

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
 ОКСИРАНОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ И
 КЕТОНАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

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

Ереванский государственный университет

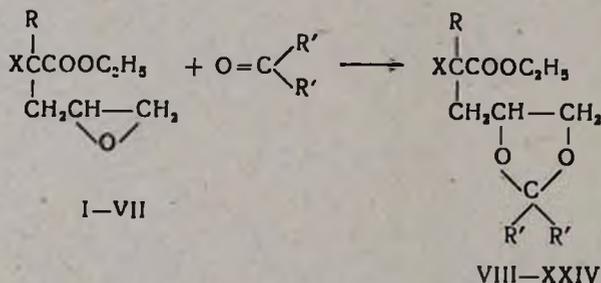
Поступило 15 IX 1977

Взаимодействие алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с циклопентаном, циклогексаном и ацетоном в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора приводит к образованию соответствующих функционально замещенных новых диоксоланов.

Табл. 3, библи. ссылок 3.

Известны способы получения 1,3-диоксоланов взаимодействием окисей с циклическими и алифатическими кетонами, бензальдегидом [1—3].

В настоящей работе изучено взаимодействие алкилглицидилмалоновых (I—IV) и алкилглицидилацетоуксусных (V—VII) эфиров с циклопентаном, циклогексаном и ацетоном в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора, приводящее к образованию соответствующих диоксоланов (VIII—XXIV).



X = COOC₂H₅ (I—IV, VIII—XV); COCH₃ (V—VII, XVI—XXIV);

R = C₄H₉; C₆H₁₁; C₆H₁₃; C₆H₁₅;

R' = CH₃ (XXII—XXIV); R'R' = (CH₂)₄ (VIII—XI, XVI—XVIII);

R'R' = (CH₂)₃ (XII—XV, XIX—XXI).

Оксираны V—VII с ацетоном легко реагируют при комнатной температуре, а оксираны I—VII с циклопентаном и циклогексаном реагируют при нагревании до 60°.

Строение диоксоланов VIII—XXIV подтверждено ИК и ПМР спектрами.

Таблица 1

2-(2'-Алкил-2'-диэтоксикарбонил)этил]-1,4-диоксоспиро(4,!)нонаны (VIII—XI)
и -(4,5)деканы (XII—XV); X=COOC₂H₅

№ соеди- нений	R	R'R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
							C	H	C	H	
VII	C ₄ H ₉	ЦИКЛО- ПЕНТАНОН	38	145—150 (0,5)	1,0612	1,4643	63,4	8,8	64,0	8,98	0,59
IX	C ₅ H ₁₁		42	165—170 (0,5)	1,0703	1,4692	65,4	9,0	64,86	9,18	0,61
X	C ₆ H ₁₃		45	170—175 (0,5)	1,0662	1,4662	65,2	9,4	65,92	9,37	0,64
XI	C ₇ H ₁₅		48	180—185 (0,5)	1,0405	1,4632	67,2	9,8	67,6	9,8	0,63
XII	C ₄ H ₉	ЦИКЛО- ГЕКСАНОН	40	154—156 (0,5)	1,0613	1,4631	64,1	9,4	64,9	9,2	0,60
XIII	C ₅ H ₁₁		42	153 (0,5)	1,0512	1,4629	65,0	9,6	65,6	9,3	0,61
XIV	C ₆ H ₁₃		48	171 (0,5)	1,0252	1,4618	66,3	9,1	66,3	9,5	0,62
XV	C ₇ H ₁₅		51	190—195 (0,5)	1,0456	1,4627	68,7	9,9	68,1	10,0	0,63

Таблица 2

2-[(2'-Алкил-2'-ацетил-2'-этоксикарбонил)этил]-1,4-диоксоспиро(4,4)нонаны
(XVI—XVIII) и -(4,5)деканы (XIX—XXI); X=COCH₃

№ соеди- нений	R	R'R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
							C	H	C	H	
XVI	C ₄ H ₉	ЦИКЛО- ПЕНТАНОН	39	128 (0,5)	1,1554	1,4622	66,57	9,21	66,66	9,2	0,56
XVII	C ₅ H ₁₁		42	142 (0,5)	1,1371	1,4619	67,3	9,45	67,05	9,4	0,55
XVIII	C ₆ H ₁₃		43	150—155 (0,5)	1,1163	1,4638	67,8	9,7	67,8	9,64	0,54
XIX	C ₄ H ₉	ЦИКЛО- ГЕКСАНОН	40	130 (0,5)	1,0645	1,4610	67,45	9,36	67,05	9,41	0,57
XX	C ₅ H ₁₁		44	141—144 (0,5)	1,0337	1,4605	67,3	9,4	67,8	9,6	0,55
XXI	C ₆ H ₁₃		46	145 (0,5)	0,9937	1,4600	66,9	9,2	66,6	9,5	0,58

2-[(2'-Алкил-2'-ацетил-2'-этоксикарбонил)этил]-5,5-диметил-1,4-диоксопентаны XXII—XXIV. Смесь 0,014 моля алкилглицидилацетоуксусного эфира, 13 мл ацетона и 0,1 мл эфирата BF₃ оставляют 48 час. при комнатной температуре, затем обрабатывают 10 мл насыщенного раствора поташа. После отделения маслянистого слоя и экстрагирования водяного слоя объединенные органические слои сушат над сульфатом натрия, удаляют эфир и избыток ацетона, остаток разгоняют в вакууме (табл. 3).

Кислотный гидролиз XIII, XX. Смесь 0,015 моля XIII или XX и 10 мл 5% HCl нагревают на водяной бане 5—6 час. и после охлаждения обрабатывают насыщенным раствором поташа до нейтральной реакции. Отделяют маслянистый слой, присоединяют его к эфирным экстрактам водного слоя, сушат над сульфатом магния. Удаляют эфир и циклогексанон (т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 161°, метанол), остаток разго-

няют в вакууме. Получают XXV с т. кип. 155—160°/0,5 мм, выход 90%, n_D^{20} 1,4635. Найдено %: С 61,00; Н 8,51. $C_{13}H_{22}O_5$. Вычислено %: С 60,73; Н 8,52. XXVI с т. кип. 138°/0,5 мм, выход 87%, т. пл. 42°. Найдено %: С 63,15; Н 8,59. Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

Таблица 3

2-[(2'-Алкил-2'-ацетил-2'-этоксикарбонил)этил]-5,5-диметил-1,4-диоксапентаны (XXII—XXIV); X = COCH₃

№ соедине- ний	R ⁰	Выход, %	Т. кип., °С/0,5 мм	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
					С	Н	С	Н	
XXII	C ₄ H ₉	40	140—145	53	63,97	9,31	64,0	9,33	0,54
XXIII	C ₅ H ₁₁	42	145—150	55	61,5	9,56	64,96	9,55	0,55
XXIV	C ₆ H ₁₃	43	150—152	55	65,66	9,7	65,8	9,7	0,53

Встречный синтез XIII. Смесь 0,072 моля амилглицидилмалоново-го эфира, 0,3 г конц. серной кислоты и 30 мл воды нагревают при 80—85° 3 часа, затем нейтрализуют небольшим количеством поташа и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над безводным сульфатом натрия, добавляют 0,144 моля циклогексанона и 4 часа нагревают при 60°. После удаления избытка кетона остаток разгоняют в вакууме. Получают 8 г (42,5%) XIII с т. кип. 153—155°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4630. Найдено %: С 65,3; Н 9,2. $C_{21}H_{36}O_6$. Вычислено %: С 65,6; Н 9,3.

ՈՉ ՍԻՄԵՏՐԻԿ ՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋՄՈՆԵԿՈՒԱՅԻՆ
ԿՈՆԴԵՆՍԱՌԻՄԸ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ԱՑԵԿԼԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Դ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, ԾԱԿ Ա. ԲՈՒՆԻԱՏՅԱՆ
Ե Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ալկիլգլիցիդիլմալոնատի և ալկիլգլիցիդիլացետոա-
ցետատի էթիլգլիցիդիլմալոնատի փոխազդեցությունը
ցիկլոհեքսանոնի, ցիկլոպենտանոնի
և ացետոնի հետ $F_3BO(C_2H_5)_2$ -ի ներկայությամբ
բերում է դիօկսոլանների
առաջացմանը:

INTRAMOLECULAR CONDENSATION OF NON-SYMMETRICAL
OXIRANES WITH SOME CYCLIC AND ALIPHATIC KETONES

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTSOUMIAN, Yu. A. BOUNIATIAN
and M. T. DANGHIAN

The interaction of diethyl alkylglycidylmalonates and ethyl alkylglycidylacetoacetates with cyclohexanone, cyclopentanone, and acetone in the presence of catalytic amounts of EF_3 etherate yielded some new dioxolanes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Яндовский, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 4, 1758 (1968).
2. В. N. Blachett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, A. H. Lewis, G. R. Zittle, G. J. Wright, Tetrah., 26, 1311 (1970).
3. И. Г. Тищенко, О. Н. Бубень, Г. З. Стасевич, ХГС, 7, 885 (1974).