

М. Т. Дангян, С. В. Аракелян

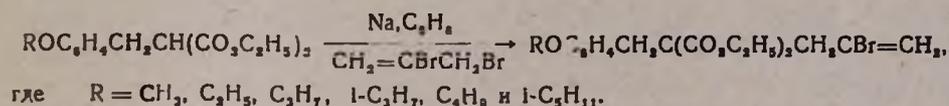
Получение некоторых новых непредельных сложных эфиров

Как было показано в наших предыдущих сообщениях [1], γ , δ -ненасыщенные кислоты, вступая во взаимодействие с перекисью водорода в среде муравьиной или уксусной кислот, образуют соответствующие α -замещенные δ -окси- γ -валеролактоны. Нами было установлено также [2], что γ , δ -ненасыщенные кислоты, содержащие в положении δ атом хлора, при окислении в указанных условиях аналогично образуют соответствующие α -замещенные δ -оксо- γ -капролактоны.

Интересно было распространить разработанный метод окисления на алкоксибензил-2-бромаллил-уксусные кислоты. С другой стороны, синтез этих веществ, особенно диэтиловых эфиров замещенных малоновых кислот, был интересен для синтеза барбитуратов, содержащих *p*-алкоксибензильные и 2-бромаллильные группы [3].

Мы занялись синтезом указанных кислот и их эфиров, чему и посвящается настоящая статья.

Синтез диэтиловых эфиров *p*-алкоксибензил-2-бромаллилмалоновых кислот осуществлен по следующей схеме:



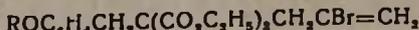
Таким образом нами синтезировано 6 не описанных в литературе соединений.

Все указанные эфиры синтезированы одним и тем же способом; поэтому в экспериментальной части дано общее описание их синтеза, а подробности, относящиеся к ним, отражены в таблице.

Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры p-алкоксибензил-2-бромаллилмалоновых кислот. В круглодонной трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещались 1 моль диэтилового эфира *p*-алкоксибензилмалоновой кислоты, 350 мл абсолютного бензола, 20 мл абсолютного этилового спирта и 1 г-ат мелконарезанного металлического натрия. Содержимое колбы нагревалось на водяной бане до полного растворения натрия, после чего реакционная масса охлаждалась и из

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ Br в %	
						вычислено	найдено	найдено	вычислено
CH ₃	78.87	197—205	4	1,2869	1,5200	93,98	94,25	20,17	20,07
C ₂ H ₅	54.8	185—195	2	1,2631	1,5170	98,90	98,60	19,11	19,33
n-C ₃ H ₇	68.74	219—223	5	1,2307	1,5160	103,22	104,79	18,67	18,73
изо-C ₃ H ₇	66.20	211—213	6—7	1,2287	1,5110	103,22	104,11	18,45	18,73
n-C ₄ H ₉	64.93	222—226	3	1,2366	1,5150	107,86	107,23	18,58	18,14
изо-C ₄ H ₉	65,35	221 - 223	2	1.1926	1,5102	112,48	114,14	17,27	17,58

капельной воронки медленно прибавлялось 1,1 моля 2,3-дибромпропена-1. Затем нагревание возобновлялось и продолжалось до исчезновения щелочной реакции (по лакмусу). После охлаждения к содержимому колбы прибавлялась вода, бензольный слой отделялся от водного, последний экстрагировался несколько раз эфиром. Эфирные экстракты, присоединенные к основному продукту, промывались водой и высушивались безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира и бензола остаток перегонялся под уменьшенным давлением.

В ы в о д

Натриевые производные диэтиловых эфиров *n*-алкоксибензилмалоновых кислот в среде абсолютного бензола реагируют с 2,3-дибромпропеном, образуя диэтиловые эфиры *n*-алкоксибензил-2-бромаллилмалоновых кисло. с удовлетворительными выходами.

Этим способом синтезировано 6 неописанных эфиров.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 21 X 1959

Մ. Յ. Դանգյան, Ս. Վ. Արաքելյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Վ

Մեր նախորդ հաղորդումներից (1, 2, 3) հայտնի է, որ γ , δ -չհագեցած թթուները ջրածնի պերօքսիդի հետ մրջնակթթվի կամ քացախաթթվի միջավայրում առաջացնում են համապատասխան δ -օքսի- γ -լակտոններ:

Մենք պարզել ենք նաև, որ δ -գիրքում քլորի ատոմ պարունակող γ , δ -չհագեցած թթուները նշված պայմաններում օքսիդացման ենթարկելիս նույնպես առաջացնում համապատասխան δ -օքսո- γ -լակտոններ:

Հետաքրքիր էր մեր մշակած օքսիդացման մեթոդը տարածել ակօքսի-
բենզիլ-2-բրոմալիլ քացախաթթուների վրա:

Մյուս կողմից, այդ նյութերի, հատկապես տեղակալված մալոնաթթվի
դիէթիլէսթերների սինթեզը հետաքրքիր էր պ-ակօքսիբենզիլ և 2-բրոմալիլ
լամբեր պարունակող բարբիտուրատների ստանալու համար:

Մենք զբաղվեցինք ալսալիսի թթուների էսթերների սինթեզով, որին և
նվիրված է ներկա հոդվածը:

պ-Ակօքսիբենզիլ-2-բրոմալիլ մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների սին-
թեզն իրականացրել ենք պ-ակօքսիբենզիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերնե-
րի նատրիումական ածանցյալները բացարձակ բենզոլի միջավայրում 2,3-
դիբրոմպրոպեն-1-ի հետ կոնդենսելով:

Սինթեզել ենք 6 նոր միացութույններ՝ պ-ակօքսիբենզիլ-2-բրոմալիլ-
մալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ բավարարել ենք:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ 53, 3 (1956); 44, 35 (1954); 60, 17 (1957); 60, 23 (1957).
2. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
3. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 211 (1959).