

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. О. Бабаян

**Взаимодействие этилового эфира левулиновой кислоты
с арилмагнийгалогенидами**

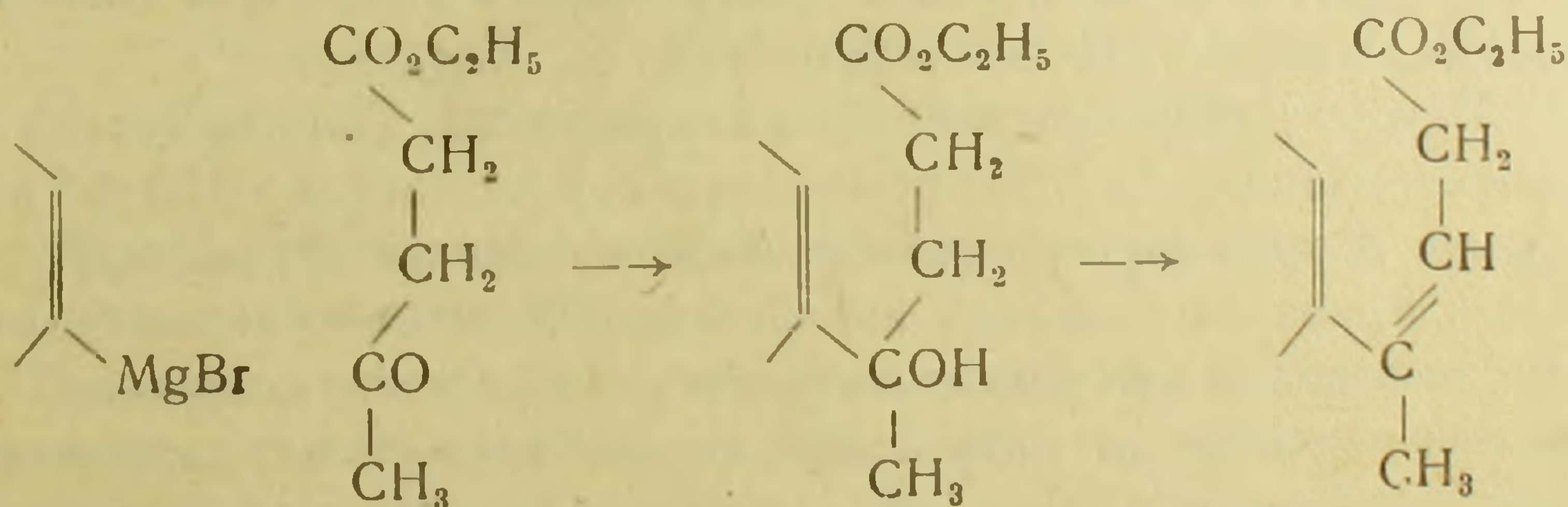
(Представлено А. Л. Миджояном 5 XI 1951)

Одним из наиболее употребительных способов получения много-
ядерных соединений является реакция внутримолекулярного ацилиро-
вания γ -арилмасляных кислот.

Основной задачей при пользовании этим способом является по-
строение бокового остатка масляной кислоты. Чаще всего этот оста-
ток строится путем конденсации ароматического углеводорода с ян-
тарным ангидридом с последующим восстановлением полученной β -
-ароилпропионовой кислоты в γ -арилмасляную кислоту.

γ -арилмасляные кислоты получают также путем малонового
синтеза из β -арилэтилбромидов, которые обычно готовятся взаимо-
действием магниевых производных галоидных арилов с окисью этилена
или же восстановлением с помощью натрия и спирта арилуксусных
эфиров, получаемых по реакции Реформатского.

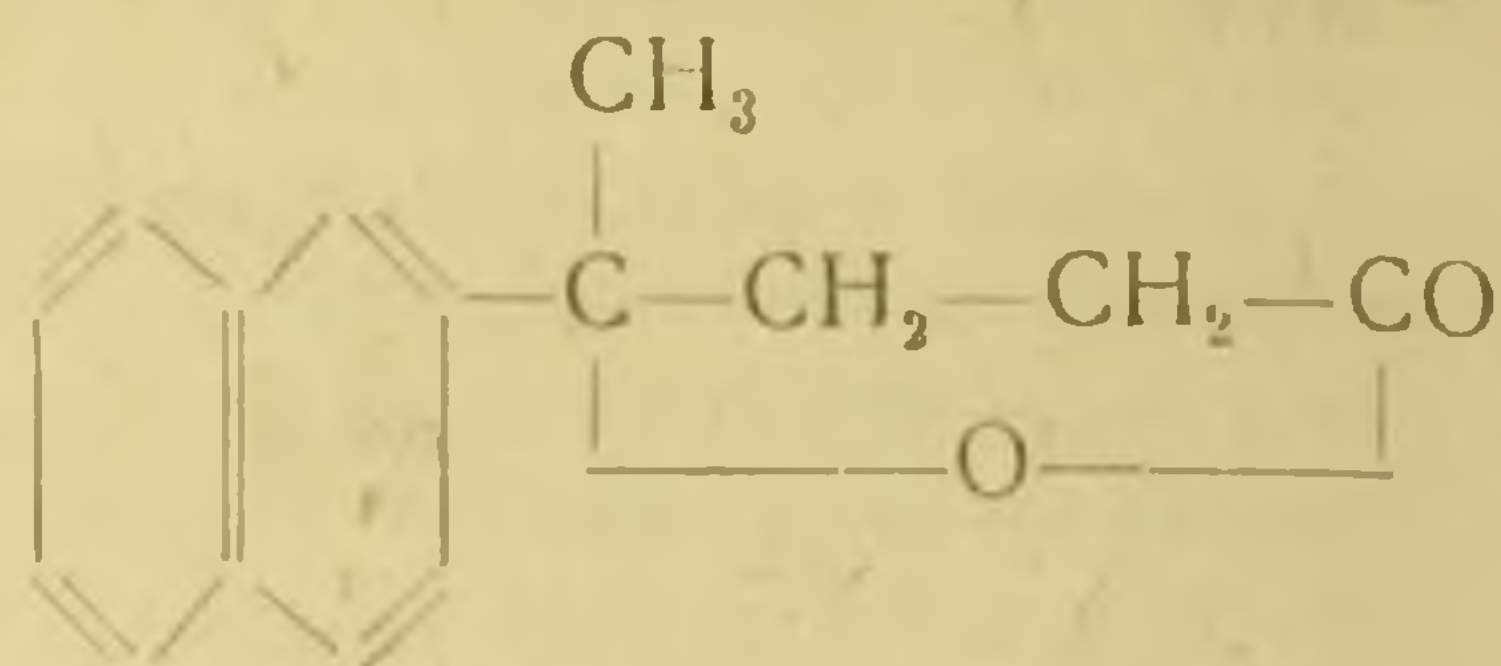
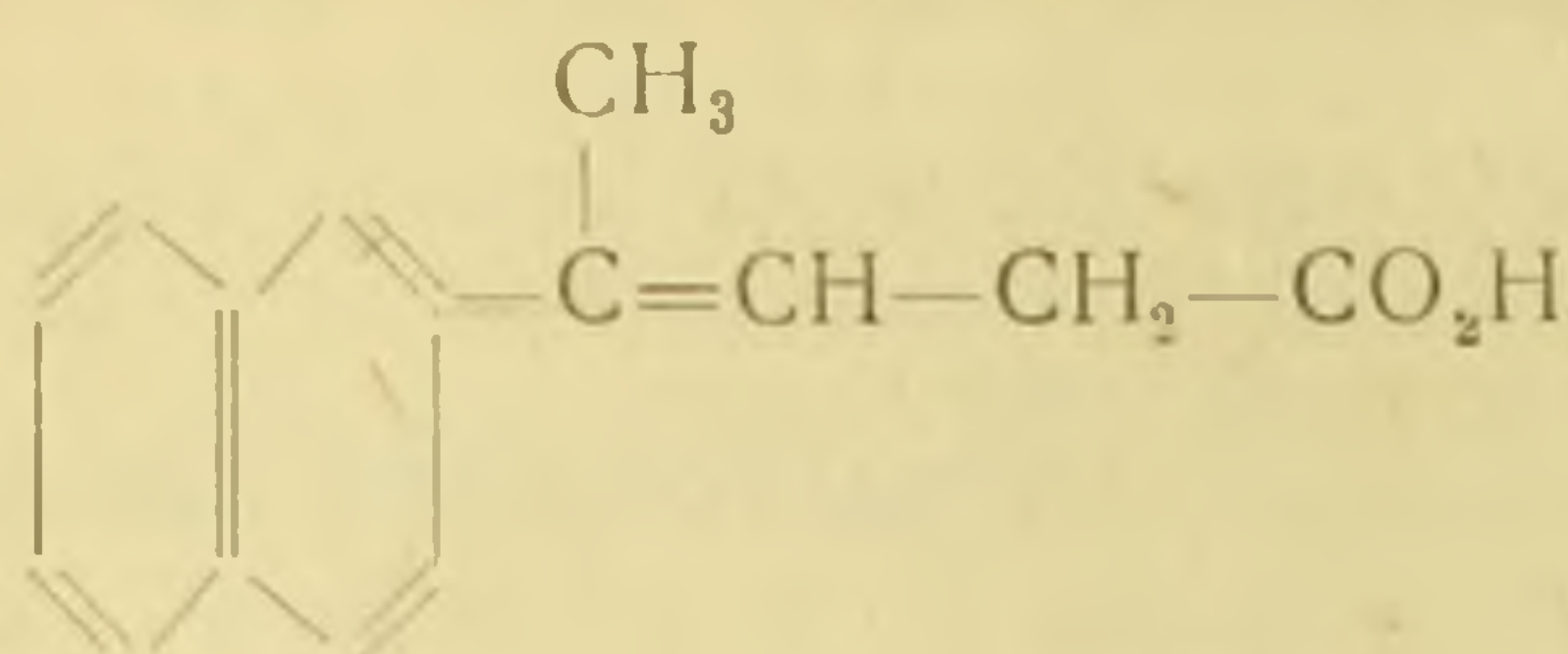
Представлялось интересным выяснить возможность построения
боковой цепи путем взаимодействия магниевых производных некото-
рых арилов с левулиновым эфиром, являющимся сравнительно доступ-
ным веществом



В литературе имеется только одно указание о такого рода по-
пытке.

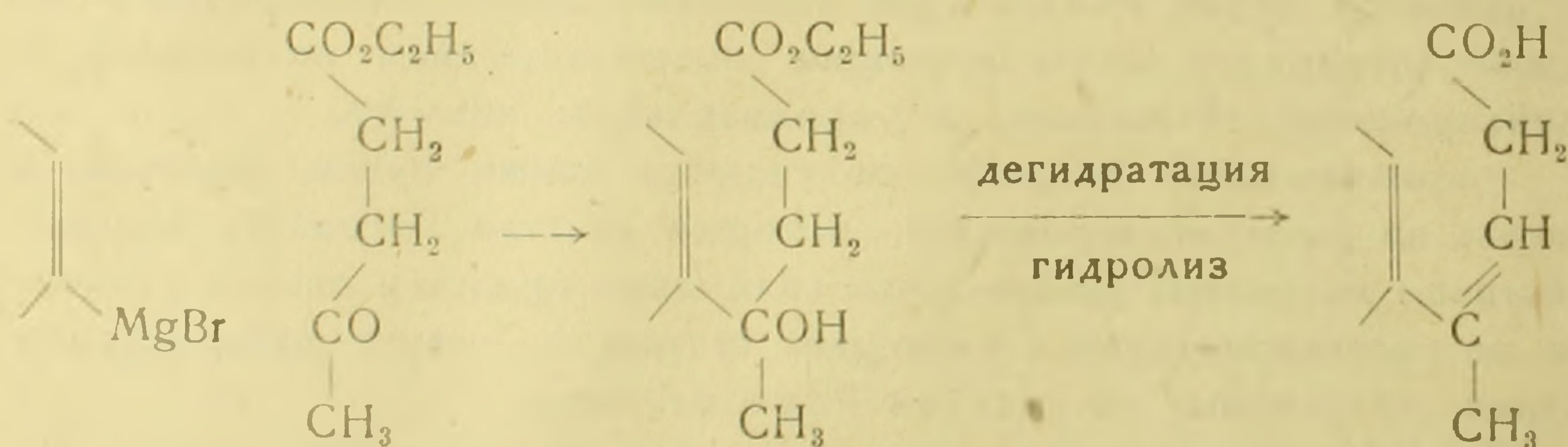
Робинзон и Слейтер⁽¹⁾ исследовали реакцию β -нафтилмагни-
бромида с левулиновым эфиром. Продукт оказался сложной смесью
нескольких веществ, из которой наряду с динафтилом были выделены

γ-метил-γ-(2-нафтил)—винилуксусная кислота и соответствующий ей лактон, образовавшийся с незначительным выходом



То обстоятельство, что эти вещества образовались с неудовлетворительными выходами, могло быть вызвано и тем, что Робинзон и Слейтер готовили гриньяровский реактив в присутствии воздуха. Между тем, β-нафтилмагнийбромид, как показал Ю. С. Залькинд⁽²⁾, чрезвычайно легко окисляется кислородом воздуха; поэтому его необходимо готовить в атмосфере инертного газа.

Исследовано взаимодействие левулинового эфира с фенил- и β-нафтилмагнийбромидами. В обоих случаях в результате реакции образовалась смесь нескольких продуктов, из которых была выделена соответствующая γ-метил-γ-арил винилуксусная кислота или ее лактон (в реакции с β-нафтилмагнийбромидом,



Выхода замещенных винилуксусных кислот оказались мало удовлетворительными. Побочные продукты реакции не исследованы.

Экспериментальная часть. Левулиновый эфир был синтезирован из 1,3-дихлорбутена-2 по прописи С. А. Варданяна⁽³⁾.

γ-Метил-γ-фенил-винилуксусная кислота. Гриньяровский реактив, приготовленный из 15,7 г бромбензола, 2,4 г магния и 150 см³ эфира, постепенно и при перемешивании был прибавлен к раствору 14,5 г этилового эфира левулиновой кислоты в 100 см³ абсолютного эфира. Реакционная смесь затвердела и получила светло-серую окраску. Смесь нагревалась на водяной бане 2 часа, после чего была разложена водой и соляной кислотой.

Продукт реакции был растворен в эфире, эфирный раствор промыт водой и высушен безводным сернокислым натрием. После удаления эфира осталось желтое масло, которое было растворено в спирте. Из спиртового раствора при медленном выпаривании выделились светло-

серые кристаллы. После перекристаллизации из петролейного эфира получено 0,7 г (3,95%) белых, блестящих, игольчатых кристаллов с т. пл. 76—78° (т. пл. γ -метил- γ -фенил-винилуксусной кислоты⁽⁴⁾).

0,1029 г вещ.: 0,3218 г CO₂; 0,0636 г H₂O
Найдено %: С 74,66; Н 6,94
C₁₁H₁₂O₂. Вычислено %: С 75,00; Н 6,82

Лактон γ -окси- γ -(2-нафтил)-валериановой кислоты. Реакция между 11 г левулинового эфира и 2-нафтилмагнийбромидом, приготовленным из 15,8 г β -бромнафталена и 2,8 г магния, проводилась аналогично реакции с фенилмагнийбромидом с той разницей, что гриньяровский реактив из β -бромнафталена готовился⁽²⁾ и вводился в реакцию с левулиновым эфиром в атмосфере водорода.

При разложении реакционной смеси, кроме растворимых в эфире продуктов, образовалось некоторое количество трудно растворимого кристаллического вещества. Вещество было отделено фильтрованием и промыто эфиром; оно оказалось ди- β -нафтилом с т. пл. 183—185°; получено 1,8 г этого вещества. Образование динафтила наблюдали и Робинзон и Слейтер.

Эфирный раствор продуктов реакции был тщательно промыт щелочью, водой и высушен. После удаления эфира осталось 5 г желтого масла, которое не было изучено. При подкислении щелочного раствора выделилось желтое маслообразное вещество, которое было растворено в эфире. После удаления эфира осталось 8,8 г густого масла. При перегонке в вакууме основная фракция в количестве 4,2 г (24,6% теории) перегналась при 196—198°/4 мм. При выпаривании эфирного раствора этой фракции или при подкислении ее щелочного раствора, продукт выделялся в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 74—75°. Для лактона γ -окси- γ -(2-нафтил)-валериановой кислоты Робинзон и Слейтер указывают т. пл. 77°.

0,1011 г вещ.: 0,2942 г CO₂; 0,0594 г H₂O
Найдено %: С 79,36; Н 6,52
C₁₅H₁₄O₂. Вычислено %: С 79,64; Н 6,20

Выводы. Исследовано взаимодействие левулинового эфира с фенил- и β -нафтилмагний бромидами.

Выяснено, что в двух исследованных случаях ожидаемые продукты реакции, γ -метил- γ -фенилвинилуксусная кислота и лактон γ -окси- γ -(2-нафтил)-валериановой кислоты, образуются с мало удовлетворительными выходами.

Химический институт АН Армянской ССР

Լեվուլինաթթվի էթիլեսթերի փոխազդեցությունը մագնիումհալոգենիդների հետ

Ուսումնասիրված է լեվուլինաթթվի էթիլեսթերի փոխազդեցությունը ֆենիլ-և β-նաֆթիլ մեգնիումբրոմիդների հետ:

Գարգված է, որ ուսումնասիրված երկու դեպքերում էլ առաջացան պրոդուկտներ՝ γ-մեթիլ-γ-ֆենիլ-վինիլ-բացախաթթուն և γ-օքսի-γ-(2-նաֆթիլ)-վալերիա-նաթթվի լակտոնը գոյանում են ոչ բավարարելաբար:

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ P. Робинзон и С. Слейтер, J. chem Soc. II, 376, 1941. ² Ю. С. Залькинд ЖОХ, 4, 807, 1934. ³ С. А. Варданян, ЖПХ (в печати). ⁴ Ф. Майер, Stamm Ber. 56, 1424, 1923.