

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 АЛКИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

Э. Г. МЕСРОПЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

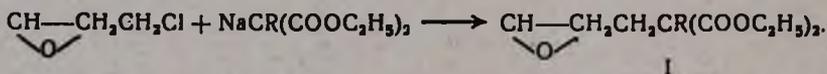
Поступило 11 X 1968

Взаимодействием эпихлоргидрина с натриевыми производными диэтиловых эфиров алкилмалоновых кислот в среде абсолютного эфира получены диэтиловые эфиры алкилглицидилмалоновых кислот. Кислотным гидролизом эфиров получают α-алкил-α-карбэтоксид-δ-окси-γ-валеролактоны, а щелочным гидролизом — α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны.

Табл. 3, библиографические ссылки 3.

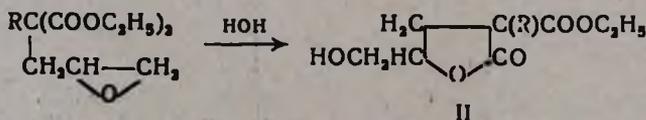
Известно, что эпихлоргидрин с натриймалоновым эфиром дает вначале труднорастворимое в спирте соединение состава C₁₀H₁₆O₅ClNa, которое после разложения кислотами и перегонки в вакууме превращается в лактон [1].

Нами установлено, что при взаимодействии этиловых эфиров алкилмалоновых кислот с эпихлоргидрином в присутствии натрия, в среде абсолютного эфира, образуются диэтиловые эфиры алкилглицидилмалоновых кислот:



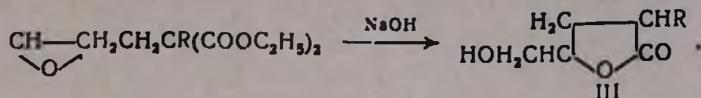
На выходы полученных эпоксидов сильно влияет природа алкильного заместителя в малоновом эфире. В случае пропилового радикала реакция протекает в двух направлениях с образованием не только эпоксида, но и α-пропил-α-карбэтоксид-δ-хлор-γ-валеролактона.

При кислотном гидролизе описываемых оксидов с хорошими выходами получают α-карбэтоксид-α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны:



которые, подвергаясь щелочному гидролизу, дают α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны. Щелочным гидролизом алкилглицидилмалоновых эфиров образуются α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны, физико-химические константы которых совпадают и с литературными данными [2], и с

константами лактонов, полученных при щелочном гидролизе α -алкил- α -карбэтокси- δ -окси- γ -валеролактонов:



Экспериментальная часть

Изоамилглицидилмалоновый эфир. К 200 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют 4,5 г мелко нарезанного натрия и прикапывают 45 г изоамилмалонового эфира. Реакционную смесь кипятят в течение 40 минут. Затем при комнатной температуре по каплям добавляют 18,1 г эпихлоргидрина. Содержимое колбы нагревают до нейтральной реакции (лакмус). Образовавшуюся соль отделяют от эфирного слоя, эфирный слой сушат безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

Так же получены и остальные эфиры I, константы и данные элементарного анализа которых приведены в таблице 1.

Таблица 1'

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₇	33	108/1	C ₁₀ H ₂₂ O ₅	1,4425	1,0496	65,00	65,09	60,64	60,42	8,63	8,52
C ₄ H ₉	60,8	138—140/2	C ₁₁ H ₂₄ O ₅	1,4430	1,0306	69,80	69,62	61,29	61,39	8,67	8,82
изо-C ₅ H ₁₁	75,3	125/1	C ₁₂ H ₂₆ O ₅	1,4452	1,0230	74,08	74,22	62,55	62,90	9,29	9,09

α -Пропил- α -карбэтокси- δ -хлор- γ -валеролактон. Соль, образовавшуюся из опыта, аналогичного предыдущему, но проведенного с пропилмалоновым эфиром, обрабатывают серной кислотой. Выделяется маслянистый слой, который отделяют от водного. Водный слой экстрагируют несколько раз эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к маслянистому слою и высушивают сернокислым натрием. После удаления эфира и перегонки остатка получают 53 г (54,2%) α -пропил- α -карбэтокси- δ -хлор- γ -валеролактона; т. кип. 162—175°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4635, d_4^{20} 1,1365. MR_D найдено 60,26, вычислено 59,98. Найдено %: С 14,00. C₁₁H₁₇O₄Cl. Вычислено %: С 14,55. При реакции эпихлоргидрина с бутил- и изоамилмалоновыми эфирами подобные лактоны не образуются.

α -Пропил- α -карбэтокси- δ -окси- γ -валеролактон. Смесь 18 г пропилглицидилмалонового эфира, 0,3 г концентрированной серной кислоты и 30 мл воды нагревают при 80—85° в течение 3 часов, затем нейтрализуют небольшим количеством поташа и экстрагируют

эфиром. Эфирные вытяжки сушат безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Так же получены лактоны II с бутильным и изоамильным радикалами. Константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2

R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₁₈ O ₅	60,6	148—152/0,5	1,4620	1,1358	55,66	55,65	57,40	57,39	7,93	7,89
C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₂₀ O ₅	53,7	160—163/2	1,4628	1,1143	60,28	60,27	58,98	59,01	8,30	8,19
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₃ H ₂₂ O ₅	60,8	168—170/1	1,4636	1,0960	64,90	64,89	60,40	60,46	8,3	8,5

α-Бутил-δ-окси-γ-валеролактон. К раствору 2,2 г гидроокиси натрия в 5 мл воды по каплям добавляют 4,5 г *α*-бутил-*α*-карбэтоксид-δ-окси-γ-валеролактона, смесь нагревают на кипящей водяной бане 3—4 часа, затем содержимое колбы растворяют в малом количестве воды, экстрагируют эфиром. Эфирный слой отделяют, водный подкисляют соляной кислотой (конго). Выделившийся маслянистый слой отделяют от водного, несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют и сушат безводным сернокислым натрием, эфир удаляют, остаток подвергают декарбосилированию и разгоняют в вакууме. Так же получают лактоны III с пропильным и изоамильным радикалами. Выходы, константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 3.

Таблица 3

R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₇	50,8	146/0,5	—	C ₈ H ₁₄ O ₃	1,4595	1,0768	40,12	40,15	60,77	60,77	8,83	8,86
C ₄ H ₉	94	153/3	53	C ₉ H ₁₆ O ₃	1,4610	1,0402	49,34	49,39	62,65	62,70	9,50	9,31
изо-C ₅ H ₁₁	80,2	158/1	52	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	1,4610	1,0384	49,45	64,44	64,44	64,51	9,56	9,67

α-Изоамил-δ-окси-γ-валеролактон. Опыт проведен аналогично вышеописанному. Из 12 г гидроокиси натрия, 16 мл воды и 29 г изоамилглицидилмалонового эфира получено 34 г (80%) *α*-изоамил-δ-окси-γ-валеролактона. Т. кип. 158°/1,5 мм, т. пл. 52°, n_D²⁰ 1,4610, d₄²⁰ 1,0382. MR_D найдено 49,33, вычислено 49,45. Найдено %: С 64,41, Н 9,46. С₁₀H₁₈O₃. Вычислено %: С 64,51, Н 9,67.

ԱԼԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Է. Դ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Զ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՅՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ս մ փ ո փ ու մ

Բացարձակ եթերի միջավայրում տեղակալված մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների նատրիումական ածանցյալների և էպիքլորհիդրինի փոխազդմամբ թափարար ելքերով ստացվում են ալկիլգլիցիդիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները: Ստացվող էպօքսիդների ելքի վրա խիստ ազդում է ալկիլ տեղակալիչը մալոնաթթվի դիէթիլէսթերում: Պրոպիլ ու ադիկալի դեպքում ունակցիան ընթանում է երկու մեխանիզմով՝ ստացվում է ոչ միայն էպօքսիդ, այլև α -ալկիլ- α -կարբէթօքսի- δ -քլոր- γ -վալերալակտոն:

Ստացված էպօքսիդները թթվային հիդրոլիզի ենթարկելիս լավ ելքերով գոյանում են α -ալկիլ- α -կարբէթօքսի- δ -օքսի- γ -վալերալակտոններ: Հիմնային հիդրոլիզի ենթարկելիս էպօքսիդները վեր են ածվում α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -վալերալակտոնների: Սինթեզված α -ալկիլ- α -կարբէթօքսի- δ -օքսի- γ -վալերալակտոնները հիմնային հիդրոլիզի ենթարկելիս ստացվում են α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -վալերալակտոններ, որոնց ֆիզիկա-քիմիական հաստատունները համընկնում են զրական տվյալներին, ինչպես նաև էպօքսիդների հիմնային հիդրոլիզով ստացված նույն լակտոնների հաստատուններին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Traube, E. *Lehman*, Ber., 32, 720 (1899).
2. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные тр. ЕГУ, 53, 14 (1956).
3. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, 1961, Москва, Госхимиздат.