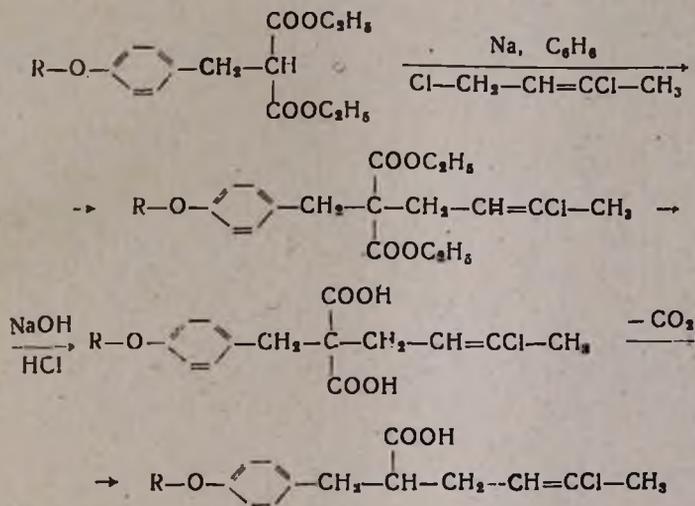


М. Т. Дангян и М. Г. Залинян

Получение 4-алкоксибензил-γ-хлоркротилуксусных кислот

В наших предыдущих сообщениях [1] показано, что при окислении α-замещенных γ-хлоркротилуксусных кислот перекисью водорода в муравьиной или уксусной кислотах получают α-замещенные β-оксо-γ-лактоны.

С целью изучения влияния алкоксибензильных радикалов на реакцию окисления соответствующих уксусных кислот нами синтезированы 4-алкоксибензил-γ-хлоркротилуксусные кислоты по следующей схеме:



где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₈H₁₁.

Все вышеуказанные замещенные малоновые эфиры, малоновые и уксусные кислоты в литературе не описаны.

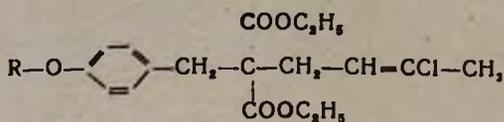
Так как все описываемые вещества получены одним и тем же способом, даем общее описание опытов; их физико-химические константы сведены в таблицы.

Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры 4-алкоксибензил-γ-хлоркротилмалоновых кислот. В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором, механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, налито 300 мл абсолютного бензола, 23 г Известия XII, 4—18

(1 г-ат.) мелко нарезанного металлического натрия, 20 мл абсолютного этилового спирта (для ускорения реагирования натрия) и 1 моль диэтилового эфира 4-алкоксибензилмалоновой кислоты [2], смесь при перемешивании нагрета на водяной бане до полного растворения натрия, после чего из капельной воронки медленно (в течение 30—40 мин.) прибавлено 125 г (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь нагрета на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). Выделившаяся после ее охлаждения соль растворена в возможно малом количестве воды, водный слой отделен от бензольного, несколько раз экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки прибавлены к бензольному слою, высушены безводным хлористым кальцием. После отгонки растворителей перегонкой остатка под уменьшенным давлением выделены соответствующие эфиры (см. табл. 1).

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в м.м.	n _D ^t	t	d ₄ ^t	MR _D		Анализ в %	
							вычислено	найдено	Cl	
									вычислено	найдено
CH ₃ *	70,9	202—206	6	—	—	—	—	—	9,63	9,72
C ₂ H ₅	75,4	213—218	6	1,5070	25	1,1221	100,3	100,9	9,3	9,28
C ₃ H ₇	64,5	213—217	5	1,4997	25	1,1057	104,95	105,61	8,95	8,70
изо-C ₄ H ₉	72,8	194—200	3	1,5020	20	1,1060	104,95	105,79	8,95	9,14
C ₄ H ₉	57,9	209—212	3	1,5020	20	1,0966	109,57	110,46	8,56	8,64
изо-C ₅ H ₁₁	72	220—225	4	1,5010	20	1,0973	114,18	113,97	7,97	8,36

* Закристаллизовалось после перегонки; т. пл. 88—91°.

4-Алкоксибензил-γ-хлоркротилмалоновые кислоты. К теплomu раствору 22 г (0,55 моля) едкого натра в 35 мл воды медленно прибавлено 0,18 моля диэтилового эфира 4-алкоксибензил-γ-хлоркротилмалоновой кислоты. Реакционная смесь нагрета на водяной бане до образования твердой массы. Последняя растворена в воде, раствор экстрагирован эфиром и подкислен соляной кислотой до кислой реакции. Выделившийся масляный слой отделен от водного, а последний несколько раз экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки, присоединенные к масляному слою, высушены безводным сернистым натрием.

После испарения эфира остаток закристаллизовался и перекристаллизован из бензола. Константы кислот и данные их элементарных анализов приведены в таблице 2.

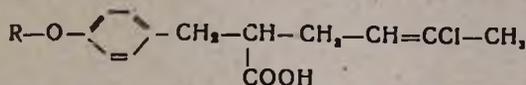
Таблица 2

$$\text{R-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}(\text{COOH})_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CCl}$$

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %	
			Cl	
			вычислено	найдено
CH ₃	86,0	158—159	11,36	11,44
C ₂ H ₅	80,0	121	10,87	10,93
C ₃ H ₇	71	88—90	10,42	10,28
изо-C ₃ H ₇	76	94—96	10,42	10,24
C ₄ H ₉	83	99—101	9,63	9,40

4-Алкоксибензил-γ-хлоркротилуксусные кислоты получены декарбоксилированием 4-алкоксибензил-γ-хлоркротилмалоновых кислот в колбе Клайзена на сплаве Вуда при 170—180°C и перегонкой под уменьшенным давлением. Константы кислот и данные элементарного анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ^t	t	d ₄ ^t	MR _D		Анализ в %	
							вычислено	найдено	Cl	
									вычислено	найдено
CH ₃	95	192—200	3—3,5	1,527	30	1,1621	70,83	71,67	13,22	13,01
C ₂ H ₅	95	215—219	6	1,5230	25	1,1284	75,43	75,98	12,56	11,84
C ₃ H ₇	90	202—204	3	1,5230	20	1,117	80,04	81,3	11,97	11,76
изо-C ₃ H ₇	88	204—208	4	1,5230	20	1,1168	80,04	81,07	11,97	11,46
C ₄ H ₉ *	89	225—230	6—7	—	—	—	—	—	11,43	11,01
изо-C ₃ H ₁₁	91	225—230	3—4	1,5140	20	1,0897	89,26	89,64	10,92	10,31

* Закристаллизовалось после перегонки; т. пл. 58—59,5°.

Выводы

1. Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с натриевыми производными диэтиловых эфиров 4-алкоксибензилмалоновых кислот получено 6 диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-γ-хлоркротилмалоновых кислот, не описанных в литературе.

2. Гидролизом и последующим декарбокислированием диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-γ-хлоркротидмалоновых кислот получено 5 соответствующих малоновых и 6 уксусных кислот, также не описанных в литературе.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 18 IV 1959

Ս. Ց. Դանդյան, Ս. Գ. Զալինյան

4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ-Դ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՔԱՑԱԽԱՍԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ հոդվածներում ցույց է տրված մի շարք ալիլի, ֆենիլ, ցիկլոհեքսիլ և γ-քլորկրոտիլմալոնաթթվի էսթերների, համապատասխան մալոնաթթուների և նրանց դեկարբոքսիլմամբ քացախաթթուների ստացումը: Ջրածնի պերօքսիդով մրջնաթթվի կամ քացախաթթվի միջավայրում α-տեղակալված γ-քլորկրոտիլքացախաթթուների օքսիդացմամբ ստացված են α-տեղակալված δ-օքսո-γ-լակտոններ և ուսումնասիրված է α-դիրքում տարբեր ռադիկալների ազդեցությունը լակտոնների ստացման սեպարատիվ ընթացքի վրա:

Լակտոններ ստանալու և ալկօքսիբենզիլ ռադիկալների ազդեցությունը լակտոնազոլացման սեպարատիվ վրա պարզելու նպատակով մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի վրա հիմնված սինթեզի միջոցով ստացել ենք մեթօքսի-, էթօքսի-, պրոպօքսի-, իզոպրոպօքսի-, բուտօքսի- և իզոամիլօքսիբենզիլ-γ-քլորկրոտիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերներ, որոնց նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելով ստացել ենք համապատասխան ալկօքսիբենզիլ-γ-քլորկրոտիլմալոնաթթուներ, իսկ վերջիններիս դեկարբոքսիլումով էլ համապատասխան քացախաթթուներ, որոնք օգտագործվել են լակտոնների ստացման համար: Հիշատակված տեղակալված մալոնաթթվի էսթերները, մալոնաթթուները և քացախաթթուները նկարագրվում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, там же 53, 15 (1956); М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, там же 60, 9 (1957).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, О. Л. Мнджоян, В. В. Довлатян, А. А. Ароян, Н. А. Бабиян, Э. Р. Багдасарян, А. А. Дохикиян, М. Т. Григорян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 80 (1954).