

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИХЛОР-5-ФЕНИЛГЕКСЕНА-2
С АЛКИЛМАЛОНОВЫМИ ЭФИРАМИ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

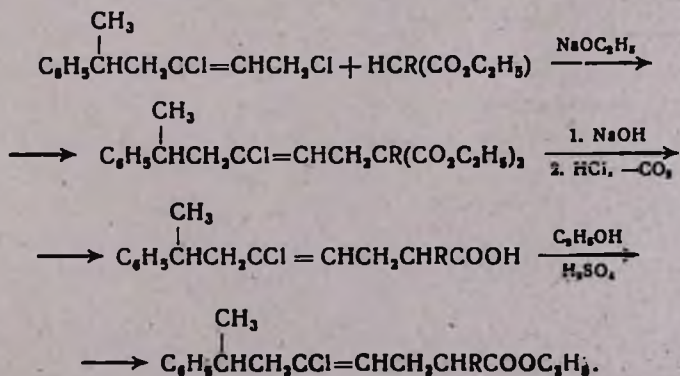
М. Г. ЗАЛИНЯН, Ю. А. БУНИАТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Синтезированы алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусные кислоты. Этерификацией двузамещенных уксусных кислот получены соответствующие эфиры.

Ранее [1] сообщалось о получении α -замещенных δ -кето- γ -лактонов окислением γ -хлоркротил замещенных уксусных кислот над-кислотами.

С целью получения новых α -замещенных δ -кето- γ -лактонов синтезирован ряд алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусных кислот. Синтез осуществлен взаимодействием 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2 с алкилмалоновыми эфирами. Исходный 1,3-дихлор-5-фенилгексен-2 получен конденсацией α -хлорэтилбензола с хлоропреном [2], а α -хлорэтилбензол—гидрохлорированием стирола и видоизмененной методикой хлорирования этилбензола [3] в кварцевом реакторе, пропусканьем хлора при освещении 250 *вт* лампой.

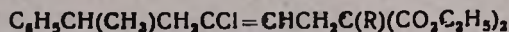
Двузамещенные эфиры малоновых кислот подвергнуты омылению водной щелочью, после чего декарбоксилированием в вакууме водоструйного насоса (остаточное давление 30—40 *мм* рт. ст.) получены соответствующие алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусные кислоты. Этерификацией двузамещенных уксусных кислот синтезированы их этиловые эфиры с выходами 85—96% теории:



Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)малоновых кислот. К алкоголяту натрия, приготовленному из 300 мл сухого спирта и 13,8 г (0,6 г-атома) натрия, прибавляют 0,6 моля алкил-малонового эфира. Нагревают 1—1,5 часа, охлаждают и прибавляют 0,63 моля 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (15—18 часов). После отгонки спирта осадок растворяют в минимальном количестве воды, маслянистый слой отделяют от водного, водный слой экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному слою и высушивают над хлористым кальцием. После отгонки эфира этиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)малоновых кислот перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	Cl, %	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₂ H ₅	64,7	164—172/1	1,4995	1,0807	103,46	103,28	C ₂₁ H ₂₆ O ₄ Cl	9,68	9,32
C ₃ H ₇	60,8	180—192/2	1,4990	1,0659	108,66	107,90	C ₂₃ H ₃₁ O ₄ Cl	9,10	8,99
изо-C ₃ H ₇	49,6	194—202/3	1,5035	1,0765	108,41	107,90	C ₂₂ H ₃₁ O ₄ Cl	9,27	8,99
C ₄ H ₉	59,2	198—210/3	1,4980	1,0605	113,00	112,52	C ₂₃ H ₃₃ O ₄ Cl	8,94	8,69
изо-C ₄ H ₉	56,7	186—197/2	1,5000	1,0612	113,21	112,52	C ₂₃ H ₃₃ O ₄ Cl	8,9 8,7	8,69
C ₅ H ₁₁	80,5	204—210/2	1,4930	1,0461	117,36	117,14	C ₂₄ H ₃₅ O ₄ Cl	8,64	8,40
изо-C ₅ H ₁₁	73,9	194—203/2	1,4950	1,0463	117,75	117,14	C ₂₄ H ₃₅ O ₄ Cl	8,56	8,40

Алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусные кислоты. К теплomu 50%-ному раствору 0,6 моля едкого натра прибавляют 0,2 моля диэтилового эфира алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)малоновой кислоты, при перемешивании нагревают на водяной бане. Через несколько минут реакционная смесь затвердевает. Продолжают нагревание еще 4 часа, затем образовавшуюся соль растворяют в воде, экстрагируют эфиром и подкисляют водный слой соляной кислотой до кислой реакции. Выделившееся густое маслообразное вещество экстрагируют эфиром, высушивают безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя вещество декарбоксилируют под уменьшенным давлением до прекращения выделения углекислого газа и остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа двузамещенных уксусных кислот приведены в таблице 2.

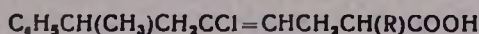


Таблица 2

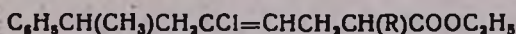
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	Cl, %	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₂ H ₅	85	160—170/0,5	1,5200	1,0868	78,45	77,93	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ Cl	13,00	12,65
C ₃ H ₇	91,8	195—196/3	1,5112	1,0627	83,04	83,04	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ Cl	11,95	12,05
изо-C ₃ H ₇	83,3	190—198/3	1,5145	1,07035	82,90	83,04	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ Cl	12,60	12,05
C ₄ H ₉	92,3	195—202/2,5	1,5130	1,0574	87,68	87,66	C ₁₈ H ₂₅ O ₂ Cl	11,60	11,5
изо-C ₄ H ₉	70,8	195—200/2	1,5120	1,0533	87,88	87,66	C ₁₈ H ₂₅ O ₂ Cl	11,65	11,5
C ₅ H ₁₁	89,1	202—205/2	1,5100	1,0432	92,45	92,27	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ Cl	11,15	11,00
изо-C ₅ H ₁₁	93,1	198—205/2	1,5110	1,0435	92,58	92,27	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ Cl	10,98	11,00

Этиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусных кислот. Смесь 0,29 моля алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусной кислоты, 70 мл сухого этилового спирта и 3,3 мл концентрированной серной кислоты кипятят на водяной бане 6—10 часов, после чего отгоняют избыточный спирт, а остаток выливают в пятикратный объем ледяной воды. Органический слой отделяют, а водный—экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои нейтрализуют 10%-ным раствором соды до щелочной реакции, промывают водой, сушат над безводным хлористым кальцием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

Этиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусных кислот—жидкости слабо желтого цвета.

Выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	Cl, %	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₂ H ₅	93,05	158—163/2	1,5030	1,0383	87,82	87,77	C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl	11,72	11,5
C ₃ H ₇	87,1	158—161/1,5	1,5013	1,0269	92,56	92,39	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ Cl	11,30	11,00
C ₄ H ₉	90,36	163—165/2	1,4980	1,0133	97,33	97,01	C ₂₀ H ₂₉ O ₂ Cl	10,68	10,54
изо-C ₄ H ₉	96,2	158—161/2	1,4975	1,0133	97,24	97,01	C ₂₀ H ₂₉ O ₂ Cl	10,76	10,54
C ₅ H ₁₁	85,02	170—173/1,5	1,4965	1,0050	101,96	101,63	C ₂₁ H ₃₁ O ₂ Cl	10,91	10,12
изо-C ₅ H ₁₁	86,39	164—165/1,5	1,4960	1,0045	101,92	101,63	C ₂₁ H ₃₁ O ₂ Cl	10,01	10,12

**1,3-ԴԻՔԼՈՐ-5-ՖԵՆԻԼՀԵՔՍԵՆ-2-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԿԿԻԼՄԱԼՈՆԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՆՅՈՒԹՆԵՐԻ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Մ. Դ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Յ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ա Վ

1- 3-Դիքլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի և ալկիլմալոնաթթուների էսթերների փոխազդեցությունից սինթեզված են ալկիլ-(3-քլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի) մալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ, որոնք հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման ենթարկելով փոխարկվել են ալկիլ-(3-քլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի) քացախաթթուների: Վերջիններից սինթեզվել են համապատասխան էթիլէսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научные труды ЕГУ, 53, 15 (1956), 60, 9 (1957).
2. С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, К. Л. Сарксян, Дипломная работа, Ереван, ЕГУ (1966).
3. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, Москва, 1959, стр. 187.