

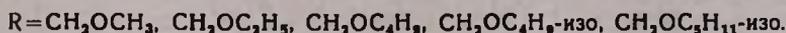
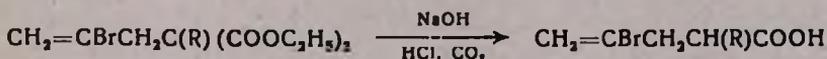
## Синтез $\alpha$ -алкоксиметил- $\gamma$ -бром- $\gamma,\delta$ -пентеновых кислот и их превращения

Э. Г. Месропян и М. Т. Дангян

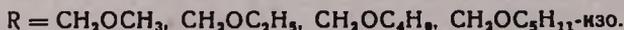
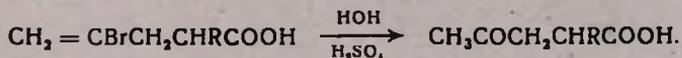
Гидролизом и последующим декарбоксилированием алкоксиметил- $\beta$ -бромаллило-малоновых эфиров получены  $\alpha$ -алкоксиметил- $\gamma$ -бром- $\gamma,\delta$ -пентеновые кислоты. Серно-кислотным гидролизом последних получены  $\alpha$ -алкоксиметил- $\beta$ -ацетилпропионовые кислоты, охарактеризованные в виде 2,4-динитрофенилгидразонов.

В предыдущих сообщениях [1] нами описан метод синтеза  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот гидролизом 2-бромаллилуksусных кислот серной кислотой.

Для изучения влияния алкоксиметильных групп на реакцию сернокислотного гидролиза замещенных 2-бромаллилуksусных кислот нами синтезированы и охарактеризованы некоторые  $\alpha$ -алкоксиметил- $\beta$ -бромаллилуksусные кислоты гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров алкоксиметил- $\beta$ -бромаллилмалоновых кислот. При этом установлено, что декарбоксилирование следует проводить под уменьшенным давлением, так как при атмосферном давлении выход побочного продукта — метилена- $\beta$ -бромаллилуksусной кислоты, образующейся отщеплением соответствующего спирта [2], увеличивается:



Некоторые из полученных алкоксиметил- $\beta$ -бромаллилуksусных кислот были подвергнуты сернокислотному гидролизу; при этом получены кристаллические  $\alpha$ -алкоксиметил- $\beta$ -ацетилпропионовые кислоты по следующей схеме:



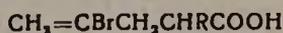
### Экспериментальная часть

**Алкоксиметил- $\beta$ -бромаллилуksусные кислоты.** В трехгорлую круглодонную колбу помещалось 18 г (0,46 моля) едкого натра в 40 мл воды и 47 г (0,15 моля) диэтилового эфира алкоксиметил- $\beta$ -бромаллилмалоновой 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 для удаления неомыленного продукта, и 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 присоединялись к основному слою и высушивались над обезвоженным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилировался в колбе Клайзена под уменьшенным давлением и перегонялся в вакууме.

Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

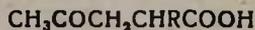
Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ Br в %	
					най-дено	вычис-лено	най-дено	вычис-лено
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	32	115—120/5	1,4790	1,4081	44,89	45,01	35,23	35,87
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	35	125—130/5	1,4740	1,3295	50,14	49,63	33,50	33,77
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub>	33	126—131/5	1,4695	1,2360	59,75	58,87	29,89	30,18
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub>	34	125—135/3	1,4690	1,2456	59,22	58,87	30,20	30,18
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OCH <sub>2</sub>	35	160—165/5	1,4650	1,2261	62,89	63,49	27,98	28,60

*α*-Алкоксиметил-β-ацетилпропионовые кислоты. В колбу, снабженную механической мешалкой, налито 5 г алкоксиметил-2-бромаллилуксусной кислоты и при охлаждении медленно прибавлено 2 мл концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась до прекращения выделения бромистого водорода, после чего к смеси прибавлено немного воды. Смесь нейтрализована 3,5 г поташа, раствор экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки высушены безводным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнан под уменьшенным давлением. Выделены соответствующие кислоты, идентифицированные в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Характеризующие их данные приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Т. пл. ди-нитрофе-нилгидра-зона, °С	Анализ на N в %	
					най-дено	вычис-лено
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	40	117—120/5	125	115	17,79	17,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	37,5	122—124/5	—	82	16,09	16,57
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub>	35	130—132/5	110	100	14,98	15,30
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OCH <sub>2</sub>	38,7	138—145/5	85	78	14,87	14,73

α-ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-Գ-ԲՐՈՄ-Գ,Զ-ՊԵՆՏԵՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ  
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. Մեսրոպյան և Մ. Ց. Դանգյան .

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հոդվածներում ցույց ենք տվել, որ ալիլ-2-բրոմալիլքացաթթուները, որոնք ստացվում են մալոնաթթվական սինթեզով, ենթարկելով ծծմբաթթվական հիդրոլիզի, ստացվում են ալիլ ացետիլարոպինաթթուներ:

Ներկա հոդվածում նկարագրվում է α-ալկոքսիմեթիլ-γ-բրոմպենտենաթթուների ստացումը և նրանց ծծմբաթթվական հիդրոլիզը, որի հետևանքով ստացվել են հետևյալ նյութերը՝ α-մեթոքսիմեթիլ-β-ացետիլարոպինաթթու, α-էթոքսիմեթիլ-β-ացետիլարոպինաթթու, α-բուտոքսիմեթիլ-β-ացետիլարոպինաթթու և α-իզոամիլոքսի-β-ացետիլարոպինաթթու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Научные труды ЕГУ, 60, 33 (1957); М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 173 (1960).
2. Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. Г. Калтахчян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 47 (1963); A. I. Hill, E. I. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 44, 2594 (1922).
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Г. М. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 491 (1961).