

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

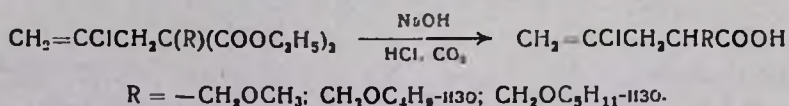
УДК 542.943+547.464.6

СИНТЕЗ α -АЛКОКСИМЕТИЛ- γ -ХЛОР- γ,δ -ПЕНТЕНОВЫХ
 КИСЛОТ И ИХ ОКИСЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА
 В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Нами сообщалось [1], что окислением α -алкоксиметил- β -хлор-аллилуксусных кислот 28%-ной перекисью водорода в среде уксусной кислоты при 50—60° образуются α -алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны с выходами 35—45%. Разработанный метод распространен на другие замещенные β -хлораллилуксусные кислоты. Результаты многократных опытов дают основание предполагать, что окисление α -алкоксиметил- γ -хлор- γ,δ -пентеновых кислот протекает по схеме, приведенной нами ранее [2].

α -Алкоксиметил- β -хлораллилуксусные кислоты синтезированы гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров α -алкоксиметил- β -хлораллилмалоновых кислот:



Экспериментальная часть

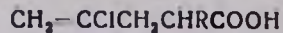
Опыты проводились описанным ранее методом [1].

α -Алкоксиметил- γ -хлор- γ,δ -пентеновые кислоты получались щелочным гидролизом, диэтиловых эфиров алкоксиметил- β -хлораллилмалоновых кислот. Опыты проводились по описанной ранее методике [1].

Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

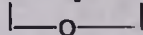
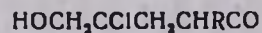
α -Алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны синтезировались нагреванием смеси α -алкоксиметил- β -хлораллилуксусной кислоты, 28%-ной перекиси водорода и уксусной кислоты, условия реакции и полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	MR _D		Анализ Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ OCH ₂	55	120—125/5	1,4753	1,1798	C ₇ H ₁₁ O ₃ Cl	42,60	42,07	20,00	19,80
изо-C ₄ H ₉ OCH ₂	44,5	142—147/7	1,4585	1,08088	C ₁₀ H ₁₇ O ₃ Cl	55,72	55,92	16,30	16,10
изо-C ₈ H ₁₁ OCH ₂	34,5	150—156/5	1,4570	1,0643	C ₁₁ H ₁₉ O ₃ Cl	59,99	60,57	15,27	15,14

Таблица 2



R	Кол-во исходных веществ			Т. реакции в °C	Продолжи- тельность реакции в часах	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
	кислота в г	уксусная кислота в мл	28% H ₂ O ₂								най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃ OCH ₂	10	30	7	55—60	20	46,3	140—145/4	C ₇ H ₁₁ O ₄ Cl	1,4690	1,301	41,54	42,01	18,01	18,25
изо-C ₄ H ₉ OCH ₂	5	20	5,3	55—65	20	44,5	128—130/2	C ₁₀ H ₁₇ O ₄ Cl	1,4600	1,17628	55,99	55,90	14,70	15,06
изо-C ₈ H ₁₁ OCH ₂	4	20	4	55—65	20	46,6	128—130/3	C ₁₁ H ₁₉ O ₄ Cl	1,4610	1,1340	60,58	60,47	13,87	14,17

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 147 (1961).
2. Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. Г. Калтахчян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 47 (1963).