

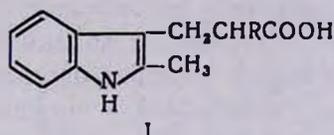
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА

β -ХЛОРЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 1-АЛКИЛ-2-(2'-МЕТИЛ-3'-ИНДОЛИЛ)-ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

С. М. ДАВТЯН и Г. Л. ПАПАЯН

Осуществлен синтез шести β -хлорэтиловых эфиров 1-алкил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовых кислот взаимодействием этиленхлоргидрина с соответствующими кислотами.

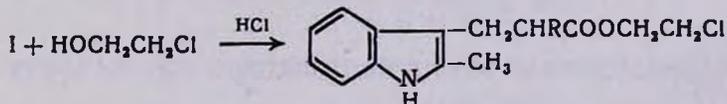
Кислоты (I), синтезированные из солянокислого фенилгидразина и α -замещенных γ -ацетилмасляных кислот, в свою очередь полученных малоновым синтезом из 1,3-дихлорбутена-2 [1], были использованы для получения замещенных [2] и незамещенных [3] амидов, спиртов [2] и аминов [2,3].



I

R=CH₃; C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉; изо-C₄H₉; CH₂-C₆H₅

Продолжая работы в этом направлении, кислоты (I) этерифицировали этиленхлоргидрином, получая соответствующие β -хлорэтиловые эфиры. Реакция проводилась в избытке этиленхлоргидрина при температуре 130–140° пропуская в реакционную смесь в течение 5–6 часов тока сухого хлористого водорода.



После соответствующей обработки и перегонки в вакууме полученные эфиры представляют собой вязкой консистенции некристаллизующиеся вещества, которые при стоянии темнеют. Выходы составляют 57–74% от теории.

Аналогичный синтез с использованием этиленбромгидрина, несмотря на варьирование условий реакции (регулирование температурного режима и регулирование тока хлористого водорода, увеличение

количества бромгидрина, проведение реакции в индифферентном растворителе) давал низкие выходы (не более 30%).

Экспериментальная часть

1-Бутил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовая кислота. В 200 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 45 мл абсолютного спирта и при охлаждении добавляют 7,5 мл концентрированной серной кислоты, затем 6,3 г (0,058 моля) фенилгидразина. На образовавшуюся сернокислую соль добавляют 10,8 г (0,058 моля) α -бутил- γ -ацетилмасляной кислоты, и смесь нагревают на водяной бане 6—8 часов.

По охлаждении смесь обрабатывают холодной водой, и затем поступают согласно прописи [1].

Выход продукта циклизации составляет 64,3%. Аналогично получены и другие кислоты данной серии.

β -Хлорэтиловый эфир 1-бутил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты. В 250 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, помещают 5 г (0,02 моля) 1-бутил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты и 10 г этиленхлоргидрина (с т. кип. 125—128°).

Смесь нагревают на масляной бане до кипения и в течение 5—6 часов пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода. По охлаждении к смеси добавляют 100 мл холодной воды. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный дважды экстрагируют эфиром. Соединенный эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором углекислого натрия, затем водой и высушивают над сульфатом натрия.

После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 232—234° и 7 мм. Выход 4,6 г (74,2%). В аналогичных условиях получены и остальные галоидоэфиры, данные о которых приведены в таблице.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 IX 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՐՈՒՄ

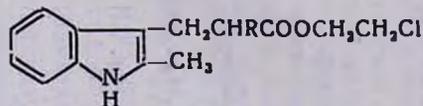
1-ԱԿԻԼ-2-(2'-ՄԵԹԻԼ-3'-ԻՆԴՈՒԼԻ)ՊՐՈՊԻՈՆԱԲՐՈՒՆԵՐԻ β -ՔԼՈՐԷԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ս. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ Ե Զ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

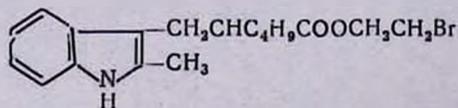
Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինդուլի շարքի ամինաէսթերների սինթեզն զգալիորեն սահմանափակված է համապատասխան թթուների հալոգենանիդրիդների դժվար մատչելիության, իսկ հրահմն էլ՝ անմատչելիության պատճառով:

Таблица



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	А н а л и з в %							
				С		Н		Cl		N	
				вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но
CH ₃	62,5	215—220/2	C ₁₅ H ₁₆ ClO ₂ N	64,40	65,21	6,44	6,93	12,67	12,15	5,00	5,57
C ₂ H ₅	70,1	216—218/2	C ₁₆ H ₂₀ ClO ₂ N	65,07	65,05	6,78	7,03	12,09	11,35	4,77	5,70
C ₃ H ₇	56,7	224—226/4	C ₁₇ H ₂₂ ClO ₂ N	66,59	66,34	7,12	7,21	11,54	12,31	4,55	4,80
C ₄ H ₉	74,2	232—234/7	C ₁₈ H ₂₄ ClO ₂ N	67,17	67,33	7,46	7,42	11,04	10,78	4,35	4,36
н-изо-C ₄ H ₉	73,5	235—236/2	C ₁₈ H ₂₄ ClO ₂ N	67,17	67,87	7,46	7,30	11,04	11,45	4,35	4,70
C ₆ H ₅ CH ₂	68,2	270—273/7	C ₂₁ H ₂₂ ClO ₂ N	70,88	70,90	6,16	6,20	9,98	10,40	3,94	4,35



28,3	155—160/4	C ₁₈ H ₂₄ BrO ₂ N	59,02	59,85	6,83	6,09	21,86	22,09	3,83	3,61
------	-----------	--	-------	-------	------	------	-------	-------	------	------

Այդ տեսակետից բացառություն չկազմեցին նաև ինդոլի շարքի նոր թթուները (1), որոնք սինթեզվել են ֆենիլհիդրազինի քլորաչրածնական աղից և α -տեղակալված γ -ացետիլկարազաթթուներից (վերջիններն ստացվել են 1,3-դիքլորբուտեն-2-ից մալոնալին սինթեզի ճանապարհով):

Չնայած այն հանգամանքին, որ եղած տվյալները փաստորեն սահմանափակում են այդ թթուների (I) հետագա կիրառման հնարավորությունը, մենք փորձեցինք նոր ուղիներ որոնել նրանց այդ և այլ կարգի սեպտիաներում կիրառելի դարձնելու նպատակով:

Փորձերը ցույց տվեցին, որ նպատակահարմար է թթուներն էսթերացնել էթիլենքլորհիդրինով և ստանալ համապատասխան β -քլորէթիլէսթերներ, որոնք իբրև միջանկյալ նյութեր կարող են կիրառվել տարբեր սինթեզներում: Ռեակցիան կատարվել է $130-140^\circ$ -ում, էթիլենքլորհիդրինի ավելցուկի մեջ չոր գազալին քլորաչրածնի անցկացման պայմաններում:

Ստացված β -քլորէթիլէսթերների ելքերը կազմում են $54-75\%$:

Նույն փորձերն էթիլենքլորհիդրինի հետ, չնայած սեպտիան պայմանների բազմակողմ փոփոխումներին, տվեցին ցածր ելքեր:

Այսպիսով, ստացվեցին գրականության մեջ չնկարագրված վեց β -քլորէթիլէսթերներ և մեկ β -բրոմէթիլէսթեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Минджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. П. Экмеджян, Изв. АН АрмССР, ХН 127 (1957).
2. А. Л. Минджоян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Г. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 69 (1960).
3. А. Л. Минджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 139 (1959).