

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА. III.

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

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XII 1969

При взаимодействии α,β -дихлортetraгидрофурана с натриевыми производными замещенных малоновых эфиров образуются замещенные β -хлортetraгидрофурилмалоновые эфиры наряду с олигомерными продуктами.

Окислением диэтилового эфира β -хлортetraгидрофурил- γ -хлоркрогилмалоновой кислоты получен α -карбэтокси- α -(β -хлортetraгидрофурил)- γ -ацетил- γ -бутиролактон.

Взаимодействием β -хлортetraгидрофурилутилового эфира с натрием получен диэтиловый эфир α -бутил- α -(4-оксибутенил-1)малоновой кислоты, бромированием и перегонкой которого получен α -бутил- α -карбэтокси- β -бром- γ -(β -оксипропил)- γ -бутиролактон и соответствующий нециклизованный продукт.

Библ. ссылок 5.

Ранее [1, 2] было установлено, что взаимодействием α,β -дихлортetraгидрофурана с монозамещенными малоновыми эфирами в присутствии натрия в среде абсолютного эфира получают β -хлортetraгидрофурилалкилмалоновые эфиры.

При этом образуются также их олигомерные продукты. На выходы мономерных и олигомерных продуктов влияет алкильный заместитель, находящийся в малоновом эфире. Установлено, что в условиях реакции α,β -дихлортetraгидрофуран является не только реагентом, но и катализатором. Показано, что образование олигомеров протекает за счет tetraгидрофуранового цикла.

Известно [3], что α,β -дихлортetraгидрофуран в присутствии натрия в среде абсолютного эфира раскрывает цикл с образованием соответствующего спирта с промежуточным возникновением карбкатиона [4].

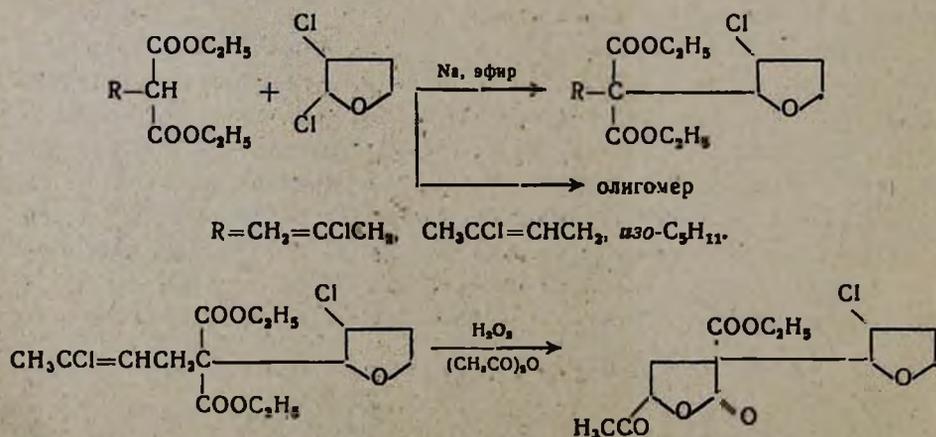
Нами изучалось взаимодействие α,β -дихлортetraгидрофурана с диэтиловыми эфирами β -хлораллилмалоновой, γ -хлоркротилмалоновой, изоамилмалоновой кислот в присутствии натрия в среде абсолютного эфира. При этом получают эфиры β -хлортetraгидрофурил- β -хлораллилмалоновой, β -хлортetraгидрофурил- γ -хлоркротилмалоновой и β -хлортetraгидрофурилизамилмалоновой кислот. Одновременно были получены их олигомерные продукты. Структура полученных олигомеров доказана спектральным анализом. В ИК спектрах наряду с частотами поглощения карбонильной группы имеются также четко выраженные частоты поглощения концевой гидроксильной и $\begin{matrix} > & C & - & O & - & C & < \end{matrix}$ групп.

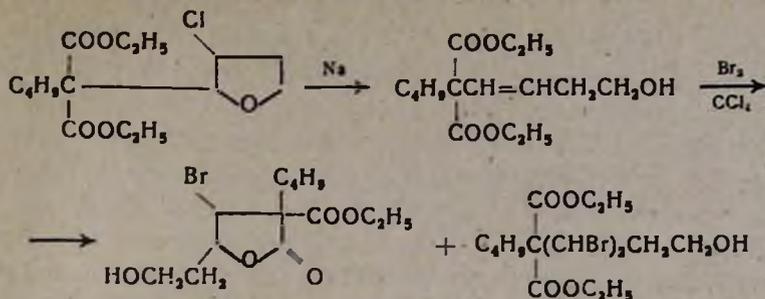
β -Хлортetraгидрофурил- γ -хлоркротилмалоновый эфир подвергнут окислению перекисью водорода в среде уксусного ангидрида: Окисление

проходит по схеме описанной в литературе [5]. В результате окисления получен α -карбэтоксиг- α -(β -хлортетрагидрофурил)- γ -ацетил- γ -бутиролактон, который охарактеризован в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Структура полученного лактона доказана спектральным анализом (1784 см^{-1} — лактонная >C=O группа, 1740 см^{-1} — эфирная >C=O , $1726\text{—}1712\text{ см}^{-1}$ — >C=O кетона в открытой цепи, $1194\text{—}1159\text{ см}^{-1}$ — >C-O-C<).

Известно, что α -метил- β -хлортетрагидрофуран [4] в присутствии натрия в среде абсолютного эфира раскрывает цикл, образуя пентен-3-ол-1. Аналогичная работа проделана нами на примере ранее синтезированного [2] β -хлортетрагидрофурилбутилмалонового эфира, состоящего из смеси *цис*- и *транс*-форм. Реакция протекает по бимолекулярному механизму в основном за счет *транс*-формы, а *цис*-форма отгоняется обратно [4]. Получен α -бутил- α -(4-оксибутирил-1)малоновый эфир, структура которого доказана спектральным анализом (1740 см^{-1} — эфирная >C=O , $3520\text{—}3648\text{ см}^{-1}$ — OH спиртовая, 1650 см^{-1} — >C=C<).

Бромирование полученного соединения в среде четыреххлористого углерода получено дибромпроизводное, которое при перегонке частично превращается в α -бутил- α -карбэтоксиг- β -бром- γ -(β -оксиэтил)- γ -бутиролактон, структура которого доказана спектральным анализом ($1790\text{—}1776\text{ см}^{-1}$ — лактонная >C=O группа, $1749\text{—}1726\text{ см}^{-1}$ — >C=O эфирная, $1238\text{—}1159\text{ см}^{-1}$ — >C-O-C< , $3522\text{—}3650\text{ см}^{-1}$ — OH спиртовая).





Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир β-хлортетрагидрофурил-β-хлораллилмалоновой кислоты. К смеси 150 мл абсолютного эфира и 6 г мелко нарезанного натрия при охлаждении прикапывают 61 г β-хлораллилмалонового эфира. Реакционную смесь нагревают при 50° до полного растворения натрия. После охлаждения к смеси прикапывают 38 г α,β-дихлортетрагидрофурана. Смесь нагревают 3 часа, образовавшуюся соль растворяют в минимальном количестве воды, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сульфатом натрия. Отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Отгоняется 40 г β-хлораллилмалонового эфира, 8 г (26,4%) диэтилового эфира β-хлортетрагидрофурил-β-хлораллилмалоновой кислоты с т. кип. 164—169°/3 мм; n_D^{20} 1,4877; d_4^{20} 1,2464. Найдено M_{RD} 78,84, вычислено 78,32. Найдено %: С 50,09; Н 5,65; Cl 20,76. $C_{14}H_{20}O_5Cl_2$. Вычислено %: С 49,55; Н 5,9; Cl 20,90.

В перегонной колбе остается неперегоняющееся маслообразное вязкое вещество, представляющее из себя олигомер полученного мономера. Олигомер растворен в ацетоне и осажден петролевым эфиром. Этот процесс повторен четырежды. Получено 22 г олигомера (72,5%); $\eta = 0,022$. Найдено %: С 49,3; Н 5,9; Cl 20,36. $C_{14}H_{20}O_5Cl_2$. Вычислено %: С 49,55; Н 5,9; Cl 20,9.

Диэтиловый эфир β-хлортетрагидрофурил-γ-хлоркротилмалоновой кислоты. Для реакции берут 150 мл абсолютного эфира, 6 г натрия, 63,9 г γ-хлоркротилмалонового эфира и 36,2 г α,β-дихлортетрагидрофурана. Отгоняется 21,4 г непрореагировавшего γ-хлоркротилмалонового эфира и 40 г (66,2%) β-хлортетрагидрофурил-γ-хлоркротилмалонового эфира с т. кип. 155—160°/2 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,2039. Найдено M_{RD} 84,15, вычислено 83,49. Найдено %: С 50,10; Н 5,80; Cl 19,70. $C_{15}H_{22}O_5Cl_2$. Вычислено %: С 50,99; Н 6,23; Cl 20,1.

В перегонной колбе остается маслообразное вещество, представляющее из себя олигомер полученного мономера. Олигомер растворен в хлороформе и осажден водой. $\eta = 0,35$. Получено 10 г (16,6%) олигомера. Найдено %: С 50,42; Н 6,30; Cl 19,6. $C_{15}H_{22}O_5Cl_2$. Вычислено %: С 50,99; Н 6,23; Cl 20,1. Этот же опыт проведен в присутствии $SbCl_5$. Взято 150 мл абсолютного эфира, 5,4 г натрия, 57,9 г γ-хлор-

хротилмалонового эфира и 32,8 г α,β -дихлортетрагидрофурана. До прибавления последней части α,β -дихлортетрагидрофурана в реакционную смесь добавляется 0,58 г SbCl_5 .

Отгоняется 15,42 г непрореагировавшего γ -хлоркротилмалонового эфира. Получено 38,52 г (63,8%) β -хлортетрагидрофурил- γ -хлоркротилмалонового эфира и 15,9 г (26,4%) олигомера, $\eta = 0,037$.

Диэтиловый эфир β -хлортетрагидрофурилизеоамилмалоновой кислоты. Для реакции берут 150 мл абсолютного эфира, 6,2 г натрия, 62 г изоамилмалонового эфира и 38 г α,β -дихлортетрагидрофурана.

Отгоняется 20 г непрореагировавшего изоамилмалонового эфира. Получено 42 г (68,7%) диэтилового эфира β -хлортетрагидрофурилизеоамилмалоновой кислоты и 14 г (23%) олигомера; $\eta = 0,035$; т. кип. мономера $140^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1,0956. Найдено MR_D 83,12, вычислено 83,57. Найдено %: С 57,90; Н 8,57; Cl 10,23. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{Cl}$. Вычислено %: С 57,3; Н 8,07; Cl 10,6.

α -Карбэтокси- α -(β -хлортетрагидрофурил)- γ -ацетил- β -бутиролактон. К смеси 15 г диэтилового эфира α -хлортетрагидрофурил- γ -хлоркротилмалоновой кислоты и 31 мл уксусного ангидрида прикапывают смесь 10 мл уксусного ангидрида и 9,4 мл 30%-ной перекиси водорода. Температура реакционной смеси поднимается до 45° . После этого реакционную смесь нагревают 16 часов при $55-60^\circ$. Затем отгоняют уксусный ангидрид и остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию при $180-185^\circ/2$ мм. Получено 9,9 г (76,5%) лактона; n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,3084. Найдено MR_D 67,17, вычислено 67,66. Найдено %: Cl 11,85. Вычислено %: Cl 11,65.

Лактон охарактеризован в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 75° . Найдено %: N 11,67. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$. Вычислено %: N 11,55.

α -Бутил- α -(4-оксибутенил-1) малоновый эфир. К смеси 50 мл абсолютного эфира и 1,97 г натрия прикапывают 14 г смеси *цис*- и *транс*-форм диэтилового эфира β -хлортетрагидрофурилмалоновой кислоты. Нагревают 2 часа при температуре кипения эфира, а затем оставляют 23 часа при комнатной температуре. Образовавшуюся соль растворяют в минимальном количестве воды, обрабатывают эфиром и сушат над безводным сульфатом натрия. Удаляют эфир, остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию при $119-123^\circ/1$ мм. Выход 62,35% (4,92 г) рассчитан на 9 г исходного вещества, так как *цис*-форма, не вошедшая в реакцию (5 г), отгонялась обратно. n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 1,0240. Найдено MR_D 79,63, вычислено 75,83. Найдено %: С 63,19; Н 9,30. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено %: С 62,93, Н 9,09.

α -Бутил- α -карбэтокси- β -бром- γ -(β -оксиэтил)- γ -бутиролактон. К охлажденной до -5° смеси 5 г α -бутил- α -(4-оксибутенил-1)малонового эфира и 60 мл сухого четыреххлористого углерода медленно прикапывают 2,09 г брома. После добавления всего брома температуру смеси доводят до комнатной и нагревают 16 часов при $50-55^\circ$. Удаляют растворитель, а остаток разгоняют в вакууме, собирая фрак-

цию при 150—155°/1 мм. Получено 4,1 г (69,6%) лактона: n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,3428. Найдено M_{RD} 72,05, вычислено 72,63. Найдено %: Br 24,05. $C_{13}H_{21}O_5Br$. Вычислено %: Br 23,73.

При 165—170°/1 мм перегоняемая фракция с n_D^{20} 1,4860 представляет из себя дибромпроизводное. Найдено %: Br 36,4. $C_{15}H_{25}O_5Br_2$. Вычислено %: Br 35,8,

ՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ: III.

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԲՅԱՆ, Զ. Բ. ԿԱՐԱԳԵՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բացարձակ եթերի միջավայրում տեղակալված մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների նատրիումական ածանցյալների և α, β -դիքլորտետրահիդրոֆուրանի փոխազդմամբ բավարարելիքերով ստացվում են β -քլորտետրահիդրոֆուրիլ- γ -քլորալիլ- β -քլորտետրահիդրոֆուրիլ- γ -քլորկրոտիլ- և β -քլորտետրահիդրոֆուրիլ-իզոամիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները: Միաժամանակ, ի հաշիվ տետրահիդրոֆուրանի օդակի ստացվում են նշված միացությունների օլիգոմերները: Երկրորդ տեղակալիչներից և ռեակցիայի պայմաններից կախված՝ փոխվում են մոնոմերների և օլիգոմերների ելքերը: Ապացուցված է, որ ռեակցիայում կատալիզատոր օգտագործելիս օլիգոմերների ելքը մեծանում է: β -Քլորտետրահիդրոֆուրիլ- γ -քլորկրոտիլ մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի օքսիդացմամբ ստացվում է α -կարբէթօքսի-(β -քլորտետրահիդրոֆուրիլ)- γ -ացետիլ- γ -բուտիլոլակտոն, որը բնորոշված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրոզինով: β -Քլորտետրահիդրոֆուրիլբուտիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի և մետաղական նատրիումի փոխազդմամբ ստացվում է α -բուտիլ- α -(4-օքսիբուտենիլ-2) մալոնաթթվի դիէթիլէսթերը, որը բրոմիլով և թորեիլով ստացվում է α -բուտիլ- α -կարբէթօքսի- β -բրոմ- γ -(β -օքսիէթիլ)- γ -բուտիրոլակտոն և չօդակալորված պրոդուկտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, А. А. Аветисян, А. О. Шагинян, М. Т. Дангян, Авт. свид. № 1115151/23—4.
2. Э. Г. Месропян, А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, Ю. А. Букиатян, Арм. хим. ж., 22, 231 (1969).
3. H. Normant, С. г., 226, 185 (1948).
4. R. L. Crobie, S. H. Harper, J. Chem. Soc., 1950, 1714.
5. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Науч. тр. ЕГУ, 44, 25 (1954); 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).