

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

V. СИНТЕЗ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ И НОВЫХ 1,3-ДИОКСОЛАНИЛЛАКТОНОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН
и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский завод химических реактивов

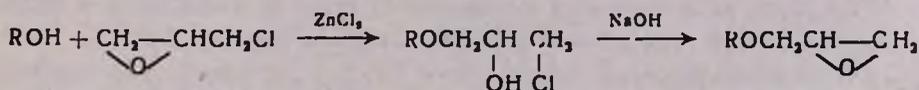
Поступило 18 I 1982

Разработан удобный способ получения алкилглицидиловых эфиров и 2-(2'-метил-4'-замещенных-1,3-диоксоланил)-5-алкокси-4-пентанолидов.

Табл. 1, библиографических ссылок 14.

Известно, что алкилглицидиловые эфиры широко применяются для изготовления высококачественных полимерных материалов [1, 2], термочувствительных клеев [3], светочувствительных пленок [4] и т. д. [5]. В известных способах [6—10] алкилглицидиловые эфиры получают конденсацией соответствующих спиртов с эпихлоргидрином в присутствии четыреххлористого олова или эфирата трехфтористого бора и последующим дегидрохлорированием сухим едким кали в абс. эфире [6] или водным раствором щелочей [7—10]. Несмотря на хорошие выходы, описанные способы неудобны из-за необходимости применения безводных реагентов. Во избежание этого некоторыми авторами [11] в качестве катализатора было применено сухое едкое кали при большом избытке соответствующих спиртов. Однако выход при этом не превышал 19—20%.

Исходя из сказанного нами разработан более удобный и общий способ получения алкилглицидиловых эфиров конденсацией соответствующих спиртов с эпихлоргидрином в соотношении 3:1 в присутствии б/в хлористого цинка с последующим дегидрохлорированием сухим едким натром.

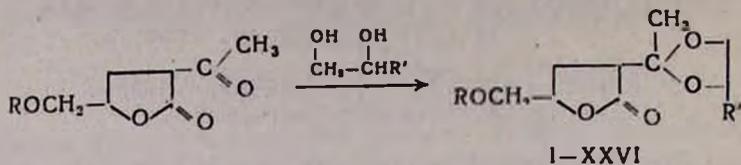


Этот способ позволяет получить также хлоргидрины алкиловых эфиров глицерина с высокими выходами (85—90%).

Полученные глицидиловые эфиры охарактеризованы сравнением констант с известными образцами, а чистота проверена методом ГЖХ.

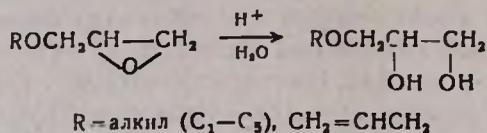
Как известно [12], диоксоланильные производные 4-ацетилбутанолидов и -пентанолидов обладают определенной биологической активностью. Было интересно выяснить, как изменятся биологические свойства при перемещении диоксоланового цикла с четвертого во второе положение лактонного кольца. С этой целью из 2-ацетил-5-алкокси-4-пента-

нолидов и α -гликолей или различных α -моноалкиловых эфиров глицерина в присутствии *n*-толуолсульфокислоты были получены 2-(2'-метил-4'-замещенные-1,3-диоксоланил)-5-алкокси-4-пентанолиды.



В ИК спектры I—XXVI имеются характерные полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1760 (C=O лактон), 1040, 1050, 1190, 1245 (COC), а для I, III, X, XIX, XXVI 900 (C—Cl). Строение полученных диоксоланиллактонов доказано также кислотным гидролизом, приводящим к исходному лактону. Индивидуальность 1,3-диоксоланиллактонов проверена методом ТСХ.

Исходные α -моноалкиловые эфиры глицерина были получены модификацией известного способа [13] по схеме:



Биологическое исследование I—XXVI проведено на противовоспалительную, анальгетическую, противошоковую и снотворную активности. Установлено, что они проявляют слабую противовоспалительную активность и умеренное снотворное действие в отличие от ранее синтезированных диоксоланиллактонов, которые обнаруживают анальгетическую, гипотермическую и противошоковую активность, а также являются ингибиторами транспорта электронов в митохондриях печени.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде жидкой пленки. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-72. Размеры колонок 4×2000 мм, твердая фаза хроматон NA-W 5% SE-301. Температура колонки 70—100°, газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/45 с.

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе спирт : бензол : гексан—2 : 6 : 21, проявление парами йода.

n-Бутилглицидиловый эфир. Смесь 222 г (3 моля) *n*-бутилового спирта, 6 г б/в хлористого цинка и 92,5 г (1 моля) эпихлоргидрина при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане 10—12 ч. Под низким давлением отгоняют избыток спирта и к охлажденному остатку порциями добавляют 52 г (1,3 моля) измельченного (лучше чешуйчатого) сухого едкого натра так, чтобы температура не превышала 35—40°. Перемешивание продолжают до самопроизвольного понижения температуры (1 ч), разбавляют эфиром (днзопропиловым эфиром, бензолом) и фильтруют. Фильтрат промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 66—67°/13 мм. Выход 104 г (80%), n_D^{20} 1,4190.

2-(2'-Метил-4'-замещенные-1,3-диоксоланил)-5-алкокси-4-пентанолизы

Таблица

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
							C	H	Cl	C	H	Cl	
I	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₂ Cl	76	154—155/1	1,4755	1,1948	53,60	7,30	12,30	53,33	7,18	12,14	0,53
II	C ₄ H ₉	CH ₃	81	151/1	1,4580	1,0773	61,45	8,55	—	61,76	8,82	—	0,61
III	C ₄ H ₉	CH ₂ Cl	75	166—167/1	1,4730	1,1740	54,70	7,15	11,75	54,81	7,50	11,58	0,54
IV	C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₃ H ₇ - <i>изо</i>	81	163—164/2	1,4573	1,0654	62,00	9,35	—	61,82	9,09	—	0,64
V	C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₄ H ₉ - <i>изо</i>	73	165—166/1	1,4578	1,0522	62,45	9,55	—	62,79	9,30	—	0,54
VI	C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₆ H ₁₁	85	186/2	1,45 ⁵ 5	1,0430	63,45	9,70	—	63,69	9,50	—	0,53
VII	C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₃ H ₁₁ - <i>изо</i>	77	183/2	1,4593	1,0425	63,30	9,50	—	63,69	9,50	—	0,57
VIII	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	70	154—155/2	1,4585	1,0918	60,06	8,90	—	60,47	8,52	—	0,64
IX	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	80	153—154/2	1,4573	1,0796	61,60	8,80	—	61,76	8,82	—	0,62
X	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ Cl	75	162—163/2	1,4723	1,1732	54,75	7,80	11,70	54,81	7,50	11,58	0,54
XI	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₂ H ₅	74	176—177/3	1,4585	1,0846	60,70	8,80	—	60,76	8,86	—	0,64
XII	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₃ H ₇	78	162—163/2	1,4562	1,0639	61,40	9,30	—	61,82	9,09	—	0,64
XIII	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₄ H ₉	71	173—174/1	1,4573	1,0545	62,20	9,80	—	62,79	9,30	—	0,58
XIV	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₄ H ₉ - <i>изо</i>	77	169—170/2	1,4564	1,0522	62,50	9,40	—	62,79	9,30	—	0,55
XV	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₆ H ₁₁	85	174—176/2	1,4573	1,0434	63,60	9,50	—	63,69	9,50	—	0,54
XVI	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OC ₃ H ₁₁ - <i>изо</i>	75	172—173/2	1,4583	1,0419	63,40	9,70	—	63,69	9,50	—	0,62
XVII	C ₅ H ₁₁	H	75	152—153/2	1,4627	1,0911	61,50	8,90	—	61,76	8,82	—	0,64
XVIII	C ₅ H ₁₁	CH ₃	75	147—148/1	1,4583	1,0638	62,40	9,10	—	62,93	9,09	—	0,54
XIX	C ₅ H ₁₁	CH ₂ Cl	71	165—166/2	1,4733	1,1473	56,30	7,70	11,35	56,16	7,80	11,05	0,62
XX	C ₅ H ₁₁	CH ₂ OC ₂ H ₅	74	168—169/2	1,4593	1,0745	61,50	9,50	—	61,82	9,09	—	0,57
XXI	C ₅ H ₁₁	CH ₂ OC ₃ H ₇	77	166—167/2	1,4593	1,0735	62,40	9,10	—	62,79	9,30	—	0,57
XXII	C ₅ H ₁₁	CH ₂ OC ₄ H ₉	73	171—172/1	1,4595	1,0445	63,30	9,50	—	63,69	9,50	—	0,65
XXIII	C ₅ H ₁₁	CH ₂ OC ₄ H ₉ - <i>изо</i>	77	178—179/2	1,4585	1,0416	63,80	9,50	—	63,69	9,50	—	0,62
XXIV	C ₅ H ₁₁	CH ₂ OC ₆ H ₁₁	84	174—175/2	1,4608	1,0342	64,40	9,80	—	64,51	9,68	—	0,57
XXV	C ₅ H ₁₁	CH ₂ OC ₃ H ₁₁ - <i>изо</i>	75	186—187/3	1,4603	1,0350	64,30	9,80	—	64,51	9,68	—	0,62
XXVI	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₂ Cl	70	172/3	1,4725	1,1476	56,40	7,55	11,30	56,16	7,80	11,08	0,59

Аналогично получены остальные глицидиловые эфиры, приведенные в [6—10]. По данным ГЖХ, они индивидуальны.

α-Монобутиловый эфир глицерина. К 65 г (0,5 моля) *n*-бутилглицидилового эфира прикалывают 125 мл 1% раствора серной кислоты. Смесь перемешивают до гомогенизации (1—2 ч), нейтрализуют содой и под низким давлением удаляют воду. Остаток разбавляют хлороформом и фильтруют. Из фильтрата удаляют хлороформ, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 55,5 г (75%), т. кип. 78—79°/2 мм, n_D^{20} 1,4430. Аналогично получены и остальные моноэфиры глицерина с выходом 75—80% [13].

2-(2'-Метил-4'-замещенные-1,3-диоксоланил)-5-алкокси-4-пентанолиды (I—XXVI). В сухую круглодонную колбу с ловушкой Дина-Старка помещают 0,025 моля соответствующего 2-ацетилпентанолида, 0,05 моля гликоля или моноалкилового эфира глицерина, 0,2 г *n*-толуолсульфокислоты и 70 мл бензола. Смесь кипятят до прекращения выделения воды (2—3 ч). Охлаждают, разбавляют эфиром, промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл.).

Гидролиз 2-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил)-5-изобутоксид-4-пентанолида. Смесь 8,2 г (0,03 моля) 2-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил)-5-изобутоксид-4-пентанолида, 10 мл разбавленной соляной кислоты (1:1) и 25 мл диоксиана кипятят около 1 ч, охлаждают, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,9 г (60%) 2-ацетил-5-изобутоксид-4-пентанолида, т. кип. 114—115°/1 мм, n_D^{20} 1,4560 [14].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՔՐՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. ԳՐԻՑԻԿԻ ԵՔԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ՆՈՐ 1,3-ԴԻՕՔՍՈԼԱՆԻԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ՂՈՑԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՐԻԵԼՅԱՆ Լ Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-ացետիլ-5-ալկոքսի-4-պենտանոլիդների և α-գլիկոլների կամ գլիցերինի մոնոալկիլեթերների փոխազդեցությամբ ստացված են նոր 2-(2'-մեթիլ-4'-տեղակալված-1,3-դիօքսոլանիլ)-5-ալկոքսի-4-պենտանոլիդներ բարձր ելքերով:

Մշակված է ալկիլգլիցիդիլեթերների ստացման հարմար եղանակ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETO LACTONES AND KETO ACID

V. SYNTHESIS OF GLYCERYL ESTERS AND NEW 1,3-DIOXOLANYL LACTONES

V. S. ARUTYUNIAN, T. V. KOCHIKIAN, S. M. GABRIELIAN
and M. G. ZALINIAN

New 2-(2'-methyl-4'-substituted-1,3-dioxanyl)-5-alkoxy-4-pentanolides have been obtained in high yields by the interaction of 2-acetyl-5-alkoxy-4-pentanolides with α-glycols or monoalkyl ethers of glycerol. A convenient method for the synthesis of alkylglycedyl esters has been elaborated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. ПНР № 68789 (1975), РЖХ, 5С477П (1975).
2. Пат. Японии № 48—17699 (1974), РЖХ, 8С303П (1974).
3. Пат. Японии № 48—26938 (1974), РЖХ, 16С701П (1974).
4. Пат. Японии № 48—16999 (1974), РЖХ, 8С301П (1974).
5. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 35, 668 (1982).
6. Ф. Г. Пономарев, ЖОХ, 22, 929 (1952).
7. V. Ulbricht, O. Dufka, Chem. Prumyst. (Czech.), 10, 549 (1969); [С. А., 55, 23475 (1961)].
8. J. Novak, Coll. Czech. Commun., 52, 3794 (1964). [С. А., 67, 99918у (1967)].
9. Пат. США № 3790569 (1974), РЖХ, 24Н402П (1974).
10. М. А. Агакешиева, Ф. Т. Кулиева, Уч. зап. Азерб. ин-та нефти и химии, 9, 87 (1974), РЖХ, 23Н113 (1974).
11. Т. И. Юрженко, Г. И. Елогин, Авт. свид. СССР № 372218 (1973), Бюлл. изобр. № 13 (1973).
12. В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 33, 422, 682 (1980).
13. V. Ulbricht, J. Makes, M. Jurecek, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1466 (1964); [С. А., 61, 3049 (1964)].
14. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 391—396 (1983 г.)

УДК 541.(64+126)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. Б. АЙВАЗЯН, М. Б. ОРДЯН, Н. А. ХАЛТУРИНСКИЙ
и А. А. БЕРЛИН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 22 I 1982

Считается, что механизм антипирлирующего действия галогенсодержащих добавок в полимеры заключается в ингибировании газофазных реакций окисления. В работе анализируется ряд экспериментальных данных, известных в литературе. Изучены закономерности горения метакрилатных материалов, содержащих галогены.

Показано, что снижение горючести полимера определяется не ингибированием реакций в пламени, а изменением теплопередачи на границе пламя—полимер за счет интенсификации коксообразования горящего материала.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Известно, что для повышения пожаробезопасности полимеров широко применяются галогенсодержащие соединения [1]. Согласно гипотезе Россера, механизм ингибирования процесса горения галогенсодержащими соединениями заключается во взаимодействии галогеноводородов с радикалами в пламени с образованием неактивных продуктов [2].



Образование в предпламенной зоне (зоне пиролиза) газовой фазы горящего полимера экрана из Вг и НВг, значительно ослабляющего поток атомов Н из высокотемпературной зоны, способствует торможению