

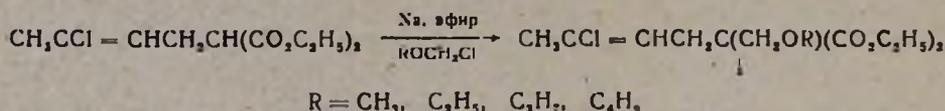
УДК 542.91+547.464.6

М. Г. Залинян и М. Т. Дангян

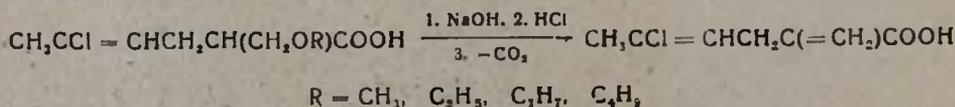
Получение некоторых алкоксиметил-γ-хлоркротилуксусных кислот

С целью изучения влияния алкоксиметильных радикалов на реакцию окисления соответствующих замещенных γ-хлоркротилуксусных кислот и на образование α-замещенных-δ-оксо-γ-капролактонов [1] нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот и соответствующие уксусные кислоты.

Диэтиловые эфиры двузамещенной малоновой кислоты получены взаимодействием алкоксиметилхлоридов с натриевым производным диэтилового эфира γ-хлоркротилмалоновой кислоты [2] в абсолютном эфире по схеме:



Реакция протекает экзотермично и при прибавлении алкоксиметилхлоридов через 1—1,5 часа достигается нейтрализация. Выходы продуктов реакции составляют 42—48% и существенным образом зависят от порядка алкилирования малонового эфира. Введение алкоксиметильных радикалов в первой стадии алкилирования приводит к снижению выхода главного продукта. Диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот были гидролизованы водным раствором едкого натра и декарбоксилированы с получением соответствующих уксусных кислот. Декарбоксилирование необходимо проводить под уменьшенным давлением, так как при атмосферном давлении увеличивается выход одного и того же побочного продукта, быстро полимеризующегося в каучукоподобное вещество, которое нами ближе не исследовано. Предполагается, что при декарбоксилировании получается α-(γ-хлоркротил)-акриловая кислота за счет отщепления соответствующего спирта от алкоксигруппы, находящейся в β-положении относительно карбоксильной группы, подобно тому как это имеет место при декарбоксилировании α-алкоксиалкил-γ-хлораллилмалоновых кислот [3]:



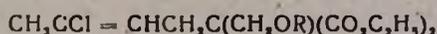
(Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и длинным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещалось 150—200 мл абсолютного эфира, 11,5 г мелко нарезанного натрия и 0,5 моля диэтилового эфира γ-хлоркротилмалоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане при температуре кипения эфира до полного растворения натрия. После охлаждения при непрерывном перемешивании смеси к ней по каплям прибавлялось 0,5 моля алкоксиметилхлорида. Перемешивание продолжалось до исчезновения щелочной реакции (1—1,5 часа).

От прибавления некоторого количества алкоксиметилхлоридов реакционная смесь краснела, затем снова обесцвечивалась. После окончания реакции соль растворялась в воде, эфирный слой отделялся и высушивался над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Выходы диэтиловых эфиров алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот, рассчитанные на диэтиловый эфир γ-хлоркротилмалоновой кислоты, константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1



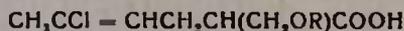
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ Сl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	44,4	145—150/9—10	C ₁₂ H ₂₁ O ₃ Cl	1,1026	1,4538	71,58	71,81	11,7	11,9
C ₂ H ₅	42	150—160/11	C ₁₄ H ₂₃ O ₃ Cl	1,0810	1,4512	76,38	76,43	12,32	11,5
C ₃ H ₇	46,1	150—162/10	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ Cl	1,0660	1,4510	80,09	81,04	10,92	11,07
C ₄ H ₉	48,3	153—162/3	C ₁₈ H ₂₇ O ₃ Cl	1,0562	1,4520	85,45	85,45	10,46	10,6

Алкоксиметил-γ-хлоркротилуксусные кислоты. Смесь 0,33 моля диэтилового эфира алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновой кислоты и 40 г (1 моль) едкого натра в 40 мл воды при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов. При этом сначала раствор краснел, затем затвердевал и обесцвечивался. Полученная твердая масса растворялась в воде, неомыленный продукт экстрагировался эфиром, водный слой подкислялся соляной кислотой. Маслянистый слой отделялся от водного, последний трижды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к основному веществу и высушивались над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток декарбоксилировался на сплаве Вуда при

100—120° в вакууме водоструйного насоса и перегонялся под уменьшенным давлением.

Константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2'



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ Сl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	57,2	137—147/4	C ₈ H ₁₃ O ₂ Cl	1,1450	1,4710	46,98	46,72	18,31	18,44
C ₂ H ₅	46	135—150/5	C ₉ H ₁₅ O ₂ Cl	1,1075	1,4665	51,36	51,33	16,80	17,18
C ₃ H ₇	48,2	150—162/5	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ Cl	1,0848	1,4660	56,28	55,94	15,72	16,09
C ₄ H ₉	42,3	158—169/9	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ Cl	1,0708	1,4658	60,69	60,55	14,92	15,10

Выводы

Взаимодействием алкоксиметилхлоридов с натриевым производным диэтилового эфира γ-хлоркротилмалоновой кислоты в среде абсолютного эфира получены с выходами 42—48% диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот.

Гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот получены алкоксиметил-γ-хлоркротилуксусные кислоты.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 15 V 1964

Մ. Գ. Զալինյան և Մ. Թ. Դանգյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-Դ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՔՍՍԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Դ-քլորկրոտիլքացախաթթուների օքսիդացման ռեակցիայի վրա ալկոքսիմեթիլ ռադիկալների ազդեցությունն ուսումնասիրելու և α-փոխարկված δ-օքսո-γ-կապրոլակտոններ ստանալու նպատակով սինթեզել և բնութագրել ենք մի քանի ալկոքսիմեթիլ-γ-քլորկրոտիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ և նրանց համապատասխան քացախաթթուները: Սինթեզն իրականացրել ենք էթերի միջավայրում γ-քլորկրոտիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի և ալկոքսիմեթիլքլորիդների փոխազդեցությամբ: Ալիլման առաջին աստիճանում մալոնաթթվի էսթերի հետ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը կոնդենսելիս երկտեղակալված մալոնաթթվի էսթերների ելքերը կազմում են տեսականի ±2—45%-ը: Ներմուծման հակառակ կարգի դեպքում հիմնական նյութի ելքը ալիլի ցածր է լինում:

Ալիօքսիմեթիլ-γ-քլորկրոտիլմալոնատիթուների դիէթիլէսթերները հիդրոլիզի և ապա ցածր ննջման տակ դեկարբօքսիլման ենթարկելով ստացել ենք պոլիմերվելու հատկութիւն ունեցող մի նյութ և ալիօքսիմեթիլ-γ-քլորկրոտիլ-քացախատիթուներ, որոնք օպտազործել ենք α-ալիօքսիմեթիլ-ն-օքսո-γ-կապրոն-լակտոնների սինթեզում:

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); 60, 9 (1957).
2. Г. Т. Татевосян, М. И. Меликян, М. Г. Тутерян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 5—6, 46 (1944).
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназирян, Г. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 489 (1961).