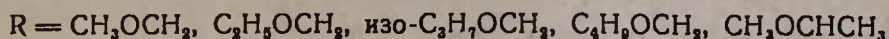
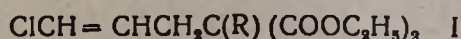
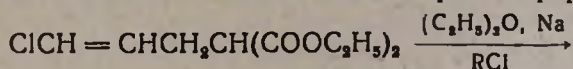


М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян и Г. А. Маркарян

Получение α -алкоксиалкил- γ -хлораллилуксусных кислот

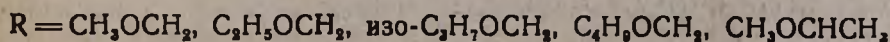
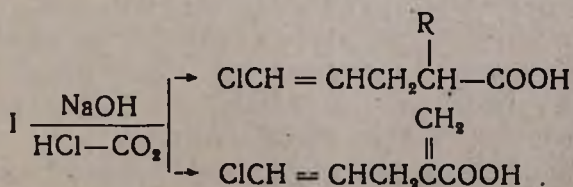
Для изучения влияния алкоксильных групп на реакцию окисления замещенных γ -хлораллилуксусных кислот и образование α -замещенных- γ -карбоксибутиролактонов [1] нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот и соответствующие уксусные кислоты.

Диэтиловые эфиры получены взаимодействием α -хлоралкилалкиловых эфиров с диэтиловым эфиром γ -хлораллилмалоновой кислоты [2] с использованием металлического натрия в эфире по общей схеме:



Реакция протекает экзотермично, и при прибавлении α -хлоралкилалкилового эфира очень быстро достигается нейтрализация. Выходы продуктов реакции составляют 52—80% от теории и существенным образом зависят от порядка введения заместителей в малоновый эфир. Хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования. Обратное введение приводит к образованию побочных продуктов.

Диэтиловые эфиры α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот были гидролизированы и декарбоксилированы до соответствующих уксусных кислот. Установлено, что декарбоксилирование необходимо проводить под уменьшенным давлением, так как при атмосферном давлении ($\text{R} = \text{CH}_3\text{OCH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2, \text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$) увеличивается выход побочного продукта—метилена- γ -хлораллилуксусной кислоты—за счет отщепления соответствующего спирта. В случае же $\text{R} = \text{CH}_3\text{OCHCH}_3$ отщепляется метиловый спирт и образуется этилиден- γ -хлораллилуксусная кислота потому, что алкокси-группа находится в β -положении относительно карбоксильной группы. Нами характеризуется только метилена- γ -хлораллилуксусная кислота:



Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот. В однолитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, капельной воронкой и эффективным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, взято 150 мл абсолютного диэтилового эфира и 0,4 г-ат. свеженарезанного натрия и при охлаждении колбы в водяной бане из капельной воронки медленно прилито 93,8 г (0,04 моля) диэтилового эфира γ -хлораллилмалоновой кислоты. Поддерживая температуру бани в пределах 40—45°, реакционную смесь нагрели до полного растворения, после чего охладили и при непрерывном перемешивании к ней по каплям прибавили 0,4 моля α -хлоралкилалкилового эфира. Перемешивание продолжалось до исчезновения щелочной реакции (10—20 мин.). Затем соль растворена в возможно малом количестве воды, эфирный слой отделен и высушен над обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Выходы диэтиловых эфиров α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот рассчитаны на диэтиловый эфир γ -хлораллилмалоновой кислоты. Константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

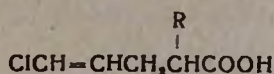
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃ OCH ₂	52,4	127—37	4	1,4550	1,1229	66,97	67,28	12,74	13,10
C ₂ H ₅ OCH ₂	61,2	128—37	5—6	1,4535	1,1025	71,58	71,76	12,13	12,03
изо-C ₃ H ₇ OCH ₂	68,9	132—40	5—6	1,4500	1,0803	76,20	76,23	11,6	12,13
C ₄ H ₉ OCH ₂	79,4	138—50	5—6	1,4520	1,0653	80,82	81,27	11,07	11,22
CH ₃ OCH ₂ CH ₂	70	133—37	5	1,4580	1,1245	71,58	71,00	12,13	12,51

α -Алкоксиалкил- γ -хлораллилуксусные кислоты. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл взят раствор 30 г (0,75 моля) едкого натра в 50 мл воды и к нему медленно прибавлено 0,25 моля диэтилового эфира алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагрета на кипящей водяной бане в течение 3—5 часов, после чего для растворения добавлено возможно малое количество воды. Неомыленный продукт экстрагирован эфиром, водный слой подкислен разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, образовавшийся маслянистый слой отделен от водного, водный дважды экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному

слою, промыты небольшим количеством воды и высушены над обезвоженным сернистым натрием. После отгонки эфира остаток декарбоксилирован и перегнан под уменьшенным давлением.

Константы полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Анализ Cl в %	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH_3OCH_2	63,7	130—4	3	1,4730	1,1868	42,10	42,15	20,00	20,61
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	64,6	141—2	6	1,4690	1,1473	46,72	46,70	18,46	18,75
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$	44,1	141	5	1,4645	1,1131	51,31	51,24	17,19	17,69
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$	74	151—3	5	1,4660	1,0855	55,56	56,26	16,10	16,52
$\text{CH}_3\text{OCHCH}_3$	45	129—31	3—4	1,4820	1,1604	47,72	47,25	18,46	19,13
CH_3	—	122—26	5	1,4755	1,1770	35,06	35,06	24,23	23,72

В ы в о д ы

1. Взаимодействием α -хлоралкилалкиловых эфиров с натриевым производным диэтилового эфира γ -хлораллилмалоновой кислоты в среде абсолютного эфира получены диэтиловые эфиры алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот с выходом 52—80% от теории. Гидролизом и декарбоксилированием последних получены алкоксиалкил- и метилен- γ -хлораллилуксусные кислоты.

2. Выходы замещенных диалкилпроизводных существенно зависят от порядка введения заместителей. Найдено, что хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования.

Ереванский государственный университет

Кафедра органической химии

Поступило 29 V 1961

Մ. Տ. Դանդյան, Գ. Մ. Շահնազարյան եւ Գ. Ա. Մարգարյան

α -ԱԼԿՕՔՍԻԱԼԿԻԼ-Դ-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱՐԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ա մ փ ք ն փ ք ն ի մ

Տեղակալված γ -քլորալիլլեքացախաթթուների օքսիդացման ռեակցիայի վրա ալկօքսիլիլի խմբերի ազդեցությունն ուսումնասիրելու և α -փոխարինված γ -կարբօքսիրուտիրալակտոնների ստանալու համար սինթեզել և քննութադրել ենք մի քանի α -ալկօքսիլիլիլ- γ -քլորալիլլեմալոնաթթվական դիէթիլէսթերներ և համապատասխան քացախաթթուներ:

Սինթեզը իրականացված է α -քլորալիլալիլիլթերներին և γ -քլորալիլ-մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի փոխադրեցութեամբ, օգտագործելով մետաղական նատրիում իներտ միջավայրում (եթեր)։

Բնակցիան էկզոթերմիկ է. α -քլորալիլալիլիլթերն ալեկացնելիս շատ արագ տեղի է ունենում չեզոքացում։

Ելքերը կազմում են տեսականի 52—80%-ը։ Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի ալիլիման ժամանակ անհրաժեշտ է 1,3-դիքլորպրոպենը մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի հետ կոնդենսել ալիլիման առաջին աստիճանում, հակառակ դեպքում ստացվում են կոդմակի նյութեր, որոնք իջեցնում են ռեակցիայի հիմնական նյութի ելքը։ Երկտեղակալված մալոնաթթվի դիէթիլէսթերները հիմնական հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման ենթարկվուց հետո ստացել ենք α -ալկոքսիալիլ- γ -քլորալիլքացալաթթուներ և մեթիլեն- γ -քլորալիլքացալաթթու, որոնք օգտագործվել են α -ալկոքսիալիլ- γ -կարբոքսիբուտիրալակտոնների ստացման համար։

Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Թ. Ըանգյան, Գ. Մ. Տառնազարյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 12, 353 (1959); *ЖОХ* 31, 1643 (1961).
2. A. J. Hill, E. J. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 44, 2594 (1922).