

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАПРОЛАКТАМА

1. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-ХЛОРМЕТИЛКАПРОЛАКТАМА С МАЛОНОВЫМ И МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛОНОВЫМИ ЭФИРАМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНИАТЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XII 1968

Взаимодействием N-хлорметилкапролактама с натриевыми производными диэтиловых эфиров монозамещенных малоновых кислот получены двузамещенные малоновые эфиры.

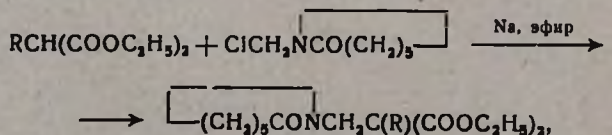
Табл. 1, библи. ссылок 6.

Лактамное кольцо в структуре органических соединений делает их интересными как с теоретической, так и с практической точек зрения.

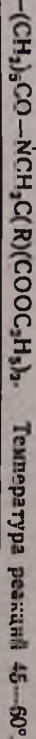
Так, например, известно, что наличие этого кольца в структуре соединения повышает комплексообразующую способность, гидрофильность, сродство к красителю, растворимость, биологическую активность [1—5], что делает эти вещества интересными для синтеза технических продуктов и лекарственных средств. Была изучена реакция спиртов или спиртовых растворов алкоголятов с N-(α-хлоралкил)- и N-(β-хлоралкил)лактамами [6], являющаяся методом введения лактамного цикла в структуру органических соединений, имеющих гидроксильную группу.

С той же целью представляет определенный интерес изучение реакции диэтиловых эфиров малоновой и замещенных малоновых кислот с N-(α-хлоралкил)лактамами. Высокая активность атома галоида в N-(α-хлоралкил)лактамах [6] давала основание полагать, что их взаимодействие с малоновым и монозамещенными малоновыми эфирами будет протекать весьма энергично. В качестве N-(α-хлоралкил)-лактама мы употребили N-хлорметилкапролактама, синтезированный и описанный ранее [5].

Реакции протекают по следующей схеме:



R=H, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₅H₁₁, CH₂CCl=CHCH₂



Температура реакции 45—60°

R	Исходные вещества				Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	M _{RD}		Анализ, %					
	абс. эфир, мл	Na, г	алкилмало- новый эфир, г	N-хлорме- тилкапро- лактам, г						найдено	вычислено	C		H		найдено	N
												найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
C ₂ H ₅	150	4,7	38,2	30	62,9	172—175/1	C ₁₆ H ₂₂ O ₈ N	1,476	1,10048	80,207	81,147	64,83	64,53	8,74	8,62	4,84	4,472
C ₃ H ₇	250	5,7	50,03	40	71,04	169—172/05	C ₁₇ H ₂₄ O ₈ N	1,473	1,07183	85,576	85,765	62,7	62,39	8,87	8,868	4,76	4,281
C ₄ H ₉	250	5,7	53,5	40	73,9	175—176/05	C ₁₈ H ₂₆ O ₈ N	1,472	1,06497	89,6548	90,383	63,46	63,343	9,96	9,099	4,7	4,1055
цзо-C ₃ H ₁₁	250	4,27	42,72	30	72,07	182—184/2	C ₁₆ H ₂₂ O ₈ N	1,472	1,05003	94,6639	95,001	64,18	64,507	9,87	9,295	3,61	3,943

Полученные вещества могут представить интерес как исходные вещества в синтезе аминокислот и полиамидных смол.

Экспериментальная часть

Взаимодействие N-хлорметилкапролактама с диэтиловым эфиром малоновой кислоты. К 4,6 г мелко нарезанного натрия в 150 мл абсолютного эфира при охлаждении из капельной воронки прибавляется 32,5 г диэтилового эфира малоновой кислоты.

Поддерживая температуру бани в пределах 45—60°, реакционную смесь нагревают до полного растворения натрия. Затем при перемешивании и охлаждении к смеси по каплям прибавляют 30 г N-хлорметилкапролактама. Реакционную смесь перемешивают при нагревании до исчезновения щелочной реакции. После окончания реакции образовавшуюся соль растворяют в воде, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сернокислым натрием. Получено 35 г диэтилового эфира N-метилкапролактималоновой кислоты (60,4%) с т. кип. 156—160°/1 мм; n_D^{20} 1,4775, d_4^{20} 1,1300. Найдено M_{RD} 71,328, вычислено 71,911. Найдено %: С 58,6; Н 8,49; N 5,19. $C_{14}H_{23}O_5N$. Вычислено %: С 58,94, Н 8,07, N 4,912.

Взаимодействие N-хлорметилкапролактама с диэтиловыми эфирами алкилмалоновых кислот. Методика опытов аналогична предыдущей. Условия опытов и физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие N-хлорметилкапролактама с диэтиловым эфиром γ -хлоркротилмалоновой кислоты. Ход опыта аналогичен предыдущим.

Для реакции взято: 300 мл абсолютного эфира, 5,98 г натрия, 64,62 г диэтилового эфира γ -хлоркротилмалоновой кислоты и 42 г N-хлорметилкапролактама. Получено 74 г диэтилового эфира N-метилкапролактим- γ -хлоркротилмалоновой кислоты (76,2%) с т. кип. 204—207°/3 мм; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,1439. Найдено M_{RD} 95,048, вычислено 94,783. Найдено %: Cl 9,44; N 3,94. $C_{18}H_{23}O_5NCl$. Вычислено %: Cl 9,50; N 3,74.

ԿԱԳՐՈՒԱԿՏԱՄԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

I. N-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ՓԻՆԱԶԴՌՈՒՄԸ ՄԱՆՈՆԱԹՔԻԻ ԵՎ ՄՈՆՈՏԵՐԱԿԱԼՎԱՄ ՄԱՆՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԴԻԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆՅԱՆ, Յ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԻՆԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակառակին օդակ պարունակող օրգանական միացությունները բնորոշվում են իրենց կենսաբանական ակտիվությամբ, լուծելիությամբ, կոմպլեքսազոյացմամբ, հիդրոֆիլությամբ և ներկերի վերաբերմամբ ունեցած մեծ

խնամակցութիւնը: Այդ պատճառով նրանք կիրառուում են դեղանութների և տեխնիկական սարքեր նյութերի սինթեզի համար:

Դրականութիւն մեջ հայտնի է օրգանական միացութիւնների մեջ լակտամային օղակ մտցնելու մի քանի եղանակ: Ներկա հոդւածում նկարագրւում է բացարձակ դիէթիլէթերի միջավայրում մետաղական նատրիումի ներկայութիւնը N-քլորմեթիլկապրոլակտամի և մալոնաթթվի, ինչպես նաև մոնոսուդակալված մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների փոխազդման ռեակցիան:

Ստացված են՝ N-մեթիլկապրոլակտիլ-N-մեթիլկապրոլակտիլ-լ-քլորկրոտիլ- և N-մեթիլկապրոլակտիլ- ալկիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1457; Вестник АН СССР, 7, 45 (1957).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 919.
3. W. Reppe, Polyvinylpyrrolidon, Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 111.
5. Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 901.
6. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. В. Рогова, Ф. Л. Колодкин, Ф. Ибрагимов, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1111.