

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛ-(β -МЕТИЛ- γ -ХЛОРКРОТИЛ)УКСУСНЫХ
КИСЛОТ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Ш. А. КАЗАРЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 VI 1968

Разработан способ получения алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)малоновых эфиров взаимодействием алкил(2-метил-3-кетобутил)малоновых эфиров с эквимолярным количеством пятихлористого фосфора. Омыление и декарбоксилирование этих продуктов приводит к образованию алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)уксусных кислот.

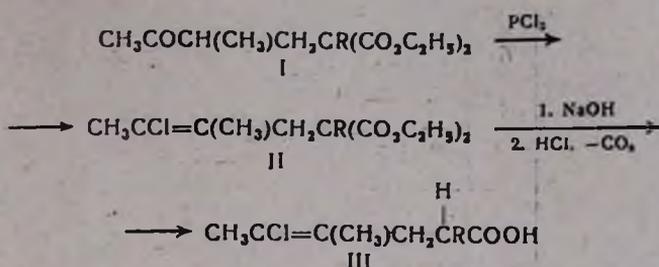
Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Целью настоящей работы явилась разработка нового общего способа получения аналогов хлорбутенилуксусных кислот, исходя из эфиров δ -кетокислот, легко получаемых цианэтилированием различных кетонов или конденсацией винилкетонов с малоновыми эфирами по реакции Михаэля.

В качестве эфиров δ -кетокислот нами применялись алкил-(2-метил-3-кетобутил)малоновые эфиры. Исходные кето-эфиры получены конденсацией метилизопропенилкетона с алкилмалоновыми эфирами по известной прописи [1]. Наши опыты показали, что взаимодействием алкил-(2-метил-3-кетобутил)малоновых эфиров с эквимолярным количеством пятихлористого фосфора при низких температурах и последующей обработкой продукта реакции с 2—3%-ным водно-спиртовым (1:3) раствором едкого кали получают алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)малоновые эфиры с 68—85% выходами. Одновременно выделена хлорокись фосфора с количественным выходом.

Полученные продукты были идентичны с алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)малоновыми эфирами, полученными нами ранее [2] конденсацией 2-метил-1,3-дихлорбутена-2 с алкилмалоновыми эфирами.

Омыление и декарбоксилирование полученных эфиров приводит к образованию алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)уксусных кислот с выходами 70—88%.

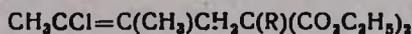


Работы в указанном направлении продолжаютя.

Экспериментальная часть

Алкил-(β-метил-γ-хлоркротил)малоновые эфиры (II). К 0,2 моля пятихлористого фосфора, находящегося в колбе, охлаждаемой льдом, из капельной воронки прикапывают 0,2 моля алкил-(2-метил-3-кетобутил)малонового эфира (I). После прибавления $\frac{1}{3}$ части (I) пускают в ход мешалку и продолжают прибавление и перемешивание от 30 до 40 минут, при охлаждении, а затем при комнатной температуре, до прекращения выделения хлористого водорода. После этого реакционную смесь нагревают на водяной бане (50—70°) до полного растворения пятихлористого фосфора и прекращения выделения хлористого водорода. Из реакционной смеси отгоняют образовавшуюся хлорокись фосфора в вакууме водоструйного насоса (остаточное давление 90—100 мм рт. ст.), а остаток выливают на ледяную воду, встряхивают, отделяют органический слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному слою и интенсивно встряхивают с 2—3%-ным водно-спиртовым (1:3) раствором едкого кали до сильно щелочной реакции (по лакмусу). Отделяют эфирный слой, промывают водой и высушивают над безводным хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме (табл. 1).

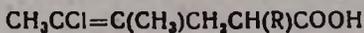
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %	
					найдено	вычислено		Cl	
								найдено	вычислено
C ₂ H ₅	69,5	124—126/2	1,4610	1,0761	74,40	74,56	C ₁₄ H ₂₃ O ₄ Cl	12,00	12,22
C ₃ H ₇	68	127—130/1	1,4560	1,0490	78,88	79,17	C ₁₅ H ₂₅ O ₄ Cl	11,76	11,64
C ₄ H ₉	79,8	139—144/2	1,4608	1,0475	83,40	83,79	C ₁₆ H ₂₇ O ₄ Cl	11,30	11,14
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	74,4	119—123/0,5	1,4575	1,0434	83,19	83,79	C ₁₆ H ₂₇ O ₄ Cl	11,33	11,14
C ₅ H ₁₁	76,7	138—141/1,5	1,4545	1,0224	88,14	88,41	C ₁₇ H ₂₉ O ₄ Cl	10,58	10,67
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	82,1	140—145/2	1,4600	1,0309	88,31	88,41	C ₁₇ H ₂₉ O ₄ Cl	10,80	10,67
C ₆ H ₅ CH ₂	84,9	180—182/2	1,5072	1,1180	93,85	94,04	C ₁₈ H ₂₅ O ₄ Cl	10,25	10,07

R	Выход %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}
C_2H_6	76,3	105—107/0,5	1,4712
C_3H_8	70	116—119/1	1,4640
C_4H_{10}	88,2	132—134/0,5	1,4682
<i>изо</i> - C_4H_{10}	86,3	127—132/1	1,4618
C_5H_{12}	84,5	145—148/2,5	1,4615
<i>изо</i> - C_5H_{12}	87	137—139/2	1,4660
$C_2H_5CH_3$	82	198—202/5	1,5260

Таблица 2



d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	найдено	вычислено		С		Н		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,0738	49,60	49,69	C ₈ H ₁₃ O ₂ Cl	56,40	56,69	8,00	7,87	18,35	18,63
1,0297	54,77	54,31	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ Cl	58,52	58,77	8,45	8,31	17,10	17,35
1,0363	98,63	59,93	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ Cl	60,30	60,41	8,80	8,69	16,00	16,24
1,0215	58,78	58,93	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ Cl	60,35	60,41	8,78	8,69	15,95	16,24
1,0156	62,87	63,55	C ₁₂ H ₂₁ O ₂ Cl	61,80	61,93	9,25	9,03	15,00	15,26
1,0100	64,03	63,55	C ₁₂ H ₂₁ O ₂ Cl	61,76	61,93	9,30	9,03	14,97	15,26
1,1209	69,12	68,83	C ₁₄ H ₁₇ O ₂ Cl	61,33	61,49	6,85	6,73	13,80	14,05

Алкил-(β-метил-γ-хлоркротил)уксусные кислоты (III). К нагретому раствору 0,45 моля едкого натра в 18—20 мл воды при перемешивании прибавляют 0,15 моля алкил-(β-метил-γ-хлоркротил)малонового эфира и нагревают на водяной бане 3—4 часа. Образовавшуюся твердую массу растворяют в воде, экстрагируют эфиром и водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а раствор экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному продукту, промывают водой и высушивают безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют под уменьшенным давлением (водоструйный насос) и перегоняют в вакууме (табл. 2).

ԱԼԿԻԼ-(β-ՄԵԹԻԼ-γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼ)-ՔԱՑԱԽԱԹ-ՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Մ. Գ. ԶԱՎԻՅԱՆ, Շ. Է. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ս մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ալկիլ-(β-մեթիլ-γ-քլորկրոտիլ)մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների ստացման եղանակ՝ ալկիլ-(2-մեթիլ-3-կետոբուտիլ)մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների և ֆոսֆորի պենտաքլորիդի փոխազդեցությամբ: Ստացված ալկիլ-(β-մեթիլ-γ-քլորկրոտիլ)մալոնաթթուների էսթերները հիդրոլիզի և դիկարբոքսիլացման ենթարկելով, ստացված են ալկիլ-(β-մեթիլ-γ-քլորկրոտիլ)քացախաթթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Кочетков, А. Е. Васильев, ЖОХ, 32, 1703 (1962); Н. Rhinesmith, J. Am. Chem. Soc., 58, 596 (1936); С. F. H. Allen, Н. W. J. Cressman, J. Am. Chem. Soc., 55, 2953 (1953).
2. М. Г. Залиян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим., ж., 21, 996 (1968).