 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը: Այդ եղանակի կիրառմամբ ստացվել են լեվուլինաթթվի մեթիլ, էթիլ, պրոպիլ, նորմալ բուտիլ, իզոբուտիլ և իզոամիլ էսթերները:

Որպես միջանկյալ միացություններ ստացվել են գրականության մեջ չնկարագրված 2-քլորպրոպենիլացետոնաթթվի մեթիլ, պրոպիլ, նորմալ բուտիլ, իզոբուտիլ և իզոամիլ էսթերները:

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. von-Ekenstein, J. I. Blanksmiz, Ber., 43, 2356 (1916).
2. Blaise, C. r., 128, 185 (1899); Bl. Soc. Chim. Fr., 3, 21, 647 (1899).
3. A. Treibs, K. Hintermeier, Ber., 87, 1163 (1954).
4. С. А. Варильянн, ЖПХ, 25, 1322 (1952).
5. M. Fetizon, M. Julia, C. r., 235, 1654 (1952).
6. D. P. Langlois, H. Wolff, J. Am. Chem. Soc., 70, 2624 (1948).
7. D. K. Grote, R. Kehres, F. Tollens, Ann., 206, 220 (1881).
8. K. Pummerer, N. Gump, Ber., 56, 1003 (1923).
9. L. Conrad, Ann., 188, 225 (1877).