

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
 ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ

КОНДЕНСАЦИЯ АЛКИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ И АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕ-
 ТОУКСУСНЫХ ЭФИРОВ С ХЛОРИСТЫМ АЦЕТИЛОМ

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

Ереванский государственный университет

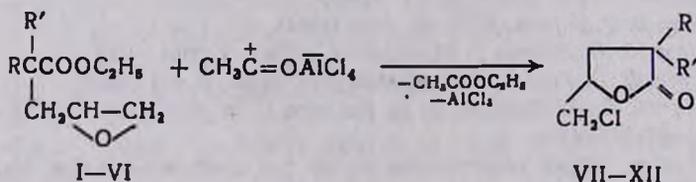
Поступило 10 XII 1975

Исследована реакция алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с хлористым ацетилом как в присутствии катализатора $AlCl_3$, так и без него. В первом случае окисный цикл размыкается со стороны первичного атома углерода с образованием 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолидов и 2-алкил-2-ацетил-4-хлорметил-4-бутанолидов, щелочным гидролизом и декарбоксилированием которых получены 2-алкил-4-гидроксиметил-4-бутанолиды, во втором—окисный цикл, по-видимому, размыкается в двух направлениях.

Табл. 1, библиографических ссылок 4.

Продолжая исследования по изучению химических превращений замещенных глицидилмалоновых и глицидилацетоуксусных эфиров [1, 2], мы изучили реакцию присоединения хлористого ацетила к алкилглицидилмалоновым (I—III) и алкилглицидилацетоуксусным (IV—VI) эфирам как в присутствии $AlCl_3$, так и без него.

С $AlCl_3$ реакции протекают в основном в одном направлении, приводя к образованию 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолидов (VII—IX) и 2-алкил-2-ацетил-4-хлорметил-4-бутанолидов (IX—XII) по схеме

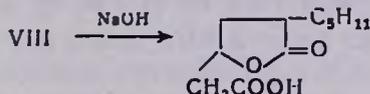


I, VI, VII, X, $R = C_4 H_9$; II, V, VIII, XI, $R = C_5 H_{11}$; III, VI, IX, XII, $R = C_6 H_{13}$;

VII—IX, $R' = C O O C_2 H_5$; X—XII, $R' = C H_3 C O$.

Соединения VII—XII—вязкие, светло-желтые жидкости, хорошо растворимые в спирте, эфире, ацетоне, бензоле, не растворимые в воде. Их строение установлено данными элементного анализа и ИК спек-

тров. В спектрах имеются полосы поглощения при 1770, 1737, 1723 и 1252 см^{-1} . Кроме этого, лактон VIII был подвергнут щелочному гидролизу и декарбоксилированию в известный 2-амил-4-гидроксиметил-4-бутанолид (XIII) [3], а также получен по [4].



При взаимодействии I—VI с хлористым ацетилом без катализатора после циклизации и отгонки в азотной ловушке ГЖХ были обнаружены продукты отщепления $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, а отогнанная фракция представляла собой неразделимую смесь двух лактонов. Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, о двух направлениях расщепления окисного кольца.

Экспериментальная часть

Хроматографирование продуктов отщепления проводилось на приборе «ЛХМ-8МД» с катарометром на аналитической колонке 2000×4 мм (сталь), наполнитель—ДМФС 15% на хромосорбе-6. Температура разделения 50°, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. Время удерживания для хлористого этила 31 сек., для этилацетата 1 мин. 21 сек. Хроматографические данные для лактонов получены на приборе «ЛХМ-7А» с катарометром на аналитической колонке 2000×4 мм (сталь), наполнитель—SE-301, 5% на хроматоне N-AW. Температура разделения 250°, скорость газа-носителя (гелий) 70 мл/мин. ИК спектры записаны на спектрометре ИКС-14.

Реакция алкилглицидилмалоновых (I—III) и алкилглицидилацетоксусных (IV—VI) эфиров с хлористым ацетилом в присутствии AlCl_3 . К 0,013 г AlCl_3 добавляют 0,037 моля хлористого ацетата. При перемешивании по каплям прибавляют 0,037 моля I, II или IV—VI. Реакционную смесь нагревают 4 часа при 70°, затем перегоняют в вакууме. Получают VII—IX или X—XII (табл.).

Лактоны VII—XII

Таблица

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Cl, %	
						найдено	вычислено
VII	C_4H_9	62,0	132—136/1	1,1367	1,4629	13,9	13,52
VIII	C_5H_{11}	54,5	178—179/5	1,1087	1,4599	12,52	12,84
IX	C_6H_{13}	53,0	164—165/0,5	1,0954	1,4598	12,45	12,22
X	C_4H_9	84,0	100—105/0,5	1,0840	1,4533	15,52	15,27
XI	C_5H_{11}	72,5	110—112/0,5	1,0574	1,4513	14,38	14,34
XII	C_6H_{13}	65,2	124—126/0,5	1,0563	1,4583	13,94	13,63

Встречный синтез 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолида (VIII). К 10 г (0,035 моля) II при охлаждении добавляют 10 мл 5,9 н эфирного раствора хлористого водорода. Смесь оставляют на 48 час. при 20—22°, затем перегоняют в вакууме. Получают 3,7 г (60%) лактона VIII, т. кип. 165—170°/1 мм, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,1081.

Щелочной гидролиз лактона VIII. Смесь 3 г (0,0105 моля) лактона VIII, 10 мл воды и 0,75 г едкого натра кипятят 4 часа, затем экстрагируют эфиром и водный слой подкисляют соляной кислотой. Маслообразный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои сушат над сульфатом магния. Эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,2 г (58%) лактона XIII, т. кип. 164°/1 мм, т. пл. 58° (петролейный эфир).

ԱԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ԵՎ
ԱԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ
ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ԱՑԵՏԻԼ ՔԼՈՐԻԴԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ
և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ակիլգլիցիդիլմալոնատների և ակիլգլիցիդիլացետատների ակիլգլիցիդիլմալոնատների և ակիլգլիցիդիլացետատների հետ $AlCl_3$ -ի ներկայությամբ, այնպես էլ առանց կատալիզատորի: Ցույց է տրված, որ կատալիզատորի ներկայության ժամանակ օքսիդային օղակը բացվում է առաջնային ածխածնի ատոմի կողմից և համապատասխանաբար ստացվում են 2-ակիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-քլորմեթիլ- և 2-ակիլ-2-ացետիլ-4-քլորմեթիլ-4-բուտանոլիդներ: Կատալիզատորի բացակայության դեպքում օքսիդային օղակը բացվում է և առաջնային, և երկրորդային ածխածնի ատոմի կողմից և ստացվում է երկու լակտոնների խառնուրդ:

CONDENSATION OF DIETHYL ALKYLGLYCIDYLMALONATES
AND ETHYLALKYLGLYCIDYLACETOACETATES WITH
ACETYL CHLORIDE

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

It was shown that 2-alkyl-2-ethoxycarbonyl-4-chloromethyl and 2-alkyl-2-acetyl-4-chloromethyl-4-butanolides are formed as a result of condensation of the title compounds with acetylchloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 905 (1969); Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Дж. В. Аветисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 45 (1970); Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 7, 1795 (1971); Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Г. Б. Амбарцумян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 11, 528 (1975).

2. Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. А. Ягубян, Арм. хим. ж., 24, 888 (1971); Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятыан, Э. А. Ягубян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 936 (1972); Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, Ю. А. Бунятыан, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
3. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Науч. тр. ЕГУ, 53, 14 (1956).
4. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 583 (1971).