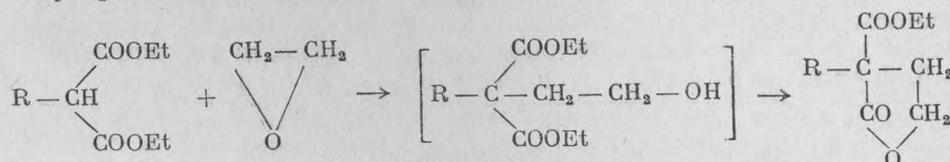


К. Г. ПАКЕНДОРФ и Ф. Ф. МАЧУС

**НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА (III); КОНДЕНСАЦИЯ
ОКИСИ ЭТИЛЕНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛОНОВЫМИ ЭФИРАМИ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 10 IX 1940)

В предыдущих сообщениях ⁽¹⁾ было показано, что конденсация малонового эфира с окисью этилена в присутствии вторичных аминов приводит к образованию дилактона 1,5-диокси-3,3-дикарбокси-пентана. Эта конденсация, вероятно, протекает через стадию последовательного присоединения малонового эфира к двум молекулам окиси этилена с последующей лактонизацией. Перенесение этой новой реакции на замещенные малоновые эфиры позволило ожидать возникновения α -замещенных- α -карбэтоксипропиолактонов, согласно следующей схеме:



Действительно, при конденсации замещенных малоновых эфиров с окисью этилена в присутствии вторичных аминов получаются вещества, которые по своему химическому поведению отвечают свойствам ожидаемых α -замещенных- α -карбэтоксипропиолактонов. Продукты конденсации—бесцветные жидкости со слабым ароматическим запахом, показывающие типичное для пропиолактонов поведение, растворимость в щелочи при нейтральной реакции и нерастворимость в растворе соды. Титрование обнаружило наличие двух кислотных остатков. Омыление слабой серной кислотой сопровождается декарбоксилированием. Декарбоксилированное вещество при титровании обнаруживает наличие одного кислотного остатка. На основе этого поведения строение полученных продуктов, безусловно, доказано, что впрочем подтверждается константами, известными для этих соединений.

Таким образом были получены α -этил- и α -изоамил-пропиолактоны—вещества, ранее описанные ^(2, 3).

По своим химическим свойствам, как и по температуре кипения и по коэффициенту рефракции, полученные лактоны хорошо совпадают с известными для них константами.

Описание опытов. В толстостенную бутылку помещались этилмалоновый эфир (0,3 моля), окись этилена (0,35 моля) и 0,5 г пипери-

дина. Бутыль закупоривалась и оставлялась стоять. По прошествии 5 дней смесь стала значительно более вязкой. После стояния в течение 20 дней реакционная масса не содержала заметных количеств окиси этилена; она была промыта разбавленной соляной кислотой, высушена и ректифицирована в вакууме. Вещество кипит при $124^{\circ}/10$ мм и показывает рефракцию $n_D^{20} = 1,4328$.

Выход 42 г (80% от теории).
0,188 г вещества израсходовали 21,0 мл 0,1-*n* NaOH.
 $C_8H_{14}O_4$ вычислено 21,6 мл 0,1-*n* NaOH.

10 г вещества нагревались с 50 мл серной кислоты (10%) в течение 4 час. под обратным холодильником. По прошествии этого времени маслянистый слой был отогнан с водяным паром, отгон высушен и перегнан в вакууме, темп. кип. $124^{\circ}/12$ мм, $214^{\circ}/758$ мм.

0,197 г вещества израсходовали 17,2 мл 0,1-*n* NaOH.
 $C_8H_{10}O_2$ вычислено 17,3 мл 0,1-*n* NaOH.

Конденсация изоамилмалонового эфира (0,3 моля) с окисью этилена (0,35 моля) в присутствии 0,5 г пиперидина проводилась аналогично конденсации этилмалонового эфира. Дальнейшая переработка сырого вещества такая же, темп. кип. $120-130^{\circ}/9$ мм, $n_D^{24} = 1,4452$.

Выход 49 г (71,5% от теории).
0,163 г и 0,205 г израсходовали 14,5 и 18,2 мл 0,1-*n* NaOH.
 $C_{12}H_{20}O$ вычислено 14,3 и 18,0 мл 0,1-*n* NaOH.

10 г вещества нагревались с 10%-ной серной кислотой до кипения в течение 4 часов под обратным холодильником. В начале омыления было заметно выделение углекислого газа (декарбоксилирование), которое вскоре прекратилось. Омыленный продукт отогнан с водяным паром, высушен и фракционирован в вакууме. После незначительного количества низкокипящей примеси перешла главная масса вещества, темп. кип. $118-120^{\circ}/9$ мм, $n_D^{21} = 1,4455$ (3). Вещество это—бесцветная жидкость с запахом, напоминающим одновременно запах жасмина и тмина.

0,213 г вещества израсходовали 13,6 мл 0,1-*n* NaOH.
 $C_9H_{16}O_2$ вычислено 13,7 мл 0,1-*n* NaOH.

Поступило
10 IX 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ ДАН, XXV, № 5, 388 (1940). ² Fittig u. Chanlarow, A 226, 338 (1884).
³ Rothstein, Bull. Soc. chim. Fr., 2, 80 (1935).