





где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

### Экспериментальная часть

*α-Пропил-γ-карбоксивутиролактон.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, налит раствор 20 г (0,116 моля) пропил-γ-хлораллилуксусной кислоты в 40 мл уксусной кислоты; к нему постепенно прилит раствор 30 мл 28%-ной (0,246 моля) перекиси водорода в 30 мл уксусной кислоты. Реакционная смесь при непрерывном перемешивании нагревалась 20—22 часа при температуре 50—60°.

После фракционирования в вакууме получено 8,3 г вещества, перегоняющегося при 181—184°/6 мм. Оно охарактеризовано как α-пропил-γ-карбоксивутиролактон, быстро кристаллизующийся в желтоватые кристаллы, которые после двукратной перекристаллизации из четыреххлористого углерода становятся белыми. Выход 8 г, что составляет 68,3% от теории (в расчете на прореагировавшую пропил-γ-хлораллилуксусную кислоту); т. пл. 85—86°C; хорошо растворим в спирте, диоксане, бензоле, эфире и кипящем четыреххлористом углеводе, нерастворим в воде.

Найдено %: С 56,12; Н 7,06

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 55,81; Н 7,00.

*Титрование кислоты фенолфталеином в спиртовом растворе.* 0,0619 г вещества потребовало на холоду 3,9 мл 0,092 н. NaOH. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>(COOH). Вычислено 3,91 мл 0,092 н. NaOH.

При нагревании с избытком 0,092 н. NaOH в течение 5 минут потребовалось дополнительно 3,9 мл 0,092 н. NaOH.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(COOH)<sub>2</sub>. Вычислено 7,82 мл 0,092 н. NaOH.

*α-Бутил-γ-карбоксивутиролактон.* К нагретому до 45° раствору 10 г (0,054 моля) бутил-γ-хлораллилуксусной кислоты в 40 мл уксусной кислоты при непрерывном перемешивании по каплям прилит раствор 15 мл 28%-ной перекиси водорода в 15 мл уксусной кислоты. Смесь нагревалась в течение 17 часов при температуре 50—60°. После отгонки уксусной кислоты и непрореагировавшего продукта оставшийся кристаллический продукт, перекристаллизованный из бензола, весил 6,8 г, что составляет 70% от теории. Он охарактеризован как α-бутил-γ-карбоксивутиролактон с т. пл. 108°; т. кип. 173—175° при 3 мм; хорошо растворим в спирте, диоксане, эфире, кипящем бензоле, плохо — в четыреххлористом углеводе и воде.

Найдено %: С 57,82; 58,1; Н 7,48; 7,40

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 58,05; Н 7,52.

*Титрование кислоты в спиртовом растворе с фенолфталеином.*

0,1072 г вещества потребовали на холоду 6,3 мл 0,092 н. NaOH.

$C_8H_{13}O_2(COOH)$ . Вычислено 6,25 мл 0,092 н. NaOH.

При нагревании с избытком 0,092 н. NaOH в течение 10 минут вещество потребовало дополнительно 6,1 мл 0,092 н. NaOH.

$C_7H_{12}(COOH)_2$ . Вычислено 12,5 мл 0,092 н. NaOH.

После подкисления выделено исходное вещество с т. пл. 108°.

*$\alpha$ -Изобутил- $\gamma$ -карбоксивутиролактон.* Опыт проведен аналогично получению  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -карбоксивутиролактона. Выход  $\alpha$ -изобутил- $\gamma$ -карбоксивутиролактона 3,4 г, что составляет 62,2% от теории (в расчете на прореагировавшую изобутил- $\gamma$ -хлораллилуksусную кислоту); т. пл. 78—79°; т. кип. 181° при 4 мм; хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле и кипящем четыреххлористом углероде, нерастворим в воде.

Найдено %: С 57,98; Н 7,93

$C_9H_{14}O_4$ . Вычислено %: С 58,05; Н 7,52.

Титрование: 0,1090 г вещества (фенолфталеин) потребовали на холоду 6,4 мл 0,092 н. NaOH.  $C_8H_{13}O_2(COOH)$ . Вычислено 6,36 мл 0,092 н. NaOH.

При нагревании с избытком 0,092 н. NaOH в течение 5—10 минут вещество потребовало дополнительно 6,3 мл щелочи.  $C_7H_{12}(COOH)_2$ . Вычислено 12,72 мл.

После подкисления выделено исходное вещество с т. пл. 78—79°.

*$\alpha$ -Бутил- $\gamma$ -карбэтоксивутиролактон.* В 200 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, налито 10 г  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -карбоксивутиролактона и прибавлено 9 мл серной кислоты в 120 мл абсолютного спирта. Реакционная смесь нагревалась 8 часов. После отгонки большей части спирта остаток промыт разбавленным раствором соды. Образовавшийся маслянистый слой отделен от водного, последний два раза экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному слою, высушены безводным сернистым натрием. После отгонки эфира  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -карбэтоксивутиролактон перегонялся при 150°/6 мм. Выход 6,88 г, что составляет 62% от теории;  $n_D^{20}$  1,4500;  $d_4^{20}$  1,0726.  $M_{RD}$  найдено 53,60; вычислено 53,98.

Найдено %: С 61,41; 61,41; Н 8,31; 8,40

$C_{11}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 61,68; Н 8,36.

*$\alpha$ -Изобутил- $\gamma$ -карбэтоксивутиролактон.* Опыт проведен аналогично получению  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -карбэтоксивутиролактона. Выход  $\alpha$ -изобутил- $\gamma$ -карбэтоксивутиролактона 6,5 г, что составляет 58,25% от теории; т. кип. 135—136° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4440;  $d_4^{20}$  0,9880.  $M_{RD}$  найдено 53,23; вычислено 53,98.

Найдено %: С 61,34; Н 8,54

$C_{11}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 61,68; Н 8,36.

**Анилид  $\alpha$ -пропил- $\gamma$ -карбоксибутиролактона.** Смесь 6 г  $\alpha$ -пропил- $\gamma$ -карбоксибутиролактона и 6 г хлористого тионила нагревалась с обратным воздушным холодильником 25—30 минут; затем при охлаждении к смеси прибавлено 9,0 г анилина. Не отделяя выделившегося осадка, реакционную смесь промыли водой, затем разбавленной соляной кислотой. Осадок отфильтрован и перекристаллизован из 40—50%-ного спирта. Выход анилида 7 г, что составляет 81,3% от теории; т. пл. 83—85°.

Найдено %: С 67,76; 68,14; Н 7,00, 7,30; N 5,52; 5,50  
 $C_{14}H_{17}O_3N$ . Вычислено %: С 68,01; Н 6,88; N 5,66.

**Анилид  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -карбоксибутиролактона.** Опыт проведен аналогично получению анилида  $\alpha$ -пропил- $\gamma$ -карбоксибутиролактона. Выход анилида  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -карбоксибутиролактона 7,2 г, что составляет 85,7% от теории; т. пл. 82—83°.

Найдено %: N 5,33; 5,24  
 $C_{15}H_{19}O_3N$ . Вычислено %: N 5,35.

### Выводы

1. Окислением алкил- $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты получены соответствующие  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны, выходы которых составляют 58,2—70% от теории.

2. Строение синтезированных лактонов установлено получением их сложных эфиров и анилидов.

Ереванский государственный университет  
 Кафедра органической химии

Поступило 18 IV 1959

Մ. Տ. Դանդյան և Գ. Մ. Շահնազարյան

## ԱԿԻԼ-Դ-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱՅՅՈՒՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԶՐԱՄՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՔԱՑԱԽԱՅՅՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Հ ա ղ ո Ր Ղ ու մ Լ

Ա մ փ ն փ ու մ

Հախնի է, որ տեղակալված  $\gamma$ -քլորոկրոտիլ- և ալլիլքացախաթթուները ջրածնի պիրոքսիդով քացախաթթվի և մրջնաթթվի միջավայրում օքսիդացնելիս ստացվում են  $\alpha$ -տեղակալված  $\delta$ -օքսո- և  $\delta$ -օքսի- $\gamma$ -լակտոններ: Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել տեղակալված  $\gamma$ -քլորալլիլքացախաթթուներից ալդեհանակով  $\gamma$ -լակտոնների ստացումը:

Ներկա աշխատանքով ուսումնասիրվել է քացախաթթվի միջավայրում ջրածնի պիրոքսիդով ալիլի- $\gamma$ -քլորալլիլքացախաթթուների օքսիդացումը:

Օքսիդացմամբ ստացվել են  $\alpha$ -պրոպիլ-, բուտիլ-, իզոբուտիլ- $\gamma$ -կարբօքսիբուտիրալակտոններ: Ստացված լակտոնները ջրում չլուծվող, օրգանական

լուծիչներում լուծվող սպիտակ, բյուրեղական նյութերն են: Նրանց նատրիումական աղերը ջրում լուծվում են: Ստացված միացութունների կառուցվածքը սահմանակու համար որոշված է նրանց հիմնալուծույնը. սառը պայմաններում տիտրելիս նրանք հանդես են գալիս որպես միահիմն, իսկ տաք պայմաններում տիտրելիս՝ որպես երկհիմն թթուներ: Այդ բացատրվում է նրանով, որ հիմքի հետ տաքացնելիս լակտոնային օղակը բացվում է, իսկ թթվեցնելիս նորից անջատվում է ելանյութը, այսինքն առաջանում է լակտոնային օղակը: Մոլեկուլում ազատ կարբօքսիլային խմբի առկայությունը հաստատված է նաև ծծմբական թթվի ներկայությամբ այն էսթերացման ենթարկելով, ինչպես նաև թիոնիլի քլորիդի օգնությամբ անիլիդների ստացմամբ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, там же 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, там же 53, 15 (1956); 60, 9 (1957); С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, там же 60, 17 (1957).