

УДК 542.91+547.461.3

СИНТЕЗ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ АМИНОСПИРТЫ

Л. А. ВОСКАНЯН, Г. С. АБРАМЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1974

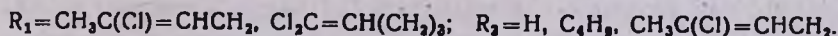
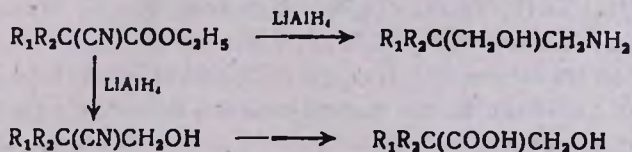
Изучено взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 и 1,1,5-трихлорпентена-1 с этиловым эфиром циануксусной кислоты. Изучены некоторые превращения полученных продуктов.

Табл. 2, библи. ссылки 3.

Алкилирование этилового эфира циануксусной кислоты приводит обычно к продуктам дизамещения [1]. Установлено, что варьированием экспериментальных условий можно направить реакцию избирательно к образованию либо продуктов монозамещения, либо дизамещения.

В литературе имеются скудные данные о синтезе аминоспиртов путем восстановления производных циануксусной кислоты алюмогидридом лития [2,3].

Наши исследования показали, что в зависимости от мольных соотношений компонентов можно получить различные продукты восстановления—цианоспирты или аминоспирты. Так, при взаимодействии замещенных циануксусных эфиров с АГЛ в соотношении 1:2,5 получают только аминоспирты, при мольных соотношениях же 1:0,5—цианоспирты, кислотный гидролиз которых приводит к оксикислотам.



Из полученных спиртов 2,8-дихлор-5-оксиметил-5-аминометилпропан-диен-2,7 взаимодействием с хлористым тиоилом был переведен в соответствующий хлорид, последний действием бензоилхлорида—в N-бензильное производное.

Экспериментальная часть

Этиловые эфиры замещенных циануксусных кислот. К смеси 56,5 г (0,5 моля) этилового эфира циануксусной кислоты и 0,55 моля галогенида в течение 45 мин. при перемешивании и температуре бани 35—40° прибавлялся этилат натрия, приготовленный из 300 мл абс. этанола и 11,5 г (0,5 г-ат) натрия. Реакционная смесь нагревалась до нейтральной реакции (8—10 час.).

После отгонки спирта остаток растворялся в 200 мл воды, выделившийся маслянистый слой отделялся, водный несколько раз экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к основному продукту и высушивались над безводным сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток фракционировался в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Замещенные циануксусные эфиры

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %			
						С		Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ C(Cl)=CHCH ₂	H	63,2	104—106	1,4618	1,1096	53,40	53,59	6,01	6,95
Cl ₂ C=CH(CH ₃) ₂	H	67,0	161—163	1,4758	1,1908	48,20	48,00	5,40	5,20
CH ₃ C(Cl)=CHCH ₂	C ₄ H ₉	57,4	125—127	1,4570	1,0211	60,40	60,58	8,00	7,80

Этиловый эфир бис(γ-хлоркротил)циануксусной кислоты. К этилату натрия, полученному из 360 мл абс. этанола и 23 г (1 г-ат) натрия, прибавлялось 113 г (1 моль) этилового эфира циануксусной кислоты и 125 г (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь нагревалась 8—10 час. до нейтральной реакции. Получено 249 г (72%) этилового эфира бис(γ-хлоркротил)циануксусной кислоты с т. кип. 142—145°/2 мм, n_D²⁰ 1,4816, d₄²⁰ 1,1311, MR_D 73,16, выч. 73,04. Найдено %: С 53,60; Н 6,00 C₁₃H₁₇NO₂Cl₂. Вычислено %: С 53,76; Н 5,86.

Замещенные аминокислоты. К смеси 4,75 г (0,125 моля) АГЛ и 100 мл абс. эфира при перемешивании прикапывалось 0,5 моля этилового эфира замещенной циануксусной кислоты в 100 мл абс. спирта. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 24 часа, затем растворялась в 30 мл воды. Выделившийся маслянистый слой отделялся, водный экстрагировался хлороформом. Соединенные вытяжки высушивались. Остающиеся после удаления растворителя кристаллы перекристаллизовывались из смеси ацетон-эфир (1:3) (табл. 2).

Гидрохлорид 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7. Смесь 4,2 г (0,0166 моль) 2,8-дихлор-5-оксиметил-5-аминометилнонадиена-2,7, 50 мл абс. бензола и 4 г (0,034 моля) хлористого тионила нагревалась на водяной бане 15—20 мин. Растворитель удалялся, остав-

шиеся кристаллы высушивались в вакууме. Получено 2,8 г (78%) гидрохлорида 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7 с т. пл. 95—98° (бензол). Найдено %: С 42,90; Н 6,12. $C_{11}H_{19}NCl_4$. Вычислено %: С 42,99; Н 6,18.

Таблица 2

Аминоспирты

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	H	43,2	65—66	51,29	51,37	8,39	8,56	8,42	8,56
$Cl_2C=CH(CH_2)_3$	H	38,4	68—70	45,20	45,28	6,90	7,07	6,52	6,60
$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	C_6H_5	46,5	103—104	59,90	60,10	9,86	10,00	6,20	6,37
$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	46,2	101—102	52,24	52,38	7,48	7,54	5,60	5,56

2,8-Дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиен-2,7. К раствору 4 г гидрохлорида 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7 в малом количестве воды прибавлялся 10% раствор карбоната натрия до основной реакции. Полученные кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались. Получено 3,4 г (90%) 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7 с т. пл. 97—98°. Найдено %: С 48,69; Н 6,57. $C_{11}H_{18}NCl_3$. Вычислено %: С 48,79; Н 6,65.

2-Хлор-5-оксиметил-5-цианононен-2. К 0,76 г (0,02 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира при перемешивании прикапывалось 11,4 г (0,04 моля) этилового эфира 2-циано-2-бутил-5-хлоргексеновой-4 кислоты в 50 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 10 час. После обычной обработки получено 6,7 г (76,4%) 2-хлор-5-оксиметил-5-цианононена-2 с т. кип. 165—175/2 мм, n_D^{20} 1,4810, d_4^{20} 1,1085, MR_D 59,60, выч. 59,18. Найдено %: С 62,70; Н 37,0. $C_{11}H_{18}NOCl$. Вычислено %: С 62,40; Н 3,50.

2-Хлор-5-оксиметил-5-карбоксилнонен-2. Смесь 1,85 г (0,008 моля) 2-хлор-5-оксиметил-5-цианононена-2, 3 мл соляной кислоты, 10 мл ледяной уксусной кислоты, 2,5 мл воды нагревалась 10 час., затем разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. После удаления растворителя остаток закристаллизовывался. Получено 1,2 г (60%) 2-хлор-5-оксиметил-5-карбоксилнонена-2 с т. пл. 60—62° (ацетон-эфир). Найдено %: С 56,20; Н 7,70. $C_{11}H_{19}O_3Cl$. Вычислено %: С 56,29; Н 8,10.

1,1-Дихлор-6-оксиметил-6-цианогексен-1. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 9 г (0,036 моля) этилового эфира 2-циано-7,7-дихлоргептена-6 в 100 мл абс. эфира и 0,634 г (0,018 моля) АГЛ в 25 мл абс. эфира получено 5,6 г (75%) 1,1-дихлор-6-оксиметил-6-цианогексена-1 с т. кип. 140—145°/1 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,1707, MR_D 50,28, выч. 50,41. Найдено %: С 46,15; Н 5,30. $C_8H_{11}NO$. Вычислено %: С 46,10; Н 5,28.

1,1-Дихлор-6-оксиметил-6-карбоксилгексен-1. Опыт проводился аналогично получению 2-хлор-5-оксиметил-5-карбоксилнонена-2. Из 0,5 г (0,0024 моля) 1,1-дихлор-6-оксиметил-6-цианогексена-1, 3,5 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл соляной кислоты и 0,8 мл воды получено 0,34 г (62,5%) 1,1-дихлор-6-оксиметил-6-карбоксигексена-1 с т. пл. 51—52°. Найдено %: С 41,50; Н 4,90. $C_8H_{12}O_3Cl_2$. Вычислено %: С 42,30; Н 5,28.

ՄՈՆՈ- եւ ԴԻՏԵՂԱԿԱԿԱՄ ԶԻԱՆՔԱՑԱԽԱԲԹՈՒՆՆԵՐԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ԱՄԻՆԱՍԿՐՈՒՄՆԵՐԻ

Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Ս. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի փոխազդեցությունը 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և 1,1-դիքլորպենտեն-1-ի հետ: Հաստատված է, որ մոնո- և դիտեղակալված ցիանքացախաթթուների էթիլէսթերների և $LiAlH_4$ -ի համապատասխանաբար 1:2,5 մոլային հարաբերության փոխազդեցության դեպքում արդյունքում ստացվում են ամինասպիրտներ, իսկ 1:0,5 մոլային հարաբերության դեպքում՝ ցիանասպիրտներ:

SYNTHESIS OF MONO- AND DISUBSTITUTED CYANOACETIC ACID ESTERS AND THEIR TRANSFORMATION INTO THE CORRESPONDING AMINOALCOHOLS

L. A. VOSKANIAN, G. S. ABRAHAMIAN and M. T. DANGHIAN

The reaction of cyanoacetic acid esters with 1,3-dichlorobutene-2 and 1,1-dichloropentene-1 has been studied. By changing the sequence of the addition of the reagents, it is possible to increase the yields of monosubstituted derivatives.

It has been shown that, when the molar ratio of mono- and disubstituted cyanacetic acid esters and $LiAlH_4$ is 1:2,5; aminoalcohols, are formed while when the ratio in 1:0,5 the reaction product are cyanoalcohols.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Weizmann, M. Sulzbacher, E. Begmann, J. Chem. Soc., 1947, 772.
2. A. Dornou, G. Messwarb, H. Frey, Chem. Ber., 83, 445 (1950).
3. Н. Гейлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, ИЛ, М., 1959, стр. 379.