

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 642.11+547.475.1

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕТОУКСУСНЫХ КИСЛОТ

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

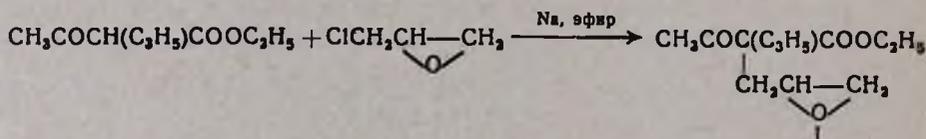
Ереванский государственный университет

Поступило 23 IX 1971

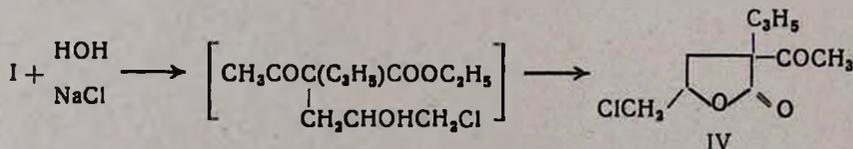
Синтезирован этиловый эфир аллилглицидилацетоуксусной кислоты (I). Сернокислотным гидролизом I, а также полученных ранее [1] бутил-(II) и амил-(III)-глицидил-ацетоуксусных эфиров синтезированы соответствующие замещенные γ -валеролактоны VII, VIII, IX и изучены их некоторые превращения.

Библ. ссылки 4.

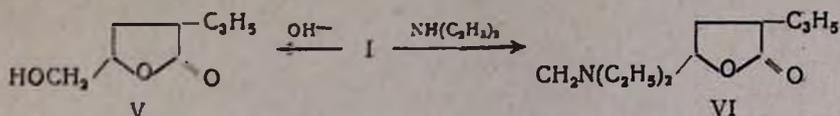
Взаимодействием аллилацетоуксусного эфира с эпихлоргидрином в присутствии натрия в эфире получены аллилглицидилацетоуксусный эфир (I) с выходом 20 и 80% олигомера. В ИК спектре соединения I обнаружены полосы поглощения при 866, 940 $\left(\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \right)$, 1706 (C=O кетона), 1735 (C=O эфира) и 1670 см^{-1} (C=C).



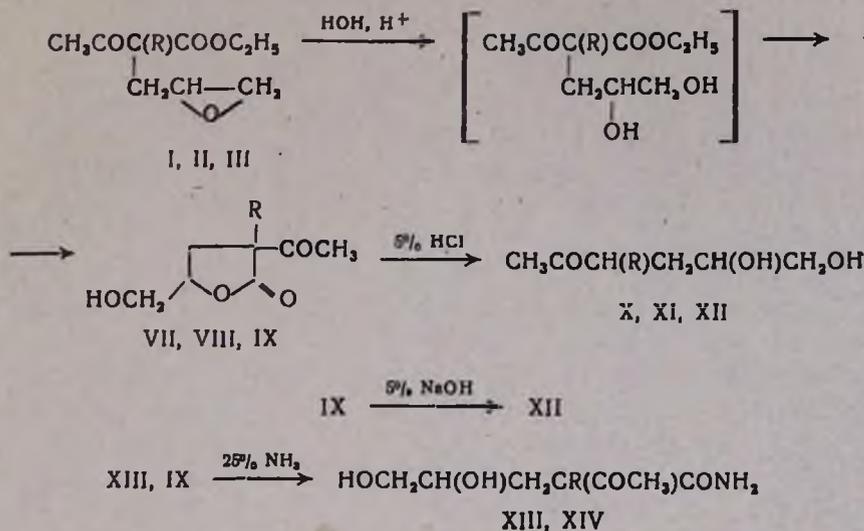
α -Ацетил- α -аллил- δ -хлор- γ -валеролактон (IV) получен из пропитанного органикой осадка соли, образовавшегося при получении эфира I.



При щелочном гидролизе I получается α -аллил- δ -окси- γ -валеролактон (V), а взаимодействием I с диэтиламино при 40° — α -аллил- δ -диэтиламино- γ -валеролактон (VI). В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для C=O лактона (1770), C=O эфира (1730) C—O—C (1291—1256) и для двойной связи (1668 см^{-1}).



Кислотным гидролизом эфира I и синтезированных ранее [1] бутил- (II) и амил- (III)-глицидилацетоуксусных эфиров получены замещенные γ -валеролактоны VII, VIII, IX, синтез и некоторые превращения которых представлены на схеме:



I, VII, X, R=C₂H₅; II, VIII, XI, XIII, R=C₄H₉; III, IX, XII, XIV, R=C₅H₁₁.

При кислотном гидролизе соединений I, II, III сначала образуются α -замещенные α -(2,3-диоксипропил)ацетоуксусные эфиры, которые при перегонке превращаются в лактоны VII, VIII, IX. Структура последних подтверждается ИК спектроскопически и химическими превращениями. В ИК спектрах обнаружены характерные частоты C=O в открытой цепи (1726—1710), C=O лактона (1770), OH-группы (3450—3400) и двойной связи (1670 см⁻¹).

Лактоны VII, VIII, IX декарбоксилировались после обработки 5%-ной соляной кислотой в кетоспирты X, XI, XII. Окисный цикл I, II и III размыкается со стороны первичного углеродного атома подобно тому, как это имеет место при размыкании цикла других эфиров глицида [2,3]. В ИК спектрах кетоспиртов X, XI, XII отсутствовали поглощения, характерные для лактонного карбонильла, и имелись полосы поглощения при 1720—1716 (C=O в ацетильной группе), 3500—3400 (OH) и 1670 см⁻¹ (C=C). Кроме того, строение кетоспиртов X—XII подтверждено получением XII щелочным гидролизом IX.

Взаимодействием VIII и IX с 25%-ным водным раствором аммиака, судя по данным анализа, получены ожидаемые амиды XIII и XIV.

Экспериментальная часть

Получение аллилглицидилацетоуксусного эфира (I). К 600 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют 17,2 г мелконарезанного натрия и прикапывают 128 г аллилацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 40 минут, затем при комнатной температуре по каплям добавляют 70 г эпихлоргидрина. Содержимое колбы нагревают до нейтральной реакции. Образовавшуюся соль отделяют от эфирного слоя, который сушат безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 24 г (20%) I с т. кип. 102—104°/1 мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0670. Найдено MR_D 58,025, вычислено 58,27. Найдено %: С 64,0; Н 8,5. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,95.

В перегонной колбе остается около 100 г (80%) вязкой, неперегоняющейся массы (олигомер I). Ее растворяют в ацетоне и осаждают пегролейным эфиром. Получают 40 г (32%) очищенного олигомера. Найдено %: С 63,34; Н 8,0. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,95.

Осадок, отделенный от реакционной смеси, растворяют в воде подкисленной соляной кислотой. Образовавшийся маслянистый слой отделяют от водного, водный слой экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки, присоединив к маслянистому слою, высушивают серноокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме; получают IV с т. кип. 140—145°/1 мм; n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,1495. Найдено MR_D 52,8, вычислено 52,25. Найдено %: С 55,7; Н 6,3; Cl 16,4. $C_{10}H_{13}O_3Cl$. Вычислено %: С 52,42; Н 6,0; Cl 16,39.

Получение α -аллил- β -окси- γ -валеролактона (V). К раствору 12,3 г гидроокиси натрия в 8,5 мл воды по каплям добавляют 14,4 г I. Смесь нагревают на водяной бане 3—4 часа и далее обрабатывают как в [4]. Выход 5,4 г (55%); т. кип. 155—160°/4 мм; n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 1,0893. Найдено MR_D 40,22, вычислено 38,67. Найдено %: С 61,32; Н 8,2. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,3; Н 7,7.

Получение α -аллил- β -диэтиламино- γ -валеролактона (VI). Смесь 3,6 г (0,016 моля) I, 1,16 г (0,016 моля) диэтиламина и 0,08 мл воды нагревают в течение 4 часов при 40° и перегоняют в вакууме при 108—113°/0,5 мм. Получают 2,14 г (53,3%) VI; n_D^{20} 1,4650. Найдено %: Н 5,4. $C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено %: Н 5,5. Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (бензол : этанол, 10 : 0,5; проявитель — пары йода) дает одно пятно с $R_f = 0,58$.

Получение α -ацетил- α -алкил(аллил)- γ -валеролактонов (VII—IX). Смесь 0,03 моля соответствующего алкил(аллил)глицидилацетоуксусного эфира (I, II, III), 13,6 мл воды и 0,16 г концентрированной серной кислоты нагревают на водяной бане при 75—80° в течение 3 часов. Нейтрализуют небольшим количеством поташа и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат серноокислым магнием, удаляют эфир, перегоняют остаток в вакууме и получают соответственно VII, VIII, IX.

α -Ацетил- α -аллил- δ -окси- γ -валеролактон (VII) — выход 46%; т. кип. 130—135°/6 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,1231. Найдено MR_D 49,18, вычислено 48,93. Найдено %: С 60,8; Н 6,8. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 60,6; Н 7,0.

α -Ацетил- α -бутил- δ -окси- γ -валеролактон (VIII) — выход 71,5%; т. кип. 153—155°/1 мм; т. пл. 52°. Найдено %: С 61,3; Н 8,7. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,68; Н 8,41.

α -Ацетил- α -амил- δ -окси- γ -валеролактон (IX) — выход 63%; т. кип. 152—153°/1 мм; т. пл. 40°. Найдено %: С 63,6; Н 8,6. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,1; Н 8,8.

Декарбокислирование VII, VIII, IX. Смесь 0,01 моля соответствующего α -алкил(аллил)- α -ацетил- δ -окси- γ -валеролактона (VII, VIII или IX) и 8,9 мл 5%-ной соляной кислоты нагревают на водяной бане при 60—70° 8 часов до полного прекращения выделения углекислого газа. Затем насыщают поташом, экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат сернокислым магнием, удаляют эфир, а остаток перегоняют в вакууме и получают соответственно X, XI, XII.

1,2-Диокси-4-ацетилгептен-6 (X) — выход 60%; т. кип. 125°/2 мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,0500. Найдено MR_D 46,45, вычислено 46,38. Найдено %: С 62,8; Н 8,9. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,5; Н 9,3.

1,2-Диокси-4-ацетилгексан (XI) — выход 57%; т. кип. 159—161°/1 мм; т. пл. 43°. Найдено %: С 63,9; Н 10,8. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 63,8; Н 10,6.

1,2-Диокси-4-ацетилнонан (XII) — выход 60%; т. кип. 170—175°/4 мм; т. пл. 57°. Найдено %: С 65,8; Н 11,1. $C_{11}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 65,3; Н 10,9.

Щелочной гидролиз IX. К 0,3 г (0,0013 моля) IX добавляют 0,078 г 5%-ного раствора едкого натра. Смесь нагревают 7 часов, затем обрабатывают. Получают 0,26 г (55,1%) XII; т. кип. 169—170°/4 мм; т. пл. 56—57°. Смесь XII, полученного двумя способами, депрессии точек плавления не дает.

Аммонолиз VIII и IX. Смесь 0,008 моля соответствующего α -ацетил- α -алкил- δ -окси- γ -валеролактона (VIII или IX), 16 мл 25%-ного водного раствора аммиака при комнатной температуре взбалтывают 30 минут, затем оставляют на один день. После удаления воды масляобразную жидкость высушивают над хлористым кальцием; при этом продукт кристаллизуется и получают соответственно XIII и XIV.

Амид α -ацетил- α' -бутил- γ , δ -диоксивалериановой кислоты (XIII) — выход 58,5%; т. пл. 51°. Найдено %: N 5,74. $C_{11}H_{21}NO_4$. Вычислено %: N 6,06.

Амид α -ацетил- α -амил- γ , δ -диоксивалериановой кислоты (XIV) — выход 57%; т. пл. 46°. Найдено %: N 5,53. $C_{12}H_{23}NO_4$. Вычислено %: N 5,71.

При нагревании XIII или XIV с 10%-ным водным раствором едкого натра выделяется аммиак, что указывает на присутствие в XIII и XIV амидной группы.

ԱԼԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ, Է. Ա. ԿՅՈՍՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ վ ի ո փ ո լ մ

Բացարձակ եթերի միջավայրում ալկիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի և էպիքլորհիդրինի փոխազդմամբ ստացվել են ալկիլգլիցիդիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերը և նրա օլիգոմերը: Ստացվող էպօքսիդի ելքի վրա խիստ ազդում են տեղակալիչը և ռեակցիոն միջավայրը:

Ստացված էպօքսիդները թթվային հիդրոլիզի ենթարկելիս լավ ելքերով գոյանում են α -ալկիլ- α -ացետիլ- δ -օքսի- γ -վալերալակտոններ, որոնց դեկարբօքսիլմամբ գոյանում են բուտիլ տեղակալիչի դեպքում՝ 1,2-դիօքսի-4-ացետիլօկտան, ամիլ տեղակալիչի դեպքում՝ 1,2-դիօքսի-4-ացետիլնոնան և ալիլ տեղակալիչի դեպքում՝ 1,2-դիօքսի-4-ացետիլհեպտեն-6:

Ալիլգլիցիդիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերները հիմնային հիդրոլիզի ենթարկելիս ստացվում է α -ալիլ- δ -օքսի- γ -վալերալակտոն:

Նույն էպօքսիդը դիէթիլամինի հետ փոխազդելիս ստացվում է α -ալիլ- δ -դիէթիլամին- γ -վալերալակտոն:

Բուտիլ-, ամիլգլիցիդիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերների և ամոնիակի 25% -անոց ջրային լուծույթի փոխազդմամբ ստացվում են α -ալիլ- γ , δ -դիօքսիվալերիանաթթվի էթիլէսթերները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF ETHYL ESTERS
OF ALKYLGLYCIDYLACETOACETIC ACIDS

E. G. MESROPIAN, Yu. A. BOUNIATIAN, E. A. YAGHOUBIAN
and M. T. DANGHIAN

Ethyl-, butyl-, amyl-glycidylacetoacetic acid esters have been prepared (1) and subjected to hydrolysis by sulfuric acid which leads to the formation of γ -valerolactones. Some transformations of the lactones have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Թ. Դանգյան, Յ. Ա. Կյոսյան, Արմ. քիմ., 24, 888 (1971).
2. Van Zyl, G. Zuidema, P. Kromm, J. Zack, J. Am. Chem. Soc., 75, 5002 (1953).
3. Փ. Գ. Пономарев Н. И. Колтева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).
4. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Թ. Կարապետյան, Մ. Թ. Դանգյան, Արմ. քիմ. թ. 22, 904 (1969).