

С. В. Аракелян, М. Т. Дангян

Получение δ -окси- γ -лактонов

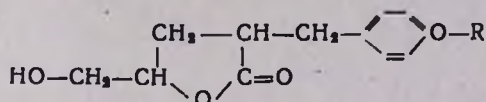
Сообщение IV. Окисление α -(*n*-алкоксибензил)производных
 аллилуксусной кислоты

В наших предыдущих статьях [1] было показано, что аллилуксусная кислота и ее α -алкил-, α -арил-, α -бензил- и α -циклогексилпроизводные в среде муравьиной или уксусной кислот реагируют с перекисью водорода с образованием соответствующих лактонов.

Нас интересовало влияние *n*-алкоксибензильного радикала в α -положении на реакцию окисления аллилуксусной кислоты.

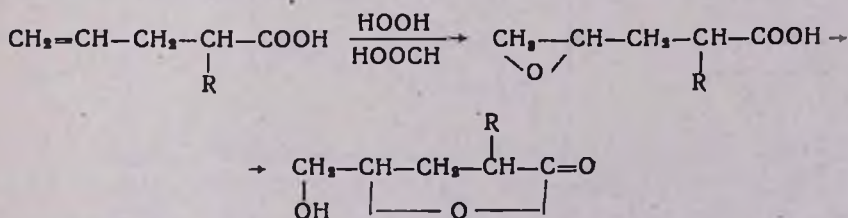
В данной работе показано, что присутствие в α -положении аллилуксусной кислоты *n*-алкоксибензильного радикала не влияет как на течение реакции окисления, так и на выход получаемых лактонов.

Нами синтезированы лактоны общей формулы:

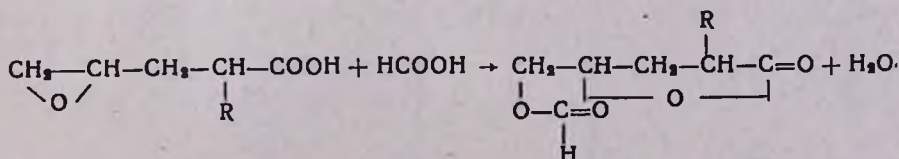


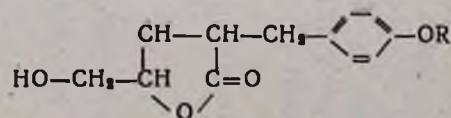
где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉ и изо-C₅H₁₁.

В предыдущих статьях механизм реакции окисления нами объясняется так:



На основании этого уравнения реакций можно было предположить, что образующееся промежуточное эпоксидное соединение может реагировать с растворителем, образуя сложный эфир:





R	Количество реагентов				Температура кипения в °C	Давление в мм	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ в %			
	кислота в г	растворит. с кислотой в мл	H ₂ O ₁ в мл	растворит. CH ₂ O ₂ в мл			в г	в %			найдено	вычислено	C		H	
													найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	10	20	8	30	210—212	3	7,3	62,2	1,5403	1,2128	61,06	61,26	66,16	66,10	6,36	6,77
C ₂ H ₅	11,7	15	7	15	231—235	4	10,4	83,20	1,5350	1,1854	65,65	65,90	67,30	67,20	6,96	7,20
C ₃ H ₇	12,4	15	6,6	10	234—237	6—7	9,2	70,45	1,5270	1,1623	69,83	70,52	68,23	68,18	7,59	7,57
нзо-C ₃ H ₇	12,4	15	6,6	10	225—227	6,5—6	10,15	76,89	1,5250	1,1444	70,18	70,52	68,09	68,18	7,45	7,57
C ₄ H ₉	13,1	15	6,6	10	235—239	6	11,5	82,73	1,5240	1,1356	74,88	75,02	69,29	69,31	7,82	7,93
нзо-C ₄ H ₉	10	15*	6	10*	228—231	3	6	56,6	1,5205	1,1375	74,34	75,02	69,27	69,31	8,13	7,93
нзо-C ₆ H ₁₁	13,8	15	6,6	10	245—250	7	11,7	80,13	1,5210	1,1183	79,50	79,76	69,40	69,86	8,46	8,21

* Взята уксусная кислота.

* Продолжительность реакции 10 часов.

Для проверки этого предположения один из синтезированных лактонов ($R=\text{изо-}C_4H_9$) был обработан 10%-ным раствором едкого натра, и было установлено, что при этом он не подвергался изменению (его физико-химические константы остались без изменения). Таким образом, приведенное выше предположение не оправдывается опытом.

Экспериментальная часть

α -(n -Алкоксибензил)- δ -окси- γ -валеролактоны. В трехтубусную круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой, термометром и обратным воздушным холодильником, наливается 6,6 мл 28%-ной перекиси водорода и 15 мл 85%-ной муравьиной кислоты. Из капельной воронки прибавляется несколько капель смеси 0,05 г/моля n -алкоксибензилаллилуксусной кислоты и 10 мл муравьиной кислоты. Содержимое колбы нагревается до 50—55°C, и затем прибавляется по каплям остальная часть смеси с такой скоростью, чтобы температура поддерживалась при 60—65°. По окончании прибавления смеси эта температура поддерживается еще 5—6 часов. Затем муравьиная кислота отгоняется под уменьшенным давлением, а остаток перегоняется в вакууме. Остальные условия опытов и константы полученных лактонов приведены в таблице.

Взаимодействие лактонов с 10%-ным раствором едкого натра. В колбу, снабженную обратным холодильником, было налито 5 г α -(n -изо-бутоксibenзил)- δ -окси- γ -валеролактона и 30 мл 10%-ного раствора едкого натра. Смесь нагревалась на водяной бане около 3 часов, по охлаждению была нейтрализована соляной кислотой до кислой реакции (на конго). Раствор несколько раз экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки высушены безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан при 228—231/3 мм, n_D^{20} 1,5204.

В ы в о д ы

1. α -(n -Алкоксибензил)производные аллилуксусной кислоты, реагируя с перекисью водорода в среде муравьиной или уксусной кислот, образуют с хорошими выходами соответствующие α -(n -алкоксибензил)- δ -окси- γ -валеролактоны. Этим способом синтезировано семь α -(n -алкоксибензил)- δ -окси- γ -валеролактонов, не описанных в литературе.

2. На примере n -изобутоксibenзилаллилуксусной кислоты установлено, что при реакции окисления сложного эфира оксилактона не образуется.

Ս. Վ. Առաքելյան և Մ. Ց. Դանգյան

Ճ - ՕՔՍԻ - Դ - ԼԱՎՏՈՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում IV. Ալլիլքացախաթթվի α -պ-ալկոքսիբենզիլային և
ածանցյալների օքսիդացումը:

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հոդվածներում մենք ցույց ենք տվել [1], որ ալլիլքացախաթթվի և նրա α -ալկիլային, α -բենզիլային, α -արիլային և α -ցիկլոհեքսիլային ածանցյալները մրջնաթթվի կամ քացախաթթվի միջավայրում ռեակցիայի մեջ են մտնում ջրածնի պերօքսիդի հետ, առաջացնելով համապատասխան լակտոններ:

Ներկա հոդվածում ցույց ենք տալիս, որ ալլիլքացախաթթվի α -դիրքում պ-ալկոքսիբենզիլ ռադիկալի ներկայությունը չի ազդում օքսիդացման ռեակցիայի ինչպես ընթացքի, այնպես էլ ստացվող լակտոնների ելքերի վրա:

Նախորդ աշխատանքներից մեկում օքսիդացման ռեակցիայի մեխանիզմը մենք բացատրել էինք այսպես. միջանկյալ առաջանում է էպօքսիդային միացություն, հետո այն վերախմբավորման ենթարկվելով առաջացնում է օքսիլակտոն:

Մեզ հետաքրքրում էր այն հարցը թե հնարավոր չէ՞ արդյոք ռեակցիա ալդ էպօքսիդային միացության և միջավայր հանդիսացող մրջնաթթվի միջև և օքսիլակտոնի էսթերի առաջացում: Այս ենթադրությունը փորձով ստուգելու համար α -պ-իզոբուտօքսիբենզիլ- β -օքսի- α -վալերոլակտոնը (6) սինթեզված լակտոններից մշակել ենք նատրիումի հիդրօքսիդի 10%-ոց լուծույթով: Պարզվեց, որ այն ոչ մի փոփոխության չի ենթարկվում՝ նրա ֆիզիկա-քիմիական հաստատունները մնում են անփոփոխ, որով և բացառվում է վերը արված ենթադրությունը:

Այսպիսով հաստատված է, որ ալլիլքացախաթթվի α -պ-ալկոքսիբենզիլային ածանցյալները մրջնաթթվի կամ քացախաթթվի միջավայրում ռեակցիայի մեջ մտնելով ջրածնի պերօքսիդի հետ, առաջացնում են նույնպես լավ ելքերով համապատասխան α -պ-ալկոքսիբենզիլ- β -օքսի- α -վալերոլակտոններ:

Ապացուցված է, որ օքսիդացման ռեակցիայի ժամանակ օքսիլակտոնի էսթեր չի գոյանում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ 44, 34 (1954); 55, 3(1956), 60, 17 (1957).