

М. Т. Дагян и Э. Г. Месропян

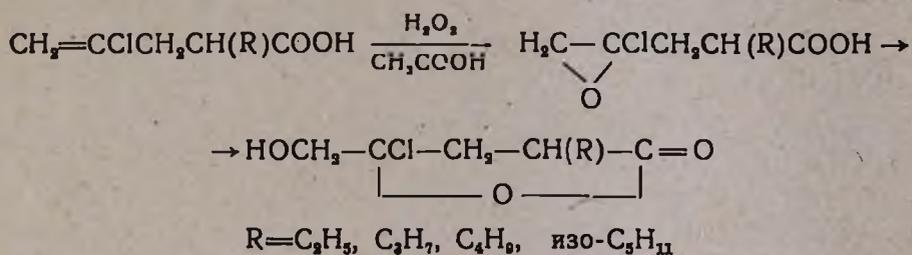
Окисление алкил-β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты

Сообщение 1

Одним из авторов данной работы совместно с сотрудниками [1] разработан метод получения α-замещенных δ-оксо-, δ-окси-γ-лактонов и γ-карбоксибутиролактонов из замещенных аллил-, γ-хлораллил- и γ-хлоркротилуксусных кислот.

Интересно было распространить разработанный метод на получение γ-лактонов из замещенных ненасыщенных кислот, содержащих в своей структуре группировку $\text{CH}_2=\text{CCl}$.

В данной работе изучено окисление алкил-β-хлораллилуксусных кислот 30%-ной перекисью водорода в среде уксусной кислоты. При этом получены соответствующие α-алкил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактоны. Реакция протекает, вероятно, по следующей схеме:



Экспериментальная часть

α-Этил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, налита смесь 10 г (0,061 моля) этил-β-хлораллилуксусной и 20 мл уксусной кислот; к ней постепенно прилит раствор 15 мл 30%-ной перекиси водорода в 20 мл уксусной кислоты. Реакционная смесь при непрерывном перемешивании нагревалась 20—24 часа при температуре 50—60°.

После фракционирования в вакууме получено вещество, перегоняющееся при 127—130°/4 мм; n_D^{20} 1,4675, d_4^{20} 1,1927. M_{R_D} найдено 40,72; вычислено 40,37.

Оно охарактеризовано как α-этил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон, хорошо растворяющийся в эфире, спирте гексане, в кипящем бензоле, не растворяющийся в воде. Выход 6 г, что составляет 54,64% от теории (в расчете на прореагировавшую этил-β-хлораллилуксусную кислоту).

Найдено %: С 16,75; Н 6,00; Cl 19,82
 $C_7H_{12}ClO_3$. Вычислено %: С 47,05; Н 6,16; Cl 19,88.

α-Пропил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. К нагретому до 30° раствору 10 г (0,056 моля) пропил-β-хлораллилукусной кислоты в 30 мл уксусной кислоты при непрерывном перемешивании по каплям прилит раствор 15 мл 30%-ной перекиси водорода в 20 мл уксусной кислоты. Смесь нагревалась в течение 18 часов при температуре 50—60°. После отгонки уксусной кислоты остаток перегнан в вакууме. Получено вещество, перегоняющееся при 150°/4 мм; n_D^{20} 1,4542, d_4^{20} 1,1670. MR_D найдено 44,97, вычислено 44,99.

Оно охарактеризовано как α-пропил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон; выход 5 г, что составляет 46% от теоретического.

Найдено %: Cl 18,94
 $C_8H_{13}ClO_3$. Вычислено %: Cl 18,85.

α-Бутил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. Опыт проведен аналогично получению α-пропил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактона. Выход α-бутил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактона 5,5 г, что составляет 50,9% от теории; т. кип. 153—157°/3 мм; n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,1836. MR_D найдено 48,74, вычислено 49,61.

Найдено %: Cl 16,96
 $C_9H_{15}ClO_3$. Вычислено %: Cl 17,14.

α-Изоамил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. К нагретому до 45° раствору 10 г (0,048 моля) изоамил-β-хлораллилукусной кислоты в 20 мл уксусной кислоты при непрерывном перемешивании по каплям прилит раствор 20 мл 30%-ной перекиси водорода в 20 мл уксусной кислоты. Смесь нагревалась в течение 30 часов при температуре 50—60°. После отгонки уксусной кислоты в вакууме был перегнан α-изоамил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон, который весил 6,5 г, что составляет 62% от теории. Т. кип. 167—168°/4 мм; n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 1,1278. MR_D найдено 54,64, вычислено 54,23.

Найдено %: С 54,58; Н 7,87; Cl 16,97
 $C_{10}H_{17}ClO_3$. Вычислено %: С 54,42; Н 7,70; Cl 17,35.

Найдено %: ОН 7,70
 $C_{10}H_{16}ClO_2OH$. Вычислено %: ОН 7,20.

В ы в о д

Окислением алкил-β-хлораллилукусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты получены соответствующие α-алкил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактоны с выходами в 50—65% от теории.

Մ. Տ. Դանգյան և Է. Գ. Մխրոպյան

ԱԼԿԻԼ-β-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ
ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՔԱՑԱԽԱԹՅՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Հ ա ղ ո ղ ու մ Ը

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ տեղակալված γ-քլորկրոտիլ-, ալիլ- և γ-քլորալիլքացախաթթուները ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի և մրջնաթթվի միջավայրում օքսիդացնելիս ստացվում են α-տեղակալված δ-օքսո-, δ-օքսի-, γ-լակտոններ և γ-կարբօքսիբուտրոլակտոններ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել տեղակալված β-քլորալիլքացախաթթուներից այդ եղանակով γ-լակտոնների ստացումը:

Ներկա աշխատանքով ուսումնասիրել ենք քացախաթթվի միջավայրում ջրածնի պերօքսիդով ալիլի-β-քլորալիլքացախաթթուների օքսիդացումը:

Օքսիդացմամբ ստացել ենք α-էթիլ-, պրոպիլ-, բուտիլ-, իզոամիլ-, γ-քլոր-δ-օքսի-γ-վալերոլակտոններ: Ստացված լակտոններն օրգանական լուծիչներում լուծվող, ջրում չլուծվող նյութեր են:

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).
2. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959).