

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

СИНТЕЗ β-ХЛОРТЕТРАГИДРОФУРИЛ-γ-ХЛОРКРОТИЛАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, М. Г. ЕГИКЯН
 и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

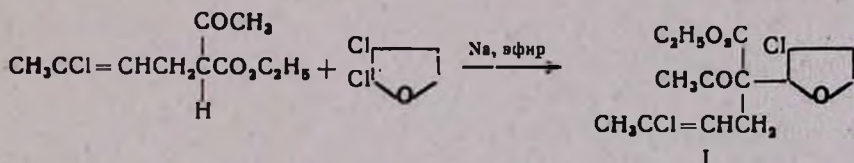
Поступило 19 VII 1972

Синтезирован этиловый эфир β-хлортетрагидрофурил-γ-хлоркротилацетоуксусной кислоты и получены некоторые продукты его превращений.

Библ. ссылок 4.

Ранее [1,2,3] было установлено, что взаимодействием α,β-дихлор-тетрагидрофурана с монозамещенными алкилмалоновыми эфирами в присутствии натрия в среде абс. эфира получают β-хлортетрагидрофурилалкилмалоновые эфиры, а также их олигомерные продукты.

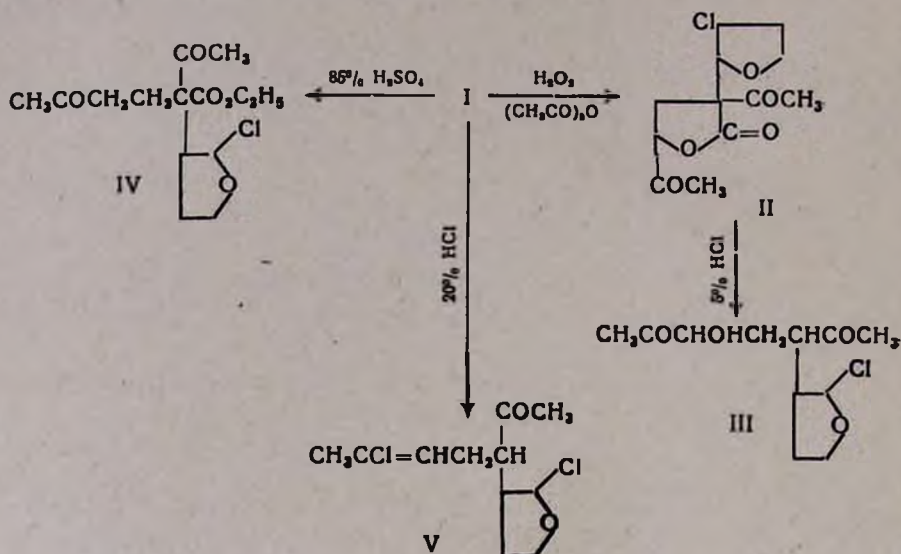
Интересно было изучить взаимодействие α,β-дихлортетрагидрофурана с монозамещенными ацетоуксусными эфирами, а именно с этиловым эфиром γ-хлоркротилацетоуксусной кислоты в присутствии натрия в среде абс. эфира.



ИК спектр соединения I: 1666 (двойная связь), 1290—1261 (C—O в C—O—C), 1716 см^{-1} (ацетильная группа).

Соединение I подвергнуто окислению перекисью водорода в среде уксусного ангидрида; при этом по схеме, описанной в [4], получен α,γ-диацетил-α-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-γ-бутиролактон (II), структура которого подтверждена спектральным анализом: 1775 (пятичленный лактон), 1712 (ацетильная группа), 1268 см^{-1} (C—O в C—O—C). 2,4-Динитрофенилгидразон лактона II плавится при 86°. Гидролизом II с помощью 5%-ного раствора HCl получен 2,6-диоксо-5-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)гептаноил-3 (III), а 85%-ного раствора H_2SO_4 — этиловый эфир α-ацетил-α-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-δ-оксокапроновой кислоты (IV). 2,4-Динитрофенилгидразон IV плавится при 142°.

Расщеплением I 20%-ным раствором HCl получают соответствующий кетон—2-хлор-5-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-6-оксогептен-2 (V); ИК спектр: 1665 (двойная связь) и 1715 см^{-1} (ацетильная группа). 2,4-Динитрофенилгидразон V плавится при 98°.



Экспериментальная часть

Этиловый эфир β -хлортетрагидрофурил- γ -хлоркротилацетоуксусной кислоты (I). К смеси 250 мл абс. эфира и 24,1 г мелко нарезанного натрия при охлаждении прикапывают 229 г γ -хлоркротилацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают при 50° до полного растворения натрия. После охлаждения к смеси прикапывают 147,6 г α,β -дихлортетрагидрофурана. Смесь нагревают 6 час., образовавшуюся соль растворяют в минимальном количестве воды, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сульфатом натрия. Отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Отгоняется 216,5 г (70,7%) этилового эфира β -хлортетрагидрофурил- γ -хлоркротилацетоуксусной кислоты с т. кип. 152—155°/0,5 мм; n_D^{20} 1,5015; d_4^{20} 1,2190. M_{R_D} найдено 78,11, вычислено 77,23. Найдено %: C 53,40; H 6,7; Cl 21,4. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cl}$. Вычислено %: C 53,01; H 6,1; Cl 21,9.

α,γ -Диацетил- α -(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)- γ -бутиролактон (II). К смеси 15 г I и 40 мл уксусного ангидрида прикапывают 11,7 мл 30%-ной перекиси водорода. Температура реакционной смеси повышается до 45°. Смесь нагревают 12 час. при 55—60°, затем отгоняют уксусный ангидрид и остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 183°/1,5 мм. Выход 6 г (41,9%) лактона, n_D^{20} 1,4922. Найдено %: C 52,7; H 5,8; Cl 12,3. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$. Вычислено %: C 52,4; H 5,4; Cl 12,9. 2,4-Динитрофенилгидразон лактона плавится при 86°. Найдено %: N 12,2. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}$. Вычислено %: N 12,3.

Взаимодействие лактона II с 5%-ной соляной кислотой. В условиях работы [5] из 0,97 г лактона II и 1,9 мл 5%-ной соляной кислоты получено 0,4 г (50%) III. Т. кип. $168^{\circ}/1$ мм. Найдено %: C 53,3; H 6,8; Cl 14,67. $C_{11}H_{11}O_4Cl$. Вычислено %: C 53,1; H 6,8; Cl 14,2.

Сернокислотный гидролиз I. Смесь 10,48 г I и 8 мл 85%-ной H_2SO_4 перемешивают при $20-25^{\circ}$ до прекращения выделения хлористого водорода. Затем к реакционной смеси добавляют 12,5 мл ледяной воды, 5 г поташа и экстрагируют хлороформом; объединив хлороформные экстракты и промыв их водой, высушивают сульфатом натрия. Отогнав хлороформ, остаток перегоняют в вакууме. Выход 5 г (45,03%) IV; т. кип. $170-172^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,4979. Найдено %: C 54,7; H 6,7; Cl 11,65. $C_{14}H_{21}O_5Cl$. Вычислено %: C 55,1; H 6,8; Cl 11,65. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 142° . Найдено %: N 11,53. $C_{20}H_{15}O_6ClN_4$. Вычислено %: N 11,55.

Кетонное расщепление I. Смесь 15 г I и 92 мл 20%-ной HCl кипятят 6 час., затем экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушивают сульфатом магния. Отогнав эфир, остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $156-158^{\circ}/0,5$ мм; n_D^{20} 1,4945. 2,4-Динитрофенилгидразон V, т. пл. 98° . Найдено %: N 13,0. $C_{17}H_{20}O_5ClN_4$. Вычислено %: N 12,9.

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

β-ՔԼՈՐՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԻԼ-γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԱՑԵՏՈՔՍԱՆԱԹՔՎԻ
ԷՔՐԻԼԵՍՔԵՐԻ ՍԵՆՔԵԶ ԵՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Մ. Գ. ԵՂԻԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԷՍԱՆ

Բացարձակ եթերի միջավայրում γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի և α, β-դիքլորտետրահիդրոֆուրանի փոխազդմամբ բավարարելով ստացվում է β-քլորտետրահիդրոֆուրիլ-γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթեր, որի օքսիդացմամբ ստացվում է α, γ-դիացետիլ-α-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-γ-բուտիրալակտոն: Վերջինս բնութագրված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնով: Ստացված լակտոնը 5%-ոց ազաթթվի լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելիս ստացվում է 2,6-դիօքսո-5-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-հեպտանոլ-3:

β-Քլորտետրահիդրոֆուրիլ-γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերը 85%-ոց ծծմբական թթվի լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելիս ստացվում է α-ացետիլ-α-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-ծ-օքսոկապրոնաթթվի էթիլէսթեր, որը բնութագրված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնով:

β-Քլորտետրահիդրոֆուրիլ-γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էսթերը 20%-ոց ազաթթվի լուծույթով կետոնային ճեղքման ենթարկելիս ստացվում է 2-քլոր-5-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-6-օքսոհեպտեն-2, որը նույնպես բնութագրված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնով:

NEW TETRAHYDROFURAN DERIVATIVES

THE SYNTHESIS OF ETHYL β -CHLOROTETRAHYDROFURYL- γ -CHLOROKROTYLACETOACETATE AND ITS TRANSFORMATIONS

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTSUMIAN, M. G. EGHKIAN
and M. T. DANGHIAN

It has been shown that the sodium derivative of ethyl ester of γ -chlorokrotylacetoacetic acid interacting with α,β -dichlorotetrahydrofuran in absolute ether produces ethyl ester of β -chlorotetrahydrofuryl- γ -chlorokrotylacetoacetic acid, in good yield. This compound was oxidized to α,γ -diacetyl- α -(3'-chloro-2'-tetrahydrofuryl)- γ -butyrolaktone. A number of transformations of these compounds are described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, А. А. Аветисян, М. Г. Дангян, Ю. А. Буниятян, Арм. хим. ж., 22, 231 (1969).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Буниятян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 1103 (1970).
3. Э. Г. Месропян, М. Г. Егикян, М. Г. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 137 (1972).
4. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, ЖОрХ, 7, 1795 (1971).
5. Ф. Т. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).