

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭФИРОВ ФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПО АКТИВНОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЕ

Т.М.ГЮЛЬМАЛИЕВ, З.И.ИСМАИЛОВ, В.М.ИСМАИЛОВ,
М.М.КАНТАЕВА, Н.Н.ЮСУБОВ

Бакинский Государственный Университет

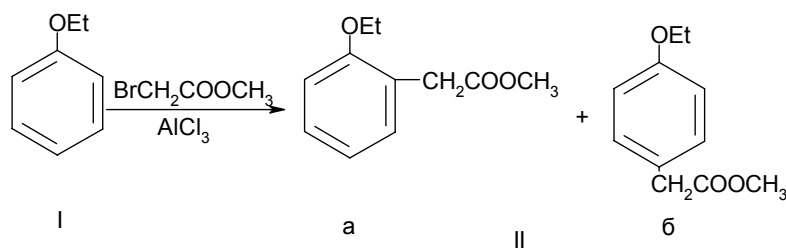
E-mail: niftali-usybov@rambler.ru.

Разработан способ синтеза метилового эфира этоксифенилуксусной кислоты. Установлено, что изомеры последних в ДМСО в присутствии прокаленного поташа алкилируются по активной метиленовой группе с последующим деалкилированием в гетероциклические соединения с различными структурами..

Известно, что соединения, содержащие активную метиленовую группу, нашли широкое применение в тонком органическом синтезе для получения физиологически активных веществ [1-4].

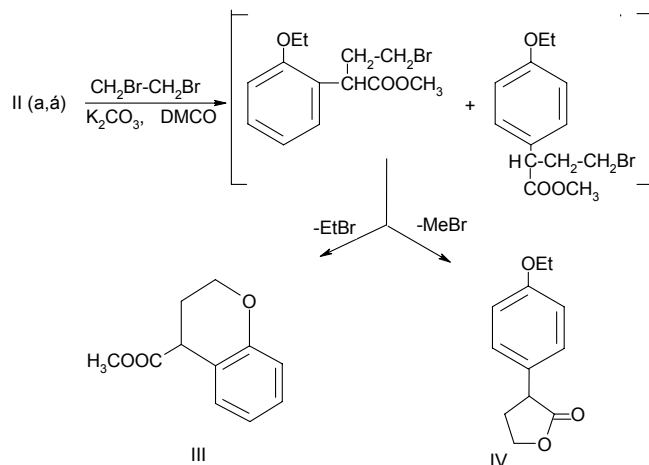
С целью расширения границы применимости указанной реакции, нами в качестве объекта исследования выбран эфир этоксифенилуксусной кислоты, где метиленовая группа связана как с карбонильным, так и фенильным фрагментами, которое в определенной степени стабилизируют их кислотность. В качестве алкилирующего агента выбран дибромэтан.

Синтез эфиров фенилуксусной кислоты (II) осуществляли реакцией алкилирования алкоксибензола по Фриделю-Крафтсу эфиром хлоруксусной кислоты, которая приводит к образованию неразделимой смеси эфиров фенилуксусной кислоты.



Состав и строение данной смеси доказывалось данными ЯМР¹H-спектрокопии. В спектре ЯМР¹H смеси эфиров этоксифенилуксусной кислоты имеются сигналы соответствующие 1.20 и 4.0 м.д. этоксигруппе, 3.7 и 3.9 м.д. метоксигруппе, 2.5 м.д. метиленовому звену и 7.2 м.д. фенильной группе. Характер сигналов протонов ароматического ядра и метоксигруппы дают информацию о количественном составе изомеров II (а,б) в смеси и соответствует 40:60.

Последующее алкилирование смеси эфиров этоксифенилуксусной кислоты дибромэтаном, в ДМСО в присутствии прокаленного поташа при 80°C, протекает по активной метиленовой группе образуя также смесь изомеров, которые при термическом воздействии деалкилируются по двум возможным направлениям – образуя продукты лактонной и пирановой структуры, отличающихся по своим физико-химическим константам, что позволяет их разделить простой перегонкой.



Строение продуктов III и IV легко доказывается методом ЯМР¹H – спектроскопии. Так, в спектре продукта III полностью отсутствуют сигналы этоксигруппы, но имеется синглет метоксикарбонильной группы при 3.7 м.д. В спектре ЯМР¹H продукта IV, наоборот, имеются сигналы этоксигруппы при 1.2 (CH₂O) и 4.0 (CH₃) и отсутствует синглетный сигнал метоксигруппы при 3.7 м.д.

Этот метод может быть успешно применен в синтезе гетероциклических систем с разными функциональными группами в своем составе.

Экспериментальная часть

ИК-спектр сняты на приборе UR-20. Спектры ПМР записывали на спектрометре Tesla BS-487C (80МГц), растворитель ССl₄, растворитель –ГМДС.

Методика получения эфира этоксифенилуксусной кислоты (I). К 200 мл дихлорэтана и 65.6 (0.5 моль) AlCl₃ при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям добавляли 37.7 мл (0.15 моль) метилового эфира хлоруксусной кислоты и 51.3 мл (0.5 моль) этоксифенола. Смесь перемешивали в течение часа и оставляли на ночь. Затем нагревали в течение 8 часов до 80°C по одному часу на каждые 10°C. Содержимое колбы после нагревания выливали на 200 г льда, добавляли концентрированный HCl до полного растворения образовавшегося Al(OH)₃. Экстрагировали дихлорэтаном, экстракт промывали водой и 2% раствором едкого натрия, высушивали CaCl₂ и отгоняли дихлорэтан. Перегонкой получено 141.6г (73%) смесь II, т.кип. 83-91°C (0.5 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.0890, n_d²⁰ 1.5240. MR_{выч.} 52.70, MR_{найд.} 53.50.

Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 1.20 м (3H, CH₂CH₃), 2.5 д (2H, -CH₂-), 3.7-3.9 с (3H, OCH₃), 4.0 с (2H, OCH₂), 7.2 м (4H, C₆H₄).

Алкилирование смеси II дибромэтаном. К смеси 100 мл ДМСО и 16.2 г (0.12 моль) поташа при перемешивании добавляли 8.5 мл (0.05 моль) дибромэтана, а далее по каплям добавляли 17.8 мл (0.09 моль) смеси II. Затем при перемешивании доводили до 80°C со скоростью 10°C в час и выдерживали при этой температуре ещё 10 часов. Содержимое колбы, после охлаждения, обрабатывали водой, экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили CaCl₂, отгоняли эфир, а из остатка разгонкой получено:

Метилкарбонилхроман (III) с выходом 36.9 г (34.5%), т.кип. 80-90°C (0.5 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.1801, n_d²⁰ 1.5223, MR_{выч.} 50.5, MR_{найд.} 49.6. Найдено, %: С 68.44; Н 6.31; О 24.49.

C₁₁H₁₂O₃. Вычислено, %: С 68.75; Н 6.25; О 25.0.

Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 1.26 т.(2H, -CH₂-); 3.40 т.(1H, -CH-CO-); 3.6 с.(3H, OCH₃); 4.38 м.(2H, -OCH₂-); 7.1 м. (4H, C₆H₄).

2-этокси-3-этоксифенилдигидрофуран (IV), выход 61.2 г.(65.5%), т.кип. 120-125°C(0.5 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.1205, n_d²⁰ 1.5180, MR_{выч.} 55.1, MR_{найд.} 55.7. Найдено, %: С 68.41; Н 6.69; О 24.83. C₁₁H₁₃O₃. Вычислено, %: С 68.39; Н 6.74; О 24.87.

Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 1.30 т.(2H, -CH₂-); 1.25 м. (3H, -CH₂-CH₃); 2.5 д.(1H, -CH-); 3.5 с.(2H, OCH₂); 4.0 м.(2H, OCH₂); 6.8 м.(4H, C₆H₄).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kierstard R.M., Linstead R.P., Weedon C.B. J.Chem.Soc., 2003, N3, p.1799-1803.
2. Murdoek K.C., Angier R.B. J.Org.Chem., 1999, v 47, N7, p 2395-2398.
3. Реутов О.А., Курц А.А. Усп.химии, 1977, т.46, с 1964-1994.
4. Зефирова Н.С., Кожушков С.И., Кузнецова Т.С. ХГС, 2001, №9, с1285

FENİLSİRKƏ TURŞUSU EFİRLƏRİNİN AKTİV METİLEN QRUPUNDA ALKİLLƏŞMƏSİ

T.M.GÜLMALİYEV, Z.I.İSMAYİLOV, V.M.İSMAYİLOV,
M.M.QANTAYEVA, N.N.YUSUBOV

XÜLASƏ

Etoksifenilsirkə turşusunun efirlərinin sintez üsulları işlənilib hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, onların izomerləri DMSO-də potaş iştirakı ilə aktiv metilen qrupunda alkiləşərək və dealkiləşərək heterotsiklik birləşmələr əmələ gətirir.

ALKYLATION OF PHENIL-ACETIC ESTER BY ACTIVE METHYLENE GROUP

T.M.QULMALİYEV, Z.I.ISMAYLOV, V.M.ISMAYLOV,
M.M.QANTAYEVA, N.N.YUSUBOV

SUMMARY

Has been developed the method of synthesis of etoxyphenil-acetic esters. It was established that ester's isomers in DMSO at the presence of roasted kali could be alkylated by active methylene group with following dealkylation heterocyclic compounds with various structures.