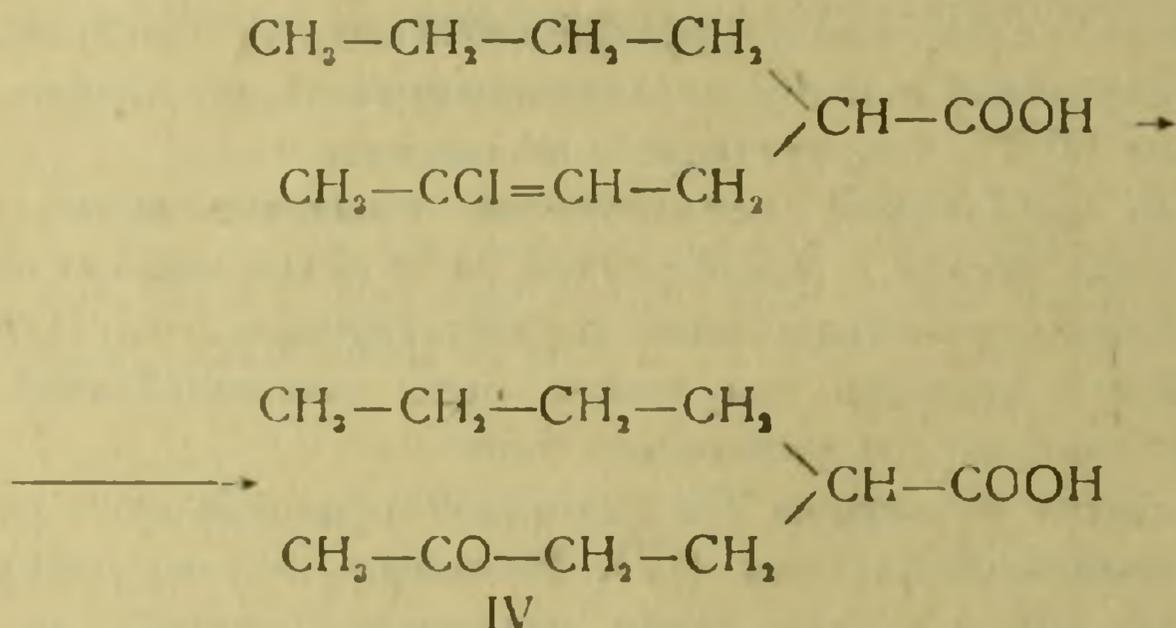


Кислота (III) была омылена концентрированной серной кислотой на холоду. Определение состава и свойств полученного вещества подтвердило, что продукт омыления, полученный с выходом в 85,9% теоретического количества, действительно является  $\alpha$ -п-бутил- $\gamma$ -ацетилмасляной кислотой, образовавшейся по уравнению:



**ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ.** *п*-Бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалоновый эфир (I). К раствору натриевого производного *п*-бутилмалонового эфира, приготовленному из 15 г натрия, 140 г *п*-бутилмалонового эфира и 168 мл абсолютного спирта, при постоянном охлаждении водой и перемешивании постепенно прибавлен 81 г свежеперегнанного 2,4-дихлорбутена-2. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 3–4 ч., после чего спирт из смеси отогнан. К охлажденному остатку прибавлена подкисленная соляной кислотой вода в количестве, достаточном для растворения выпавшего хлористого натрия. Маслянистый слой продукта реакции отделен от водного слоя, последний трижды обработан сим. дихлорэтаном, присоединенным затем к основному продукту, дихлорэтановый раствор несколько раз промыт водой и высушен над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток был перегнан

в вакууме. Получено 139,2 г вещества (82,12% теоретического количества), кипящего в температурном интервале 130—135°/4,5 мм. *n*-Бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалоновый эфир—довольно густое, нерастворимое в воде, бесцветное масло со следующими свойствами:

$d_4^{20}$  1,0500  $n_D^{20}$  1,4587  $MR_D$  найдено 79,228  
 для  $C_{15}H_{25}O_4Cl$  |— вычислено  $MR_D$  79,178

Определение хлора по Кариусу:

0,1308 г вещ.	0,0640 г AgCl	12,12% Cl
0,1464 „	0,0720 „	12,17 „
для $C_{15}H_{25}O_4Cl$	вычислен % Cl	11,66

*n*-Бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалоновая кислота (II). Смесь 23,9 г едкого натра, 360 мл 95%-ого спирта и 60 г *n*-бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалонового эфира кипятилась в течение 3—4 ч., после чего прибавлено 100 мл воды и спирт из смеси отогнан. После охлаждения к оставшемуся раствору прибавлено 90 г 25%-ой соляной кислоты, образовавшийся кристаллический осадок отфильтрован и несколько раз промыт холодной водой. После перекристаллизации из воды получено 32,35 г (66,07% теоретического количества) бесцветных кристаллов, плавящихся при 129°.

*n*-Бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалоновая кислота легко растворима в спирте и эфире, довольно хорошо растворяется в горячей воде и практически нерастворима в холодной.

Определение хлора по Кариусу:

0,1140 г вещ.	0,0664 г AgCl	14,43% Cl
для $C_{11}H_{17}O_4Cl$	вычислен % Cl	14,29

*n*-Бутил- $\gamma$ -хлоркротилуксусная кислота (III). При нагревании на голом огне небольшой колбы Кляйзена, содержащей 28,1 г *n*-бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалоновой кислоты, вещество сначала расплавилось, а затем стало быстро разлагаться с бурным выделением углекислого газа. После полного разложения образовавшееся масло перегнано в вакууме. Получено 20,63 г (89,1% теоретического количества) вещества, кипящего при 134—136°/5,5 мм.

*n*-Бутил- $\gamma$ -хлоркротилуксусная кислота—нерастворимое в воде, бесцветное, вязкое масло со следующими свойствами:

$d_4^{16,5}$  1,0417  $n_D^{16,5}$  1,4671  $MR_D$  найдено 54,47  
 для  $C_{10}H_{17}O_2Cl$  |— вычислено  $MR_D$  54,31



### Определение хлора по Кариусу:

0,1106 г вещ.	0,0770 г AgCl	17,22% Cl
0,1048 "	0,0720 "	17,00 "
для C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Cl	вычислен % Cl	17,31

*α*-п-Бутил-γ-ацетилмасляная кислота (IV). К 15 г п-бутил-γ-хлоркротилуксусной кислоты при охлаждении водой и перемешивании постепенно прибавлено 18,7 мл концентрированной серной кислоты. Прибавление последней сопровождалось обильным выделением хлористого водорода. Реакционная смесь, время от времени взбалтываемая, оставлена при комнатной температуре. По истечении двух дней к смеси, при охлаждении и перемешивании постепенно прибавлено 25 мл воды и 18,7 г сухого поташа. При этом образовался обильный осадок сернокислого калия, а над водным слоем выделился темно-окрашенный маслянистый слой. Продукт реакции отделен от воды путем пятикратной обработки смеси небольшими порциями эфира, эфирная вытяжка промыта водой и высушена безводным сернокислым натрием. Масло, оставшееся после отгонки эфира, перегналось в вакууме при 147—149°/6 мм. Получено 13,64 г вещества, что составляет 85,9% теоретического количества. *α*-п-Бутил-γ-ацетилмасляная кислота представляет собой нерастворимую в воде, но легко растворяющуюся в щелочах, бесцветную, вязкую жидкость со следующими свойствами:

d <sub>4</sub> <sup>15</sup> 1,0102	n <sub>D</sub> <sup>15</sup> 1,4526	MR <sub>D</sub> найдено 49,74
для C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	вычислено	MR <sub>D</sub> 49,92

### Определение С и Н

0,1146 г вещ.	0,1018 г Н <sub>2</sub> О	0,2734 г СО <sub>2</sub>	9,77%Н 65,09%С
0,1160 "	0,1038 "	0,2746 "	9,91 " 64,57 "
	для C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	вычислен %Н	9,67 %С 64,52

При смешении вещества с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого калия быстро образуется осадок семикарбазона, который после перекристаллизации из воды плавится при 139—140°.

*Выводы.* При действии холодной концентрированной серной кислоты на п-бутил-γ-хлоркротилуксусную кислоту последняя подвергается омылению, образуя *α*-п-бутил-γ-ацетилмасляную кислоту. Выход последней достигает 85—86% теоретического количества.

Впервые получены *α*-п-бутил-γ-ацетилмасляная, п-бутил-γ-хлоркротилуксусная и п-бутил-γ-хлоркротилмалоновая кислоты, а также диэтиловый эфир последней.

Химический Институт  
Академии Наук Арм. ССР  
Ереван, 1945, июль.

n-Բուտիլ- $\gamma$ -քլորոկրոտիլաքսախաթրվի քրվային սապոնեցումը

Նախորդ աշխատության մեջ ցույց էր տրված, որ  $\gamma$ -քլորոկրոտիլաքսախաթթուն կոնցենտրիկ ծծմբական թթվի ազդեցության տակ հնթարկվում է սապոնեցման, առաջացնելով  $\gamma$ -ացետիլկարաքսաթթու: Հետագա ուսումնասիրությունը պարզեց, որ տեղակալված  $\gamma$ -քլորոկրոտիլաքսախաթթուների սապոնեցման դիպքում ստացվում են համապատասխան  $\alpha$ -ալկիլ- $\gamma$ -ացետիլկարաքսաթթուները: Ներկա հաղորդումը նվիրված է այդ շարքի  $\delta$ -կետոթթուներից մեկի՝  $\alpha$ -n-բուտիլ- $\gamma$ -ացետիլկարաքսաթթվի ստացմանը:

Ելանյութ հանդիսացող n-բուտիլ- $\gamma$ -քլորոկրոտիլաքսախաթթուն պատրաստված է մալոնային սինթեզի միջոցով: Այս սինթեզի ընթացքում որպես միջանկյալ նյութեր ստացված են և նկարագրված n-բուտիլ- $\gamma$ -քլորոկրոտիլմալոնաթթուն և նրա դիէթիլ էսթերը: n-Բուտիլ- $\gamma$ -քլորոկրոտիլաքսախաթթվի թթվային սապոնեցման պրոդուկտը՝  $\alpha$ -n-բուտիլ- $\gamma$ -ացետիլկարաքսաթթուն ստացված է տեսականի 85,9%<sub>0</sub> ելքով:

G. T. Tatevossian and M. A. Nicoghossian

Acid Saponification of n-Butyl- $\gamma$ -chlorocrotylacetic Acid

It has been shown before that  $\gamma$ -chlorocrotylacetic acid under the action of concentrated sulphuric acid is subjected to saponification forming  $\gamma$ -acetyl-butyric acid. It has been found further that at the saponification of substituted  $\gamma$ -chlorocrotylacetic acids corresponding  $\alpha$ -alkyl- $\gamma$ -acetylbutyric acids are formed. The present report refers to the synthesis of one of the  $\delta$ -ketoacids of this series  $\alpha$ -n-butyl- $\gamma$ -acetylbutyric acid.

The initial n-butyl- $\gamma$ -chlorocrotylacetic acid is prepared by means of a malonic synthesis. n-Butyl- $\gamma$ -chlorocrotylmalonic acid and its diethyl ester are obtained as intermediate products. The acid saponification product of n-butyl- $\gamma$ -chlorocrotylacetic acid— $\alpha$ -n-butyl- $\gamma$ -acetylbutyric acid with a 85,9%<sub>0</sub> of the calculated amount has been obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян и М. Г. Тутерян. Изв. АН Арм. ССР № 5—6, 1944.