

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

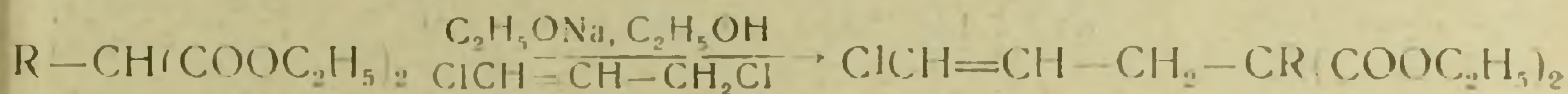
М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян и Э. Н. Амбарцумян

Получение некоторых новых непредельных кислот

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Л. Мнджояном 28/ VIII 1961)

В наших предыдущих сообщениях (^{1,2}) было показано, что алкил (арил) замещенные-γ-хлораллилуксусные кислоты, вступая во взаимодействие с перекисью водорода в среде уксусного ангидрида, образуют соответствующие α-замещенные γ-карбоксибутиролактоны.

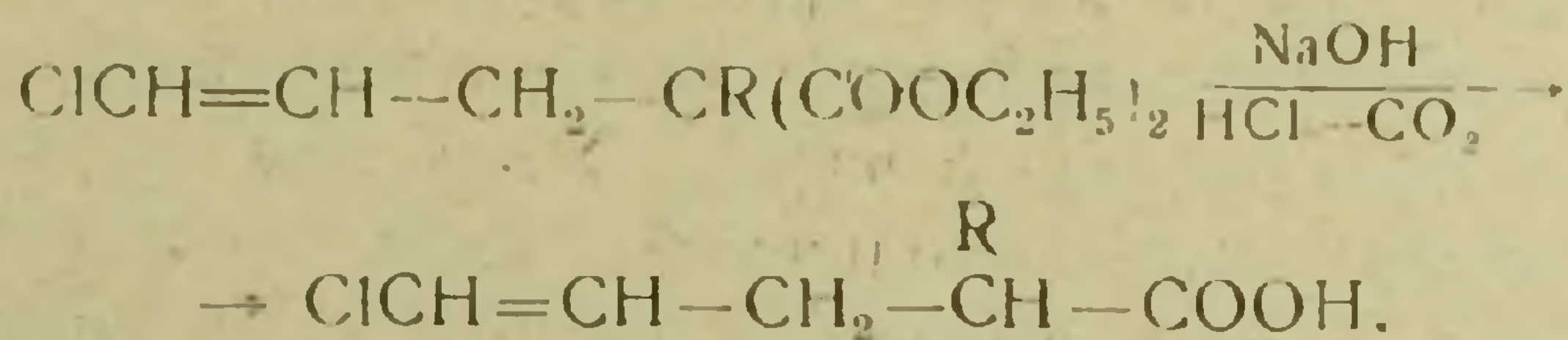
С целью изучения влияния циклогексил, фенил, бензил, алкоксибензил и ароксипропиловых радикалов на реакцию окисления соответствующих γ-хлораллилуксусных кислот необходимо было получить и охарактеризовать их соответствующие диэтиловые эфиры γ-хлораллилмалиновых кислот по известной схеме



где $R = C_6H_{11}; C_6H_5; C_6H_5CH_2; CH_3OC_6H_4CH_2; C_2H_5OC_6H_4CH_2;$



гидролизом и декарбоксилированием которых получены замещенные γ-хлораллилуксусные кислоты:



Из них γ-фенокси-α (γ-хлораллил) и γ-(О-крезокси)-α (γ-хлораллил)-масляные кислоты представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в спирте, эфире, бензоле.

Конденсация циклогексилмалонового эфира с 1,3-дихлорпропаном не дает удовлетворительных результатов. Выход циклогексил-γ-хлораллилмалинового эфира того же порядка, что и изопропил-γ-хлораллилмалинового эфира (²)

Экспериментальная часть. Диэтиловый эфир циклогексил-γ-хлораллилмалиновой кислоты. К алкоголяту натрия, полученному из 22,77 г натрия 200 мл безводного этилового спирта, прибавляют

240,78 г диэтилового эфира циклогексилмалоновой кислоты и нагревают на водяной бане около двух часов. После охлаждения по каплям прибавляют 109,9 г 1,3-дихлорпропена.

Реакционную массу нагревают при перемешивании до исчезновения щелочной реакции (3—5 часов).

Затем избыток спирта отгоняют, остаток растворяют в воде. Маслянистый слой отделяют, а из водного вещество извлекают эфиром. Из соединенных экстрактов, после сушки сернокислым натрием, удаляют растворитель, а остаток перегоняют.

Константы диэтилового эфира циклогексил-γ-хлораллилмалоновой кислоты и других аналогичным образом синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

ClCH=CH-CH ₂ -CR(COOC ₂ H ₅) ₂									
R	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
						вычислено	найдено	Cl	
								вычислено	найдено
C ₆ H ₁₁	29,5	155—60	6	1,4685	1,0805	81,59	81,20	11,2	10,93 11,30
C ₆ H ₅	63,5	182—3	8	1,5118	1,1549	80,41	80,63	11,43	12,10
C ₆ H ₅ CH ₂	72,9	177	5	1,5072	1,1348	84,83	85,11	10,94	11,37
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	72	181—5	3	1,5112	1,1600	91,10	91,37	10,00	9,82
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂	69,7	190—200	3—4	1,5060	1,1410	95,65	95,72	9,63	10,87 10,51
C ₆ H ₅ OCH ₂ CH ₂	48	191—202	5—7	1,5050	1,1676	89,35	89,85	10,02	9,58 9,70
O—CH ₃ C ₆ H ₄ OCH ₂ CH ₂	55	200—215	6—8	1,5070	1,1727	93,95	93,51	9,63	9,14

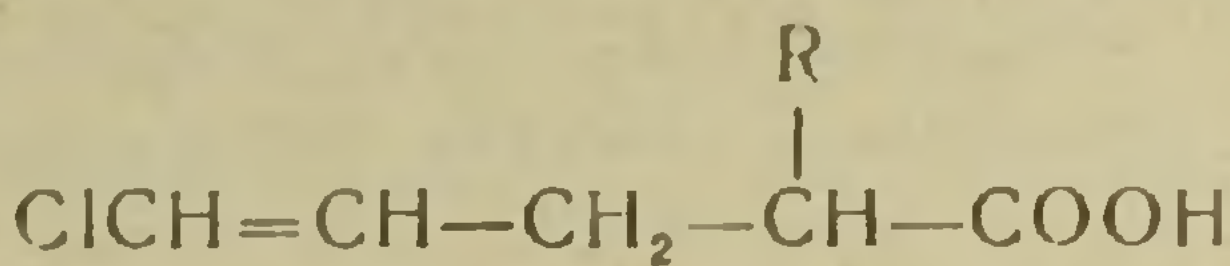
Циклогексил-γ-хлораллилуксусная кислота. К 75 мл 50-процентного раствора едкого натра прибавляют 98 г диэтилового эфира циклогексил-γ-хлораллилмалоновой кислоты и смесь нагревают на водяной бане в продолжение 5 часов. Затем при охлаждении растворяют в возможно малом количестве воды, непрореагировавшую часть вещества извлекают эфиром, а водный слой подкисляют разбавленной соляной кислотой. Полученный маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром.

Из соединенных экстрактов отгоняют эфир и декарбоксилируют под уменьшенным давлением и перегоняют.

Константы циклогексил-γ-хлораллилуксусной кислоты и аналогичным образом полученных соединений приведены в табл. 2.

Выводы. 1. Взаимодействием 1,3-дихлорпропена с натриевыми производными диэтиловых эфиров циклогексил, фенил, бензил, алкоксибензил и ароксипропилмалоновых кислот получены соответствующие

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ в %	
						вычис- лено	найдено	Cl вычис- лено	найдено
C ₆ H ₁₁	80	145 - 157	3 - 4	1,4910	1,0949	56,73	57,15	16,39	15,80 15,71
C ₆ H ₅ *	87	164—5	7	1,5470	1,2003	55,45	55,61	16,81	17,07
C ₆ H ₅ CH ₂	75,5	178—81	7	1,5380	1,1673	59,79	60,13	15,36	15,17
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	69	195—7	4—5	1,5425	1,1840	66,24	66,62	13,94	13,76
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂	92	200—210	3—4	1,5304	1,1639	70,63	71,23	13,2	12,43 12,03
C ₆ H ₅ OCH ₂ CH ₂	72,2	200—203	3—4	**				13,90	13,32
O—CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₂ CH ₂	75	190—3	3	***				13,20	13,38 13,49

дизамещенные малоновые эфиры с выходами 30—73% теоретического количества.

2. Гидролизом и декарбоксилированием получены циклогексил, фенил, бензил, алкоксибензил-γ-хлораллил уксусные кислоты и γ-фенокси-α (-γ-хлораллил) и γ-((О-крезокси)-α-(γ-хлораллил) масляные кислоты с выходами 69—92%.

Ереванский государственный университет

Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ, Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ ԵՎ Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Մի Բանի նոր չհագեցած քրուների ստացումը

Մեր նախորդ հաղորդումներում ցույց է տրվել, որ ալկիլ (արիլ) տեղակալված-γ-բլորալիլբուցախաթթուները ջրածնի պերօքսիդով, բացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում օքսիդացնելիս ստացվում են α-տեղակալված γ-կարբօքսիբուտիրուկտոններ:

Օքսիդացման ռեակցիայի վրա ցիկլոհեքսիլ, ֆենիլ, բենզիլ, ք-ալկօքսի-բենզիլ և β-արօքսիէթիլ ռադիկալների ազդեցությունը ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզել և բնութագրել ենք համապատասխան γ-բլորալիլ մալոնաթթուների դիէթիլէսթերները. որոնց հիդրոլիզից և դեկարբօքսիլացումից ստացել ենք ցիկլոհեքսիլ, ֆենիլ, բենզիլ, ք-մեթօքսիբենզիլ, ք-էթօքսիբենզիլ, β-ֆենօքսիէթիլ և β-կրեօքսիէթիլ-γ-բլորալիլբացախաթթուները: Վերջին երկուսը իրենցից ներկայացնում են սպիտակ բյուրեղական նյութեր:

* Закристаллизовывалось, т. плавления 60—61°.
** Т. плавления 38—40°.
*** Т. плавления 34—36°.

Ցիկլոհեքսիլ մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի կոնդենսացիան 1,3-դիբրոպրոպիլէնի հետ
բազմաբար արդյունք չի տալիս, ստացված ցիկլոհեքսիլ-բրոմալիլ-մալոնաթթվի դիէթիլ-
էսթերի ելքը նույն կարգի մեծություն է, ինչ իզոպրոպիլ-բրոմալիլ-մալոնաթթվի
դիէթիլէսթերի ելքը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆ ՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ М. Т. Дангян и Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959).
² М. Т. Дангян и Г. М. Шахназарян, ЖОХ, 31, 1643 (1961). ³ М. Т. Дангян и Г. М.
Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 259 (1960).