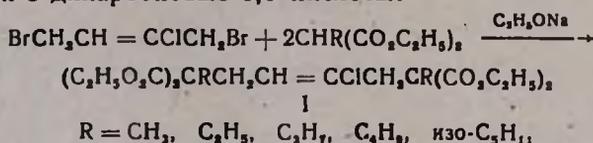


А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян и М. Т. Дангян

Синтез 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3- -дикарбоновых-1,6 кислот

В ранее опубликованных работах были описаны замещенные γ,γ -диметилаллил-[1], γ -хлораллил-[2], γ -хлоркротил-[3], β -хлораллил-[4] и δ -метоксиметил- γ -хлоркротилмалоновые эфиры [5] и соответствующие уксусные кислоты, на основе которых разработан синтез окси-[1, 6], оксо-[7] и карбокси- γ -лактонов [8].

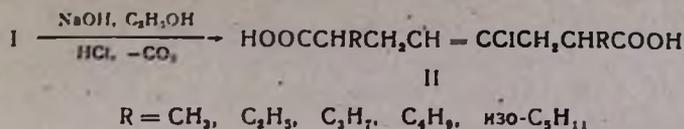
С целью изыскания путей синтеза дилактонов в качестве исходных веществ нами получены ранее не описанные 1,6-дизамещенные 3-хлоргексен-3-дикарбоновые-1,6 кислоты:



Исходный дибромид получен по прописи Петрова [9]. При взаимодействии однозамещенных малоновых эфиров с 1,4-дибром-2-хлорбутеном-2 (2:1) основным веществом является продукт межмолекулярного диалкилирования, который легко очищается от исходных веществ. В случае же малонового эфира образуется смесь продуктов. Наиболее вероятно, что в этом случае помимо межмолекулярного диалкилирования происходит также и внутримолекулярное диалкилирование, возможность которого исключена в случае однозамещенных малоновых эфиров. Работы по окончательному выяснению этого вопроса продолжаются.

В литературе описана аналогичная конденсация с 1,4-дибромбутеном-2 [10]. Авторы указывают, что при алкилировании малонового эфира помимо нормальной реакции по типу S_N2 имеет место аномальная реакция S_N2' , приводящая к образованию диэтилового эфира 2-винилциклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и тетраэтилового эфира 2-винилбутан-1,1,4,4-тетракарбоновой кислоты.

Такое аномальное протекание реакции при конденсации замещенных малоновых эфиров нами не наблюдалось, что, вероятно, связано с затруднением аллильной изомеризации в 1,4-дибром-2-хлорбутене-2 благодаря наличию электроноакцепторной группы Cl при двойной связи. Щелочной гидролиз эфиров (I), осуществленный 3—5-часовым кипячением с 10%-ным спиртовым раствором едкого натра, и последующее декарбоксилирование без выделения соответствующих тетракарбоновых кислот приводит к 1,6-дизамещенным 3-хлоргексен-3-дикарбоновым-1,6 кислотам (II):



Экспериментальная часть

Тетраэтиловые эфиры 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-тетракарбоновых-1,1,6,6 кислот (I). К алкоголяту натрия, приготовленному из 300 мл абсолютного спирта и 23 г (1 г-ат.) натрия, прибавлялся 1 моль однозамещенного малонового эфира. Смесь нагревалась на водяной бане в течение часа. По охлаждении к смеси приливалось по каплям 124,5 г (0,5 моля) 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 и смесь нагревалась на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). После отгонки спирта остаток растворялся в возможно малом количестве воды. Масляный слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному слою, высушивались над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира тетраэтиловые эфиры 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-тетракарбоновых-1,1,6,6 кислот фракционировались при уменьшенном давлении. Константы эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	90	220—222/8	C ₂₀ H ₃₁ O ₈ Cl	1,4590	1,1481	96,76	96,36	8,49	8,48
C ₂ H ₅	60	195—198/1,5	C ₂₂ H ₃₅ O ₈ Cl	1,4659	1,1130	115,02	114,84	7,58	7,67
C ₃ H ₇	61	223—225/2	C ₂₄ H ₃₉ O ₈ Cl	1,4623	1,0887	123,89	124,08	7,09	7,23
C ₄ H ₉	60	207—210/1,5	C ₂₆ H ₄₃ O ₈ Cl	1,4625	1,0720	133,05	133,32	7,10	6,84
изо-C ₃ H ₇	71	225—229/2	C ₂₆ H ₄₇ O ₈ Cl	1,4600	1,0529	142,10	142,56	7,00	6,49

1,6-Дизамещенные 3-хлоргексен-3-дикарбоновые-1,6 кислоты (II). а. К 300 г 40%-ного раствора едкого натра при перемешивании приливалось по каплям 0,5 моля тетраэтилового эфира 1,6-дизамещенной 3-хлоргексен-3-тетракарбоновой-1,1,6,6 кислоты. Так как реакция протекает иногда бурно (с выбросом), прибавление эфира к теплomu раствору щелочи необходимо производить по порциям, с некоторым промежутком времени. После прибавления всего эфира смесь нагревалась на водяной бане около 4 часов. Образовавшаяся масса растворялась в воде, раствор промывался эфиром и подкислялся соляной кислотой до кислой реакции. Образовавшийся маслянистый слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром, эфирные вы-

тяжки, присоединенные к основному слою, высушивались над серно-кислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилировался при 170—180° и 30—40 мм. Константы полученных соединений приведены в таблице 2.

б. К 600 г 20%-ного спиртового раствора едкого натра при перемешивании приливалось по каплям 0,5 моля тетраэтилового эфира 1,6-дизамещенной 3-хлоргексен-3-тетракарбоновой-1,1,6,6 кислоты. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 4 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывался и подкислялся разбавленной соляной кислотой (1:1). После вышеуказанной обработки получены кислоты (II), константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ *	85	215—217/3,5	C ₁₀ H ₁₈ O ₄ Cl	—	—	—	—	14,73	15,14
C ₂ H ₅ **	88	200—203/1	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Cl	1,4810	1,1528	64,78	65,12	13,20	13,52
C ₃ H ₇	82	216—219/1,5	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ Cl	1,4823	1,1104	74,61	74,36	12,30	12,22
C ₄ H ₉	80	239—240/2	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ Cl	1,4795	1,0822	83,54	83,60	10,79	11,15
изо-C ₅ H ₁₁	68	233—240/2	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ Cl	1,4761	1,0537	92,76	92,82	10,54	10,24

* Т. пл. 61—62° (без перекристаллизации).

** Т. пл. 74—75° (из воды).

В ы в о д

Малоновым синтезом из натриевых производных однозамещенных малоновых эфиров и 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 получены тетраэтиловые эфиры 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-тетракарбоновых-1,1,6,6 кислот, гидролиз и декарбоксилирование которых привели к соответствующим 1,6-дизамещенным 3-хлоргексен-3-дикарбоновым-1,6 кислотам.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 17 III 1964

Ս. Հ. Հախնազարյան, Գ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Հախումյան և
Մ. Յ. Դանգյան

1,6-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3-ՔԼՈՐ-3-ԶԵՔՍԵՆ-1,6-ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ
ՔՔՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդումներում նկարագրել ենք տեղակալված Գ,Դ-դիմեթիլ-ալիլ-, Դ-բրոմալիլ-, Դ-բրոմհրոտիլ-, β-բրոմալիլ- և δ-մեթթթթթթթիլ-Դ-բրոմ-

կրտիրմալոնաթթուների դիէթիլէսթերների և նրանց համապատասխան քա-
ցալաթթուների սինթեզը: Այդ թթուների բազալի վրա մշակել ենք օքսի-,
օրոտ- և կարբօքսի-γ-լակտոնների սինթեզ:

Ենթկա աշխատանքի նպատակն է հղել սինթեզել դիլակտոնների ստան-
ման համար կլոնիլոթ համդիսացող 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսեն-
-1,6-դիկարբոնական թթուները:

Տեղակալված մալոնաթթվի դիէթիլէսթերներից և 1,4-դիբրոմ-2-քլոր-
բուտեն-2-ից (2:1) ստացվել են 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսեն-1,1,
6,6-տետրակարբոնական թթուների տետրաէթիլէսթերները, որոնց հիդրոլիզով
և դիկարբօքսիլացումով ստացվել են 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսեն-
-1,6-դիկարբոնական թթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, С. А. Казарян, М. Т. Дангян, ЖОХ 34, 1413 (1964).
2. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 259 (1960); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Э. Н. Амбарцумян, ДАН АрмССР 33, 53 (1961); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Г. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 491 (1961).
3. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутерян, ДАН АрмССР 2, 9 (1945); Г. Т. Татевосян, Г. Т. Бабаян, ДАН АрмССР 6, 47 (1947); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научные труды ЕГУ 53, 15 (1956).
4. М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 415 (1960).
5. М. Т. Дангян, А. А. Ахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 121 (1959); А. А. Ахназарян, С. А. Казарян, Г. М. Шахназарян, М. Т. Дангян, ЖОХ 34, 3561 (1964).
6. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957).
7. М. Т. Дангян, М. Т. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
8. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959); 15, 253 (1962); ЖОХ 31, 1663 (1961).
9. А. А. Петров, ЖОХ 13, 108 (1943).
10. R. W. Kierstead, R. P. Linstead, B. C. L.-Heedon, J. Chem. Soc. 1952, 3610.