

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕТОУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Э. Г. МЕСРОПЯН, М. Т. ДАНГЯН и Э. А. ЯГУБЯН

Ереванский государственный университет

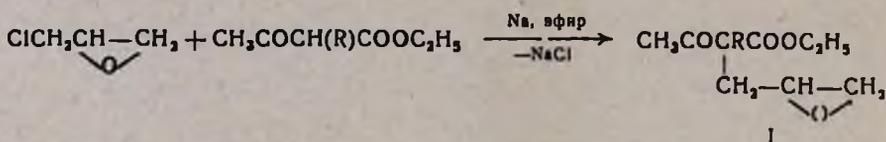
Поступило 5 X 1970

Синтезированы этиловые эфиры алкилглицидилацетоуксусных кислот, щелочным гидролизом которых получены α -алкил- δ -окси- γ -валеролактоны. Синтезированы также α -алкил-, α -ацетил-, δ -диэтиламино- γ -валеролактоны, охарактеризованные в виде пикратов.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

Известно, что эпихлоргидрин с натрийацетоуксусным эфиром дает вначале 3-хлор-2-оксипропилацетоуксусный эфир, с отщеплением этанола переходящий в α -ацетил- δ -хлор- γ -валеролактон (I). В литературе имеются утверждения [1, 2], что при использовании алкилацетоуксусных эфиров образуются лактоны.

Нами исследован этот процесс и установлено, что при проведении его в среде неполярного растворителя, например, эфира, образуются другие продукты — α -алкилглицидилацетоуксусные эфиры [1], т. е. процесс идет по следующей схеме:

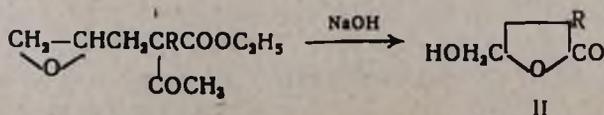


На выходы эпоксидов сильно влияет природа алкильного заместителя в ацетоуксусном эфире.

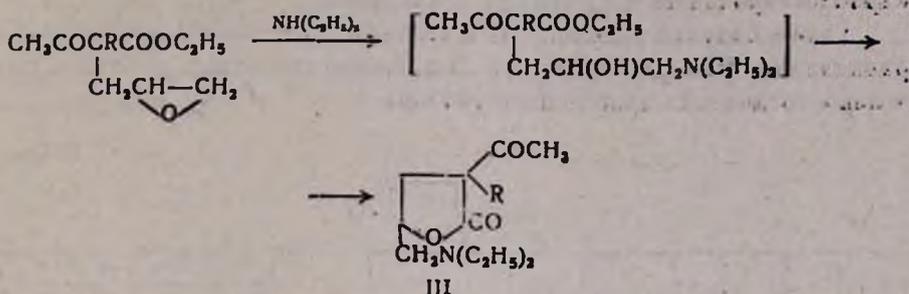
Полученные эпоксидные соединения в литературе не описаны. В ИК спектре обнаружены частоты при 865 и 950 см^{-1} , характерные для $\text{C}—\text{C}$ -, 1706 для кетонной CO -, 1730 см^{-1} для сложноэфирной

$\text{C}—\text{O}$
 групп.

Щелочным гидролизом соединений I образуются α -алкил- δ -окси- γ -валеролактоны (II), константы которых совпадают с литературными данными [3].



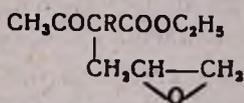
При взаимодействии I с диэтиламином при 40° получают этиловые эфиры α-ацетил-, α-алкил-(δ-диэтиламино-γ-окси)пропилацетоуксусных кислот, после перегонки превращающиеся в α-ацетил-α-алкил-δ-диэтиламино-γ-валеролактоны (III) [4], охарактеризованные в виде пикратов.



Экспериментальная часть

Взаимодействие эпихлоргидрина с алкилацетоуксусными эфирами. К 200 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют 10,12 г мелко нарезанного натрия и прикапывают 89,4 г алкилацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают в течение 30 минут, затем при комнатной температуре по каплям добавляют 40,7 г эпихлоргидрина. Содержимое колбы нагревают до достижения нейтральной реакции (лакмус). Образовавшуюся соль отделяют от эфирного слоя, сушат безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы и данные элементного анализа полученных эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1



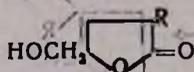
R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	50,0	72—75/0,5	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	1,0332	1,4330	53,83	54,12	61,12	61,68	8,00	8,41
C ₄ H ₉	59,7	84—86/0,5	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	1,0038	1,4387	63,31	63,36	65,00	64,46	8,88	9,09
C ₅ H ₁₁	58,7	110/2,5	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	0,9859	1,4382	68,47	67,98	66,00	65,62	9,80	9,41
изо-C ₅ H ₁₁	57,0	90—96/1	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	0,9846	1,4390	68,37	67,98	65,03	65,62	10,05	9,41

α-Алкил-δ-окси-γ-валеролактоны. К раствору 6,15 г гидроксида натрия в 5 мл воды по каплям добавляют 7,8 г бутилглицидилацетоуксусного эфира, 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 сернокислым натрием, эфир удаляют, остаток подвергают декарибоксилированию и разгоняют в вакууме.

Также получают лактоны III с этильным, амильным и изоамильным радикалами. Выходы, константы и данные элементных анализов полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	III Молекулярная формула	p _D ²⁰	Анализ, %			
						C		H	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	55	165—171/12	—	C ₇ H ₁₃ O ₂	1,4595	60,39	60,76	8,63	8,86
C ₅ H ₁₁	79	140/0,5	57	C ₉ H ₁₇ O ₂	—	62,43	62,79	8,99	9,30
C ₇ H ₁₅	63	162/1	64	C ₁₁ H ₁₉ O ₂	—	64,37	64,51	9,51	9,67
изо-C ₇ H ₁₅	62	158/1	53	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	64,27	64,51	9,48	9,67

а-Бутил-α-ацетил-δ-диэтиламино-γ-валеролактон (III). Смесь 7,26 г (0,03 моля) бутилглицидилацетокислого эфира, 0,03 моля диэтиламина и 0,1 мл воды нагревалась в течение 4 часов при 40° и далее перегонялась в вакууме.

Получено 4,09 г (67,2%) III (R=C₄H₉); т. кип. 108—110°/0,5 мм; p_D²⁰ 1,4490; d₄²⁰ 0,9721; MR_D найдено 74,15, вычислено 74,89. Найдено %: N 5,1. C₁₅H₂₇O₂N. Вычислено %: N 5,20. Т. пл. пикрата 98—99°. Найдено %: N 8,9. C₂₁H₂₀O₁₀N₄. Вычислено %: N 8,89.

Аналогично получен и α-амил-α-ацетил-δ-диэтиламино-γ-валеролактон; т. кип. 143—146°/1 мм; выход 51%; p_D²⁰ 1,4450. Найдено %: N 4,5. C₁₆H₂₉O₂N. Вычислено %: N 4,94. Т. пл. пикрата 110°. Найдено %: N 9,72; C₂₂H₃₃O₁₀N₄. Вычислено %: N 9,19.

ԱՎԻՐՈՒՄԻՆԻԱՅԵՏԱՐԱՑԱԿԱՐՈՒՆԵՐԻ ԷՔՐԻՍՏԵՐՆԵՐԻ

ՄԻՋԵՅ ԵՎ ՓՈՆԵՐՈՒՄԵՆԵՐ

Է. Գ. ՄԵՏՐՈՅԱՆ, Ս. Տ. ԴԱՆՏՅԱՆ ԵՎ Է. Ա. ԵՂՈՒԲՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ո Ւ Մ

Բարձրակարգի կիրառում ավիրացետոնացիալակտոնների էքրիստեռների և փոխարինողների և էպիրոլոնների փոխարինումը

