

А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян и М. Т. Дангян

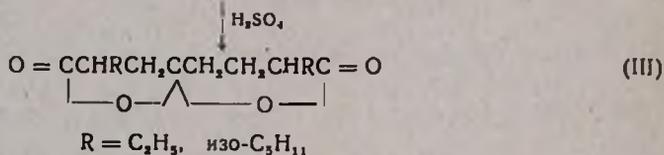
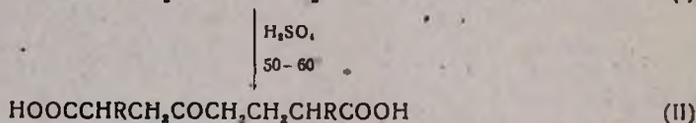
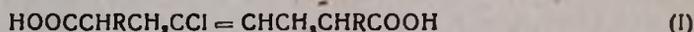
Синтез и превращения дилактонов

I. Получение дилактонов 1,6-дизамещенных 3-оксогександикарбоновых-1,6 кислот

Ранее [1] описан синтез 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-дикарбоновых-1,6 кислот. Указанные непредельные кислоты были подвергнуты сернокислотному гидролизу с целью синтеза кетокислот, из которых в дальнейшем циклизацией можно было бы легко перейти к соответствующим дилактонам, имеющим спиростроение (сочетание γ -лактонного кольца с δ -лактонным циклом).

Однако, как показали опыты, дилактоны вышеуказанных кетодикарбоновых кислот образуются уже в условиях сернокислотного гидролиза наряду с маслообразным продуктом, природа которого пока не выяснена.

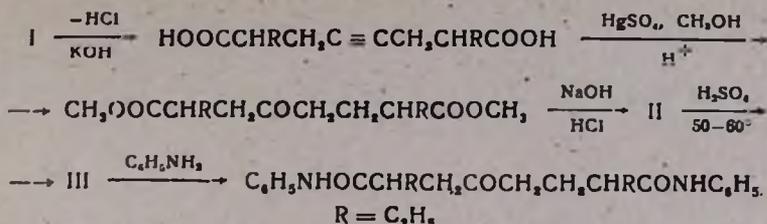
Реакция, вероятно, протекает по схеме:



Для доказательства строения дилактонов из (I, R=C₂H₅) отщеплением спиртовой щелочью хлористого водорода была получена 1,6-диэтилгексен-3-дикарбоновая-1,6 кислота. Последняя гидратацией в среде метанола в присутствии слабо подкисленной сернокислой ртути была превращена в диметилвый эфир 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты, что свидетельствует об одновременной этерификации. Щелочным гидролизом эфир был превращен в 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновую-1,6 кислоту, которая при нагревании с концентрированной серной кислотой до 50—60° (условия сернокислотного гидролиза) превращалась в дилактон (III, R=C₂H₅).

Основность дилактона определялась титрованием 0,1 н. щелочью при нагревании (на холоду не титруется).

Перечисленные превращения отображены на схеме:



Дилактон (III, R=C₂H₅) при кипячении с анилином превращается в дванилид соответствующей кетодикарбоновой кислоты.

Был снят ИК-спектр* поглощения полученного дилактона (III, R=C₂H₅). Полосы в области 1788 и 1744 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям карбонильных групп γ- и δ-лактонных колец.

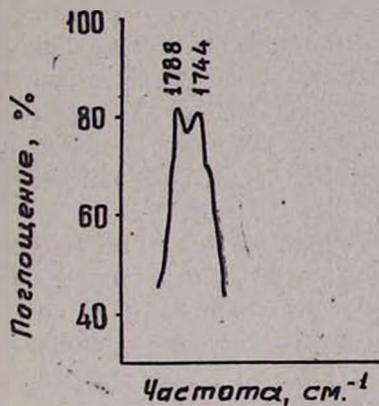


Рис.

Синтезированные дилактоны представляют собой белые блестящие кристаллы с четко выраженной температурой плавления и хорошо растворимы во многих органических растворителях.

Экспериментальная часть

Дилактон 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. Смесь 50 г (0,19 моля) 1,6-диэтил-3-хлоргексен-3-дикарбоновой-1,6 кислоты и 350 мл серной кислоты (d=1,74) нагревалась при 60° в течение 4 часов. На следующую

день при охлаждении реакционная смесь нейтрализовалась водным раствором поташа до выделения маслянистого слоя (нейтрализация до слабокислой реакции). Масляный слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному продукту, высушивались над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток был подвергнут фракционированию. Фракция, перегоняющаяся при 172—175°/2,5 мм, частично закристаллизовалась в холодильнике при отгонке. Дробной перегонкой из спирта выделено 13 г дилактона 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты с т. пл. 98—100° и 24 г масла, природа которого пока не выяснена. Дилактон хорошо растворим в большинстве органических растворителей и плохо растворим в воде.

Титрование с фенолфталеином в спиртовом растворе. 0,1847 г вещества потребовали при нагревании 15,7 мл 0,1 н. КОН. Найдена основность 1,92.

Найдено %: С 63,66; Н 8,28

C₁₃H₁₈O₄. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

* Снят в ИОХ АН АрмССР А. В. Мушегяном, которому авторы приносят свою благодарность.

Дилактон 1,6-диизоамил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. Аналогично из 10 г 1,6-диизоамил-3-хлоргексен-3-дикарбоновой-1,6 кислоты и 50 мл серной кислоты ($d=1,74$) получено 2 г дилактона 1,6-диизоамил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты, т. пл. 131—132° (из спирта) и 4,5 г масла.

Титрование дилактона с фенолфталеином в спиртовом растворе. 0,1191 г вещества потребовали при нагревании 7,4 мл 0,1 н. КОН. Найдена основность 1,92.

Найдено %: С 69,82; Н 9,76

$C_{18}H_{30}O_4$. Вычислено %: С 69,67; Н 9,67.

1,6-Диэтилгексин-3-дикарбоновая-1,6 кислота. В колбу с обратным холодильником помещалось 35 мл спирта, 15 г (0,27 моля) едкого кали и 15 г (0,057 моля) 1,6-диэтил-3-хлоргексен-3-дикарбоновой-1,6 кислоты. Реакционная смесь кипятилась 10 часов. Осадок отфильтровывался и фильтрат подкислялся разбавленной (1:1) соляной кислотой до кислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из толуола; т. пл. 104—105°, выход 9,48 г (74%).

В некоторых опытах при подкислении соляной кислотой выделялось масло, которое после перегонки (194—196°/2 мм) также закристаллизовывалось.

Титрование кислоты с фенолфталеином в спиртовом растворе. 0,0813 г вещества потребовали на холоду 7,1 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Найдена основность 1,97.

Найдено %: С 63,27; Н 8,09

$C_{18}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

Диметиловый эфир 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. В круглодонную колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещалось 5,2 г (0,023 моля) 1,6-диэтилгексин-3-дикарбоновой-1,6 кислоты, 1 г сернокислой ртути, 50 мл 90%-ного метилового спирта и одна капля концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь нагревалась 30 часов на водяной бане при 60—70°. Осадок сернокислой ртути отфильтровывался. После отгонки метанола остаток перегонялся при 135—140°/1 мм. Выход 3,37 г (60%); p_D^{20} 1,4468; d_4^{20} 1,0374. M_{RD} найдено 70,03; вычислено 70,19.

Найдено %: С 61,89; Н 9,04

$C_{14}H_{24}O_5$. Вычислено %: С 61,76; Н 8,82.

Динитрофенилгидразон плавился при 81—82°.

Найдено %: С 52,92; Н 6,10; N 12,70

$C_{18}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: С 53,09; Н 6,19; N 12,38.

1,6-Диэтил-3-оксогександикарбоновая-1,6 кислота. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещалось 3 г (0,11 моля) диметилового эфира 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты,

1,3 г (0,033 моля) едкого натра и 10 мл спирта. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 1,5 часа. Осадок отфильтровывался и подкислялся разбавленной соляной кислотой до кислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из спирта; т. пл. 98—100°, выход 1,8 г (68%).

Семикарбазон, т. пл. 245.—246°.

Как кетокислота, так и ее семикарбазон с заведомыми образцами кетокислоты, полученной раскрытием дилактона, и ее семикарбазона не дали депрессии температуры плавления, однако проба смешения с дилактоном 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты (т. пл. 98—100°) дает депрессию.

Дилактон 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты.

Смесь 1,5 г 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты и 10 мл серной кислоты ($d = 1,74$) нагревалась при 60—65° в течение 2 часов; далее при охлаждении нейтрализовалась водным раствором поташа до выделения маслянистого слоя. Масляный слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному слою, высушивались над сернистым магнием. После удаления эфира дилактон 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты перегонялся при 170—175°/2 мм. При стоянии закристаллизовывался. Т. пл. 98—100°. Проба смешения не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом дилактона, полученным сернокислотным гидролизом 1,6-диэтил-3-хлоргександикарбоновой-1,6 кислоты.

Гидролиз дилактона 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещался 1 г дилактона 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты (0,004 моля) и 20 мл 0,5 н. раствора едкого натра (0,4 г, 0,01 моля). Реакционная смесь кипятилась 1 час. После подкисления выделились белые блестящие кристаллы; т. пл. 98—100°.

Семикарбазон, т. пл. 245.—246°.

Вещество в противоположность дилактону не растворимо в толуоле.

Проба смешения с дилактоном дала депрессию температуры плавления. Проба с 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислотой не дала депрессии. Не дает депрессии и проба смешения их семикарбазонов.

Титрование кислоты с фенолфталеином в спиртовом растворе на холоду. На 0,0394 г вещества затрачено 3,2 мл 0,1 н. раствора едкого кали. Найдена основность 1,95.

Дианилид 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты.

В колбу с обратным холодильником помещалось 0,5 г (0,0022 моля) дилактона 1,6-диэтил-2-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты и 1 г (0,01 моля) анилина. Реакционная смесь нагревалась до температуры кипения анилина; эта температура поддерживалась в течение 2 часов.

Выпавший кристаллический осадок перекристаллизовывался с активированным углем из водного спирта; т. пл. 136—137°.

Найдено %: N 6,76
 $C_{24}H_{30}O_3N_2$. Вычислено %: N 7,10.

В ы в о д ы

Исследована реакция сернокислотного гидролиза 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-дикарбоновых-1,6 кислот. Показано, что эти кислоты образуют спироциклоны, получающиеся лактонизацией промежуточных кетодикарбоновых кислот.

Строение дициклонов подтверждено встречным синтезом, а также данными ИК-спектроскопии.

Ереванский государственный университет
 Кафедра органической химии

Поступило 17 III 1964

Ս. Հ. Հախնազարյան, Գ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Հախումյան և
 Մ. Ց. Դանգյան

ԴԻԱԿՑՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

1. 1,6-երկտեղակալված 3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական բթուների
 դիակացոնների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսան-1,6-դիկարբոնական թթուները ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս (50—60°) ստացվում են 1,6-երկտեղակալված 3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական թթուների դիակացոններ, որտեղ Գ- և ծ-լակտոնային օղակները համակցված են սպիրո-կառուցվածքով:

Դիակացոնների կառուցվածքը հաստատելու համար (I, R = C₂H₅) ենթարկվել է դեհիդրոքլորման, ապա ստացված 1,6-դիէթիլ-3-հեքսին-1,6-դիկարբոնական թթուն մեթանոլի միջավայրում թուլ թթվեցրած սնդիկի սուլֆատի ներկալուծվածք հիդրատացվելով փոխարկվել է 1,6-դիէթիլ-3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական թթվի դիմեթիլէսթերի: Վերջինիս հիմնային հիդրոլիզով ստացվել է 1,6-դիէթիլ-3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական թթու, որի տաքացումը ծծմբական թթվի հետ (50—60°) տալիս է սպիրո-լակտոն: Դիակացոնները անիրենի հետ տաքացնելիս փոխարկվում են դիանիրինների:

Դիակացոնների կառուցվածքը հաստատված է նաև ԻԿ-կլանման սպեկտրներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 656 (1964).