

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-КАРБОКСИ-5-ОКСОГЕКСАНОВЫХ КИСЛОТ

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

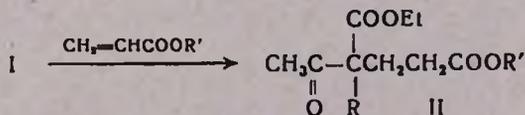
Ереванский государственный университет

Поступило 24 V 1979

Изучена конденсация замещенных ацетоуксусных эфиров (I) с эфирами акриловой кислоты в присутствии различных катализаторов. Найдено, что результатом реакции являются эфиры 4-замещенных-4-карбокси-5-оксогексановых кислот (II). Бромированием II получены соответствующие бромацетилпроизводные, циклизовавшиеся в 2-замещенные 3-оксобутанолиды-4.

Табл. 3, библиограф. ссылки 1.

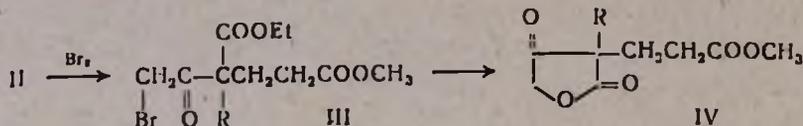
Ранее [1] нами было описано получение эфиров 2-алкил-2-ацетилглютаровых кислот конденсацией алкилацетоуксусных эфиров (I) с метакрилатом и акрилонитрилом в присутствии метилата натрия. С целью расширения сырьевой базы синтеза указанных соединений нами продолжались исследования в этом направлении. Опыты показали, что добавление алкоголята натрия к предварительно нагретой (35—40°) смеси I и акрилата дает возможность легкого регулирования теплового режима реакции, сокращения времени проведения процесса и количества применяемого алкоголята.



Несмотря на то, что указанный способ обеспечивает высокий выход (80—85%), получение II в более крупных масштабах с применением алкоголятов щелочных металлов в качестве катализаторов нецелесообразно. Для его получения опробованы различные доступные катализаторы (едкие щелочи, карбонаты щелочных металлов, тритон-Б). Показано, что наилучшие результаты получаются при проведении конденсации с б/в карбонатом калия и натрия. Причем в случае применения поташа выходы II достигают 85%. Следует отметить также, что применяемый катализатор легко регенерируется. Так, например, после завершения реакции смесь разбавляют эфиром (или другими орг. раство-

рителями) и фильтруют, фильтр дважды промывают эфиром, промытый катализатор оставляют в сушильном шкафу 2 часа при 150—200° и применяют при проведении дальнейших конденсаций. Выходы II при этом не снижаются.

С целью получения новых производных 2-замещенных 3-кетобутиранолидов-4 бромированием II получены соответствующие бромацетилпроизводные III, циклизация которых приводит к кетолактонам IV с высоким выходом.



Строение полученных продуктов доказано данными ИК спектров, а индивидуальность проверена методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе гексан:этилацетат:бензол, 20:1,5:5, проявление парами йода. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22.

Эфиры 4-замещенных 4-карбэтоксигексановых кислот. А. К предварительно нагретой (35—40°) смеси 0,5 моля замещенного ацетоуксусного эфира и 0,5 моля соответствующего акрилата (стабилизированного гидрохиноном) при перемешивании по каплям добавляют алкоголь натрия, приготовленный из 0,5 г Na в 15—20 мл абс. спирта (в случае метакрилата—в абс. метаноле, а в случае этил- и бутилакрилатов—в этаноле), так, чтобы температура смеси не превышала 50°. После добавления всего алкоголя смесь перемешивают 1—2 часа и нагревают на водяной бане 1,5—2 часа при 60—70°. Охлаждают, обрабатывают подкисленной (HCl) водой (1:10) до слабокислой реакции и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки эфира вещество дважды перегоняют в вакууме. Выход 80—84% (табл. 1).

Б. Смесь 0,5 моля замещенного ацетоуксусного эфира, 0,5 моля соответствующего акрилата, 17—18 г б/в поташа и 0,25 г гидрохинона при перемешивании нагревают на водяной бане 10 час. при 55—60°. Охлаждают, разбавляют эфиром и фильтруют, осадок промывают эфиром, а фильтрат обрабатывают подкисленной водой, затем водой и после высушивания перегоняют в вакууме. В табл. 1 приведены выходы, полученные по методу Б. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1740 (C=O сл. эф.), 1710 (C=O кетон.), 1240, 1250 (C-O-C), а для аллил- и хлоркротилпроизводных так же 1640, 1660 (C=C).

Метилловые эфиры 4-алкил-4-карбэтоксигексановых кислот (III). К 0,1 моля II в 100 мл сухого четыреххлористого углерода при перемешивании прикапывают 16 г (0,1 моля) брома, растворен-

ного в 20—30 мл CCl_4 . После прибавления всего брома перемешивание продолжают 10—15 мин. Под водоструйным насосом на холоду удаляют бромистый водород, затем слабым нагреванием — CCl_4 , а остаток дважды перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

Эфиры замещенных гексановых кислот (II)

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
						C	H	C	H	
<i>изо</i> - C_4H_9	CH_3	80	107—109,0/5	1,4510	1,0470	61,66	8,90	61,76	8,82	0,52
C_5H_{11}	CH_3	84	122—123/1	1,4500	1,0280	63,05	9,10	62,93	9,08	0,50
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	CH_3	75	127—129/1	1,4722	1,1462	54,95	6,80	55,14	6,90	0,41
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	78	133—135/3	1,4572	1,0764	60,72	7,80	60,91	7,81	0,45
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	85	153—154/1	1,5025	1,1226	66,60	7,10	66,66	7,15	0,41
C_4H_9	C_2H_5	84	125—126/1	1,4460	1,0202	62,82	8,95	62,93	9,09	0,50
C_4H_9	C_1H_7	75	169—171/5	1,4478	1,0016	65,13	9,60	64,96	9,70	0,53
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	C_4H_9	73	153—155/2	1,4675	1,0860	58,69	7,90	58,87	7,85	0,40
C_3H_7	C_4H_9	72	135—136/1	1,4471	1,0100	64,12	9,40	64,00	9,33	0,51
C_3H_7	C_2H_5	80	111—112,0/5	1,4465	1,0380	61,60	8,80	61,76	8,82	0,52

Таблица 2

Метилловые эфиры замещенных гексановых кислот (III)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Br	C	H	Br
C_4H_9	83	153—154/2	1,4740	1,2691	47,40	6,30	22,55	47,86	6,55	22,79
<i>изо</i> - C_4H_9	80	145—146/1	1,4750	1,2705	47,35	6,35	22,58	47,86	6,55	22,79
C_5H_{11}	84	154—155/1	1,4745	1,2478	49,10	6,60	21,60	49,31	6,84	21,91
<i>изо</i> - C_5H_{11}	85	150—151/1	1,4753	1,2508	49,18	6,58	21,64	49,31	6,84	21,91

Таблица 3

Замещенные бутанолиды (IV)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
					C	H	C	H	
C_4H_9	90	149—150/1	1,4555	1,1224	59,30	7,20	59,50	7,43	0,55
<i>изо</i> - C_4H_9	86	146—147/1	1,4550	1,1224	59,40	7,28	59,50	7,43	0,57
C_5H_{11}	89	157—158/2	1,4562	1,1032	60,80	7,64	60,93	7,81	0,60
<i>изо</i> - C_5H_{11}	87	150—151/1	1,4565	1,1031	60,75	7,60	60,93	7,81	0,63

2-Алкил-2-(2-карбметоксиэтил)-3-оксобутианолиды-4 (IV) получены аналогично [1]. Данные приведены в табл. 3. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770 (C=O лактон.), 1705 (C=O кетон.), 1730 (C=O сл. эф.), 1240 (C-O-C).

4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ-4-ԿԱՐԲԷՔՏԻՆ-5-ՕՔՍՈՂԵՔՍԱՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
 ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ԳԼՈՏՈՎԱ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ
 և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված և բարելավված է տեղակալված ացետոքացախաթթվի էսթերների կոնդենսումը ալրիլաթթվի էսթերների հետ: Կոնդենսման արգասիքը ենթարկված է բրոմացման, որի արդյունքը ցիկլացման ենթարկելով ստացված են 2-ալիլ-2-(2-կարբմեթօքսիէթիլ)-3-օքսո-4-բուտանոլիդներ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 4-SUBSTITUTED-
 -4-CARBETHOXY-5-OXOHEXOANOIC ACID ESTERS

V. S. ARUTYUNIAN, T. V. GLOTOVA, M. G. ZALINIAN and M. T. DANGIAN

The condensation of substituted ethyl acetoacetates with acrylic acid esters in the presence of various catalysts has been studied. It was found that 4-substituted-4-carbethoxy-5-oxohexanoic acid esters were formed as a result of the reaction. The corresponding bromoacetyl derivatives were obtained by the bromination of the latter, which were then cyclized into 2-substituted-3-oxo-4-butanolides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Донгян, Арм. хим. ж., 25, 763 (1972).