

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ α -ОКИСЕЙ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, Ю. А. БУНИАТЯН и М. Т. ДАНГЯН

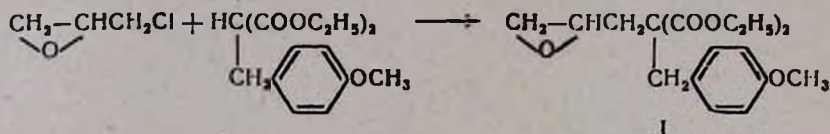
Ереванский государственный университет

Поступило 5 IX 1973

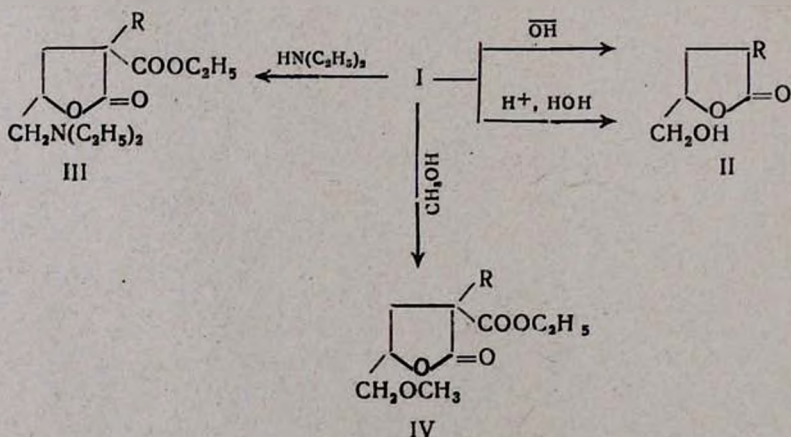
Синтезирован *n*-метоксибензилглицидилмалоновый эфир (I). Изучен ряд превращений замещенных глицидилмалоновых и глицидилацетоуксусных эфиров [1—6].

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Взаимодействием *n*-метоксибензилмалонового эфира с эпихлоргидрином в среде абс. эфира в присутствии металлического натрия получен *n*-метоксибензилглицидилмалоновый эфир (I) [1,2].



Проведен ряд превращений I: а) в α -(*n*-метоксибензил)- δ -окси- γ -валеролактон (II), б) в α -(*n*-метоксибензил)- α -карбэтокси- δ -диэтиламино- γ -валеролактон (III), в) α -(*n*-метоксибензил)- α -карбэтокси- δ -метокси- γ -валеролактон (IV).



Как видно из приведенной схемы, разрыв эпоксидного кольца во всех случаях происходит по правилу Красуского [6].

$$\text{CH}_3\text{COC}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \quad \text{R} \\ \text{VIII-X} \end{array}$$
$$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$$

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
C_5H_{11}	40	95/0,5	1,4382	0,9553	66,30	9,80	65,62	9,37
C_6H_{13}	20	120—125/1	1,4410	0,9911	66,50	9,30	66,67	9,63
C_7H_{15}	20	134/1	1,4490	0,9607	70,00	11,00	69,23	10,26

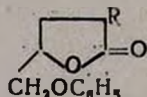
α -(*p*-Метоксибензил)- α -карбэтокси- δ -диэтиламино- γ -валеролактон (III). Смесь 10 г I, 1,2 г диэтиламина и 0,01 мл воды нагревалась при 40—45° и перегонялась в вакууме при 210—213°/3 мм. Выход 55%, n_D^{20}

1,5130. Найдено %: N 3,86; C 66,2; H 7,2. $C_{20}H_{29}O_3$. Вычислено %: N 4,1; C 66,11; H 7,9; $R_f = 0,58$ (бензол: этанол, 2:3). Пикрат, т. пл. 195°. Найдено %: N 8,92. $C_{25}H_{31}O_{12}N_4$. Вычислено %: N 9,63.

α-(п-Метоксибензил)-α-карбэтокси-δ-метокси-γ-валеролактон (IV). Смесь 9,4 мл метанола, 0,094 г металлического натрия и 10 г I нагревалась 6 час. на водяной бане при 50°. Удалением спирта, промыванием остатка водой, экстрагированием эфиром и перегонкой получено 50% IV с т. кип. 210—212°/4 мм. n_D^{20} 1,5145. Найдено %: C 63,00; H 6,3. $C_{17}H_{22}O_6$. Вычислено %: C 63,35; H 6,83.

Взаимодействие V—VII с фенолом в диоксане. К 20 мл абс. диоксана при перемешивании добавлены 0,039 моля фенола и металлический натрий (1% на фенол). Затем при комнатной температуре по каплям добавлено 0,039 моля алкилглицидилацетоуксусного эфира. Смесь нагревалась 3 часа на водяной бане при 50°. Перегонкой получены VIII—X (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
C_3H_{11}	71,2	62	73,30	9,00	73,28	8,40
C_6H_{13}	69,0	67	74,20	6,50	73,90	8,70
C_8H_{19}	89,2	82	75,17	9,80	75,47	9,43

Встречный синтез. В 50 мл абс. спирта растворено 2,3 г натрия и 9,4 г фенола. Спирт отогнан, к феноляту натрия добавлено 50 мл абс. толуола и 30,5 г α -нонил- δ -бром- γ -валеролактона [6]. Смесь перемешивалась 15 час. при кипении. Получено 11,17 г (35%) лактона, т. пл. 82°.

Взаимодействие амилглицидилацетоуксусного эфира с фенолом в спирте. К 20 мл абс. спирта добавлено 3,6 г фенола, 0,036 г металлического натрия и 10 г амилглицидилацетоуксусного эфира. После 2-часового нагревания при 40° на водяной бане спирт удален, остаток перегнан в вакууме. Получено 4,34 г (42,5%) α -амил- δ -фенокси- γ -валеролактона с т. кип. 191°/0,5 мм и т. пл. 62°. Найдено %: C 73,9; H 9,00. $C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 73,28; H 8,39.

Взаимодействие V с фенолом в диоксане с эквимольным количеством натрия. К 20 мл абс. диоксана добавлено 3,66 г фенола, 0,9 г натрия, 10 г амилглицидилацетоуксусного эфира. После 3-часового нагревания на водяной бане при 50° реакционная масса растворена в горячей воде и отфильтрована. Перегонкой осадка получен VIII (39%) с т. пл. 62°.

ԱՌՔՍԻԻՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Է. Դ. ՄԵՍՐՈՊԻԱՆ, Դ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, Յու. Ա. ԲՈՒՆԻԱՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

ո-Մեթօքսիբենզիլմալոնաթթվի դիէթիլ էսթերի և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցությունից ստացված ո-մեթօքսիբենզիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլ էսթերը ենթարկվել է հիդրոլիզի և ստացվել է α -(ո-մեթօքսիբենզիլ)- δ -օքսի- γ -փալնիլակտոն։ Ուսումնասիրվել է ո-մեթօքսիբենզիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլ էսթերի փոխազդեցությունը դիէթիլամինի և մեթանոլի հետ, ինչպես նաև ալկիլգլիցիդիլացետոքացախաթթվի էթիլ էսթերներինը՝ ֆենոլի հետ։

REACTION OF α -OXIDES

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

Ethyl *p*-methoxybenzylglycidylmalonate was prepared and some transformations of ethyl alkylglycidylmalonates and ethyl alkylglycidylacetoacetates were studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).
2. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 583 (1971).
3. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, ЖОрХ, 2, 1463 (1966).
4. М. Ф. Сорокин, М. Г. Шодэ, ЖОрХ, 2, 1469 (1966).
5. М. Ф. Сорокин, Л. Н. Финякин, Л. Г. Шодэ, В. Н. Стокозенко, Кин. и кат., 13, 92 (1972).
6. Л. Г. Шодэ, М. Ф. Сорокин, В. Н. Стокозенко, ЖОрХ, 8, 922 (1972).
7. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. А. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 439 (1962).
8. M. de Moura Campos, Ber., 93, 1075 (1960). M. de Moura Campos, J. Am. Chem. Soc., 76, 4480 (1951)