

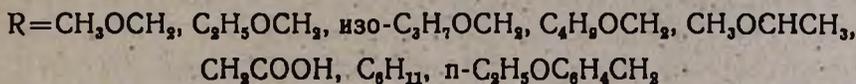
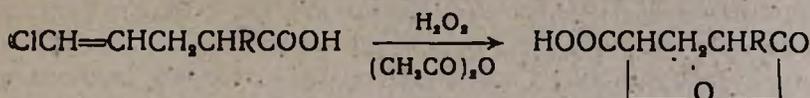
Г. М. Шахназарян и М. Т. Дангян

## Синтез $\gamma$ -карбоксивутиролактонов

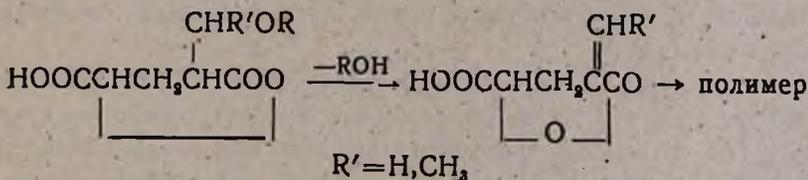
### Сообщение III. Получение $\alpha$ -замещенных $\gamma$ -карбоксивутиролактонов

В опубликованных нами работах было описано получение  $\alpha$ -алкил-(арил)-замещенных  $\gamma$ -карбоксивутиролактонов окислением алкил-(арил)-замещенных  $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот [1] перекисью водорода в среде уксусной кислоты [2] и уксусного ангидрида [3].

Продолжая расширение этого синтеза, в данной работе мы поставили перед собой задачу осуществить реакцию окисления алкоксиалкил-, алкоксибензил-, циклогексил-, карбоксиметил- $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот и получить  $\alpha$ -алкоксиалкил-,  $\alpha$ -(*n*-этоксibenзил)-,  $\alpha$ -циклогексил-,  $\alpha$ -карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксивутиролактоны:



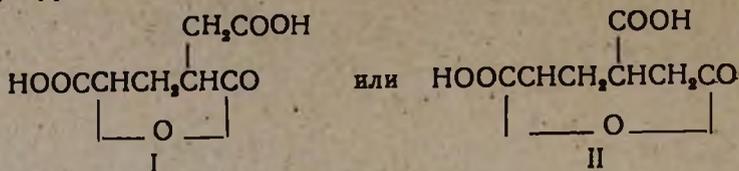
Использованные алкоксиалкил- $\gamma$ -хлораллилуксусные кислоты [4] легко получают алкилированием  $\gamma$ -хлораллилмалонового эфира  $\alpha$ -хлоралкиловыми эфирами. Однако выходы  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксивутиролактонов несколько меньше выходов алкил-(арил)-замещенных  $\gamma$ -карбоксивутиролактонов. Эта разница объясняется тем, что алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксивутиролактоны частично отщепляют спирт и образуют ненасыщенные лактоны, полимеризующиеся в момент образо-



вания в каучукоподобные массы, что характерно для всех  $\alpha$ -метиленлактонов [5]. Кроме того, в условиях опыта образовавшиеся  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксивутиролактоны могут также частично подвергаться ацидолизу, продукты которого при перегонке легко разлагаются на  $\alpha$ -метилен-(этилиден)-лактоноуксусные кислоты.

Альдер и Золл [6] окислением  $\gamma$ -бензилаллилантарной кислоты азотной кислотой получили вещество, для которого они приводят

только температуру плавления—151° и приписывают одну из двух структур:



Для уточнения структуры этого лактона мы предприняли синтез  $\alpha$ -карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактона окислением  $\gamma$ -хлораллилантарной кислоты, которая в свою очередь получена малоновым синтезом из карбэтоксиметилмалонового эфира и 1,3-дихлорпропена. После двукратной перекристаллизации из ацетонитрила  $\alpha$ -карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактон имел т. пл. 150—152°. Таким образом, доказано, что лактонокислоте, полученной Альдером и Золлом, соответствует структура (I).

### Экспериментальная часть

**$\alpha$ -Алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным воздушным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, помещались  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -хлораллилуксусная кислота, 28%-ная перекись водорода и уксусный ангидрид. Смесь перемешивалась до исчезновения образовавшейся эмульсии, что сопровождалось выделением тепла. Поддерживая температуру при 55—56°, смесь нагревали 18—20 часов. При уменьшенном давлении отгонялись уксусная кислота и вода. Фракционированием в вакууме выделялись  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновые кислоты. В перегонной колбе оставались продукты полимеризации в виде каучукоподобной массы.

$\alpha$ -Алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны представляют собой не растворимые в воде, но растворимые в органических растворителях жидкие вещества.

Остальные условия опытов и свойства полученных соединений приведены в таблице 1.

**$\alpha$ -Карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны.** Исходное вещество—этиловый эфир  $\gamma$ -хлораллилантарной кислоты—было получено по прописи [2] из карбэтоксиметилмалонового эфира и 1,3-дихлорпропена с выходом 64%; т. кип. 165—168°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4540,  $d_4^{20}$  1,4440.  $M_{RD}$  найдено 75,86; вычислено 75,12.

Найдено %: Cl 10,79

$C_{14}H_{21}ClO_6$ . Вычислено %: Cl 10,67.

Щелочным гидролизом и декарбоксилированием получена  $\gamma$ -хлораллилантарная кислота с выходом 57% от теории; т. кип. 157—160°/5 мм, т. пл. 48—50°.

R	Количество исходных веществ			Выход в %	Т. кип. °C/мм
	кислота в г/мл	уксус. ангид.	перекись водорода		
		в мл			
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	10,1	50	27	54	166—173/4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	8	45	20	51	168—175/4
нзо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_3$	10	50	24	52	165—173/3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3$	11	50	23	50	170—175/3
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	10,2	50	25	51	161—165/3

Таблица 1

$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		C		H	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,4790	1,3610	36,63	37,25	47,93 48,09	48,2	5,62 5,43	5,7
1,4760	1,2634	41,96	41,77	51,39 51,13	51,06	6,11 6,00	6,38
1,4735	1,2082	46,95	46,39	52,98 53,06	53,46	6,61 6,52	6,93
1,4700	1,1887	50,79	51,00	55,16	55,55	7,15	7,4
1,4850	1,3031	41,31	41,77	50,89 51,03	51,06	6,10 6,76	6,38

Найдено %: Cl 18,64

$C_7H_9ClO_4$ . Вычислено %: Cl 18,34.

Смесь 10 г  $\gamma$ -хлораллилантарной кислоты, 50 мл уксусного ангидрида и 24 мл перекиси водорода нагревалась в течение 20 часов при температуре 60—70°. После отгонки уксусной кислоты и воды оставшийся продукт перекристаллизован из смеси эфир—четырёххлористый углерод, а затем из ацетонитрила. Выход 6,1 г (68% от теории); т. пл. 150—152°. По литературным данным [6], т. пл. 151°.

Найдено %: C 44,25; H 4,28

$C_7H_9O_6$ . Вычислено %: C 44,68; H 4,25.

$\alpha$ -Карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактон хорошо растворим в воде, в спирте, не растворим в неполярных растворителях.

$\alpha$ -Циклогексил- $\gamma$ -карбоксибутиролактон. Смесь 10 г циклогексил- $\gamma$ -хлораллилуксусной кислоты, 47 мл уксусного ангидрида и 23 мл перекиси водорода нагревалась в течение 20 часов при температуре 55—60°. После отгонки уксусной кислоты и воды оставшийся продукт, перекристаллизованный из бензола, весил 3,6 г, что составляет 53% от теории; т. пл. 130—132°. Хорошо растворим в спирте, эфире, горячем бензоле и четырёххлористом углероде, не растворим в воде.

Найдено %: C 61,88; 61,9; H 7,63; 7,54

$C_{11}H_{16}O_4$ . Вычислено %: C 62,26; H 7,55.

$\alpha$ -(*n*-Этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактон. Смесь 10 г *n*-этоксibenзил- $\gamma$ -хлораллилуксусной кислоты, 40 мл уксусного ангидрида и 18 мл перекиси водорода нагревалась в течение 20 часов при температуре 55—60°. По мере нагревания реакционная смесь приобретала красноватую окраску. После удаления уксусной кислоты и воды остаток фракционировался. Получено 3 г  $\alpha$ -(*n*-этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактона (30% от теории) с т. кип. 220—230°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5415,  $d_4^{20}$  1,2590.  $M_{RD}$  найдено 65,95, вычислено 65,88.

Найдено %: C 63,26, 62,92; H 5,69, 5,75

$C_{14}H_{18}O_5$ . Вычислено %: C 63,63; H 6,06.

$\alpha$ -(*n*-Этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактон не растворим в воде, гексане и петролейном эфире.

## В ы в о д ы

Окислением  $\alpha$ -алкоксиалкил-, карбоксиметил-, циклогексил- и *n*-этоксibenзил- $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в уксусном ангидриде получены соответствующие  $\alpha$ -алкоксиалкил-,  $\alpha$ -карбоксиметил-,  $\alpha$ -циклогексил- и  $\alpha$ -(*n*-этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны, выходы которых составляют 30—68%.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 20 II 1962

Գ. Մ. Շահնազարյան և Մ. Տ. Դանգյան

 **$\gamma$ -ԿԱՐՐՕՔՍԻԲՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**Հաղորդում III:  $\alpha$ -Տեղակալված  $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնների ստացում**Ա մ փ ո փ ու մ**

Մեր նախորդ աշխատանքներում նկարագրված է  $\alpha$ -ալկիլ(արիլ) տեղակալված  $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնների ստացումը ալկիլ(արիլ) տեղակալված  $\gamma$ -քլորալիլքացախաթթուների օքսիդացմամբ՝ ջրածնի պերօքսիդով, քացախաթթվի կամ քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում: Շարունակելով այդ սինթեզի ընդարձակումը, ներկա աշխատանքում նպատակ ենք դրել իրականացնել ալկոքսիալկիլ-, ալկոքսիբենզիլ-, ցիկլոհեքսիլ-, կարբոքսիմեթիլքլորալիլքացախաթթուների օքսիդացումը և ստանալ  $\alpha$ -ալկոքսիալկիլ-,  $\alpha$ -(պ-էթօքսիբենզիլ)-,  $\alpha$ -ցիկլոհեքսիլ-,  $\alpha$ -կարբոքսիմեթիլ- $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոններ: Օգտագործված ալկոքսիալկիլ- $\gamma$ -քլորալիլքացախաթթուները հեշտ ստացվում են  $\gamma$ -քլորալիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերը  $\alpha$ -քլորալկիլ էթերներով ալկիլելով: Սակայն  $\alpha$ -ալկոքսիալկիլ- $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնների ելքերը, համեմատած ալկիլ(արիլ)տեղակալված  $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնների ելքերի հետ, ցածր են:

Այդերը և Ջոլլը  $\alpha$ -բենզիլալիլսաթաթթուն ազոտական թթվով օքսիդացնելով ստացել են մի նյութ, որը նրանք բնութագրել են միայն հալման ջերմաստիճանով ( $151^\circ$ ), վերագրելով նրան I կամ II կառուցվածքը:

Այդ լակտոնի կառուցվածքը ճշտելու համար մենք ձեռնարկել ենք  $\alpha$ -կարբոքսիմեթիլ- $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնի սինթեզը  $\gamma$ -քլորալիլսաթաթթվի օքսիդացմամբ, որն իր հերթին ստացվել է մալոնաթթվական սինթեզով կարբէթօքսիմեթիլմալոնաթթվական էսթերից և 1, 3-դիքլորպրոպենից: Կըրկնակի վերաբրուրեղացումից հետո  $\alpha$ -կարբոքսիմեթիլ- $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնը հալվում էր  $150-152^\circ$ -ում:

Այսպիսով ապացուցվել է, որ Այդերի և Ջոլլի ստացած լակտոնաթթվին համապատասխանում է (I) կառուցվածքը:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 259 (1960); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Э. Н. Амбарцумян, ДАН АрмССР 33, 53 (1961).
2. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959).
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ 31, 1643 (1961).
4. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Г. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 491 (1961).
5. I. Cawallito, T. H. Haskell, J. Am. Chem. Soc. 68, 2332 (1946).
6. K. Alder, H. Soll, Lieb. Ann. 665, 57 (1949).