

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ И
 АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕТОУКСУСНЫХ ЭФИРОВ
 С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЕРА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и М. Т. ДАНГЯН

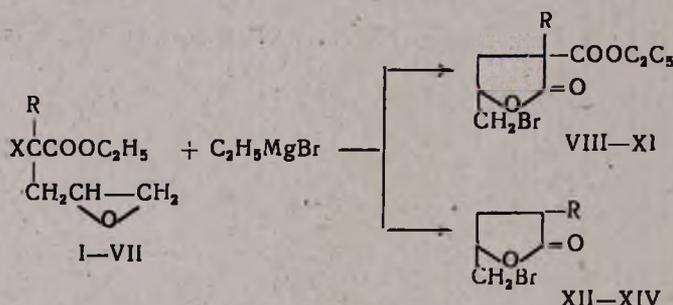
Ереванский государственный университет

Поступило 30 X 1978

Взаимодействие алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с этилмагнийбромидом протекает с образованием 2-алкил-4-бромметил-2-карбэтокси- и 2-алкил-4-бромметил-4-бутанолидов.

Табл. 3, библиограф. ссылки 11.

В настоящей работе изучено взаимодействие алкилглицидилмалоновых (I—IV) и алкилглицидилацетоуксусных (V—VII) эфиров с этилмагнийбромидом в среде абсолютного диэтилового эфира. При эквимольном соотношении реагентов получены соответственно 2-алкил-4-бромметил-2-карбэтокси- (VIII—XI) и 2-алкил-4-бромметил-4-бутанолиды (XII—XIV).

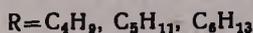
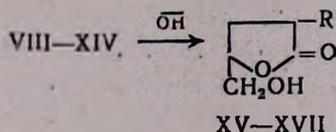


X = COOC₂H₅ (I—IV), COCH₃ (V—VII);
 R = C₄H₉ (I, V, VIII, XII), C₅H₁₁ (II, VI, IX, XIII), C₆H₁₃ (III, VII, X, XIV),
 C₈H₁₇ (IV, XI).

Реакция протекает, по-видимому, через образование бромгидринов с последующей циклизацией. Согласно [1, 2], образование бромгидринов при действии на оксираны магнийорганических соединений идет в том случае, если без удаления эфира первоначальное молекулярное соединение обрабатывают водой без предварительного нагревания. Если же после удаления эфира остаток нагревают выше 60°, то после обработки получают спирты [3].

Поскольку реактиву Гриньяра приписывают состав $R_2Mg \cdot MgBr_2$ [4], то образование бромгидрина возможно представить реакцией оксидов I—VII с бромистым магнием [5]. Чистота бромгидринов подтверждена тонкослойным хроматографированием.

Строение лактонов VIII—XIV установлено на основании химических превращений, данных элементного анализа и ИК спектров, содержащих полосы при 1772 ($C=O$ пятич. лактона) и 1733 cm^{-1} ($C=O$ в сложноэфирн. группе). Физико-химические константы лактонов VIII—XIV совпадают с литературными [6, 7]. Проведены щелочной гидролиз и декарбоксилирование VIII—XIV до оксилактонов XV—XX, известные в литературе [8].



Лактон VIII получен также встречным синтезом по известной схеме [9].

Экспериментальная часть

Синтез исходных оксиранов описан ранее [10, 11]. ТСХ проводили на тонком слое окиси алюминия (гексан—ацетон, 7:3; проявление парами иода).

2-Алкил-4-бромметил-2-карбэтокси-4-бутанолиды. (VIII—XI). К смеси 0,04 моля металлического магния и 5 мл абс. эфира прибавляют 0,04 моля бромистого этила, растворенного в 10 мл абс. эфира. Смесь нагревают до полного растворения магния, затем добавляют 0,04 моля диэтилового эфира алкилглицидилмалоновой кислоты, растворенного в 10 мл абс. эфира. Реакционную смесь нагревают 3 часа при 40°, затем подкисляют 10% раствором соляной кислоты (жонго) и экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

2-Алкил-4-бромметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды VIII—XI

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	Br	C	H	Br	
VIII	C_4H_9	50	144—145	1,2974	1,4792	47,20	6,50	26,40	46,91	6,19	26,05	0,65
IX	C_5H_{11}	48	147—148	1,2557	1,4775	49,00	6,54	24,92	48,60	7,02	24,78	0,65
X	C_6H_{13}	45	154	1,2255	1,4762	50,70	7,21	23,20	50,15	6,86	23,88	0,64
XI	C_8H_{19}	43	172—176	1,1523	1,4772	54,50	8,03	21,52	54,11	7,69	21,22	0,69

2-Алкил-4-бромметил-4-бутанолиды (XII—XIV). Опыт проведен аналогично. Взято 0,04 моля металлического магния, 0,04 моля бромистого этила, 25 мл абс. эфира и 0,04 моля алкилглицидилацетоуксусного эфира V—VII (табл. 2).

Таблица 2

2-Алкил-4-бромметил-4-бутанолиды XII—XIV

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
						C	H	Br	C	H	Br	
XII	C ₄ H ₉	42	108—112/0,5	1,2895	1,4852	46,40	6,50	34,52	49,95	6,38	34,04	0,68
XIII	C ₈ H ₁₁	41	134/1	1,2571	1,4822	48,38	6,38	32,42	48,19	6,83	32,12	0,66
XIV	C ₈ H ₁₃	40	126—130/0,5	1,2283	1,4812	50,57	7,47	30,70	50,19	7,22	30,42	0,62

Щелочной гидролиз лактонов VIII—XII. Смесь 0,031 моля 2-алкил-4-бромметил-2-карбэтоксн-4-бутанолида, 5 мл воды и 0,093 моля едкого натра кипятят 4 часа, экстрагируют эфиром для удаления непрореагировавшего лактона. Водный слой отделяют, подкисляют соляной кислотой (конго) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Аналогично проводят и щелочной гидролиз лактонов XII—XIV. Физико-химические данные полученных 2-алкил-4-оксиметил-4-бутанолидов приведены в табл. 3.

Таблица 3

2-Алкил-4-оксиметил-4-бутанолиды

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/0,5 мм	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
XV	C ₄ H ₉	69	140	52—53	62,55	9,50	62,79	9,31
XVI	C ₄ H ₁₁	70	145—150	59	64,83	9,78	64,51	9,67
XVII	C ₈ H ₁₃	80	150—155	61	66,03	10,07	66,00	10,00

ԱԼԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹՔՎԻ ԴԻԵԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ԵՎ ԱԼԿԻԼ-ԳԼԻՑԻԴԻԱՅԵՏՈՔԱՅԱԽԱՍԹՔՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎ ԷՆՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ և Մ. Տ. ԿԱՆՆԱՆ

Ալկիլգլիցիդիլալոնաթքվի դիէթիլէսթերի և ալկիլգլիցիդիլացետոքացալաթքվի էթիլէսթերի փոխազդեցութեանից էթիլմագնեզիումբրոմիդի հետ բացարձակ դիէթիլէթերի միջավայրում ստացվում են 2-ալկիլ-4-բրոմմեթիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-3-բուտանոլիդ և 2-ալկիլ-4-բրոմմեթիլ-4-բուտանոլիդ:

INTERACTION OF DIETHYL ALKYLGLYCIDYLMALONATE AND
ETHYL ALKYLGLYCIDYLACETOACETATE WITH
GRIGNARD REAGENT

E. G. MESROPIAN, G. B. AMBARTZOUMIAN and M. T. DANGIAN

The corresponding 2-alkyl-4-bromomethyl-2-ethoxycarbonyl-4-butanolides and 2-alkyl-4-bromomethyl-4-butanolides have been obtained by the interaction of diethylalkylglycidylmalonate and ethyl alkylglycidylacetoacetate with ethyl magnesium bromide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *E. Blaise*, *Compt. rend.*, **134**, 551 (1901).
2. *Grignard*, *Compt. rend.*, **136**, 126 (1903).
3. *М. С. Малиновский*, *Окиси олефинов и их производные*, Изд. хим. литературы, М., 1961.
4. *M. B. Smith, W. E. Becker*, *Tetrah. lett.*, **1965**, 3843; *Tetrah. lett.*, **22**, 3027 (1966).
5. *L. Ribas, E. Tapisa*, *Ann. Soc. Espanola Fisica Quim*, **30**, 778 (1932).
6. *S. Winstein, L. Coodman, R. Boschan*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2311 (1950).
7. *M. de Moura Campos*, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4480 (1954).
8. *Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, В. Х. Ксиптиридис, М. Т. Дангян*, *Арм. хим. ж.*, **29**, 152 (1976).
9. *R. T. Arnold, M. de Moura Campos, L. K. Lindsay*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1044 (1953).
10. *Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, Ю. А. Бунятын, М. Т. Дангян*, *Арм. хим. ж.*, **27**, 950 (1974).
11. *Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, Г. Б. Амбарцумян, М. Т. Дангян*, *ЖОрХ*, **11**, 528 (1975).