

М. Г. Залинян и М. Т. Дангян

## Синтез непредельных $\delta$ -лактонов

Получение 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро- $\alpha$ -пирона

Известны физиологически активные вещества, содержащие ненасыщенную  $\delta$ -лактонную группу. Однако ненасыщенные  $\delta$ -лактоны изучены сравнительно мало. Разработан удобный метод получения ненасыщенных  $\delta$ -лактонов с заместителями в 5,6 положениях [1].

Серноокислотным гидролизом диэтилового эфира бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалоновой кислоты [2] мы получили 5,5-дикарбэтоксинанон-2, а щелочным гидролизом и последующим декарбоксилированием его— $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -ацетилмасляную кислоту. Последняя при нагревании с уксусным ангидридом подверглась лактонизации с образованием  $\delta$ -непредельного лактона с заместителями в 3,6 положениях. Непредельный лактон легко подвергается аммонолизу концентрированным водным раствором аммиака и алкоголизу в среде абсолютного этилового спирта и сухого хлористого водорода с образованием амида и этилового эфира  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -ацетилмасляной кислоты соответственно.

**5,5-Дикарбэтоксинанон-2.** В 250 мл колбу, погруженную в охлаждающую смесь (соль—лед), помещено 40,5 г (0,127 моля) диэтилового эфира бутил- $\gamma$ -хлоркротилмалоновой кислоты и при сильном перемешивании механической мешалкой по частям прилито 31,8 мл концентрированной серной кислоты. При этом реакционная смесь сильно пенилась с бурным выделением хлористого водорода. Смесь оставлена до прекращения выделения хлористого водорода, которое длилось около 30 часов. По окончании реакции при сильном охлаждении и перемешивании прибавлено 80—100 мл воды и перемешивание продолжено 30—50 минут. Выделившийся маслянистый слой отделен от водного, последний нейтрализован 32 г безводного поташа. Водный слой экстрагирован 2—3 раза эфиром (порциями по 50—75 мл), эфирные вытяжки промыты водой и высушены безводным серноокислым натрием. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 159—162°/6—7 мм. Получено 26,5 г (69,1%) 5,5-дикарбэтоксинанона-2, который представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом;  $d_4^{20}$  1,0191;  $n_D^{20}$  1,4440.  $M_{RD}$  найдено 74,64; вычислено 74,78.

Найдено %: С 62,43; Н 8,98

$C_{15}H_{26}O_5$ . Вычислено %: С 62,92; Н 9,09.

**Семикарбазон**, после перекристаллизации из смеси вода—спирт (3:1) плавится при 124—125°.

Найдено %: С 56,22; Н 8,90; N 12,47  
 $C_{10}H_{20}O_3N_2$ . Вычислено %: С 56,00; Н 8,40; N 12,24.

*α-Бутил-γ-ацетилмасляная кислота.* В трехгорлую колбу, соединенную с обратным холодильником и механической мешалкой, влит 21 г гидрата окиси натрия, растворенного в 50 мл воды, и 50 г 5,5-дихлорэтоксинанона-2. Смесь нагревалась на водяной бане 4 часа, после чего образовавшаяся твердая масса растворена в малом количестве воды, дважды экстрагирована эфиром и водный раствор подкислен соляной кислотой. Выделившийся маслянистый слой отделен, а водный несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки вместе с основным продуктом высушены безводным сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток декарбоксилирован на сплаве Вуда при 160—170°, затем перегнан при 156—164°/6—7 мм. Получено 20,5 г (63%) *α*-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты;  $n_D^{18}$  1,4520. По литературным данным [2], т. кип. 147—149°/7 мм;  $n_D^{20}$  1,4525.

*3-Бутил-6-метил-3,4-дигидро-α-пирон.* В круглодонную 100 мл колбу помещено 12,3 г *α*-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты, около 50 мл уксусного ангидрида и несколько кусочков фарфора. Колба соединена с обратным холодильником, содержимое ее кипятилось 3 часа. Затем под давлением водоструйного насоса отогнаны уксусный ангидрид и образовавшаяся уксусная кислота, а остаток растворен в эфире и дважды промыт водой. Эфирный слой отделен, высушен безводным сернокислым натрием и перегнан при 109—114°/6 мм. Получено 5,6 г (46%) 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро-α-пирона, бесцветной, не растворимой в воде жидкости с характерным запахом;  $d_4^{20}$  0,9748;  $n_D^{20}$  1,4600.  $MR_D$  найдено 47,20; вычислено 47,36.

Найдено %: С 71,15; Н 10,11  
 $C_{10}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 71,42; Н 9,52.

*Аммонолиз.* 1 г неопределенного *δ*-лактона растворен в избытке концентрированного водного раствора аммиака (1:4). При перемешивании и слабом нагревании через несколько минут после испарения избытка аммиака из реакционной среды выпадали белые кристаллы амида *α*-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты, которые после перекристаллизации из воды плавилась при 111—113°. Выход амида 0,75 г (68%).

Найдено %: С 64,23; Н 10,50; N 7,18  
 $C_{10}H_{17}O_2N$ . Вычислено %: С 64,86; Н 10,16; N 7,62.

*Алкоголиз.* Раствор 3 г *δ*-неопределенного лактона в 30 мл абсолютного этилового спирта при охлаждении (лед—соль) насыщен сухим хлористым водородом. Реакционная смесь вылита в 60 мл воды и экстрагирована эфиром. Эфирные вытяжки высушены над сернокислым натрием и перегнаны при 119—121°/6 мм. Получено 1,8 г (58%) этилового эфира *α*-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты;  $d_4^{20}$  0,9404;  $n_D^{20}$  1,4360.  $MR_D$  найдено 59,48; вычислено 59,37.

Найдено %: С 67,82; Н 10,50  
 $C_{12}H_{22}O_3$ . Вычислено %: С 67,29; Н 10,28.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 20 VII 1964

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, ЖОХ 26, 750 (1956); Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, ЖОХ 24, 1439 (1954); Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, Н. Д. Орлова, ДАН СССР 106, 279 (1956); М. Ю. Лурье, И. С. Трубников, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ 28, 1351 (1958); Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, Э. С. Сиденко, ЖОХ 29, 319 (1959).
2. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 975 (1947).