

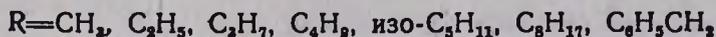
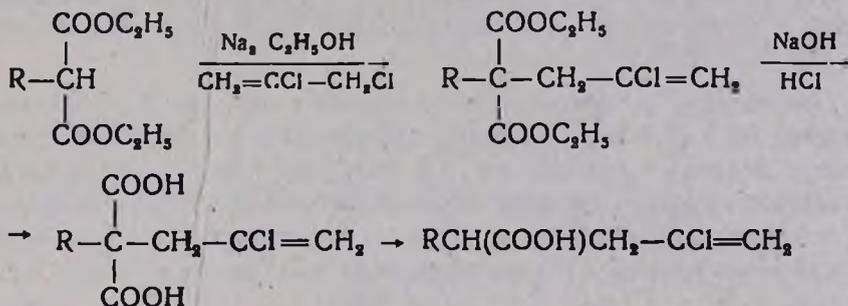
М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян

Получение алкил-2-хлораллилуksусных кислот

Задавшись целью исследовать реакцию окисления α -замещенных γ -хлор- γ , δ -ненасыщенных кислот перекисью водорода [1], мы занялись синтезом алкил-2-хлораллилуksусных кислот.

Данная статья посвящена описанию способа получения γ -хлор- γ , δ -ненасыщенных кислот, содержащих радикал в α -положении.

Синтез таких кислот был осуществлен следующим путем:



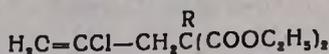
В литературе известен только диэтиловый эфир этил-2-хлораллилмалоновой кислоты [2], при помощи которого получен барбитурат.

Экспериментальная часть

Получение диэтиловых эфиров 2-хлораллилалкилмалоновых 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 реагирования натрия из капельной воронки медленно прибавлен 1 моль диэтилового эфира алкилмалоновой кислоты. Затем из капельной воронки по каплям прилито 111 г (1 моль) 2,3-дихлорпропена-1. Реакционная смесь нагрета на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). После отгонки спирта выделившийся хлористый натр растворен в малом количестве воды. Водный слой отделен от маслянистого и несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки прибавлены к основному слою и высушены обезвоженным хлористым кальцием. После удаления эфира перегонкой остатка под уменьшенным давлением выделены соответствующие эфиры (см. табл. 1).

Таблица 1



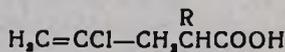
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ на Сl в %	
						вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH ₃	78,0	116—118	6	1,4515	1,1106	60,31	60,71	14,65	14,28
C ₂ H ₅	75,5	128—132	6	1,4522	1,0788	65,64	65,33	13,98	13,52
C ₃ H ₇	72,4	133—134	6	1,4546	1,0740	69,91	69,95	12,92	12,83
C ₄ H ₉	61,4	145—150	6	1,4510	1,0306	74,91	74,57	12,095	12,29
изо-C ₆ H ₁₁	77,0	143—146	3	1,4500	1,0329	79,08	79,19	11,40	11,65
C ₈ H ₁₇	76,5	182—183	8	1,4530	1,0021	93,42	93,05	10,02	10,24
C ₈ H ₁₇ CH ₂	74,0	195—196	9	1,5070	1,1432	84,47	84,82	11,11	10,94

Получение 2-хлораллилалкилуксусных кислот. В ту же колбу помещено 60 г (1,4 моля) едкого натра и 65 мл воды. К теплomu раствору медленно прибавлено 0,5 моля диэтилового эфира 2-хлораллилалкилмалоновой кислоты. Реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение четырех часов, после чего растворена в воде. Раствор экстрагирован эфиром, остаток подкислен 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 магнием.

После отгонки эфира остаток закристаллизовывался и был использован для получения 2-хлораллилалкилуксусных кислот. 2-Хлораллилалкилуксусные кислоты получены декарбоксилированием 2-хлор-

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ на Сl в %	
						вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH ₃	65,0	108—109	8	1,4625	1,1468	35,62	35,85	23,70	23,90
C ₂ H ₅	69,1	125	5	1,4622	1,1027	40,53	40,46	22,065	21,84
C ₃ H ₇	60,0	128—129	5	1,4610	1,0725	45,15	45,08	20,10	20,11
C ₄ H ₉	60,0	133—136	5	1,4590	1,0359	50,25	49,82	18,488	18,63
изо-C ₆ H ₁₁	65,0	130—134	3	1,4610	1,0338	54,23	54,32	16,964	17,35
C ₈ H ₁₇	68,0	170	3	1,4630	0,9908	68,51	68,18	14,0	14,40
C ₈ H ₁₇ CH ₂	92,0	185	8	1,5323	1,1614	59,92	59,95	15,62	15,81

аллилалкилмалоновых кислот в колбе Клайзена на сплаве Вуда при 150—160°C и перегонкой под уменьшенным давлением.

Константы кислот и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

В ы в о д ы

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

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

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 22 IX 1960

Մ. Տ. Դանգյան, է. Գ. Մեսրոպյան

ԱԼԿԻԼ-2-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նպատակ ունենալով ուսումնասիրել α -տեղակալված γ -քլոր- γ , δ -դիազեցած թթուների օքսիդացման ռեակցիան ջրածնի պերօքսիդով, մենք զբաղվեցինք այդ կարգի թթուների սինթեզով, որը կատարել ենք հետևյալ ընդհանուր եղանակով: Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի միջոցով ստացել ենք մեթիլ-, էթիլ-, պրոպիլ-, բուտիլ-, իզոամիլ-, օկտիլ- և բենզիլ- γ -քլորալլիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերներ, որոնց նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելով ստացել ենք համապատասխան ալկիլ-2-քլորալլիլմալոնաթթուները, իսկ վերջիններիս դեկարբօքսիլումով՝ համապատասխան քացախաթթուները, որոնք օգտագործվել են լակտոնների ստացման համար:

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); М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, там же 44, 34 (1954); 55, 3 (1956), 60, 17 (1957); Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, там же 60, 34 (1957).
2. G. S. Skinner, R. Huber, J. Am. Chem. Soc. 73, 3321 (1951).