

УДК 547.461+547.318+547.314

О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ АЛКИЛ-, АЛЛИЛ(2-ОКСО-
 ПИРРОЛИДИНОМЕТИЛ)- И АЛКИЛ-, АЛЛИЛ(1-МЕТИЛ-
 КАПРОЛАКТИЛ)МАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ

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

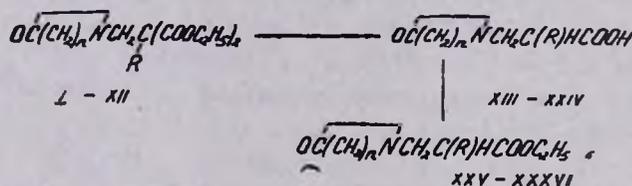
Ереванский государственный университет

Поступило 5 X 1973

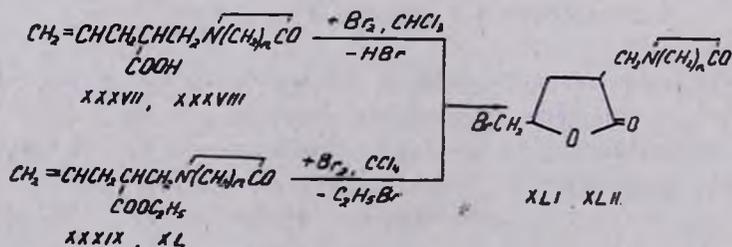
Щелочным гидролизом алкил(2-оксопирролидиннометил)- и алкил(1-метилкапролак-
 тил)малоновых эфиров получены соответствующие уксусные кислоты, а этерификацией
 последних—их этиловые эфиры. Взаимодействием с бромом аллил(2-оксопирролиди-
 нометил)-, аллил(1-метилкапролактин)уксусных кислот и их этиловых эфиров получены
 2-замещенные 5-бром-γ-валеролактоны.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Изучены некоторые превращения ранее полученных [1,2] функцио-
 нально замещенных малоновых эфиров (I—XII). Щелочной гидролиз их
 привел к кислотам XIII—XXIV (табл. 1). Последние были превращены в
 соответствующие этиловые эфиры XXV—XXXVI (табл. 2).



Далее нами изучено бромирование синтезированных ранее [3,4]
 производных аллилуксусных кислот и их этиловых эфиров (XXXVII—
 XL). В результате были получены производные 5-бром-γ-валеролакто-
 нов (XLI, XLII) (табл. 3).



Структура указанных лактонов подтверждена данными элементного анализа и ИК спектрами, в которых обнаружены поглощения карбонил-ов лактона (1760—1768) и лактама (1660—1698 см^{-1}).

При лактонообразовании до 100° не наблюдалось выделения бромистого водорода (бромистого этила). Эти данные дают некоторые основания считать, что реакция протекает через промежуточное образование дибромидов.

Экспериментальная часть

Щелочной гидролиз I—XII. К 50% раствору 3 молей едкого натра прикалывают 1 моль двузамещенного малонового эфира (I—XII). Реакционную смесь перемешивают до полного затвердевания, затем нагревают на водяной бане 6—8 час. После охлаждения смесь растворяют в воде, экстрагируют эфиром, удаляя непрореагировавшее исходное, а водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции (конго). Образовавшийся маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои сушат над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают XIII—XXIV (табл. 1).

Таблица 1

Замещенные уксусные кислоты

Соединение	R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Т. пл., °C	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
XIII	C_3H_5^*	3	53,5	181—183/1	1,4910	—	58,4	8,3	7,2	58,3	8,1	7,5
XIV	C_3H_7	3	77,4	184/1	1,4905	28	60,6	8,8	6,8	60,3	8,5	7,0
XV	C_4H_9	3	40,5	187—188/1	1,4870	29	62,4	9,4	6,9	61,9	8,9	6,5
XVI	<i>изо</i> - C_4H_9	3	69,1	188—190/1	1,4865	35	61,5	9,0	6,4	61,9	8,9	6,5
XVII	C_5H_{11}	3	77,0	190/1	1,4862	35	63,1	9,2	6,7	63,4	9,2	6,1
XVIII	<i>изо</i> - C_5H_{11}	3	80,2	186—188/1	1,4855	46	63,7	9,1	5,9	63,4	9,2	6,1
XIX	C_5H_9	5	71,8	207—208/3	1,4990	—	61,5	8,7	6,4	61,9	8,9	6,5
XX	C_5H_7	5	64,5	209—210/3	1,4955	—	63,6	9,5	6,0	63,4	9,2	6,1
XXI	C_4H_9	5	79,5	200—202/1	1,4920	68	65,1	9,8	5,8	64,7	9,5	5,8
XXII	<i>изо</i> - C_4H_9	5	76,9	205—208/2	1,4895	65	64,5	9,7	5,6	64,7	9,5	5,8
XXIII	C_5H_{11}	5	73,7	206—207/1	1,4862	67	65,7	10,2	5,3	65,8	9,8	5,5
XXIV	<i>изо</i> - C_5H_{11}	5	65,3	208—210/1	1,4920	80	65,4	10,0	5,4	65,8	9,8	5,5

* d_4^{20} 1,1544.

Этерификация XIII—XXIV. 1 моль соответствующего XIII—XXIV, 5 молей абс. этанола и 0,2 моля конц. серной кислоты кипятят 5—7 час., затем отгоняют избыточный спирт, остаток выливают в 5-кратный объем ледяной воды. Маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют эфи-

ром. Объединенные органические слои нейтрализуют поташом, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают эфиры XXV—XXXVI (табл. 2).

Таблица 2

Соединение	R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
XXV	C ₃ H ₅	3	46,0	115—117/1	1,0319	1,4560	62,4	9,2	6,2	61,9	8,9	6,5
XXVI	C ₃ H ₇	3	78,2	119—120/1	1,0335	1,4610	63,6	9,6	6,1	63,4	9,2	6,1
XXVII	C ₄ H ₉	3	80,1	133—134/1	1,0167	1,4641	64,9	9,6	6,0	64,7	9,5	5,8
XXVIII	изо-C ₄ H ₉	3	85,5	125—126/1	1,0176	1,4635	64,8	9,9	6,0	64,7	9,5	5,8
XXIX	C ₅ H ₁₁	3	82,1	141—142/1	1,0067	1,4649	65,9	10,2	5,3	65,9	9,8	5,5
XXX	изо-C ₅ H ₁₁	3	84,4	147/1	1,0067	1,4640	65,7	9,6	5,3	65,9	9,8	5,5
XXXI	C ₅ H ₉	5	54,6	151—153/3	1,0402	1,4760	64,6	9,3	5,7	64,7	9,5	5,8
XXXII	C ₅ H ₇	5	58,6	152—154/3	1,0263	1,4745	66,1	10,0	5,7	65,8	9,8	5,5
XXXIII	C ₄ H ₉	5	64,0	158—162/3	1,0155	1,4730	66,7	10,2	5,1	66,9	10,0	5,2
XXXIV	изо-C ₄ H ₉	5	55,4	135—138/1	1,0102	1,4710	67,0	10,1	5,5	66,9	10,0	5,2
XXXV	C ₅ H ₁₁	5	63,0	155—157/1	1,0039	1,4712	67,8	10,6	5,1	67,8	10,2	4,9
XXXVI	изо-C ₅ H ₁₁	5	63,3	155—156/1	1,0029	1,4725	67,6	10,1	5,2	67,8	10,2	4,9

Бромирование XXXVII—XL. К смеси 0,13 моля кислоты или эфира и 5,3 мл CHCl₃ (в случае эфира—CCl₄) при охлаждении (—10°) прикапывают 0,13 моля брома в 26,6 мл CHCl₃ (в случае эфира—CCl₄). Доводят температуру смеси до комнатной, непрореагировавший бром удаляют раствором бисульфита натрия. Органический слой промывают несколько раз водой, высушивают над сульфатом натрия, фильтруют, удаляют под уменьшенным давлением растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают XLI, XLII (табл. 3).

Таблица 3

Бромлактоны

Соединение	n	Исходное	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	Анализ, %			
							найдено		вычислено	
							N	Br	N	Br
XLI	3	кислота	40,7	194—197/1	137	1,5210	5,2	29,8	5,1	29,0
			43,5	200/2	136	1,5210	5,1	29,15		
XLII	5	кислота	63,0	180—185/1	180	1,5320	4,1	26,8	4,6	26,31
			47,9	206—209/3	180	1,5318	4,4	27,1		

Ալկիլ-, Ալլիլ-(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)- եվ Ալկիլ-, Ալլիլ-
(1-մեթիլկապրոլակտիլ)մալոնաթթուների էսթերների մի
ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Է. Գ. ՄԵՏՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ալկիլ(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)-, ալկիլ(1-մեթիլկապրոլակտիլ)մալոնաթթուների էսթերները փոխարկվել են ալկիլ(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ- և ալկիլ(1-մեթիլկապրոլակտիլ)քացախաթթուների, որոնք այնուհետև փոխարկվել են համապատասխան էսթերների:

Ալլիլ(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)-, ալլիլ(1-մեթիլկապրոլակտիլ)քացախաթթուների և նրանց էթիլէսթերների բրոմացումից ստացվել են տեղակալված 5-բրոմ-γ-վալերալակտոններ:

SOME TRANSFORMATIONS OF ALKYL-, ALLYL- (2-OXOPYRROLIDINOMETHYL)- AND ALKYL-, ALLYL- (1-METHYLCAPROLACTYL)ESTHERS OF MALONIC ACIDS

E. G. MESROPIAN, Yu. A. BUNIATIAN and M. T. DANGHIAN

Hydrolysis of the esters of alkyl-(2-oxopyrrolidinomethyl)- and alkyl-(methylcaprolactyl)malonic acids in basic solutions have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятыян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 504 (1969).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, ХГС, 1970, 1201.
3. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 641 (1971).
4. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 1012 (1972).