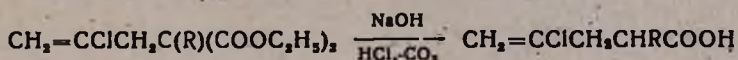


Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян и Э. Г. Калтахчян

Окисление алкоксиметил-β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты

В предыдущих сообщениях нами описан метод синтеза α-алкил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактонов окислением замещенных β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты и уксусного ангидрида [1, 2].

Для изучения влияния алкоксиметильных групп на реакцию окисления замещенных β-хлораллилуксусных кислот нами синтезированы и охарактеризованы некоторые α-алкоксиметил-β-хлораллилуксусные кислоты гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров α-алкоксиметил-β-хлораллилмалоновых кислот; при этом установлено, что декарбоксилирование следует проводить под уменьшенным давлением, так как при атмосферном давлении выход побочного продукта — метилен-β-хлораллилуксусной кислоты увеличивается отщеплением соответствующего спирта [3]:



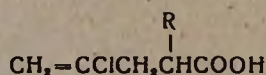
β-Хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования, так как обратный порядок алкилирования приводит к образованию побочных продуктов. Выходы продуктов реакции составляют 40—45% от теории. Полученные α-алкоксиметил-β-хлораллилуксусные кислоты подвергаются окислению перекисью водорода в среде уксусной кислоты; окисление протекает по схеме, описанной ранее [1]. При этом установлено, что находящиеся в α-положении алкоксиметильные радикалы уменьшают выход образующихся лактонов.

Экспериментальная часть

В трехгорлую круглодонную колбу помещались 21,6 г (0,54 моля) едкого натра в 40 мл воды и 0,18 моля диэтилового эфира алкоксиметил-β-хлораллилмалоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4—5 часов. После окончания реакции добавлялась вода в количестве, достаточном для растворения образовавшейся соли. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром для удаления неомыленного продукта; после этого водный слой подкислялся 25%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившийся маслянистый слой отделялся от водного, водный слой трижды экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоеди-

нялись к основному слою и высушивались над обезвоженным серно-кислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилировался в колбе Клайзена под уменьшенным давлением и перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ Cl в %	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	43,4	126—130/3	1,4647	1,4669	46,29	46,69	18,58	18,46
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$	45,2	136—138/3	1,4610	1,1074	51,18	51,28	17,51	17,23
изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$	39,9	140—141/5	1,4640	1,1127	51,22	51,28	17,13	17,23
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$	40,5	143—146/3	1,4662	1,0930	55,52	55,92	15,90	16,10

α -Алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны. В трехгорлую 250 мл колбу с механической мешалкой, обратным воздушным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, помещались α -алкоксиметил- β -хлораллилуксусная кислота, 28%-ная перекись водорода и уксусная кислота. Реакционная смесь нагревалась 20 часов при 50—55°. Затем под уменьшенным давлением отгонялись уксусная кислота и вода, после чего в вакууме отделялось полученное вещество. α -Алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны хорошо растворимы в органических растворителях, не растворимы в воде. Условия опытов и физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 2.

В ы в о д ы

1. Гидролизом и декарбоксилированием алкоксиметил- β -хлораллилмалоновых кислот получены α -алкоксиметил- β -хлораллилуксусные кислоты.

2. Выходы замещенных хлораллилуксусных кислот зависят от порядка введения заместителей. При этом доказано, что 2-хлораллильный остаток нужно вводить при алкилировании в первой стадии.

3. Окислением α -алкоксиметил- β -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты получены новые α -алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны с выходами 35—46% от теории.

Է. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Թ. Դանգյան և Է. Գ. Դալարախյան

ԱԼԿՈՔՍԻՄԵԹԻԼ-Բ-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼ-ՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տեղակալված Բ-քլորալլիլքացախաթթուների օքսիդացման ռեակցիայի վրա ալկոքսիմեթիլ խմբերի ազդեցությունն ուսումնասիրելու նպատակով, մենք սինթեզել և բնութագրել ենք մի քանի α -ալկոքսիմեթիլ-Բ-քլորալլիլ-քացախաթթուներ, համապատասխան α -ալկոքսիմեթիլ-Բ-քլորալլիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերները ենթարկելով հիմնային հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման, ընդորոշում դեկարբոքսիլումը կատարել ենք ցածր ճնշման տակ, քանի որ հակառակ դեպքում մեծանում է կողմնակի նյութի մեթիլեն-Բ-քլորալլիլ-քացախաթթվի ելքը:

Ստացված α -ալկոքսիմեթիլ-Բ-քլորալլիլքացախաթթուները քացախաթթվի միջավալում ենթարկելով օքսիդացման ջրածնի դեքսիդով ստացվել են մի քանի α -ալկոքսիմեթիլ-Գ-քլոր-ձ-օքսի-Գ-վալերոլակտոնների 35—46% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Թ. Դանգյան, Յ. Գ. Մեսրոպյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 14, 147 (1961).
2. Մ. Թ. Դանգյան, Յ. Գ. Մեսրոպյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 15, 147 (1962).
3. Մ. Թ. Դանգյան, Գ. Մ. Շաхназарян, Գ. Մ. Маркарян, *Изв. АН АрмССР*, ХН 14, 491 (1961).