

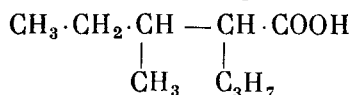
М. С. КОНДАКОВА и М. М. КАЦНЕЛЬСОН

**ОБ 1-ПРОПИЛ-2-МЕТИЛВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЕ И ОБ
1, 2-ДИМЕТИЛКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЕ**

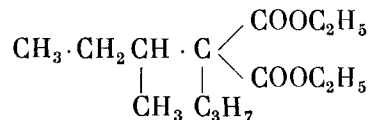
(Представлено академиком А. Е. Фаворским 11 XII 1937)

С целью изучения строения кислот, выделяемых из нефти, мы для сравнения их с кислотами, полученными синтетическим путем, синтезировали 1-пропил-2-метилвалериановую кислоту и 1,2-диметилкапроновую кислоту.

Об 1-пропил-2-метилвалериановой кислоте



Кислота эта была получена действием вторичного бромистого бутила $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ на натрпропилмалоновый эфир и отщеплением CO_2 от пропил-вторично-бутилмалоновой кислоты, образующейся при омылении диэтилового эфира этой кислоты



Получение пропил-вторично-бутилмалонового эфира. Из 208 г пропилмалонового эфира, растворенного в 250 г абсолютного спирта и 23.6 г натрия, было приготовлено натриевое производное пропилмалонового эфира, к нему было прибавлено 160 г вторичного бромистого бутила. Смесь нагревалась 8 час. на кипящей водяной бане с обратным холодильником. После этого был отогнан спирт, и к остатку прибавлена вода. Верхний слой был отделен от водного, и последний экстрагировался эфиром. После сушки сплавленным хлористым кальцием и отгонки эфира остаток расфракционировывался с дефлегматором.

Получены следующие фракции:

220 — 235°	65.0 г
235 — 245°	27.5 »
245 — 255°	98.0 »

Пропил-вторично-бутилмалоновая кислота. Высшая фракция, кипевшая между 245—255° (98 г), была подвергнута

омылению раствором едкого кали в абсолютном спирте при кипячении. При этом выпадает калиевая соль, она растворяется в небольшом количестве горячей воды, и прибавлением кислоты выделяется продукт, часть которого затвердевает после нескольких дней стояния в эксикаторе. После кристаллизации из бензола выделяются кристаллы с температурой плавления 134—136°.

Часть кислоты была превращена в серебряную соль растворением в слабом аммиаке и осаждением раствором азотносеребряной соли. Полученная серебряная соль была высушена до постоянного веса в вакуум-эксикаторе.

0.1018 г вещества : 0.0536 г Ag;
 0.059 г вещества : 0.0310 г Ag.
 $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Вычислено : Ag 51.9.
 Найдено : Ag 52.64;
 » Ag 52.56.

1-пропил-2-метилвалериановая кислота. Кислота была получена из двухосновной кислоты нагреванием до прекращения выделения углекислоты. Кислота перегонялась при 233—234°.

0.0884 г вещества : 0.2217 г CO_2 ; 0.0916 г H_2O .
 $C_9H_{16}O_2$. Вычислено : C 68.35; H 11.39.
 Найдено : C 68.40; H 11.60.

Вес кислоты при 18° 1.0079 г
 » воды » 18° 1.1059 »
 » кислоты » 0° 1.0239 »
 » воды » 0° 1.1064 »
 $d_{18,18} = 0.9113$; $d_{18}^{20} = 0.9254$.

Метиловый эфир 1-пропил-2-метилвалериановой кислоты был получен из серебряной соли кипячением с иодистым метилом в абсолютном эфире. Точка кипения метилового эфира 183—184°.

0.1037 г вещества : 0.2640 г CO_2 ; 0.1092 г H_2O .
 $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено : C 69.76; H 11.63.
 Найдено : C 69.43; H 11.77.

Вес эфира при 18° 0.8839 г
 » воды » 18° 1.0061 »
 » эфира » 0° 0.8991 »
 » воды » 0° 1.0069 »
 $d_{18,18} = 0.8785$; $d_{18}^{20} = 0.8929$.

Хлорангидрид кислоты был получен нагреванием кислоты с треххлористым фосфором на водяной бане. Хлорангидрид перегонялся в вакууме при 97—100° при 37 мм.

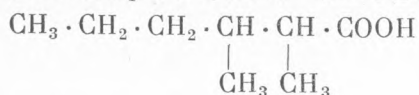
Амид кислоты был получен действием аммиака на бензольный раствор хлорангидрида. Амид представляет белоснежные тонкие иглы с температурой плавления 125°.

0.0946 г вещества : 7.58 см³ N (19° 5', 753.6 мм),
 0.1066 г вещества : 8.34 см³ N (17°, 756.4 мм).
 $C_9H_{19}ON$. Вычислено : N 8.92.
 Найдено : N 9.07;
 » : N 8.99

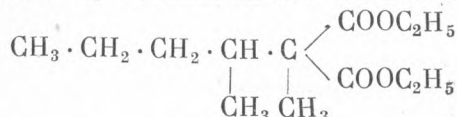
Аниlid кислоты был получен кипячением на водяной бане бензольного раствора хлорангидрида с бензольным раствором анилина. Аниlid представляет иглы с температурой плавления 110—111°.

0.1938 г вещества : 10.46 см³ N (20°, 754.3 мм)
 $C_{15}H_{23}ON$. Вычислено : N 6.01.
 Найдено : N 6.10.

Об 1,2-диметилкапроновой кислоте



Кислота эта была получена действием иодистого метила на натриевое производное диэтилового эфира 2-метилпентан-1,1-дикарбоновой кислоты⁽¹⁾ и отщеплением CO₂ от 2-метилпентан-1-метил-1,1-дикарбоновой кислоты, образующейся при омылении диэтилового эфира этой кислоты:



Диэтиловый эфир 2-метилпентан-1-метил-1,1-дикарбоновой кислоты. Из 125 г диэтилового эфира 2-метилпентан-1,1-дикарбоновой кислоты в 138 г абсолютного спирта и 12.5 г натрия было приготовлено натриевое производное; к нему было прибавлено 85 г иодистого метила. После кипячения и соответственной обработки при перегонке получены следующие фракции при 29 мм:

120 — 140° 44 г
140 — 148° 100 »

Вторичная перегонка второй фракции при 14 мм:

120 — 128° 11 г
128 — 132° 85 »

2-метилпентан-1-метил-1,1-дикарбоновая кислота. Высшая фракция с температурой кипения 128—132° при 14 мм (85 г) была подвергнута омылению. Продукт омыления после кристаллизации из бензола представляет кристаллы с температурой плавления 139—140°.

Часть кислоты была превращена в серебряную соль:

0.1977 г вещества : 0.1051 г Ag.
C₁₀H₁₄O₄Ag₂. Вычислено : Ag 53.69.
Найдено : Ag 53.18.

1,2-диметилкапроновая кислота, температура кипения 223—224°:

0.1467 г вещества : 0.3581 г CO₂; 0.1482 г H₂O
C₈H₁₆O₂. Вычислено : C 66.66; H 11.11.
Найдено : C 66.58; H 11.30.

Вес кислоты при 18° 1.0215 г
» воды » 18° 1.1059 »
» кислоты » 0° 1.0363 »
» воды » 0° 1.1064 »
d_{18/18} = 0.9236; d% = 0.9366

Из кислоты была получена серебряная соль:

0.1888 г вещества : 0.0814 г Ag;
0.1199 г вещества : 0.0620 г Ag.
C₈H₁₅O₂Ag. Вычислено : Ag 43.00.
Найдено : Ag 43.11;
» Ag 43.33.

Метилловый эфир 1,2-диметилкапроновой кислоты, температура кипения 175—176°:

0.1207 г вещества : 0.3014 г CO₂; 0.1233 г H₂O;
0.1326 г вещества : 0.3303 г CO₂; 0.1335 г H₂O.
C₉H₁₈O₂. Вычислено : C 68.35; H 11.39.
Найдено : C 68.10; H 11.43;
» C 67.94; H 11.27.

Хлорангидрид кислоты, температура кипения 80° при 25 мм.

Амид кислоты представляет листочки с температурой плавления 121° :

0.1162 г вещества : 1027 см³ N (20° , 753.3 мм);

0.0903 г вещества : 7.78 см³ N (17° , 743 мм).

$C_8H_{17}ON$. Вычислено : N 9.79.

Найдено : N 9.97;

» N 9.71.

Лаборатория по изучению и синтезу
растительных и животных продуктов
«ЛАСИН».
Академия Наук СССР.

Поступило
11 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Karrer, B. Shibata, A. Wettstein u. L. Jacubowicz
Helv. Chim. Acta, **13**, 1292—1308 (1930).