

ФРАГМЕНТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КЕТОЭФИРОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

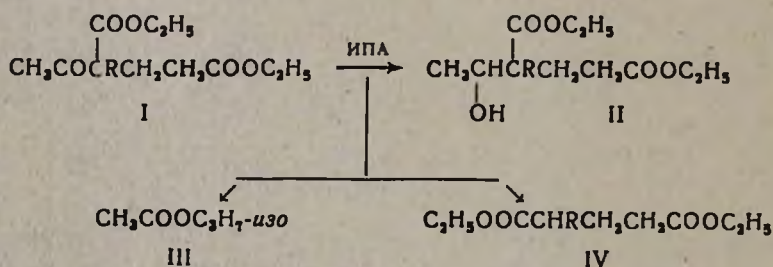
Ереванский государственный университет

Поступило 21 VII 1977

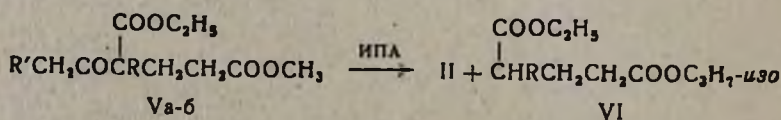
Показано, что восстановление диэтиловых эфиров α -алкил- α -ацетилглutarовых кислот изопропилатом алюминия (ИПА) сопровождается фрагментацией с получением диэтиловых эфиров алкилглutarовых кислот и изопропилацетата.

Библ. ссылок 7.

Ранее [1] нами сообщалось, что восстановление диэтиловых эфиров α -алкил- α -ацетилглutarовых кислот ИПА приводит к образованию эфиров α -алкил- α -(α' -оксизтил)глutarовых кислот с выходами 40—51%. Однако в дальнейшем было замечено, что наряду с нормальными продуктами восстановления получают диэтиловые эфиры алкилглutarовых кислот, образующиеся в результате частичной фрагментации исходных кетозэфиров под действием ИПА.



Изучено влияние различных факторов на ход реакции. Оказалось, что наилучшие выходы получаются при 0,25 М растворе ИПА. С увеличением значения $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9$ выход продукта фрагментации снижается. Показано, что при введении второго электроноакцепторного заместителя (Br или $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) в α или α' -положении карбонильной группы кетозэфира реакция исключительно смещается в сторону фрагментации.



Va. $\text{R}'=\text{Br}$, $\text{R}=\text{алкил}$; Vб. $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Строение продуктов фрагментации установлено химическими превращениями и сопоставлениями констант с литературными данными. Так, омылением эфиров IV получены α -замещенные глutarовые кислоты, а VI ($R=CH_2COOC_2H_5$)—1,2,4-бутантрикарбоновая кислота (VII). Последняя получена также омылением Vб.

Экспериментальная часть

Исходные кетозфиры получены по [2]. Чистота полученных продуктов проверена методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности.

Восстановление диэтилового эфира α -этил- α -ацетилглutarовой кислоты ИПА. Опыт проведен по [1]. Взято 25,8 г (0,1 моля) кетозфира и 400 мл (0,1 моля) 0,25 М раствора ИПА. После обработки и отгонки растворителей выделено 3,7 г (35,5%) изопропилацетата с т. кип. 85°/630 мм, n_D^{20} 1,3840, по [3], т. кип. 88°/760 мм, n_D^{20} 1,3843. При перегонке остатка в вакууме получены две фракции. После повторной перегонки 1 фракции получено 6,50 г (30%) диэтилового эфира этилглutarовой кислоты с т. кип. 92—93°/1 мм, d_4^{20} 0,9831, n_D^{20} 1,4245. MR_D 56,18, выч. 56,30. Найдено %: С 61,02; Н 9,10. $C_{11}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 61,11; Н 9,25. Из второй фракции получено 11,7 г (45%) диэтилового эфира α -этил- α -(α' -оксиэтил)глutarовой кислоты с т. кип. 126°/1 мм, n_D^{20} 1,4525. По [1], т. кип. 125—126°/1 мм, n_D^{20} 1,4525.

Восстановлением диэтилового эфира α -бутил- α -ацетилглutarовой кислоты получены: а). 30% изопропилацетата, б) 25% диэтилового эфира бутилглutarовой кислоты, т. кип. 103—105°/1 мм, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,9576. MR_D 65,42, выч. 65,54. Найдено %: С 63,77; Н 9,70. $C_{13}H_{24}O_4$. Вычислено %: С 63,93; Н 9,83. в) 54,2% диэтилового эфира α -бутил- α -(α' -оксиэтил)глutarовой кислоты, т. кип. 147—148°/2 мм, n_D^{20} 1,4550. По [1], т. кип. 134—136°/1 мм, n_D^{20} 1,4550.

Восстановление этил(β-карбметоксиэтил)ацетоуксусного эфира. Опыт проведен аналогично предыдущему. Кроме изопропилацетата, после 2-кратной перегонки получены также: а) 53% метилового эфира γ-этил-γ-карбэтокси-δ-оксикапроновой кислоты, т. кип. 114—115°/1 мм, n_D^{20} 1,4579. По [1], т. кип. 116—118°/1 мм. б). 28% изопропилового эфира γ-карбэтоксикапроновой кислоты, т. кип. 78—79°/1 мм, n_D^{20} 1,4245, d_4^{20} 0,9641. MR_D 60,93, выч. 60,92. Найдено %: С 62,70; Н 9,71. $C_{12}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 62,60; Н 9,60. R_f 0,57 (этанол: гексан: петр. эфир, 0,5 : 1: 22,5).

Восстановлением бутил(β-карбметоксиэтил)ацетоуксусного эфира получены: а). 60% метилового эфира γ-бутил-γ-карбметокси-δ-оксикапроновой кислоты, т. кип. 125—126°/1 мм, n_D^{20} 1,4590. По [1], т. кип. 125—126°/1 мм, n_D^{20} 1,4600. б). 23,3% изопропилового эфира γ-карбэтоксикапроновой кислоты, т. кип. 101—102°/1 мм, n_D^{20} 1,4282, d_4^{20} 0,9494. MR_D 69,94, выч. 70,16. Найдено %: С 65,26; Н 10,15. $C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 65,10; Н 10,07. R_f 0,54 (в той же системе).

Восстановлением бутил (β -карбметоксиэтил)- γ -бромацетоуксусного эфира получены: а) изопропиловый эфир бромуксусной кислоты с т. кип. $52-54^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4432, d_4^{20} 1,3980, что соответствует [4]. б) 76,2% изопропилового эфира γ -карбэтоксикаприловой кислоты, т. кип. $123-124^\circ/2,5$ мм, n_D^{20} 1,4282. R_f 0,64 (в той же системе).

α -Этилглутаровая кислота. К раствору 6 г (0,15 моля) едкого натра в 6 мл воды прибавляют 11,5 г (0,05 моля) изопропилового эфира γ -карбэтоксикапроновой кислоты. Затем смесь нагревают в течение 2 час., растворяют в воде, а после охлаждения экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют соляной кислотой и снова экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовывается. Выход 5,6 г (70%), т. пл. 59° . По [5], т. пл. $59-60^\circ$. Этилглутаровая кислота получена так же из диэтилового эфира этилглутаровой кислоты, т. пл. 60° . Смешанная проба плавится при 60° . Таким же образом гидролизуются остальные эфиры с получением бутилглутаровой кислоты, т. пл. 49° . Смешанная проба плавится при 49° . По [5], т. пл. 49° .

Метиловый эфир- γ -карбэтокси- γ -карбэтоксиметил- δ -кетокaproновой кислоты (V б). К смеси 21,6 г (0,1 моля) диэтилового эфира ацетилантарной кислоты [6] и 8,8 г (0,1 моля) метакрилата при перемешивании по каплям добавляют метилат натрия (0,1 г Na в 4 мл метанола) так, чтобы температура смеси не превышала 50° . Затем смесь нагревают на водяной бане 7 час. при 50° . После охлаждения обрабатывают подкисленной (HCl) водой до слабокислой реакции и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток дважды перегоняют в вакууме. Выход 22,3 г (73,2%), т. кип. $137-138^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4500, d_4^{20} 1,1300. MR_D 71,80, выч. 71,82. Найдено %: C 55,64; H 7,31. $C_{14}H_{22}O_7$. Вычислено %: C 55,62; H 7,28. R_f 0,73 (петр. эфир: спирт—22:1).

Восстановление метилового эфира γ -карбэтокси- γ -карбэтоксиметил- δ -кетокaproновой кислоты (Vб). Опыт проведен аналогично предыдущим. При восстановлении 15,1 г (0,05 моля) кетоефира (Vб) 0,25 M раствором изопропилата алюминия, кроме изопропилацетата, получено 10,1 г (70%) диэтилового эфира β -карбизопропоксизетилантарной кислоты (VI, $R=CH_2COOC_2H_5$) (продукт фрагментации) с т. кип. $140-142^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4330, d_4^{20} 1,0400. MR_D 71,96, выч. 71,81. Найдено %: C 58,42; H 8,72. $C_{14}H_{24}O_6$. Вычислено %: C 58,33; H 8,69. R_f 0,64 (в той же системе).

1,2,4-Бутантрикарбоновая кислота (VII). Получена щелочным гидролизом эфира VI ($R=CH_2COOC_2H_5$) с выходом 65%, т. пл. $119-120^\circ$ (этилацетат). По [7], т. пл. $120-121^\circ$. Кислота (VII) также получена гидролизом (Vб) конц. раствором едкого кали. Т. пл. 120° . Смешанная проба обеих кислот плавится при 120° .

ՄԻ ՔԱՆԻ ԿԵՏՈԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՖՐԱԳՄԵՆՏԱՑԻԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ
ԻԶՈՊՐՈՊԻԼԱՏՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ α -ալկիլ- α -ացետիլգլուտարաթթուների վերականգնումը ալյումինի իզոպրոպիլատով նորմալ վերականգնման պրոդուկտների հետ միասին ռեակցիան ուղեկցվում է ելային էսթերների ճեղքմամբ: Ծեղքման արդյունքում ստացվում են իզոպրոպիլացետատ և ալկիլգլուտարաթթվի էսթերներ: Ցույց է տրված, որ տեղակալիչների արժեքի մեծացմամբ ճեղքման ռեակցիան մասամբ ճնշվում է: Կետոնային կարբոնիլային խմբին հարևան ածխածնի մոտ էլեկտրոնակցեպտոր տեղակալիչների ներմուծման ժամանակ ճեղքման ռեակցիան դառնում է հիմնական ուղղութիւն:

FRAGMENTATION OF SOME KETOESTERS DURING REDUCTION
WITH ALUMINUM ISOPROPYLATE

M. G. ZALINIAN, V. S. HARUTYUNIAN and M. T. DANGHIAN

The reduction of diethyl α -alkyl- α -acetyl glutarates with aluminum isopropylate was studied. It was found that together with the normal reduction products isopropylacetate and alkyl glutarates are formed as a result of the cleavage of the initial ketoesters. The influence of various factors on the reaction course was studied. It was shown that when electronoacceptor groups were introduced into the α -position of the ketonic group the fragmentation became predominant. The structure of the fragmentation products was proved by chemical transformations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 827 (1973).
2. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 763 (1972).
3. Об. практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 390.
4. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., 1949, 1, 263.
5. М. Т. Ansell, D. H. Nev, J. Chem. Soc., 1950, 1683.
6. Синт. орг. преп., 2, 58 (1949).
7. P. O. Tautuy, E. J. Pripl, J. Am. Chem. Soc., 70, 2828 (1948).