

М. Т. Дангян и С. А. Казарян

Синтез и превращения γ -лактонов

Сообщение I. Получение α -алкил- δ -метил- δ -окси- γ -капролактонов

Впервые в 1892 г. Земмлер [1] получил δ -метил- δ -окси- γ -капролактон при окислении α -изопропенилциклопентанона водным раствором перманганата калия при охлаждении. То же соединение позже было получено и Прингсгеймом и Бонди [2] окислением изопропил-1-циклопентен-5(1)-она-4(3) окислительной смесью Земмлера при охлаждении.

Описанный лактон и лактоны этого ряда с α -заместителем были получены нами иным путем.

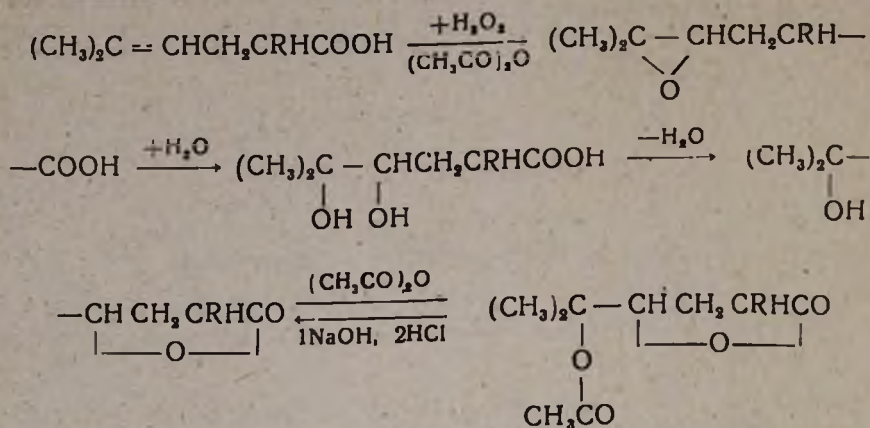
Один из авторов настоящей статьи с сотрудниками [3] разработал метод получения α -замещенных δ -оксо-, δ -окси- и γ -карбоксы- γ -лактонов окислением соответствующих γ -хлоркротил-, аллил- и γ -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде муравьиной или уксусной кислот.

В настоящей работе изучено окисление алкил- γ , γ -диметиаллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусного ангидрида; получены соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -окси- γ -капролактоны.

Большинство полученных лактонов—белые кристаллические вещества, не растворимые в воде, кроме первого представителя, но растворимые в органических растворителях.

При нагревании этих лактонов с уксусным ангидридом получают соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -ацетокси- γ -капролактоны, а при гидролизе последних 30—40%-ным водным раствором едкого натра вновь образуются исходные лактоны.

Предполагаем, что при получении этих лактонов первоначально образуется эпоксидное соединение по месту двойной связи, которое в условиях реакции разлагается водой, и образуется α -гликольное соединение, а последнее легко циклизуется в соответствующий γ -лактон. Однако не отрицается и возможность изомеризации первоначально образующегося эпоксидного соединения. Эти реакции можно выразить следующей схемой:



где R = H; C₃H₇; изо-C₄H₉ и изо-C₅H₁₁

Экспериментальная часть

α-Алкил-δ-метил-δ-окси-γ-капролактоны. В 250 мл трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, воздушным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, налит раствор 0,1 моля алкил-γ,γ-диметилаллилуksусной кислоты в 18 г уксусного ангидрида. Раствор предварительно нагревался до 45° и к нему постепенно приливался раствор 18,2 мл (0,15 моля) 28%-ной перекиси водорода в 20 г уксусного ангидрида. При непрерывном перемешивании смесь нагревалась при температуре 55—60° в течение 12—18 часов. После отгонки уксусной кислоты и воды фракционированием в вакууме получается α-алкил-δ-метил-δ-окси-δ-капролактон. Все лактоны хорошо растворимы в спирте, эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, но не растворимы в воде, кроме первого представителя.

Константы полученных лактонов приведены в таблице 1. Выходы рассчитаны на прореагировавшую кислоту.

δ-Метил-δ-ацетокси-γ-капролактон. Смесь 2,5 г (0,018 моля) δ-метил-δ-окси-γ-капролактона и 5 г (0,049 моля) уксусного ангидрида нагревалась около 5,5 часов при температуре 100—110°. После отгонки непрореагировавшего уксусного ангидрида фракционированием остатка в вакууме было получено 2,4 г вещества, перегнавшегося при 120—121°/4 мм. Выход δ-метил-δ-ацетокси-γ-капролактона составляет 74,30% от теории.

Аналогично были получены α-пропил-, α-изобутил- и α-изоамил-δ-метил-δ-ацетокси-γ-капролактоны, константы которых приведены в таблице 2.

Гидролиз α-алкил-δ-метил-δ-ацетокси-γ-капролактонов. В круглодонную колбу, снабженную воздушным холодильником, вливалось 3,6 г (0,09 моля) едкого натра, растворенных в 6 мл воды, и 0,015 моля α-алкил-δ-метил-δ-ацетокси-γ-капролактона. Смесь нагревалась

R	Выход в %	Т. кип. в °C
H	84,1	135—138
C ₃ H ₇	89,7	136—140
изо-C ₄ H ₉	81,4	146—150
изо C ₅ H ₁₁	79,5	152—154

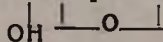
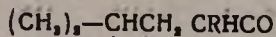


Таблица 1

Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %			
			найде- но	вычис- лено	C		H	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
5,5	1,1278	1,4675	35,45	35,50	57,86	58,33	8,59	8,33
2,5	1,0346	1,4620	49,42	49,36	63,80	64,52	9,81	9,67
3	1,0238	1,4635	53,80	53,98	65,69	66,00	9,92	10,00
6,5	1,0026	1,4622	58,69	58,60	67,22	67,28	9,82	10,28

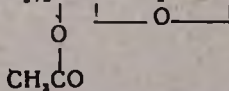
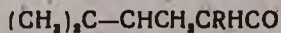


Таблица 2

4	1,1286	1,4570	44,91	44,87	57,68	58,06	7,33	7,52
2,5	1,0408	1,4549	59,42	58,72	63,42	63,15	9,05	8,77
6	1,0383	1,4558	63,30	63,34	64,29	64,46	8,91	9,09
7	1,0292	1,4580	67,86	67,96	65,43 65,90	65,62	8,61	9,37

на водяной бане 6—8 часов, после чего была охлаждена и подкислена разбавленной соляной кислотой. Образовавшийся маслянистый слой отделен, водный два раза экстрагирован эфиром, который присоединен к основному слою и высушен безводным сернокислым магнием. После фракционирования в вакууме получены исходные лактоны.

В ы в о д ы

1. При окислении алкил- γ , γ -диметилалилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусного ангидрида получены соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -окси- γ -капролактоны с выходами 79,4—89,7% от теории.

2. При нагревании с уксусным ангидридом описанные лактоны превращаются в соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -ацетокси- γ -капролактоны с 74,3—92,2%-ными выходами, чем и доказано наличие свободной гидроксильной группы.

3. При обработке 30—40%-ным водным раствором гидрата окиси натрия α -алкил- δ -метил- δ -ацетокси- γ -капролактоны дают исходные оксилактоны.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 1 II 1961

Մ. Տ. Դանգյան և Ս. Ա. Ղազարյան

Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հաղորդում I: α -Ալկիլ- δ -մեթիլ- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոնների ստացումը.

Առաջին անգամ 1892 թվին Ջեմմլերը սառեցման պայմաններում կալիումի պերմանգանատի ջրային լուծույթով օքսիդացնելով α -իզոպրոպենիլ-ցիկլոպենտանոնը, ստացավ δ -մեթիլ- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոն: 1925 թ. նախ միացութունն ստացել են նաև Պրինգսհեյմը և Բոնդին իզոպրոպիլ-1-ցիկլոպենտեն-5(1)-ոն-4(3)-ը օքսիդացնելով Ջեմմլերի օքսիդի խառնուրդով:

Նշված լակտոնը և այդ շարքի մյուս α -տեղակալված լակտոններն ստացել ենք նաև մենք՝ ուրիշ եղանակով:

Ներկա աշխատանքի հեղինակներից մեկը և իր աշխատակիցները մշակել են α -տեղակալված δ -օքսո-, δ -օքսի- և γ -կարբօքսի- γ -լակտոնների ստացումը՝ ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի, մրջնաթթվի կամ քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում γ -քլորիրոտիլ-, ալիլ- և γ -քլորալիլքացախաթթուների օքսիդացմամբ:

Ներկա աշխատանքով ուսումնասիրել ենք ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում ալիլ- γ , γ -դիմեթիլալիլքացախաթթուների օքսիդացումը և ստացել համապատասխան α -ալիլ- δ -մեթիլ- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոններ: Ստացված լակտոնների մեծ մասը սպիտակ, բյուրեղական նյութեր են, լավ լուծվում են օրգանական լուծիչներում, ջրում չեն լուծվում, քացառութվամբ առաջին ներկալացուցից:

նշված լակտոնների կառուցվածքում ազատ հիդրօքսիլ խմբի առկայությունն ապացուցելու համար ստացել ենք նրանց համապատասխան δ -ացետօքսի ածանցյալները, որոնք նատրիումի հիդրօքսիդի 30—40%-անոց լուծույթի հետ տաքացնելիս և ստացվածն աղաթթվով մշակելիս վեր են ածվում ելանյութ լակտոնների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Fr. W. Semmler, Ber. 25, 3513 (1892).
2. H. Pringsheim, I. Bondl, Ber. 58, 1416 (1925).
3. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, там же 53, 15 (1956); 60, 9 (1957); М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, там же 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959).