ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIII, № 2—3, 1960 Химические науки

М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян

Получение α-алкил-β-ацетилпропионовых кислот сернокислотным гидролизом

Сообщение II

В предыдущем нашем сообщении [I] описано получение α-бутил-β-ацетилпропионовой кислоты гидролизом 2-бромаллилбутилуксусной кислоты серной кислотой.

В данной работе описывается получение α-алкил-β-ацетилпропионовых кислот действием серной кислоты на 2-бромаллилалкилуксусные кислоты:

$$CH_2{=}CBrCH_2CHR\,COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{HOH} CH_3COCH_2CHRCOOH,$$

где $R{=}C_2H_5$, C_3H_7, изо-C_3H_7, изо-C_4H_9, изо-C_5H_{11}

Использованные нами исходные ненасыщенные кислоты являются новыми соединениями. В экспериментальной части описывается их получение.

Для получения чистого, свободного от следов брома продукта взятые ненасыщенные кислоты подвергались гидролизу 2—3 раза.

Экспериментальная часть

Получение диэтиловых эфиров 2-бромаллилалкилмалоновых кислот

В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, налито 300 *мл* абсолютного этилового спирта и прибавлено 23 *г* (1 *г*-ат.) мелконарезанного металлического натрия. После полного растворения натрия из капельной воронки медленно прибавлен 1 моль диэтилового эфира алкилмалоновой кислоты.

Затем из капельной воронки по каплям прилито 200 *г* (1 моль) 2,3-дибромпропена-1. Реакционная смесь нагрета на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). После отгонки спирта выделившаяся соль растворена в малом количестве воды, водный слой отделен от маслянистого и несколько раз экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки присоединены к основному слою и высушены безводным хлористым кальцием. После удаления эфира перегонкой остатка под уменьшенным давлением выделены соответствующие эфиры (см. табл. 1).

Таблица 1

$CH_2 = CBrCH_2CR(COOC_2H_5)_2$

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ на Br в % найдено	Анализ на Br в % вычислено
C_2H_5	85,1	132	4	1,4675	1,2455	68,23	68,4	26,00	26,05
C_3H_7	92,0	135—136	5	1,4672	1,2300	72,61	72,85	24,72	24,92
изо-C_3H_7	90,0	142—144	8	1,4700	1,2266	72,95	72,85	24,69	24,92
изо-C_4H_9	66,5	138	5	1,4662	1,2040	77,07	77,47	23,72	23,88
изо-C_5H_{11}	11,0	148—150	5	1,4668	1,1874	81,48	82,09	22,89	22,92

Получение 2-бромаллилалкилмалоновых кислот

В ту же колбу помещено 44,6 *г* (1,1 моля) едкого натра и 47 *мл* воды. К теплому раствору медленно прибавлен диэтиловый эфир (0,37 моля) 2-бромаллилалкилмалоновой кислоты. Реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение четырех часов, после чего растворена в воде. Раствор экстрагирован эфиром, остаток подкислен 25%-ной соляной кислотой до кислой реакции.

Выделившийся маслянистый слой отделен от водного, последний несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к маслянистому слою, высушены безводным сернокислым натрием. После испарения эфира остаток закристаллизовался и был перекристаллизован из теплого бензола.

2-Бромаллилалкилмалоновые кислоты хорошо растворяются в эфире, спирте и горячем бензоле, плохо — в бензине и воде.

Выходы кислот, температуры плавления и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

$CH_2=CBrCH_2CR(COOH)_2$

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ на Br в % найдено	Анализ на Br в % вычислено
C_2H_5	88,5	135	31,70	31,87
C_3H_7	97,0	136	30,30	30,19
изо-C_3H_7	90,0	125	30,42	30,19
изо-C_4H_9	78,0	146	28,30	28,6
изо-C_5H_{11}	90,0	148—149	27,10	27,3

Получение 2-бромаллилалкилуксусных кислот

2-Бромаллилалкилуксусные кислоты получены декарбоксилированием 2-бромаллилалкилмалоновых кислот в колбе Клайзена на сплаве Вуда при 130—150° и перегонкой под уменьшенным давлением. Константы кислот и данные элементарного анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3

$CH_2=CBrCH_2CHRCOOH$

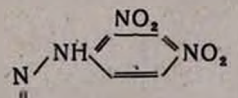
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD найдено	MRD вычислено	Анализ на Br в % найдено	Анализ на Br в % вычислено
C_2H_5	81	124	3	1,4810	1,345	43,70	43,38	39,10	38,64
C_3H_7	80	126—127	3	1.4770	1,2929	48,23	47,98	36,00	36,19
изо-C_3H_7	85	122—125	3	1,4775	1,2931	48,26	47,98	35,95	36,19
изо-C_4H_9	85	127	3	1,4781	1,2620	52,72	52,60	34,20	34,04
изо-C_5H_{11}	87	140	4	1,4720	1,2112	57,22	57,56	31,31	32,12

α-Алкил-β-ацетилпропионовые кислоты

В колбу, снабженную механической мешалкой, налито 0,2 моля 2-бромаллилалкилуксусной кислоты и при охлаждении медленно прибавлено 0,4 моля концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь при перемешивании была оставлена до прекращения выделения бромистого водорода, после чего к смеси прибавлено 53 *мл* воды. Смесь нейтрализована поташом. Раствор экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки высушены безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан под уменьшенным давлением.

Выделены соответствующие кислоты, идентифицированные через их 2,4-динитрофенилгидразоны. Характеризующие их данные приведены в таблице 4.

Таблица 4



$CH_3COCH_2CHRCOOH$ $CH_3\overset{\|}{C}CH_2CHRCOOH$

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в *мм*	Т. пл. в °С	Анализ на N в % найдено	Анализ на N в % вычислено
C_2H_5	67,0	124—125	3	86—87	17,15	17,28
C_3H_7	66,5	136—140	3	88	16,53	16,57
изо-C_3H_7	63,0	134—135	3	87	16,57	16,51
изо-C_4H_9	64,0	119—121	3	126—127	15,74	15,89
изо-C_5H_{11}	64,0	125—127	3	65	15,34	15,30

Выводы

1. Взаимодействием 2,3-дибромпропена-1 с натриевыми производными диэтиловых эфиров алкилмалоновых кислот получены диэтиловые эфиры 2-бромаллилалкилмалоновой кислоты.

2. Гидролизом и последующим декарбоксилированием диэтиловых эфиров 2-бромаллилалкилмалоновых кислот получены соответствующие малоновые и уксусные кислоты, которые описываются в литературе впервые.

3. Сернокислотным гидролизом 2-бромаллилалкилуксусных кислот получены α-алкил-β-ацетилпропионовые кислоты, охарактеризованные через их 2,4-динитрофенилгидразоны.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 28 III 1960

Մ. Տ. Դանգյան, Է. Գ. Մեսրոպյան

α-ԱԼԿԻԼ-β-ԱՑԵՏԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում II

Ամփոփում

Նախորդ հոդվածում մենք ցույց ենք տվել (1), որ 2-բրոմալլիլբուտիլքացախաթթուն խիտ ծծմբական թթվի ազդեցության տակ ենթարկվում է հիդրոլիզի, առաջացնելով α-բուտիլ-β-ացետիլպրոպիոնաթթու։

Ներկա հոդվածում նկարագրված է α-ալկիլ-β-ացետիլպրոպիոնաթթուների ստացումը՝ 2-բրոմալլիլալկիլքացախաթթուների ծծմբաթթվական հիդրոլիզի միջոցով, համաձայն հետևյալ սխեմայի՝

$$(C_2H_5COO)_2C(R)CH_2CBr=CH_2 \xrightarrow[NaOH\ HCl]{HOH} CH_2=CBrCR(COOH_2)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-CO_2} CH_2=CBrCH_2CHRCOOH \xrightarrow[H_2SO_4]{HOH} CH_2COCH_2CHRCOOH,$$

որտեղ $R=C_2H_5$, C_3H_7, *իզո-*C_3H_7, *իզո-*C_4H_9 *և իզո-*C_5H_{11}.

Ստացված թթուները բնութագրել ենք նրանց 2, 4-դինիտրոֆենիլհիդրազոններով։

Բրոմի հեռաքերից զերծ, լրիվ մաքուր նյութ ստանալու համար անհրաժեշտ է վերցված չհագեցած թթուն ենթարկել ծծմբաթթվական հիդրոլիզի 2—3 անգամ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян*, Научные труды ЕГУ **66**, 33 (1957).
2. *Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян*, ЖОХ **17**, 5, 975 (1947).