

М. Т. Дангян и Э. Г. Месропян

Окисление α -замещенных β -хлораллилукусусных кислот перекисью водорода в среде уксусного ангидрида

Сообщение II

Нами было установлено [1], что окислением алкил- β -хлораллилукусусных кислот 28%-ной перекисью водорода в среде уксусной кислоты при 50—60° образуются α -алкил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны с выходами 54—62%. Разработанный метод получения α -алкил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактонов нами распространен на другие замещенные β -хлораллилукусусные кислоты. Установлено, что при проведении окисления в среде уксусного ангидрида, вместо уксусной кислоты, выходы продуктов реакции увеличиваются на 10—15%. Отсюда вытекает, что выходы α -алкил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактонов зависят от концентрации перекиси водорода или надуксусной кислоты.

Далее установлено, что увеличение количества перекиси водорода в реакционной смеси от 2:1 до 4:1 не способствует повышению выходов α -замещенных γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактонов, так как при этом образуются замещенные янтарные кислоты, образование которых установлено при окислении бензил- и октил- β -хлораллилукусусных кислот.

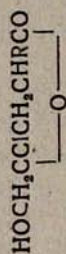
Результаты многократных опытов дают основание предполагать, что окисление β -хлораллилукусусной кислоты и алкил(арил)- β -хлораллилукусусных кислот протекает, вероятно, по схеме, приведенной нами ранее [1].

Все полученные соединения хорошо растворимы в эфире, спирте, кипящем бензоле, четыреххлористом углероде и гексане, плохо растворимы в петролейном эфире, нерастворимы в воде. Наличие связанной карбоксильной группы доказано титрованием при нагревании со щелочью, наличие свободной гидроксильной группы — получением бензойных эфиров.

Экспериментальная часть

α -Алкил(арил)- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным воздушным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, помещались алкил(арил)- β -хлораллилукусусная кислота, 28%-ная перекись водорода и уксусный ангидрид. Смесь перемешивалась до исчезновения образовавшейся эмульсии, что сопровождалось некоторым выделением тепла. Реакционная смесь нагревалась 20—24 часа при тем-

Таблица 1

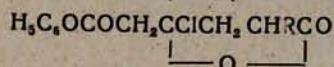


R	Исходные вещества			Т. реакции в °C	Продолжит. реакции в час.	Выход в %	Т. кип. °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ в %					
	кислота в г	уксусный ангидрид мл	28%-ная перекись водорода в г							найде- но	вычис- лено	C		H		найде- но	вычис- лено
												найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
H	6	25	5,3	60°	20	74,6	134—140/6	1,4540	1,3122	31,06	31,12	—	—	—	23,16	23,58	
изо-C ₃ H ₇	10	40	8,2	55—60	24	45	158—160/5	1,5072	1,2716	45,05	44,99	49,36	49,87	6,29	6,75	18,09	18,44
изо-C ₄ H ₉	10	40	8	55—60	25	56	152 153/2	1,4710	1,1577	49,80	49,64	51,96	52,30	7,00	7,26	17,08	17,19
C ₆ H ₁₇	10	30	10	60—65	24	58	182—183/4	1,4710	1,0812	67,85	68,11	59,09	59,42	8,52	8,76	13,24	13,52
C ₆ H ₅ CH ₂	10	40	11	60—65	25	58	200—204/3	1,5482	1,2807	59,66	59,87	60,00	59,87	6,14	5,46	14,99	14,76

пературе 55—65°, затем при уменьшенном давлении отгонялись уксусная кислота и вода и после фракционирования остатка в вакууме отделялись полученные вещества. Условия опытов и физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Бензойнокислые эфиры α -алкил(арил)- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактонов. В 100 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 0,004 моля α -алкил(арил)- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактона и 0,007 моля хлористого бензоила. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода, затем охлаждалась, прибавлялось немного воды, нейтрализовалась 5%-ным раствором соды, экстрагировалась эфиром и сушилась безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы бензойных эфиров α -алкил(арил)- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактонов и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. °С/мм	Т. пл. в °С	Анализ на Cl в %	
				найдено	вычислено
изо-C ₃ H ₇	50	115/4,5	78-80	11,35	11,90
изо-C ₃ H ₉	40	122,5	130	10,98	11,43
C ₆ H ₁₁	60	180-3,5	94-96	9,80	9,84
C ₆ H ₅ CH ₂	85,5	—	105-107	9,83	10,30

В ы в о д

Окислением α -алкил(арил)- γ -хлораллилуksусных кислот перекисью водорода в среде уксусного ангидрида получены соответствующие α -алкил(арил)- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны и их бензойнокислые эфиры.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 20 II 1962

Մ. Տ. Դանդաճեան և Է. Գ. Մեհրաբյան

α -ՏԵՂԱԿԱԼԿԱՄ- γ -ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱԼԻԼՔԱԿՍՈՒՄԱՆ ԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ
ՋՐԱՄԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՔԱՅԱՄԱՅՔՎԻ ԱՆԶԻԴԻԿԻ ՄԻՋԱԿԱՅՐՈՒՄ

Հաղորդում II

Ա մ փ ո փ ո լ փ

Նախորդ հոդվածում ցույց ենք տվել, որ ալիլի- δ -քլորալիլքացախաթթվները 28%-անոց ջրածնի գերօքսիդով քացախաթթվի միջալարում օքսի-

դացնելիս 54—62%⁰ ելքով ստացվում են α -ալկիլ- γ -քլոր- δ -օքսի- γ -վալերալակտոններ:

Լակտոնների ստացման մեր մշակած մեթոդը ներկա հոգվածում կիրառել ենք ալլ տեղակալված β -քլորալլիլքացախաթթուների վերաբերմամբ: Պարզել ենք, որ երբ օքսիդացումը կատարվում է քացախաթթվի փոխարեն քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում, ապա ռեակցիայի արգասիքների ելքը մեծանում է 10—15%⁰-ով: Ուրեմն α -ալկիլ- γ -քլոր- δ -օքսի- γ -վալերալակտոնների ելքերը կախված են ջրածնի գերօքսիդի կամ գերքացախաթթվի կոնցենտրացիայից:

Հաստատված է, որ ռեակցիոն խառնուրդում ջրածնի գերօքսիդի քանակի հետագա ավելացումը 2 : 1-ից մինչև 4 : 1 հարաբերությունը չի նպաստում լակտոնի ելքի մեծացմանը (ալլ դեպքում ստացվում են սաթաթթվի ածանցյալներ):

Ստացված լակտոնները օրգանական լուծիչներում լուծվում են, ջրում ոչ: Նրանց մոլեկուլում հիդրօքսիլալին խմրի առկայությունը հաստատվել է նրանցից բենզոլաթթվական էսթերները ստանալով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Դ. Դանյան, Յ. Գ. Մեսրոպյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 147 (1961).