

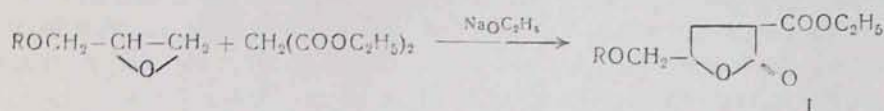
УЛУЧШЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-КАРБЭТОКСИ-4-АЛКОКСИМЕТИЛБУТАНОЛИДОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН, Н. С. ЕГИАЗАРЯН
и А. А. АВЕТИСЯН

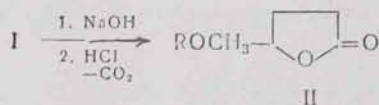
Ереванский государственный университет

Поступило 9 VI 1994

Ранее нами был описан удобный способ получения 2-ацетил-4-алкоксиметил-4-бутанолидов конденсацией ацетоуксусного эфира с глицидиловыми эфирами [1, 2]. Полученные лактоны применялись в синтезе различных новых многофункциональных производных 4-бутанолидов, представляющих определенный биологический интерес [3—5]. В продолжение этих исследований и с целью поиска удобных синтонов в настоящем сообщении приводятся результаты работ по синтезу 2-карбэтоксиг-4-алкокси-метилбутанолидов (I). Известен способ получения указанных лактонов I конденсацией эквимольных количеств глицидиловых эфиров с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия в среде абсолютного этанола [6—13].



В ранних работах [9—13] указанная конденсация носила больше всего поисковый характер. Максимальный выход указанных лактонов I составляет 52,1%. Несмотря на перспективность этих лактонов некоторые авторы, не выделяя, их превращали в 4-алкоксиметилбутанолиды [6].



Недостатками известных способов являются низкий выход, применение большого количества абсолютного этанола, потери эпоксидов и большое количество кубового остатка (50%).

С целью устранения указанных недостатков и повышения выхода лактонов I нами подробно изучена указанная конденсация. В результате разработаны оптимальные условия реакции и предложен усовершенствованный способ синтеза, заключающийся в том, что реакцию проводят с эквимольными количествами реагентов в среде абсолютного бензола в присутствии небольшого количества сухого диметилформамида. При этом выходы лактонов I повышаются до 70—80%. Показано, что при применении межфазных катализаторов гидролиз лактонов I

можно успешно осуществить также разбавленными растворами щелочей за короткий срок. Наилучшие результаты получаются при применении в качестве катализатора катамина АБ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. ГЖХ анализ проведен на приборе марки «ЛХМ-72», размеры колонок 3×2000 мм с использованием в качестве жидкой фазы 5%-го силикона Е-301 на хроматоне NA-W. Газ-носитель-гелий, скорость 50 мл/мин, температура колонок 120—150°. ТСХ осуществлена на пластинке «Silufol UV-254» в системе этанол: бензол: гексан—3:3:10. Глицидиловые эфиры получены по [3].

2-Карбэтокси-4-алкоксиметилбутанолиды. В сухую четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и капельной воронкой, помещают 32 г (0,2 моля) малонового эфира, 100 мл абс. бензола, 10 мл сухого диметилформамида и небольшими кусочками добавляют 4,6 г (0,2 моля) металлического натрия. После растворения натрия смесь охлаждают до 25° и медленно приканивают 0,2 моля соответствующего глицидилового эфира, поддерживая температуру в интервале 40—45°. После завершения теплового эффекта продолжают перемешивание в течение 3 ч при 70—75°. Смесь охлаждают и подкисляют 15% серной кислотой до pH 1—2. Бензольный слой отделяют, водный экстрагируют бензолом. Экстракты промывают водой до нейтральной реакции и сушат безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток подвергают циклизации, нагревая 30—40 мин в вакууме водоструйного насоса. Полученный лактон перегоняют (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1760 (C=O лактон), 1140, 1180, 1240 (C—O—C), 1730 (C=O сл. эф.).

Таблица

2-Карбэтокси-4-алкоксиметил- и 4-алкоксиметилбутанолиды

	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм.рт.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f	Литература
						С	Н	С	Н		
C_2H_5	$COOC_2H_5$	70	108/1	1,4460	1,1197	55,6	7,51	55,55	7,47	0,41	8
C_3H_7	$COOC_2H_5$	68	113—115/1	1,4456	1,1056	57,49	7,93	57,38	7,90	0,45	
C_4H_9	$COOC_2H_5$	70	120/1	1,4470	1,0782	59,08	8,27	59,00	8,27	0,48	
C_5H_{11}	$COOC_2H_5$	69	140/2	1,4480	1,0661	60,56	8,62	60,45	8,60	0,53	
C_2H_5	H	76	74/1	1,4450	1,0703	58,45	8,40	58,33	8,33	—	6,8
C_3H_7	H	80	79—80/2	1,4410	1,0370	60,67	8,88	60,76	8,86	—	6
C_4H_9	H	85	112—114/3	1,4465	1,0192	63,00	9,45	62,79	9,30	—	6
C_5H_{11}	H	89	93—94/2	1,4460	1,0017	63,65	9,10	63,49	9,68	—	6

4-Алкоксиметилбутанолиды. К смеси 0,1 моля 2-карбэтокси-4-алкоксиметилбутанолида и 1 мл 50% катамина АБ при комнатной температуре добавляют 0,22 моля 10—15% раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают в течение 1 ч при 60—65°. Полученный гомогенный раствор охлаждают, подкисляют соляной кислотой до pH 1—2, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток декарбоксилируют, нагревая в вакууме водоструйного насоса. Полученный лактон перегоняют (табл.) ИК спектры, ν , см^{-1} : 1760 ($\text{C}=\text{O}$ лактон), 1140, 1180, 1230, 1240 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 688.
2. Арутюнян В. С., О. Ми Нам, Кочикян Т. В., Шатафян М. П., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 10, с. 632.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Габриелян С. М., Залинян М. Г.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 378.
4. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 523.
5. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И., Антадзе М. Г.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 668.
6. Ro hstein R., Picot J.—*Ann. Chem. Soc.*, 1952, v. 234, 12, p. 1293.
7. Van Zyl G., Van Tamelen—*J. Am. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, p. 1357.
8. Van Zyl G., Zuidekla G., Kroppan P., Zack J.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, p. 5 02.
9. Traube W., Lehmann E.—*Ber.*, 1899, v. 32, p. 720.
10. Traube W., Lehmann E.—*Ber.*, 1901, v. 34, p. 197.
11. Челинцев Г. В., Согтцова Е. Д.—ЖОХ, 1937, т. 7, с. 2373.
12. Пакендорф К., ДАН СССР, 1939, т. 25, с. 388.
13. Mousseron M., Richard C., Caillet R., Winterlitz F., Bombes G., Canals E., Souche Z., Cabanes A., Proger P.—*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1945, p. 629.

Научные исследования этой публикации являются частью гранта международного научного фонда № RYDOOO.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 93—96 (1994 г.)

УДК 547.57.78(3)

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН,
Г. А. КАЗИНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1994

Производные антраниловой кислоты нашли широкое применение во всех отраслях народного хозяйства, в медицине и технике. Из производных антраниловой кислоты широкое применение имеет N-фенилан-