ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ARMENIAN SSR

VI 1947 2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

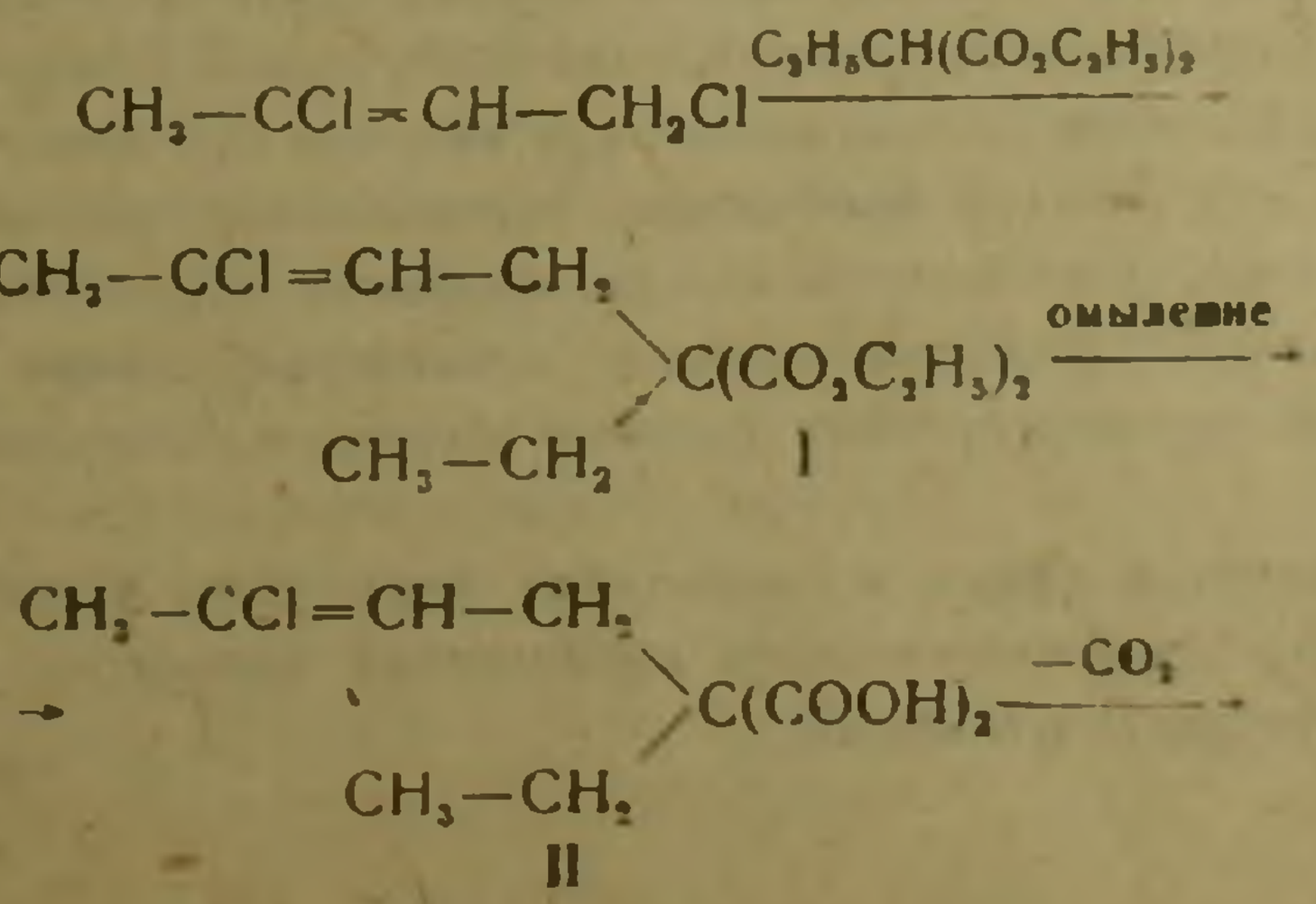
Г. Т. Татевосян и Г. Т. Бабаян

Синтез гептин-2-карбоновой кислоты-5

(Представлено С. П. Гамбаряном 29 XII 1946)

Эфиры ацетиленкарбоновых кислот, как известно, широко применяются в парфюмерной промышленности. Этим и следует объяснить то обстоятельство, что способы получения этих кислот и их химические свойства довольно хорошо изучены. В противоположность им, кислоты ацетиленового ряда с тройной связью, удаленной от карбоксильной группы, не только не нашли до настоящего времени какого-либо промышленного применения, но и весьма мало используются даже в лабораторных синтезах. Надо полагать, что разработка способов получения и изучение химических превращений этих кислот будут способствовать выяснению возможных путей их промышленного или лабораторного использования.

Настоящая статья посвящена синтезу одной из кислот этого ряда — гептин-2-карбоновой кислоты-5 (V). Исходным веществом для приготовления последней послужил 1,3-дихлорбутен-2, впервые использованный для получения ацетиленовых соединений Г. М. Мкряном в Химическом институте Академии Наук Армянской ССР. 1,3-Дихлорбутен-2 путем малонового синтеза был превращен в этил-γ-хлоркротилуксусную кислоту (III),



$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3-CCl=CH-CH_2 \\ \\ CH_3-CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH-COOH$$

III

строение которой, вытекающее из способа ее получения, подтверждено также сернокислотным гидролизом; при этом, как и следовало ожидать ([1]), образовалась полученная ранее H. Rhinesmith'ом ([2]) конденсацией метилвинилкетона с малоновым эфиром и идентифицированная в виде семикарбазона α-этил-γ-ацетилмасляная кислота (IV).

$$\begin{matrix} CH_3-CCl=CH-CH_2 \\ \\ CH_3-CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH-COOH \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3-CO-CH_2-CH_2 \\ \\ CH_3-CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH-COOH$$

IV

Гептин-2-карбоновая кислота-5 получена из (III) путем отщепления хлористого водорода с помощью спиртового раствора едкого кали

$$CH_3-CCl=CH-CH_2-\overset{C_2H_5}{\overset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{-HCl}$$

$$\rightarrow CH_3-C\equiv C-CH_2-\overset{C_2H_5}{\overset{|}{CH}}-COOH$$

V

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ. *Этил-γ-хлоркротилмалоновый эфир* (I). К раствору натриевого производного этилмалонового эфира, приготовленному из 107,48 *г* этилмалонового эфира, 13,3 *г* натрия и 150 *г* абсолютного спирта при охлаждении и перемешивании постепенно прибавлено 84 *г* свеже-перегнанного 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 3,5 часов, после чего спирт отогнан и к остатку прибавлена подкисленная соляной кислотой вода в количестве, достаточном для растворения образовавшейся соли. Маслянистый слой продукта реакции с помощью эфира отделен от воды, эфирный раствор промыт водой и высушен безводным сернокислым натрием.

После удаления эфира и нескольких перегонок в вакууме получено 78,8 *г* (46,1% теоретического количества) кипящего при 145,5—148,5°/13 *мм* бесцветного масла.

d_4^{16} 1,0807 n_D^{16} 1,4540 MR_D найдено 69,28
для $C_{13}H_{21}O_3Cl$ вычислено MR_D 69,94
0,1593 *г* вещ. 0,0786 *г* AgCl 12,21% Cl
0,1526 „ „ 0,0774 *г* „ 12,55% „
для $C_{13}H_{21}O_3Cl$ вычислен % Cl 12,81

Этил-γ-хлоркротилмалоновая кислота (II). Смесь 69,7 *г* этил-γ-хлоркротилмалонового эфира, 30,5 *г* едкого натра и 420 *мл* спирта кипятилась с обратным холодильником в течение 3—4 часов, после чего прибавлено 100 *мл* воды, и спирт из смеси полностью отогнан. К охлажденному остатку прибавлено 95 *г* 30%-ной соляной кислоты. Выделившееся при подкислении масло извлечено эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен безводным сернокислым натрием. Масло, оставшееся после удаления эфира при стоянии полностью закристаллизовалось. Получено 32,55 *г* (58,55% теоретического количества) желтоватого кристаллического вещества. После кристаллизации из воды получены бесцветные кристаллы с т. пл. 104—105°.

0,1268 *г* вещ. 0,0842 *г* AgCl 16,42% Cl
0,1378 „ „ 0,0915 *г* „ 16,44% „
для $C_9H_{13}O_4Cl$ вычислен % Cl 16,1

Этил-γ-хлоркротилуксусная кислота (III). 26,85 *г* этил-γ-хлоркротилмалоновой кислоты нагревались в небольшой колбе Кляйзена до полного прекращения выделения углекислоты. Образовавшееся масло перегнано в вакууме. Получено 19,52 *г* (90,83% теоретического количества), кипящего при 123—126°/7—8 *мм* слегка желтоватого масла.

d_4^{16} 1,0914 n_D^{16} 1,4694 MR_D найдено 45,05
для $C_8H_{13}O_3Cl$ вычислено MR_D 45,08
0,1601 *г* вещ. 0,1300 *г* AgCl 20,10% Cl
0,1898 „ „ 0,1520 *г* „ 19,82% „
для $C_8H_{13}O_3Cl$ вычислен % Cl 20,11

α-Этил-γ-ацетилмасляная кислота (IV). К 16,08 *г* этил-γ-хлоркротилуксусной кислоты, при постоянном охлаждении ледяной водой и перемешивании, постепенно прибавлено 20 *мл* концентрированной серной кислоты. Реакция сопровождалась обильным выделением хлористого водорода. Смесь оставлена на двое суток, после чего к ней при охлаждении постепенно прибавлено 23 *мл* воды и, затем, 20 *г* сухого поташа. Реакционная смесь несколько раз обработана эфиром. Эфирная вытяжка промыта водой и высушена, обезвоженным сернокислым натрием. После удаления эфира и перегонки остатка в вакууме получено 10,62 *г* (73,8% теоретического количества) кипящего при 151—153°/9 *мм* светло-желтого вязкого масла.

d_4^{21} 1,0441 n_D^{21} 1,4461 MR_D найдено 40,36
для $C_8H_{14}O_3$ вычислено MR_D 40,69
0,1460 *г* вещ. 0,1222 *г* H_2O 0,3222 *г* CO_2 9,24% H 60,13% C
0,1528 „ „ 0,1224 *г* „ 0,3390 „ „ 8,9 „ 60,46 „
для $C_8H_{14}O_3$ „ вычислено % H 8,86 % C 60,75 „

При смешении с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого натрия вещество образует семикарбазон, который после перекристаллизации из воды плавится при 128—129° [семикарбазон α-этил-γ-ацетилмасляной кислоты([2])].

Гептин-2-карбоновая кислота-5 (V). Смесь 22,75 *г* этил-γ-хлоркротилуксусной кислоты, 22 *г* едкого кали и 42 *г* спирта кипятилась с обратным холодильником в течение 23 часов, после чего к охлаждаемой смеси постепенно прибавлено 104 *г* разбавленной соляной кислоты (1 HCl : 1 H_2O). Выделившийся маслянистый слой с помощью эфира отделен от воды, эфирный раствор промыт водой и высушен безводным сернокислым натрием.

По удалении растворителя продукт перегнан под уменьшенным давлением. Получено 14,92 *г* (82,43% теоретического количества) кипящего при 151—153°/40 *мм*, бесцветного, довольно вязкого масла.

Вещество обладает следующими свойствами:

d_4^{28} 0,9921 n_D^{28} 1,4540 MR_D найдено 38,24
для $C_8H_{12}O_2$ вычислено MR_D 38,67
0,1046 *г* вещ. 0,0850 *г* H_2O 0,2600 *г* CO_2 8,97 % H 67,78% C
для $C_8H_{12}O_2$ вычислено % H 8,57 % C 68,57

Вещество обесцвечивает пары брома и раскисляет раствор марганцевокислого калия.

Вывод. Синтезирована до настоящего времени неописанная гептин-2-карбоновая кислота-5.

Химический институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван. 1946, июнь.

Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ ԵՎ Գ. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հեպտին-2- կարբոնաթթվի-5 սինթեզ

1, 3- Դիքլորբուտենից մալոնային սինթեզի միջոցով պատրաստված է էթիլ-γ-քլորկրոտիլ քացախաթթուն։ Գծաև կալիումի ալկալային լուծույթի օգնությամբ վերջինիցս քլորջրածին անջատելու միջոցով տեսականի 82,43% ելքով ստացված է մինչ այժմ անհայտ հեպտին-2- կարբոնաթթուն-5։

Որպես միջանկյալ նյութեր ստացված են և նկարագրված էթիլ-γ-քլորկրոտիլ մալոնաթթուն և նրա էթիլ էսթերը։

G. T. Tatevossian and G. Th. Babayan

The Synthesis of Heptine-2-carboxylic Acid

From 1,3-dichlorobutene-2 by means of malonic synthesis ethyl-γ chlorocrotylacetic acid has been prepared. By splitting hydrogen chloride from the latter heptine-2-carboxylic acid has been obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Т. Татевосян* и *М. О. Меликян*. ДАН Арм. ССР, 3, № 5, 1945. 2. *H. Rhinesmith*. Am. Soc. 58, 596. 1936.