

УДК

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ
O,S,N-СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Р. А. КУРОЯН, С. А. МИНАСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 XII 1974

*Описаны реакции эфиров глицидных кислот O,S,N-содержащих шестичленных гетероциклов с хлористым водородом, бутиламином и этилмагнийбромидом.

Табл. 2, библиограф. ссылки 2.

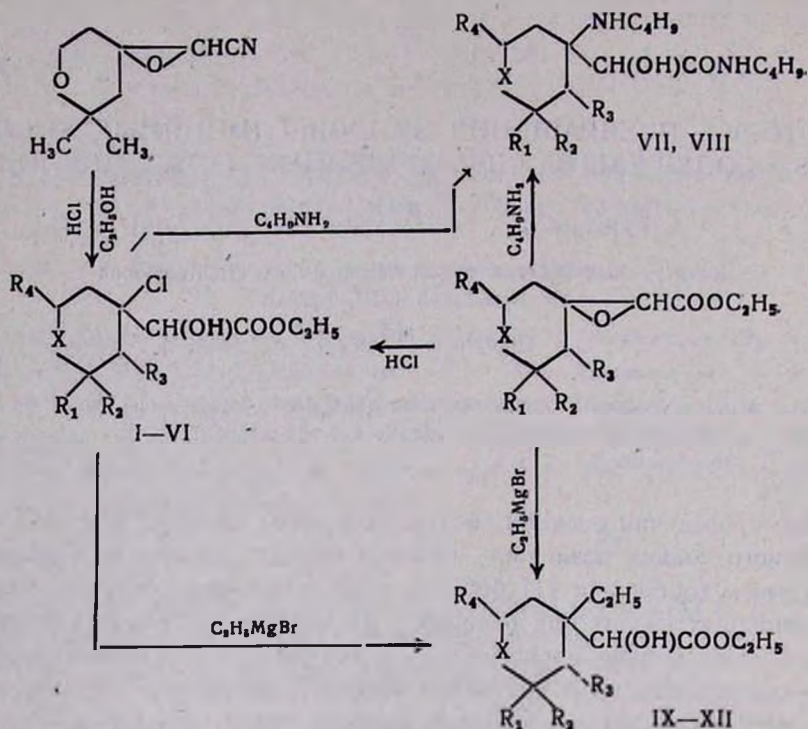
При проведении реакции эфиров глицидных кислот с участием этиленокисного кольца возникает вопрос о порядке раскрытия кольца. В предыдущем сообщении [1] был дан исчерпывающий ответ для нитрилов глицидных кислот при реакции с хлористым водородом в эфире—этиленокисное кольцо раскрывалось у гетероцикла с образованием β -хлор- α -оксинитрила. Для сравнения эфиров и нитрилов глицидных кислот в настоящей работе эфирный раствор эфира глицидной кислоты был подвергнут воздействию хлористого водорода. Продуктом реакции оказался эфир β -хлор- α -оксикислот (I—VI), идентичный полученному из спиртового раствора нитрила глицидной кислоты.

Было показано также, что в обычных условиях эфиры глицидных кислот в присутствии аминов подвергаются аминолизу с образованием амидов глицидных кислот [2]. Оказалось, что при применении аминов с более сильными основными свойствами и в более жестких условиях в реакцию вступает и этиленокисное кольцо.

Для доказательства структуры продуктов реакции соответствующий хлоргидрин (I) в тех же условиях был подвергнут воздействию бутиламина. В обоих случаях в ИК спектрах проявляются характерные полосы поглощения OH- и NH групп и отсутствует поглощение этиленокисного кольца.

Представляет интерес и определение порядка раскрытия этиленокисного кольца при взаимодействии эфиров глицидных кислот с реактивом Гриньяра. По данным ИК спектроскопии и элементного анализа, при взаимодействии эфиров глицидных кислот с эквимольным количеством этилмагнийбромида при 0° в реакцию вступает только этиленокисное кольцо с образованием эфиров оксикислот. И в этом случае для встречного синтеза был применен хлоргидрин (I).

Полученные данными методами продукты идентичны по своим физико-химическим данным и ГЖХ анализу.



Таким образом, во всех вышеупомянутых реакциях этиленокисное кольцо раскрывается у гетероцикла таким образом, что гидроксильная группа становится в α -положение по отношению к карбоксильной группе.

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-4-хлор-4[(α -окси- α -карбэтокс)метил]тетрагидропиран (I). а) Через эфирный раствор 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты при $15\text{--}20^\circ$ пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения, затем реакционную смесь при 0° обрабатывают 20% раствором углекислого калия до нейтральной реакции, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 16,6 г эфира оксикислоты (I).

Остальные эфиры оксикислот (II, V, VI) с тетрагидропирановым и тетрагидротиипирановым циклами получают аналогично. При получении эфиров оксикислот (III, IV) с пиперидиновым циклом в качестве растворителя применяется этиловый спирт.

б) Смесь 4,2 г (0,025 моля) нитрила 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты и 25 мл этилового спирта при $0\text{--}5^\circ$

Таблица 1

Хлоргидрины I-VI

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Анализ, %							
								C		H		N		S	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH ₃	CH ₃	H	H	66,3	120-123/3	1,4750	52,55	52,69	7,80	7,64	—	—	—	—
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	64,9	122-125/2	1,4770	54,80	54,44	8,26	7,99	—	—	—	—
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	61,3	174-175*	—	54,81	54,64	8,22	8,41	5,72	5,31	—	—
CH ₃ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	54,6	169-170*	—	55,94	56,21	8,28	8,71	4,87	5,04	—	—
S	CH ₃	CH ₃	H	H	71,8	156-159/6	1,5050	49,87	49,52	7,41	7,18	—	—	11,88	12,01
S	H	H	CH ₃	CH ₃	72,8	131-135/3	1,5040	49,42	49,52	7,27	7,18	—	—	12,36	12,01
														12,86	13,29

* Т. пл., °C.

насыщают хлористым водородом. Затем отгоняют этиловый спирт, остаток растворяют в 10 мл воды и экстрагируют эфиром. Получено 2,6 г (41,6%) эфира оксикислоты (I), т. кип. $128-131^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4750. Найдено %: С 52,91; Н 7,22; Cl 14,22. $C_{11}H_{19}ClO_4$. Вычислено %: С 52,69; Н 7,64; Cl 14,14.

Выходы и некоторые физико-химические данные эфиров оксикислот приведены в табл. 1.

N-Бутиламид α -окси- α -(2,2-диметил-4-аминобутил-4-тетрагидропиранил)уксусной кислоты (VII). а) Смесь 5,4 г (0,025 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты, 3,7 г (0,05 моля) бутиламина и несколько капель воды нагревают 10 час. при 140° . После охлаждения реакционную смесь подкисляют 18% раствором соляной кислоты до кислой реакции, экстрагируют эфиром и отделяют нижний слой, который обрабатывают избытком углекислого калия и трижды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 2,8 г (36,0%) амида VII, т. кип. $191-194^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 65,00; Н 10,80; N 8,94. $C_{17}H_{34}N_2O_3$. Вычислено %: С 64,93; Н 10,90; N 8,91.

б) Смесь 5 г (0,02 моля) 2,2-диметил-4-хлор-4[(α -окси- α -карбэтоксиг)метил]тетрагидропирана и 4,4 г (0,06 моля) бутиламина нагревают 4 часа при 140° . Получено 2,1 г (30%) амида VII, т. кип. $183-186^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 64,71; Н 10,65; N 9,04. $C_{17}H_{34}N_2O_3$. Вычислено %: С 64,93; Н 10,90; N 8,91.

N-Бутиламид α -окси- α -(1,2,5-триметил-4-аминобутил-4-пиперидил)уксусной кислоты (VIII). Аналогично из 7,3 г (0,032 моля) этилового эфира 4,6,7-триметил-1-окса-6-азаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты и 4,7 г (0,065 моля) бутиламина получено 4,8 г (45,7%) амида VIII. Т. кип. $193-195^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4910. Найдено %: С 66,30; Н 11,28; N 12,39. $C_{18}H_{37}N_3O_2$. Вычислено %: С 66,01; Н 11,38; N 12,83.

2,2-Диметил-4-этил-4[(α -окси- α -карбэтоксиг)метил]тетрагидропиран (IX). а) К охлажденному до 0° раствору этилмагнийбромиды, приготовленному из 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила, 2,4 г (0,1 г-ат) магния и 40 мл сухого эфира, при перемешивании медленно добавляют 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах $0-5^{\circ}$. По окончании реакции перемешивание продолжают еще 1 час при комнатной температуре, затем охлаждают до $5-10^{\circ}$, образовавшийся комплекс разлагают водой и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 16,7 г (68,6%) эфира оксикислоты IX.

Аналогично получены остальные эфиры оксикислот (X—XII).

б) Аналогично из 0,97 г (0,04 г-ат) магния, 4,4 г (0,04 моля) бромистого этила, 10 мл сухого эфира и 10 г (0,04 моля) 2,2-диметил-4-хлор-4[(α -окси- α -карбэтоксиг)метил]тетрагидропирана получено 4,1 г (42,5%)

эфира оксикислоты (IX). Т. кип. 121—124°/3 мм, n_D^{20} 1,4725. Найдено %: С 63,81; Н 9,71. $C_{13}H_{24}O_4$. Вычислено %: С 63,90; Н 9,90.

Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

 Эфиры α -оксикислот IX—XII

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Анализ, %					
								С		Н		S	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
O	CH ₃	CH ₃	H	H	68,6	116—117/3	1,4725	63,94	63,90	9,60	9,90	—	—
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	62,0	133—137/4	1,4740	64,90	65,08	9,87	10,15	—	—
S	CH ₃	CH ₃	H	H	76,9	142—144/4	1,5060	59,80	59,96	9,20	9,29	12,27	12,31
S	H	H	CH ₃	CH ₃	67,3	138—140/4	1,5040	59,72	59,96	8,98	9,29	12,02	12,31

O, S, N-ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐՈՎ ԳԼԻՑԻԴԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են O, S, N-պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ տեղակալիչներ պարունակող գլիցիդային թթուների էսթերների ռեակցիաները քլորջարժնի, բուտիլամինի և էթիլմագնեզիումի բրոմիդի հետ: Ցույց է տրված, որ էթիլենօքսիդային օղակը բոլոր դեպքերում բացվում է ալիպես, որ OH խումբը կանգնում է կարբոնիլի նկատմամբ α -դիրքում:

SOME TRANSFORMATIONS OF GLYCIDIC ACID ESTERS OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC COMPAUNDS CONTAINING O, S and N

R. H. KUROYAN, S. A. MINASSIAN and S. H. VARTANIAN

The reactions of six-membered heterocyclic glycidic acid esters containing O, S and N with hydrogen chloride, butyl amine and ethyl magnesium bromide have been studied. It has been shown that in all cases the ethylene oxide ring opens is such a way that the OH group stands in α -position with respect to the carbonyl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
2. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 233 (1974).