

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.474.3

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИЭТИЛОВЫХ
 ЭФИРОВ АЛКИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 19 XI 1970

Описывается синтез новых оксиранов—аддуктов натриевых производных алкил(аллил)малоновых эфиров с эпихлоргидрином. Исследованы некоторые превращения алкил(аллил)глицидилмалоновых эфиров, приводящие к образованию замещенных γ -валеролактонов и спиро- γ , δ -дилактона.

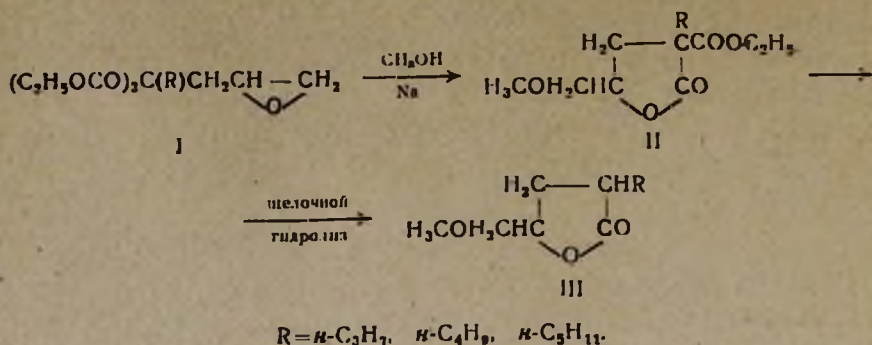
Табл. 4, библиограф. ссылок 15.

Ранее сообщалось о получении оксиранов нового ряда и их производных [1]. Данная работа является продолжением этих исследований; в ней описан ряд новых оксиранов и некоторые их химические превращения.

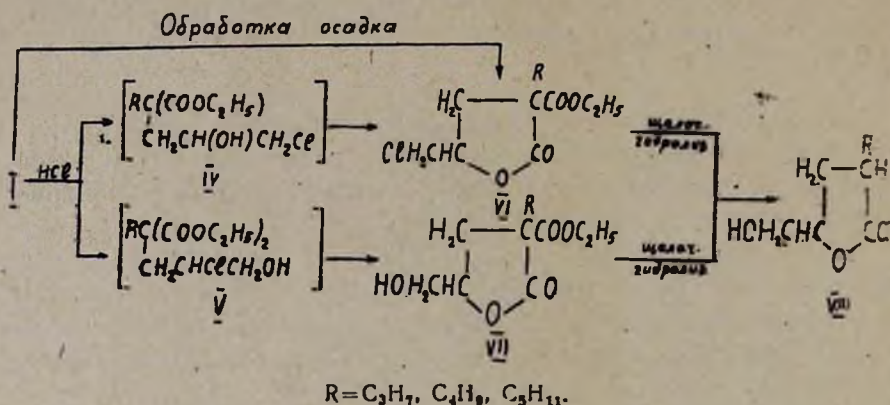
В литературе имеется много сообщений о взаимодействии несимметричных α -окисей со спиртами [2—10]. Нам казалось интересным изучить порядок присоединения спирта к оксиранам нового ряда. С этой целью изучалась конденсация метилового спирта с оксиранами I в присутствии натрия.

В ИК спектре продукта присоединения ($R=C_4H_9$) обнаружены полосы поглощения при 1771 (CO в пятичленном лактоне), 1727 (сложноэфирная группа) и 1291—1232 cm^{-1} ($C-O-C$). На основании этих, а также аналитических данных и химических превращений установлена структура II продуктов присоединения; согласно правилу Красуского [11], оксигруппа присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода. Структуру II подтверждает и то обстоятельство, что нами не обнаружены δ -лактоны, которые должны были бы образоваться при обратном порядке присоединения.

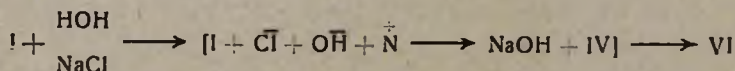
Щелочным гидролизом соединений II получены α -алкил- δ -метоксиг-валеролактоны III.



При реакции оксиранов с эфирным раствором хлористого водорода [12] в основном получены α-алкил-α-карбэтоксид-δ-хлор-γ-валеролактоны IV, т. е. присоединение хлористого водорода происходит в соответствии с правилом Марковникова [13]. В случае соединения с пропильным радикалом нам удалось в малом количестве выделить также лактон V [14].

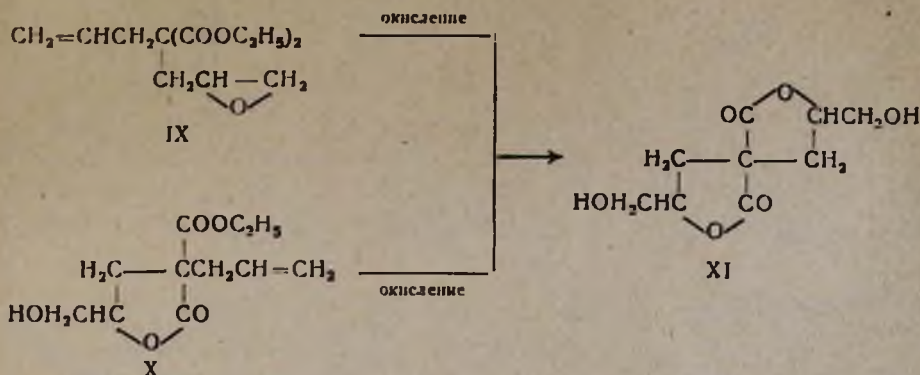


В ИК спектре лактона VI с R = C₄H₉ обнаружены полосы поглощения при 1770 (CO в пятичленном лактоне), 1730 (сложноэфирная группа) 1228 см⁻¹ (C—O—C). Строение VI подтверждено и щелочным гидролизом в описанные ранее [1] α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны, а также встречным синтезом; осадок хлористого натрия, образовавшийся при синтезе оксирана I и пропитанный им [1], обрабатывается серной кислотой и экстрагируется эфиром; при этом с низкими выходами получены лактоны VI:



Ранее сообщалось о синтезе α-ацетил-α'-оксиметил-γ,γ-спиродиллактона [15]. Продолжая исследования в этом аспекте, мы синтезировали аллилглицидилмалоновый эфир IX. Кислотным гидролизом окиси был получен α-аллил-α-карбэтоксид-δ-окси-γ-валеролактон X, ко-

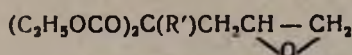
торый окислением перекисью водорода в среде уксусного ангидрида переведен в α, α' -диоксиметил- γ, γ' -спиродилактон XI. Структура последнего подтверждена данными ИК спектроскопии [в спектре обнаружены полосы при 1741—1734 (C=O), 1232, 1195, 1045 (C—O—C) и 3433—3254 см^{-1} (ОН-спиртовая)] и встречным синтезом: при окислении окиси IX перекисью водорода в среде уксусного ангидрида выделен тот же спиро- γ, γ' -дилактон XI.



Экспериментальная часть

Алкилглицидилмалоновые эфиры. Известным способом [1] получены новые оксираны. Константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

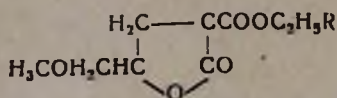


R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	C		H	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₅ H ₁₁	52,4	136—140/2	C ₁₅ H ₂₆ O ₅	1,4433	1,0123	74,99	74,22	62,67	62,90	8,91	9,09
C ₇ H ₁₅	54,3	149—151/0,5	C ₁₇ H ₃₀ O ₅	1,4456	1,0036	83,38	83,46	65,12	64,96	9,42	9,55
C ₈ H ₁₇	55,4	154—157/1	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	1,4470	0,9884	88,67	88,08	65,23	65,85	9,11	9,75
CH ₂ =CHCH ₂ -	52,5	119—121/1	C ₁₃ H ₂₀ O ₅	1,4540	1,0727	64,60	64,53	61,34	60,93	8,13	7,81

α -Алкил- α -карбэтокси- δ -метокси- γ -валеролактоны. К смеси 23 мл метилового спирта и 0,23 г натрия добавляют 20,5 г (0,07 моля) амилглицидилмалонового эфира; реакционную смесь нагревают в течение 6 часов при 50°, отгоняют избыток спирта, остаток промывают водой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток разго-

няют в вакууме. Физико-химические константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

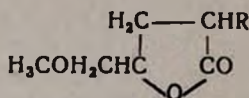
Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	C		H	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	65,2	135—140/2	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$	1,4470	1,0885	59,80	60,38	58,42	59,01	8,24	8,19
C_4H_9	66,3	140—143/1	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$	1,4531	1,0779	64,70	65,00	61,02	60,46	8,63	8,52
C_5H_{11}	67,5	145—147/2	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$	1,4540	1,0642	69,13	69,92	61,82	61,76	8,46	8,82

α-Алкил-δ-метокси-γ-валеролактоны (щелочной гидролиз). Смесь 4,32 г едкого натра, 5,6 мл воды и 10 г (0,037 моля) α-амила-α-карбэтоксид-δ-метокси-γ-валеролактона нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 часов, после чего добавляют 10 мл воды, экстрагируют эфиром, подкисляют соляной кислотой (на конго) и снова экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки высушивают над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

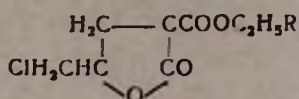
Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	C		H	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	59,2	124—125/1	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$	1,4495	1,0368	44,67	44,87	65,51	62,70	9,12	9,30
C_4H_9	54,5	125—126/1	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	1,4500	1,0159	49,45	49,49	64,32	64,51	9,45	9,67
C_5H_{11}	52,4	122—126/0,5	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$	1,4502	0,9900	54,28	54,11	65,98	66,00	9,85	10,00

α-Алкил-α-карбэтоксид-δ-хлор-γ-валеролактоны. К 10 г (0,035 моля) амилглицидилмалонового эфира при охлаждении добавляют 10 мл 5,9 н эфирного раствора хлористого водорода. Реакционную массу оставляют в течение 48 часов при 20—22°, затем перегоняют в вакууме. Физико-химические константы полученных соединений и данные элементарных анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₇ *	50,2	160—165/1	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ Cl	1,4635	1,1497	59,56	58,98	13,61	14,29
C ₄ H ₉	51,2	162—165/1	C ₁₂ H ₁₉ O ₄ Cl	1,4632	1,1241	64,33	63,60	12,88	13,52
C ₅ H ₁₁	60,1	165—170/1	C ₁₃ H ₂₁ O ₄ Cl	1,4641	1,1035	69,15	68,22	12,51	12,83

* В случае пропилового радикала нам удалось выделить α-пропил-α-карбэтоксид-β-окси-γ-валеролактон с константами, соответствующими литературным данным [1].

Щелочный гидролиз α-алкил-α-карбэтоксид-β-хлор-γ-валеролактонов. Аналогично вышеописанному щелочному гидролизу, из 5,47 г (0,02 моля) α-бутил-α-карбэтоксид-β-хлор-γ-валеролактона, 3,4 г едкого натра и 3 мл воды получено 3 г α-бутил-β-окси-γ-валеролактона; т. кип. 148°/1 мм; n_D^{20} 1,4610 [1].

Из 7 г (0,02 моля) α-амил-α-карбэтоксид-β-хлор-γ-валеролактона, 3,4 г едкого натра и 3 мл воды получено 4,5 г α-амил-β-окси-γ-валеролактона; т. кип. 160°/1 мм; n_D^{20} 1,4600.

Окисление аллилглицидилмалонового эфира. К 6,5 г (0,02 моля) аллилглицидилмалонового эфира по каплям добавляют 40 мл уксусного ангидрида с 14 мл перекиси водорода. Реакционную смесь нагревают при 55—65° в течение 16 часов. После удаления избытка уксусного ангидрида остаток перегоняют в вакууме. Получено 3 г (54,5%) IX; т. кип. 225—230°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,3285; MR_D найдено 46,51, вычислено 45,76. Найдено %: С 50,39, Н 5,95. C₉H₁₂O₆. Вычислено %: С 50,00; Н 5,55.

α-Аллил-α-карбэтоксид-β-окси-γ-валеролактон X. Смесь 9 г (0,03 моля) аллилглицидилмалонового эфира, 0,1 мл концентрированной серной кислоты, 25 мл воды нагревают при 78—80° в течение 3 часов. Затем нейтрализуют небольшим количеством поташа, экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки высушивают безводным сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 4 г (56,1%) X; т. кип. 143—150°/0,5 мм; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,1529; MR_D найдено 55,88, вычислено 55,20. Найдено %: С 57,44; Н 7,44. C₁₁H₁₆O₅. Вычислено %: С 57,89; Н 7,01.

Окисление α-аллил-α-карбэтоксид-β-окси-γ-валеролактона. Аналогично вышеописанному, из 1 г лактона X, 2,9 мл перекиси водорода и 3 мл уксусного ангидрида получено 0,5 г (50,5%) XI; т. кип. 224—240°/1 мм; n_D^{20} 1,4865.

ԱԼԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՈՒԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Յ. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Դ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Աշխատանքում նկարագրված է նոր օքսիրանների սինթեզ՝ ալկիլ(ալիլ)-մալոնաթթուների դիէթիլեսթրների նատրիումական ածանցյալների և էսիլ-էլոբիդրիդի փոխազդմամբ: Հետազոտված են ալկիլ(ալիլ)գլիցիդիլմալոնաթթուների դիէթիլեսթրների որոշ փոխարկումները, որոնց արդյունքները հանդիսացել են տեղակալված Գ-վալերալակտոնների և սպիրո-Գ,Գ-դիլակտոն:

Ստացված միացությունները և նրանց որոշ սովալները ներկայացված են շորս աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Դ. Կարապետյան, Մ. Դ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 22, 905 (1969).
2. Л. А. Мухамедова, Т. М. Малышко, Р. Р. Шагидуллин, Н. В. Тептина, *ХГС* 1963, 195.
3. М. С. Малиновский, *Окиси олефинов и их производные*, Госхимиздат, Москва, 1961, стр. 152.
4. A. Weissberger, A. Rosovsky, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, N. Y.—London—Sydney, 1, 1964, 289.
5. А. А. Петров, *ЖОХ*, 10, 981 (1940).
6. А. А. Тяжелова, *Тр. Воронежск. ун-та*, 9, 140 (1937).
7. А. Н. Пудовик, С. Г. Денислова, *ЖОХ*, 27, 2363 (1957).
8. Л. А. Мухамедова, Т. М. Малышко, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1964, 2042.
9. А. А. Петров, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 782.
10. Л. А. Мухамедова, М. И. Кудрявцева, *ХГС*, 1968, 579.
11. К. А. Красуский, *ЖРХО*, 39, 460, 1969 (1907); А. А. Петров, Е. Н. Притула, *ЖПХ*, 28, 556 (1955).
12. Л. А. Мухамедова, Т. М. Малышко, *ХГС*, 1968, 195.
13. В. В. Марковников, *ЖРХО*, 8, 22 (1876); К. А. Красуский, *ЖРХО*, 32, 84 (1900); *Вег.*, 39, 530 (1907).
14. М. С. Малиновский, *Окиси олефинов и их производные*, Госхимиздат, Москва, 1961, стр. 196.
15. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Դ. Կարապետյան, Մ. Դ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 23, 714 (1970).