

УДК 542.91+547.474.3

СИНТЕЗ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА γ-ХЛОРКРОТИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 25 IX 1969

Синтезирован диэтиловый эфир γ-хлоркротилглицидилмалоновой кислоты действием эпихлоргидрина на натриевое производное γ-хлоркротилмалоновой кислоты в среде абсолютного эфира. Кислотным гидролизом полученного оксирана выделен α-карбэтокси-α-(γ-хлоркротил)-δ-окси-γ-валеролактон, окислением которого получен спиро-γ,γ-дилактон.

Структура спиро-γ,γ-дилактона доказана встречным синтезом — окислением диэтилового эфира γ-хлоркротилглицидилмалоновой кислоты.

Библ. ссылок 6.

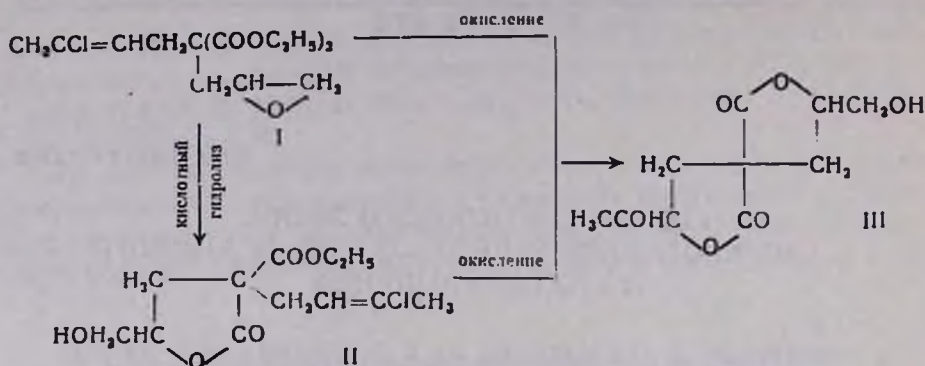
Соединения с двумя лактонными кольцами обладают ярко выраженными физиологическими свойствами; так, дикумарон является препаратом, понижающим свертываемость крови [1, 2].

В настоящее время не имеется общего метода получения спиро-γ,γ-дилактонов, являющихся малоизвестными соединениями [3—6].

При взаимодействии диэтилового эфира γ-хлоркротилмалоновой кислоты с эпихлоргидрином в присутствии натрия в среде абсолютного эфира образуется эфир γ-хлоркротилглицидилмалоновой кислоты (I). Структура полученной окиси доказана спектральными данными и химическими превращениями.

Кислотным гидролизом синтезированного оксирана с хорошим выходом получен α-карбэтокси-α-(γ-хлоркротил)-δ-окси-γ-валеролактон (II). Окислением этого лактона перекисью водорода в среде уксусного ангидрида получен спиро-γ,γ-дилактон (III), структура которого доказана встречным синтезом; при окислении перекисью водорода в среде уксусного ангидрида эфира I образуется тот же α-ацетил-α'-оксиметил-γ,γ-спиродилактон.

Дилактон III охарактеризован спектральными данными, физико-химическими константами и в виде 2,4-динитрофенилгидразона.



Экспериментальная часть

Взаимодействие эпихлоргидрина с диэтиловым эфиром γ -хлоркротилмалоновой кислоты. К 6,6 г измельченного натрия в 300 мл абсолютного эфира при перемешивании прикапывается 71,6 г (0,28 моля) γ -хлоркротилмалонового эфира. Далее при комнатной температуре добавляется 26,6 г эпихлоргидрина. Реакционная смесь кипятится до полной нейтрализации (на конго), после чего образовавшаяся соль отделяется от эфирного слоя, который высушивается над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняется в вакууме. Получается 30 г I (50%) с т. кип. 155—155°/1 мм; n_D^{20} 1,4699; d_4^{20} 1,1420; M_{RD} найдено 74,228, вычислено 74,08. Найдено %: Cl 11,29. $C_{14}H_{21}O_5Cl$. Вычислено %: Cl 11,65. Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (этанол—бензол, 10:0,2, проявление парами йода) дало одно пятно с $R_f = 0,51$.

Окисление γ -хлоркротилглицидилмалонового эфира. К 10 г (0,03 моля) I при перемешивании по каплям добавляется смесь 40 мл уксусного ангидрида с 14 мл перекиси водорода. Реакционная смесь нагревается при 55—65° в течение 16 часов. После удаления уксусного ангидрида остаток перегоняется в вакууме. Получается 4,8 г γ,γ -спиродилактона (65%); т. кип. 216—220°/2 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,3484; M_{RD} найдено 48,58, вычислено 48,85. Найдено %: C 52,80; H 5,68. $C_{10}H_{12}O_6$. Вычислено %: C 52,63; H 5,21.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 96—97° (спирт). Найдено %: N 13,26. $C_{18}H_{16}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,72.

α -(γ -Хлоркротил)- α -карбэтокси- β -окси- γ -валеролактон. Смесь 4 г (0,001 моля) I, 0,1 мл концентрированной серной кислоты и 25 мл воды нагревается при 75—80° в течение 3 часов, затем нейтрализуется небольшим количеством поташа, экстрагируется эфиром. Эфирные вытяжки высушиваются над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняется в вакууме. Получается 2,9 г II (50%) с т. кип. 187—193°/1 мм; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,2058; M_{RD} найдено 65,48, вычислено 64,67. Найдено %: C 52,50; H 6,7; Cl 12,2. $C_{13}H_{17}O_6Cl$. Вычислено %: C 52,05; H 6,1; Cl 12,8.

Окисление α -(γ -хлоркротил)- α -карбэтокси- δ -окси- γ -валеролактона. Аналогично вышеописанному окислению γ -хлоркротилглицидизмалонового эфира, из 1 г (0,0003 моля) II, 1,4 мл перекиси водорода, 4 мл уксусного ангидрида получается 0,45 г III (54,9%) с т. кип. 210—225°/2 мм; n_D^{20} 1,4860; физико-химические константы этого ди-лактона полностью совпали с константами вышеописанного образца; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 96°.

γ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԳԼԻՑԻԴԻԶՄԱԼՈՆՈՎՈԳ ԷՓԻՐԻ ԴԻԷՔՏԻԼԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Զ. Բ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱՏՅԱՆ և Մ. Յ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրվել է ջրածնի գերօքսիդով քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում γ -քլորկրոտիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի օքսիդացման ռեակցիան:

Ապացուցվել է, որ ստացվում է սպիրո- γ , γ -դիլակտոն: Ստացված դիլակտոնի կառուցվածքը հաստատվել է հանդիպակած սինթեզով՝ γ -քլորկրոտիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի թթվալին հիդրոլիզով ստացված α -(γ -քլորկրոտիլ)- α -կարբէթօքսի- δ -օքսի- γ -վալերալակտոնը ջրածնի գերօքսիդով քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում օքսիդացնելով:

Իրկու ճանապարհով ստացված նույն սպիրո- γ , γ -դիլակտոնի ֆիզիկաքիմիական հաստատունների և 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնների հալման կետերը համընկել են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Dyson, J. Chem. Soc., 51, 63 (1887).
2. R. Fittig, Dyson, Lieb. Ann., 255, 275 (1889).
3. R. Fittig, Hjelt, Lieb. Ann., 216, 61 (1883).
4. H. Leuchs, H. Lemcke, Ber., 47, 2579 (1914).
5. G. M. Bennett, J. Chem. Soc., 127, 1277 (1925).
6. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Науч. тр. ЕГУ, 44, 36 (1954).