ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXI, № 2—3, 1978

УДК 547.466

СИНТЕЗ γ-ЛАКТОНОВ 2,7-ДИАЛКИЛ-2-АМИНО-5-ОКСИ-ОКТАН-1,8-ДИОВЫХ КИСЛОТ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. А. МАНУКЯН и М. Т. ДАНГЯН

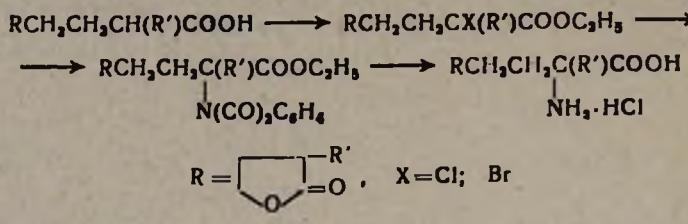
Ереванский государственный университет

Поступило 16 V 1977

Из этиловых эфиров γ-лактонов 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот получены соответствующие аминолактонокислоты.
Табл. 2, библ. ссылок 4.

Ранее [1, 2] было установлено, что 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовые кислоты легко подвергаются каталитической или термической циклизации, образуя соответствующие лактонокислоты. Было показано также, что от названных непредельных кислот можно легко перейти к непредельным диаминокарбоновым кислотам. Представляло определенный интерес совмещением этих данных получить аминокислоты, содержащие лактонную группировку. Соединения такого типа в литературе известны [3, 4]. Разработанный нами метод позволяет синтезировать α-аминокислоты с заместителями в различных положениях. С этой целью 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовые кислоты по методике [1] превращались в γ-лактоны, которые хлористым тионилом переводились в хлорангидриды. Взаимодействием последних с PCl_5 или PBr_5 с последующей обработкой этиловым спиртом получены этиловые эфиры γ-лактонов 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот. В ИК спектре последних обнаружены полосы поглощения сложноэфирного и лактонного карбонилов при 1745 и 1780, а также С—О—С при 1050—1200 $см^{-1}$. Наличие лактонного цикла доказано также титрованием 0,1 *н* щелочью при нагревании в присутствии фенолфталеина.

Указанные эфиролактоны реакцией Габриэля превращены в фталимидные производные, последние без дополнительной очистки гидролизом смесью уксусной и соляной кислот переведены в хлористоводородные соли γ-лактонов 2,7-диалкил-2-амино-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот. Чистота полученных солей контролировалась с помощью бумажной хроматографии. В ИК спектрах хлористоводородных солей обнаружены полосы поглощения при 1600 (NH_3), 1706 (неион. COOH группа), 1760 $см^{-1}$ (лактон. карбонил), а также деформационные колебания С-ОН при 1250 $см^{-1}$.



Экспериментальная часть

Этиловый эфир γ-лактона 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовой кислоты. Смесь 0,01 моля γ-лактона 2,7-диалкил-4-оксиоктан-1,8-диовой кислоты, 30 *мл* абс. бензола и 0,01 моля хлористого тионила нагревали на водяной бане 2 часа. Отгоняли бензол, остаток перегоняли в вакууме. 0,01 моля хлорангидрида, 0,02 моля PCl_5 или PBr_5 нагревали при 140—150° 4 часа. Отгоняли треххлористый или трехбромистый фосфор и к остатку приливали избыток абс. этилового спирта. Спирт отгоняли, остаток фракционировали (табл. 1).

Таблица 1

Этиловые эфиры γ-монолактонов 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот

R′	X	Выход, %	Т. кип., °C/2 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Hal	C	H	Hal
C_2H_5	Cl	80	170—172	1,0697	1,4520	57,50	7,70	11,89	57,80	7,84	12,20
C_3H_7	Cl	78	176—178	1,0621	1,4583	60,53	8,35	10,93	60,27	8,40	11,15
C_4H_9	Cl	76	182—184	1,0542	1,4650	61,95	9,18	9,70	62,30	8,90	10,20
C_5H_{11}	Cl	73	194—196	1,0350	1,4681	63,75	9,10	9,15	64,08	9,35	9,48
изо-C_5H_{11}	Cl	70	188—190	1,0325	1,4642	64,28	9,50	9,21	64,08	9,35	9,48
C_2H_5	Br	72	180—182	1,2423	1,4700	50,35	6,80	23,57	50,49	6,56	23,88
C_4H_9	Br	74	198—200	1,1682	1,4771	55,40	7,68	20,60	55,24	7,93	20,46

Таблица 2

Хлористоводородные соли γ-монолактонов 2,7-диалкиламино-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот

R′	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
C_2H_5	80	104—106	51,30	7,55	4,85	12,90	51,52	7,87	5,00	12,70
C_3H_7	78	109—111	54,38	8,80	4,30	11,10	54,63	8,45	4,55	11,54
C_4H_9	82	113—115	56,94	8,65	4,10	10,21	57,22	8,94	4,17	10,58
C_5H_{11}	79	128—130	59,20	9,57	3,75	9,48	59,42	9,35	3,85	9,76
изо-C_5H_{11}	77	134—136	59,60	9,60	3,80	9,90	59,42	9,35	3,85	9,76

Хлористоводородная соль γ-лактона 2,7-диалкил-2-амино-5-оксиоктан-1,8-диовой кислоты. 0,01 моля этилового эфира γ-лактона 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовой кислоты, 30 *мл* сухого диметилформамида и 0,01 моля фталимида калия нагревали при 120—130° 10 час., охлаждали, отфильтровывали, хлороформ отгоняли. Фталимидное производное гидролизовали кипячением со смесью соляной и уксусной кислот в течение 8 час. Водный слой выпаривали, образовавшуюся хлористоводородную соль промывали эфиром и высушивали (табл. 2). Хлористоводородные соли, полученные из бромлактонов и хлорлактонов, идентичны.

2,7-ԴԻԱԼԿԻԼ-2-ԱՄԻՆՆ-5-ՕՔՍԻՕԿՏԱՆ-1,8-ԴԻԹԹՎԻ γ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Հ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-2-հալոգեն-5-օքսիօկտան-1,8-դիթթուների γ-լակտոններից ստացվել են համապատասխան ամինալակտոնաթթուները։ Նրանք γ-լակտոնաթթուները ստացվել են 2,7-դիալկիլ-4-օկտեն-1,8-դիթթուներից։

SYNTHESIS OF γ-LACTONES OF 2,7-DIALKYL-2-AMINO-5-HYDROXYOCTANE-1,8-DICARBOXYLIC ACIDS

A. H. HACHNAZARIAN, M. A. MANUKIAN and M. T. DANGHIAN

The title compounds have been prepared from the corresponding 2-halo-γ-lactones. The initial lactonoacids were obtained from 2,7-dialkyl-4-octene-1,2-dicarboxylic acids.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Данегян*, Авт. свид. СССР, № 301332, Бюлл. изобр. от 21.IV.1971.
2. *А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, К. С. Баданян, М. Т. Дангян*, ХГС, 1971, 1590.
3. *Ю. А. Берлин, Ю. П. Волков, М. Н. Колосов, М. М. Шемякин*, ЖОХ, 33, 798 (1963).
4. *S. Senoh, S. Imamoto, J. Maeno, Jamashita*, Tetrah. Lett., 1964, 3431.