

ХИМИЯ

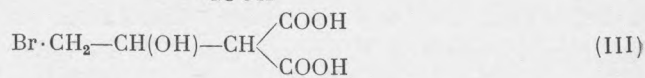
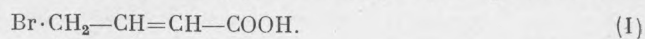
Н. С. ВУЛЬФСОН и М. М. ШЕМЯКИН

**КОНДЕНСАЦИЯ БРОМАЦЕТАЛЬДЕГИДА С МАЛОНОВОЙ
КИСЛОТОЙ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 12 VII 1940)

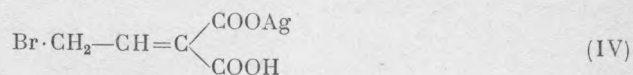
Возможность использования эфиров γ -галоидкродоновой кислоты для синтеза Реформатского, впервые отмеченная Фюзонем, Арнольдом и Куком (1), дает основание полагать, что этим путем можно будет подойти к синтезу длинных полиеновых цепей, характерных для каротиноидов и витамина А. Однако сами эфиры γ -галоидкродоновой кислоты мало доступны, и имеющийся в литературе путь их синтеза (2) крайне сложен; выхода же в отдельных стадиях невелики. В поисках более простого метода мы остановились на конденсации бромацетальдегида с малоновой кислотой в присутствии пиперидина. При этом мы ожидали, что либо реакция будет протекать одновременно с декарбоксилированием, приводя к желаемой γ -бромкродоновой кислоте, либо к соответствующей дикарбоновой кислоте, которую можно было бы декарбоксилировать в дальнейшем.

Конденсация проводилась при длительном стоянии на холоду эквимолекулярных количеств бромацетальдегида и малоновой кислоты в присутствии пиперидина. Под конец реакционная масса 2 часа нагревалась на масляной бане при 105—115°. При выливании реакционной массы в разбавленную серную кислоту продукт конденсации выделялся в виде хлопьевидного осадка. Выход крайне незначителен, что, повидимому, объясняется частичным декарбоксилированием малоновой кислоты при нагревании в пиперидине (3). Полученное вещество не растворимо в воде, спирте, бензоле и крайне трудно растворимо в эфире. При нагревании разлагается. Очень легко растворимо как в щелочи, так и в аммиаке. Из нейтрального раствора аммонийной соли азотнокислое серебро осаждает коричневатожелтую серебряную соль, быстро чернеющую на свету, содержание серебра в которой равно 33,9%. Учитывая возможные направления течения реакции, можно было ожидать получения следующих трех кислот:



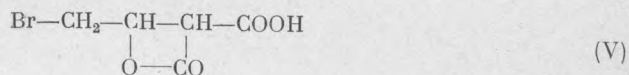
Содержание серебра в средних серебряных солях этих кислот должно быть соответственно: у (I) 39,33%; у (II) 50,59%; у (III) 49,1%. Получен-

ные же результаты лучше всего согласуются с содержанием серебра в кислой соли дикарбоновой кислоты:



(33,85% Ag).

Но образование подобной соли мало вероятно. Поэтому мы предположили, что получаемая кислота представляет собой β -лактон кислоты (III) строения.



Вероятность подобного предположения подтверждается тем, что аналогичная β -лактокислота получается при конденсации ацетона с малоновой кислотой в присутствии уксусного ангидрида (4).

Для дополнительного подтверждения строения кислоты (V) мы подвергли ее щелочному гидролизу. В образующейся при растворении в щелочи неопределенной кислоте (II) должно легко происходить гидролитическое расщепление углеродных связей между α - и β -углеродными атомами с образованием малоновой кислоты и бромацетальдегида [см. статью Шемякина и Редькина (5)]. Действительно, при 4-часовом кипячении с 20%-ным едким кали в дистиллате удалось обнаружить альдегид, а из остатка выделить бариевую соль малоновой кислоты, анализ которой хорошо согласуется с теоретически вычисленным. Исследование этой реакции продолжается.

Конденсация бромацетальдегида с малоновой кислотой. К 10 г малоновой кислоты прибавляют 5 мл пиперидина, что сопровождается сильным разогреванием, а затем, когда масса начнет остывать, приливают 12,3 г бромацетальдегида. Масса вновь разогревается и начинает окрашиваться в желтый цвет, интенсивность которого усиливается. Спустя 24 часа реакционную массу нагревают в течение 2 час. на масляной бане при 105—115°. При этой температуре происходит выделение углекислоты и воды. Окраска переходит в темнокоричневую. Реакционную массу выливают в 250 мл 5%-ной серной кислоты и отфильтровывают выпавший хлопьевидный осадок (около 1 г). Его высушивают и промывают эфиром. Дальнейшей очистке его подвергнуть не удалось из-за практически полной нерастворимости в обычных органических растворителях.

Полученная кислота растворяется в щелочи и аммиаке. Из аммиачного раствора азотнокислое серебро осаждает коричневато-желтую, быстро чернеющую соль. Анализ серебряной соли кислоты (V):

Найдено—Ag 33,9%.

Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{BrAg}-\text{Ag}$ 33,85%.

Титрование кислоты (V): найденный титр 0,0101.

вычисленный титр [считая на двухосновную неопределенную кислоту (II)] 0,0104.

Щелочной гидролиз. 0,1 г кислоты (V) кипятилось в течение 4 час. с 10 мл 20%-ного раствора едкого кали в колбе, соединенной с прямым холодильником, причем по мере отгонки добавлялись новые количества воды. Дистиллат восстанавливал аммиачный раствор окиси серебра и давал *n*-нитро-фенилгидразон (проба качественная). Остаток осторожно нейтрализовался соляной кислотой и при кипячении осаждался хлористым

барием. Выпавшая в виде желтоватого хлопьевидного осадка бариевая соль анализировалась в виде сульфата. Анализ бариевой соли малоновой кислоты:

Найдено—Ba 57,10%.

Вычислено для $C_3H_2O_4Ba$ —Ba 57,45%.

Лаборатория органической химии
Всесоюзного института экспериментальной медицины
Москва

Поступило
12 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Am. Soc., **60**, 2272 (1938). ² Am. Soc., **52**, 3167 (1930). ³ Journ. Ind. Chem. Soc., **1**, 297 (1924—1925). ⁴ Soc., **93**, 601 (1908). ⁵ ЖОХ (в печати).