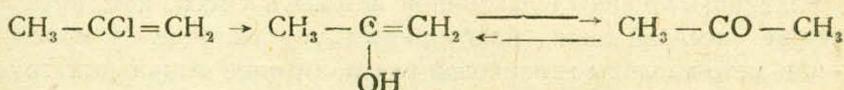


Г. Т. Татевосян, М. И. Меликян и М. Г. Тутерян

Кислотное омыление δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты

Непредельные органические галоидопроизводные с атомом галоида, находящимся при углероде, связанном двойной связью, согласно отдельным литературным указаниям, при действии минеральных кислот подвергаются омылению с образованием соответствующих карбонильных производных. Так, например, 2-хлорпропен, $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$ омыляется концентрированной серной кислотой, образуя ацетон.¹ Согласно обычным представлениям, образованию карбонильного соединения в подобных реакциях предшествует промежуточное образование энола



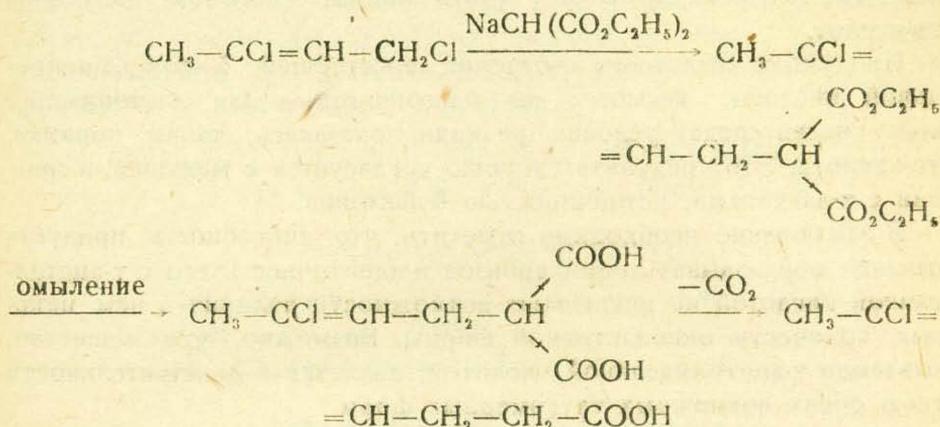
Между обеими формами продукта омыления имеет место равновесие, в указанном частном случае сдвинутое практически полностью в сторону кето-формы.

Продуктами омыления аналогично построенных галоидсодержащих непредельных карбоновых кислот должны явиться соответствующие кето-кислоты. Однако, при омылении непредельных γ - и δ -галоидокислот следует ожидать также превращения промежуточной энольной формы в соответствующий γ - или δ -оксилактон (или, при отщеплении молекулы воды, в непредельный лактон). До настоящего времени кислотное омыление галоидсодержащих непредельных кислот не исследовалось. Исследованию реакции омыления одной из простейших кислот этого класса— δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты и посвящена настоящая статья.

Согласно вышесказанному, при омылении этой кислоты следует ожидать образования следующих продуктов:

В связи с меньшей скоростью образования и меньшей устойчивостью δ -лактонов в сравнении с γ -лактонами, δ -положение атома хлора в исследуемой кислоте дает основание ожидать, что продуктом ее кислотного омыления явится кето-производное, г. е. γ -ацетилмасляная кислота. Вероятность этого предположения подтверждается также и тем обстоятельством, что в молекуле γ -ацетилмасляной кислоты отсутствуют этиленовая связь и замещающие алкильные группы.

Исходным веществом для приготовления δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты послужил 2,4-дихлорбутен-2. Названная кислота была синтезирована из него следующим путем:

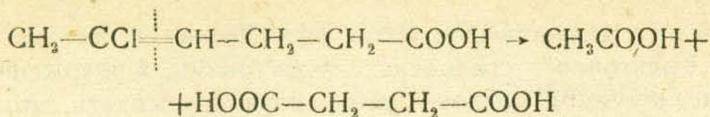


Специально поставленный опыт показал, что внутримолекулярной конденсации натриевого производного γ -хлоркротилмалонового эфира за счет атома хлора при двойной связи, конденсации, которая привела бы к маловероятному образованию циклобутенового производного, не имеет места; после трехдневного кипячения спиртового раствора смеси γ -хлоркротилмалонового эфира и алкоголята натрия (1:1) образовалось весьма незначительное количество твердого осадка, а константы выделенного обратно исходного эфира остались практически неизменными.

γ -хлоркротилмалоновый эфир, подобно прочим однозамещенным малоновым эфирам, легко и быстро гидролизуетея при кратковременном кипячении с концентрированной водной щелочью. Омыления атома хлора или отщепления хлористого водорода и тут, практически, не происходит.

Выделение γ -хлоркротилмалоновой кислоты затруднялось вследствие легкой ее растворимости в воде, что, естественно, сказалось на выходе (50,6% теоретического количества). Декарбоксилированием последней получена δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота с выходом, близким к количественному (94,96% теории).

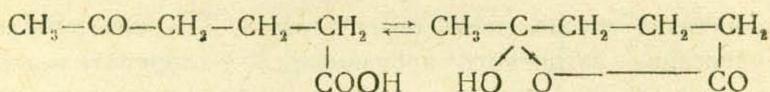
Строение полученной таким образом кислоты, вытекающее из способа ее приготовления, подтверждено также окислением азотной кислотой. Продуктом окисления оказалась, как и следовало ожидать, янтарная кислота



Омыление δ -хлор- γ,δ -гексеновой кислоты проводилось на холоду с помощью концентрированной серной кислоты. Продуктом омыления оказалась γ -ацетилмасляная кислота, идентифицированная в виде кристаллического моногидрата, а также в виде гидрата ее семикарбазона. Простота метода и неплохой выход (60,2% теоретического количества) γ -ацетилмасляной кислоты дают основание думать, что эта реакция может стать общим способом получения кето-кислот.

Продуктом кислотного омыления простейшей δ -хлор- γ,δ -непредельной кислоты, несмотря на благоприятные для лактонизации (сильно-кислая среда) условия реакции, оказалась, таким образом, кето-кислота. Этот результат хорошо согласуется с меньшей, в сравнении с γ -лактонами, устойчивостью δ -лактонов.

В заключение необходимо отметить, что способность продукта омыления образовывать семикарбазон и идентичность его с γ -ацетилмасляной кислотой не исключают возможности наличия в нем некоторых количеств оксилактонной формы. Возможно, что вещество, называемое γ -ацетилмасляной кислотой, является в действительности смесью обеих возможных таутомерных форм



Решить этот вопрос только на основании химических свойств вещества невозможно. Химические методы установления строения веществ, склонных к таутомерным превращениям, плодотворны, как известно, только в тех случаях, когда переход одного из таутомеров в другой происходит сравнительно медленно. Решающими в большинстве случаев являются физикохимические методы (электропроводность, спектр поглощения).

На основании изложенных выше соображений можно, однако, утверждать, что в данном случае, даже при наличии таутомерной смеси, кето-форма должна быть безусловно в значительной степени преобладающей.

Описание опытов

γ -Хлоркротилмалоновый эфир

К натрмалоновому эфиру, приготовленному из 8,5 г металлического натрия, 96 г абсолютного спирта и 59,5 г малонового эфира, при постоянном перемешивании и охлаждении водой, через обратный холодильник прилито по каплям 47,5 г 2,4-дихлорбутена-2.

После того как прибавление дихлорбутена закончилось, реакционная смесь кипятилась в течение трех часов, а затем была оставлена на ночь. На следующий день спирт был отогнан, а к остатку в колбе прилита, подкисленная серной кислотой, вода в количестве, достаточном для растворения образовавшегося хлористого натрия. Маслянистый слой продукта реакции с помощью сим-дихлорэтана отделен от водного слоя, последний еще раз обработан дихлорэтаном, дихлорэтановый раствор промыт водой и высушен прокаленным сернокислым натрием.

После отгонки растворителя остаток был дважды перегнан в вакууме. Получено всего 38,69 г (41,87% теоретического количества) кипящего при 121,5—122,5°/5 мм чистого вещества. γ -Хлоркротилмалоновый эфир представляет собой нерастворимое в воде, бесцветное масло со следующими свойствами:

$$d_4^{16} 1,1059, n_D^{16} 1,4536, MR_D \text{ найдено } 60,82 \\ \text{для } C_{11}H_{17}O_4Cl \text{ вычислено } MR_D 60,71$$

Определение хлора по Карнусу:

0,1681 г вещ.	0,0982 г AgCl	14,46% Cl
0,1647 " "	0,0957 " "	14,38 "
для $C_{11}H_{17}O_4Cl$ вычислен процент Cl 14,29		

γ -Хлоркротилмалоновая кислота

К раствору 50 г едкого кали в 40 мл воды прилито через обратный холодильник 44,57 г γ -хлоркротилмалонового эфира. При постоянном перемешивании смесь осторожно подогревалась до наступления бурного вскипания, а затем подогревание было временно прекращено и вновь продолжено после того как саморазогревание смеси прекратилось. Слабое кипячение продолжалось в течение 15 минут до полного смешения слоев и исчезновения появившейся в начале реакции красной окраски.

По окончании реакции к содержимому колбы при охлаждении водой постепенно прибавлена соляная кислота, в избытке из расчета на взятое количество едкого кали. Кислый раствор с образовавшимся в нем твердым осадком был пять раз обработан небольшим количеством эфира, эфирная вытяжка продукта омыления дважды промыта водой и оставлена сушиться над безводным сернокислым натрием.

Оставшееся после отгонки эфира вязкое масло при стоянии закристаллизовалось почти полностью. Отжатые от незакристаллизованного масла, промытые бензолом и перекристаллизованные из того же растворителя бесцветные кристаллы плавилась при 94—96°. Всего получено 17,44 г вещества, что составляет 50,6% теоретического выхода.

γ -Хлоркротилмалоновая кислота легко растворима в воде, эфире

и горячем бензоле. В холодном бензоле вещество растворяется плохо.

Определение хлора по Карнусу:

0,1393 г вещ.	0,1057 г AgCl	18,77% Cl
0,024 „ „	0,0780 „ „	18,84 „ „
для $C_7H_9O_4Cl$ вычислен процент Cl		18,44

δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота

22,15 г γ -хлоркротилмалоновой кислоты помещены в небольшую колбу Кляйзена, укрепленную боковой трубкой вверх. При подогревании колбы на голом огне кислота сначала расплавилась, а затем стала быстро разлагаться с выделением углекислоты. После того как разложение закончилось, продукт был перегнан в вакууме. Почти вся жидкость перегналась при 128—128,5°/16 мм. Получено 16,22 г (94,96% теории) вещества. δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота—нерастворимая в воде, бесцветная жидкость со слабым запахом жирной кислоты и со следующими константами:

$$d_4^{29} 1,1434 \quad n_D^{29} 1,4738 \quad MR_D \text{ найдено } 36,48$$

$$\text{для } C_6H_9O_2Cl \text{ вычислено } MR_D 35,84$$

Определение хлора по Карнусу:

0,1514 г вещ.	0,1436 г AgCl	23,46% Cl
для $C_6H_9O_2Cl$ вычислен процент Cl		23,90

Окисление. К 25 мл кипящей азотной кислоты уд. веса 1,16 через обратный холодильник по каплям прилито 2 г δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты. После прибавления последней смесь кипятилась еще в течение получаса до полного исчезновения маслянистых капель. Затем жидкость была упарена на водяной бане до очень малого объема. При охлаждении остатка выделилось кристаллическое вещество. Отделенные от жидкости и просушенные на фильтровальной бумаге, бесцветные кристаллы плавилась при 181—182° (янтарная кислота).

Омыление δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты

К 8 г δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты при охлаждении водой постепенно прибавлено 7,5 мл концентрированной серной кислоты. Прибавление последней сопровождалось вспениванием и обильным выделением хлористого водорода. После прибавления всей кислоты смесь, время от времени перемешиваемая, оставлена на сутки. Через сутки к загустевшей янтарно-желтой жидкости, при охлаждении водой, прибавлено 8,5 мл воды и, для частичной нейтрализации серной кислоты—7,5 г сухого поташа. Жидкость с твердым осадком пять раз обработана малыми порциями эфира, эфирный раствор про-

дукта реакции промыт небольшим количеством воды и высушен серноокислым натрием.

Довольно вязкое масло, оставшееся после отгонки эфира при стоянии на воздухе в течение двух дней закристаллизовалось. Отжатые и высушенные на фильтровальной бумаге бесцветные кристаллы плавилась при $37-38^\circ$ (гидрат γ -ацетилмасляной кислоты). Всего получено 4,8 г вещества, что составляет 60,2% теоретического количества.

Небольшое количество вещества смешано с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого натрия. При этом выпал обильный осадок семикарбазона, который после кристаллизации из воды имел т. пл. $168-169^\circ$ (моногидрат семикарбазона γ -ацетилмасляной кислоты). Смешанная проба с заведомым гидратом семикарбазона γ -ацетилмасляной кислоты с т. пл. $168-169^\circ$ плавилась при той же температуре.

В ы в о д ы

1. Показано, что при действии концентрированной серной кислоты δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота легко подвергается омылению. Продукт омыления оказался идентичным с γ -ацетилмасляной кислотой.

2. Таким образом, несмотря на благоприятные для лактонизации условия реакции, образующаяся при омылении исследованной кислоты, γ -ацетилмасляная кислота не подвергается лактонизации. Тем самым подтверждается, что в противоположность некоторым γ -альдегидо- и кето-кислотам, δ -кето-кислоты не склонны изомеризоваться в соответствующие δ -оксилактоны.

3. Впервые получены и описаны δ -хлор- γ , δ -гексеновая и γ -хлор-кротилмалоновая кислоты, а также диэтиловый эфир последней.

Химический Институт АН Арм. ССР
Лаборатория академика В. И. Исагуляни

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Oppenheim A. Spl. 6 357.*
2. *Bredt A. 236 225 1886 г.; A. 256 314 1890 г.; Perkin Soc. 61 811, 838 1892 г.*
3. *M. Gex Arch. Phys. Biol. ch. Corps. organ 10 250; C 1933 II 2256.*
4. *Antwers und Wissebach B. 56 741 1923 г.*
5. *W. H. Perkin jun. and Sprankling Soc. 75 13, 18 1899 г.; Blaise et Courtot C. r. 141 41 1905 г., Blaise C. r. 153 72 1911 г.*

Գ. Տ. Թադևոսյան, Մ. Հ. Մելիքյան եւ Մ. Գ. Թուրքոյան

δ -FLOR- γ , δ -ZEFUSENAPPELH PPELUSIN SAMPNEBOSTUC

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գրական ավյալների համաձայն էթիլենային կապի մոտ հալոգենատոմ պարունակող չհագեցած օրգանական միացությունները անօրգանական թթուների ազդեցության տակ ենթարկվում են սապրեցման, առաջաց-

ներով կարրոնիլային միացութիւններ: Նման կառուցվածք ունեցող չհագեցած հալոգեն-կարրոնաթթուների սապոնիցման պրոդուկտներ պետք է հանդիսանան համապատասխան ալդեհիդո- և կետո-թթուները: Այն դեպքում, երբ հալոգեն ատոմը գտնվում է կարրոքսիլ խմբի նկատմամբ γ - կամ δ - դրութիւն մեջ, պետք է սպասել ինչպես ալդեհիդո- կամ կետո-թթվի, այնպես էլ վերջիններիս իզոմեր ոքսիլակտոնի առաջացմանը:

δ -Քլոր- γ , δ -հեքսենաթթվի սապոնիցումից, կոնցենտրիկ ծծմբական թթվի միջոցով, ստացված է γ -ացետիլկարագաթթու: Այսպիսով, չնայած լակտոնիդացիայի համար բարենպաստ պայմանների (թթու միջավայր), ռեակցիայի պրոդուկտ հանդիսացավ կետո-թթուն: Դրանով իսկ հաստատվում է, որ δ -կեպո-թթուները, հակառակ γ -կետո-թթուների հակում չունեն իզոմերիդացվելու համապատասխան օքսիլակտոնների: Այս արդյունքով հաստատվում է նաև այն հայտնի հանգամանքը, որ δ -լակտոնների գոյացման արագութիւնը և կայունութիւնը ավելի փոքր է, քան թե γ -լակտոններինը:

Եղանակի պարզութիւնը և γ -ացետիլկարագաթթվի բավարարելը հիմք են տալիս կարծելու, որ էթիլենային կապի մոտ հալոգեն պարունակող չհագեցած թթուների թթվային սապոնիցումը կարող է դառնալ կետո-թթուների ստացման ընդհանուր եղանակ:

G. T. Tatevosian, M. I. Melikian and M. G. Tuterian

The acid saponification of δ -chloro- γ , δ -hexenoic acid

Summary

According to statements published by special literature unsaturated organic compounds containing an haloid atom at an ethylenic bond under the action of mineral acids are subjected to saponification with the formation of carbonylic compounds. The saponification products of unsaturated haloid-carbonic acids of an analogous structure must be corresponding aldehydic and ketonic-acids. In cases when the haloid atom is in the γ -or- δ -position relative to the carboxylic group we have to expect together with aldehydic and ketonic acids also the formation of isomeric oxylactones. For the series of γ -aldehydic and ketonic acids has been stated the presence of tautomeric relations between the carbonylic form and the corresponding oxylactone, the quantity of the latter in the mixture being in some cases predominant.

At the saponification of δ -chloro- γ , δ -hexenoic acid by means of concentrated sulphuric acid has been obtained γ -acetyl butyric acid. Thus in spite of conditions being favorable for lactonisation (acid medium) the reaction product is ketonic acid. This confirms the fact that δ -ketonic acid contrary to γ -ketonic acids are not inclined to isomerisation into the corresponding oxylactones. This result agrees well to the in comparison with γ -lactones minor stability and rate of δ -lactones formation.

The simplicity of this method and satisfactory yield of γ -acetyl-butyric acid are reasons to assume acid saponification of unsaturated acids with an haloid atom at an ethylenic bond can become a general method for obtaining ketonic acids.