

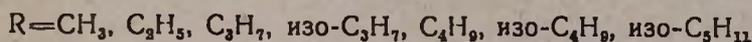
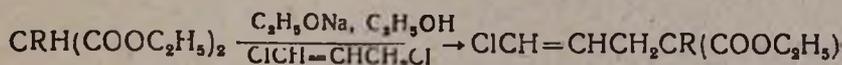
М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян

### Получение алкил-γ-хлораллилуксусных кислот

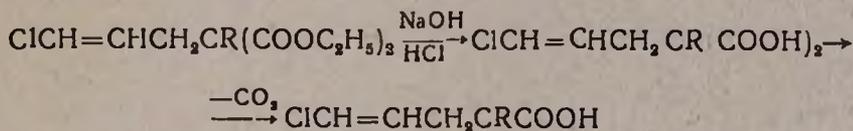
Для синтеза α-замещенных γ-карбоксивутиролактонов [1] необходимо было получить и охарактеризовать некоторые диэтиловые эфиры алкил-γ-хлораллилмалоновых кислот и алкил-γ-хлораллилуксусные кислоты.

В литературе описано получение диэтиловых эфиров γ-хлораллил-[2], ди-γ-хлораллил- и этил-γ-хлораллил-[2,3] малоновых кислот.

Как указанные, так и синтезированные нами другие диэтиловые эфиры γ-хлораллилмалоновых кислот получены взаимодействием 1,3-дихлорпропена [4] с соответствующими этиловыми эфирами малоновой кислоты в присутствии алкоголята натрия в среде этанола по общей схеме:



Эфиры были гидролизированы и декарбоксилированы:



Поскольку указанные соединения согласно их строению должны существовать в виде цис- и транс-изомеров, небольшую растянутость их температур кипения нужно объяснить тем, что эти вещества представляют собой смесь этих изомеров, которые нами не разделены.

#### Экспериментальная часть

*Диэтиловые эфиры алкил-γ-хлораллилмалоновых кислот.* Все описываемые эфиры алкил-γ-хлораллилмалоновых кислот синтезированы по следующему методу. В однолитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, налито 250 мл абсолютного этилового спирта и внесено 17,25 г (0,75 г-ат.) свеженарезанного натрия. После растворения всего натрия, при непрерывном перемешивании, быстрой струей прилито 0,75 моля диэтилового эфира алкилмалоновой кислоты. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане около часа. Затем при охлаждении из

капельной воронки медленно прилито 83,5 г (0,75 моля) 1,3-дихлорпропена. При продолжающемся перемешивании реакционная смесь нагрета на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус); после замены обратного холодильника нисходящим отогнан спирт. После охлаждения соль растворена в возможно малом количестве воды. Выделившийся маслянистый слой отделен, водный слой два раза экстрагирован небольшими порциями эфира, эфирные экстракты присоединены к основному продукту. Последний еще раз промыт небольшим количеством воды и высушен над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме.

Константы диэтиловых эфиров алкил- $\gamma$ -хлораллилмалоновых кислот и данные их элементарных анализов приведены в таблице 1.

Выходы эфиров рассчитаны на диэтиловые эфиры алкилмалоновых кислот. Все эфиры, кроме этил- $\gamma$ -хлораллилмалоновой кислоты, описываются нами впервые.

Таблица 1

$$\text{CICH}=\text{CHCH}_2\overset{\text{R}}{\text{C}}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$

R	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Анализ в %	
						вычислено	найдено	Cl	
								вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	52	130—8	12	1,4505	1,0992	60,71	60,81	14,28	14,66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61	135—146	12	1,4552	1,0927	65,31	65,61	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	52	122—9	3	1,4530	1,0710	69,97	69,71	12,84	12,62
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	32	138—147	12	1,4610	1,0855	69,97	69,89	12,84	12,32
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63	126—132	3	1,4537	1,0538	74,57	74,52	12,22	12,0
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	47	122—130	3	1,4561	1,0580	74,57	74,63	12,22	12,40
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	57	157—163	12	1,4555	1,0391	79,18	79,27	11,61	11,18

\* По литературным [2] данным, т. кип. 157—60/12 мм; цис—т. кип. 116—21/4,5 мм;  $n_D^{25}$  1,4546;  $d_4^{25}$  1,091; транс—т. кип. 120—25/4,5 мм;  $n_D^{25}$  1,4535;  $d_4^{25}$  1,089 [3].

Алкил- $\gamma$ -хлораллилуксусные кислоты синтезированы также по общему методу. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, воздушным холодильником и капельной воронкой, помещен раствор 25 г (0,63 моля) едкого натра в 40 мл воды и медленно прибавлено к нему 0,21 моля диэтилового эфира алкил- $\gamma$ -хлораллилмалоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагрета на кипящей водяной бане 3—5 часов, после чего щелочной раствор, охлажденный до комнатной температуры, промыт небольшим количеством эфира и подкислен разбавленной соляной кислотой до кислой реакции (на конго). Маслянистый слой отделен от водного, последний два раза экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки присоединены к основному слою и высушены над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток декарбоксилирован и перегнан под умень-

шенным давлением. Все описываемые γ-хлораллилуксусные кислоты перегоняются при нормальном давлении без разложения.

Полученные нами соединения и их константы приведены в таблице 2.

Таблица 2

$$\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\overset{\text{R}}{\text{CHCOOH}}$$

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		Анализ в %	
						вычислено	найдено	Cl	
								вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	80	105—113	10	1,4675	1,1516	35,86	35,66	23,90	23,57
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	132—140	12	1,4662	1,1178	40,46	40,16	21,84	22,25
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75	247—252	670	1,4645	1,0765	45,09	45,28	20,11	20,29
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72	132—138	12	1,4663	1,0827	45,09	45,16	20,11	19,65
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78	256—262	670	1,4618	1,0415	49,71	50,23	18,63	18,18
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72	247—252	670	1,4582	1,044	49,71	50,04	18,63	18,25
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	70	132—138	5	1,4668	1,0385	54,33	54,62	17,35	16,88

**Выводы**

1. Взаимодействием 1,3-дихлорпропена с натриевыми производными диэтиловых эфиров алкилмалоновых кислот получены диэтиловые эфиры γ-хлораллилалкилмалоновых кислот с выходом 32—63% теоретического количества.

2. Гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров γ-хлораллилалкилмалоновых кислот получены γ-хлораллилалкилуксусные кислоты с выходом 70—80% теоретического количества.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 25 IV 1960

**Մ. Ց. Դանդյան, Գ. Մ. Շահնազարյան**

**ԱԼԿԻԼ-Գ-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՏԱՑՈՒՄԸ**

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

α-Տեղակալված γ-կարբոքսիրուտիրուկտոնների սինթեզի համար անհրաժեշտ է եղել ստանալ և բնութագրել մի քանի ալկիլ-γ-քլորալլիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերներ և ալկիլ-γ-քլորալլիլքացախաթթուներ:

Գրականության մեջ նկարագրված է γ-քլորալլիլ-դի-γ-քլորալլիլ և էթիլ-γ-քլորալլիլ մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների ստացումը: Ինչպես նշված, այնպես էլ մեր ներկա աշխատանքում նկարագրվող մի շարք այլ ալկիլ-γ-քլորալլիլմալոնաթթուների ստացումն իրականացրել ենք էթանոլի միջավայրում համապատասխան մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի և 1,3-դիքլորպրոպենի փոխազդեցությամբ: Ստացված ալկիլ-γ-քլորալլիլմալոնա-

թթուների դիէթիլէսթերները նստորիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելով և ապա դեկալրօքսիլելով ստացել ենք ալիլ- $\gamma$ -քլորալիլքացախաթթուներ, որոնք օգտագործել ենք  $\alpha$ -տեղակալված- $\gamma$ -կարբօքսիբուտիրոլակտոնների ստացման համար: Դանի որ նշված միացութիւններն իրենց կառուցվածքի համաձայն պետք է գոյութիւն ունենան ցիս- և տրանս-իզոմերների ձևով, ապա թորման ջերմաստիճանի փոքր ինչ ձգված լինելը պետք է բացատրելալիզոմերների խառնուրդի առկայութեամբ, որոնց իրարից բաժանելով մենք չենք զբաղվել:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Դ. Դանգյան, Գ. Մ. Մախնազարյան, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959).
2. A. J. Hill, E. J. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 44, 2594 (1922).
3. B. K. Skunner, R. D. Huber, J. Am. Chem. Soc. 73, 3321 (1951).
4. A. J. Hill, E. J. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 44, 2588 (1922).