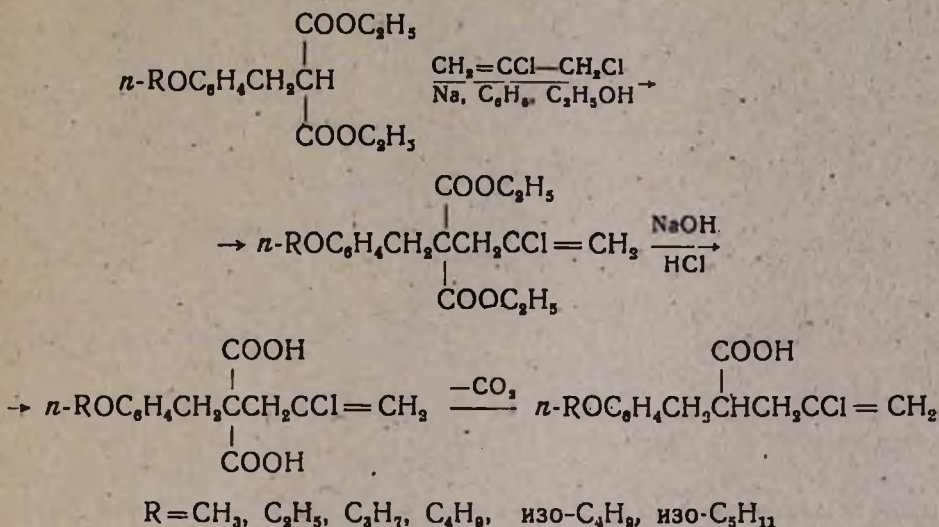


М. Т. Дангян и Э. Г. Месропян

Получение 4-алкоксибензил-β-хлораллилуксусных кислот

В предыдущем сообщении [1] показано, что при окислении α-замещенных β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в уксусной кислоте получаются α-замещенные γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактонны.

С целью изучения в дальнейшем влияния алкоксибензиловых радикалов на реакцию окисления соответствующих β-хлораллилуксусных кислот нами синтезированы 4-алкоксибензил-2-хлораллилуксусные кислоты по следующей схеме:



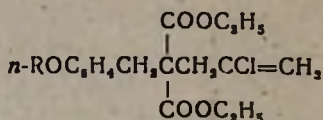
Все синтезированные нами замещенные малоновые эфиры и уксусные кислоты в литературе не описаны. Приводим общее описание опытов; физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Экспериментальная часть

Получение диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллил-малоновых кислот. В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, влито 200 мл абсолютного бензола, 100 мл абсолютного этилового спирта и прибавлено 23 г (1 г-ат.) мелко нарезанного металлического натрия. После полного

растворения натрия из капельной воронки медленно прибавлен 1 моль диэтилового эфира 4-алкоксибензилмалоновой кислоты [2], смесь при перемешивании нагрета на водяной бане, после чего из капельной воронки по каплям медленно (в течение 30—40 мин.) прибавлено 111 г (1 моль) 2,3-дихлорпропена. 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



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	80,1	188—89	6	1,5065	1,1541	91,32	91,08	9,64	10,01
C ₂ H ₅	79,7	190—91	6	1,5061	1,1415	95,90	95,70	9,46	9,63
C ₃ H ₇	53,2	192—94	4	1,5051	1,1283	100,52	100,32	8,88	9,28
C ₄ H ₉	52,4	208—12	4	1,4953	1,0982	105,31	104,95	8,5	8,9
изо-C ₄ H ₉	60,5	214—18	4	1,4981	1,1076	104,92	104,95	8,6	8,9
изо-C ₅ H ₁₁	79,9	216—17	4	1,5005	1,0949	109,58	109,56	8,2	8,6

Получение 4-алкоксибензил-2-хлораллилуксусных кислот. В ту же колбу помещено 60 г (1,5 моля) едкого натра и 65 мл воды. К теплomu раствору медленно прибавлено 0,5 моля диэтилового эфира 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновой 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 сернистым магнием.

После испарения эфира остаток закристаллизовывался и использовался для получения 2-хлораллил-4-алкоксибензилуксусных кислот.

4-Алкоксибензил-2-хлораллилуксусные кислоты получены декарбонизированием 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот в колбе Клайзена на сплаве Вуда при 150—160° с последующей перегонкой под уменьшенным давлением. Физико-химические константы кислот и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

COOH $n\text{-ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CCl=CH}_2$										
R	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ Cl в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	78	—	188	4	1,5360	1,1932	66,50	66,24	13,58	13,94
C ₂ H ₅	81,8	64	192	5	1,5310	—	—	—	12,72	13,23
C ₃ H ₇	86,1	48	196	7	1,5260	1,1432	75,74	75,46	12,48	12,56
C ₄ H ₉	76,9	80—82	184	1	—	—	—	—	11,66	11,97
изо-C ₄ H ₉	62,9	74—76	205	5	—	—	—	—	11,60	11,97
изо-C ₅ H ₁₁	60,9	80—81	215	5	—	—	—	—	11,00	11,43

В ы в о д ы

1. Взаимодействием 2,3-дихлорпропена-1 с натриевыми производными диэтиловых эфиров 4-алкоксибензилмалоновых кислот получено 6 диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот, не описанных в литературе.

2. Гидролизом и последующим декарбоксилированием диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот получено 6 соответствующих замещенных уксусных кислот, которые описываются впервые.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 20 VI 1961

Մ. Տ. Դանդոյան և Է. Գ. Մեհրապյան

4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ-Բ-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼ-ՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ -

Մեր նախորդ հոդվածում ցույց է տրված մի շարք ալիլ-, բենզիլ- և β-բլորալլիլմալոնաթթուների էսթերների, համապատասխան մալոնաթթուների և նրանց դեկարբոքսիլմամբ դոլացող քացախախաթթուների ստացումը:

Ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի միջավայրում α-տեղակալված β-բլորալլիլքացախաթթուների օքսիդացմամբ ստացված են α-տեղակալված γ-բլոր-δ-օքսի-γ-վալերալակտոններ:

Լակտոններ ստանալու և լակտոնադոլացման ռեակցիայի վրա ալկօքսի-բենզիլ ռադիկալների ազդեցությունը պարզելու նպատակով մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի վրա հիմնված սինթեզի միջոցով ստացել ենք մեթօքսի-

էթօքսի-, պրոթօքսի-, բուտօքսի-, իզոբուտօքսի-, իզոամիլօքսիբենզիլ-թ-բլորալիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերներ, որոնց նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելով և ալկօքսիբենզիլ-թ-բլորալիլմալոնաթթուներէ դեկարբօքսիլումով ստացել ենք ալկօքսիբենզիլ թ-բլորալիլքացախաթթուներ:

Հիշատակած մոլոնաթթվի էսթերները և համապատասխան քացախաթթուները նկարագրւում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Դ. Դանյան, Յ. Գ. Մեսրոպյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 147 (1961).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, О. Л. Мнджоян; В. В. Довлатян, А. А. Ароян, Н. А. Бабиан, Э. Р. Багдасарян, А. А. Дохикян, М. Т. Григорян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 80 (1954).