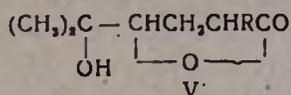


Установлено, что с увеличением радикала в α -положении молекулы лактона реакция замедляется, что можно объяснить упрочением лактонного цикла под влиянием заместителя.

Триолы (II) идентифицированы получением триацетатов (IV), их щелочным гидролизом и последующим титрованием. Производные тетрагидрофурана (III) идентифицированы физико-химическими константами, данными элементарного и спектрального анализов. В ИК спектрах имеется отчетливо выраженная полоса поглощения гидроксильной группы в области $3379-3451 \text{ см}^{-1}$. Частота гидроксильной группы снижена на 250 см^{-1} , что можно объяснить образованием водородной связи. Имеются четкие полосы поглощения при 1049 и 1161 см^{-1} , характерные для $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ группы в пятичленном цикле.

При проведении реакции лактона с реактивом Гриньяра в молярном соотношении 1:1 получается смесь α -замещенного δ -метил- δ -окси- γ -капролактона (V) и побочных продуктов



Состав образующейся смеси зависит от концентрации раствора прибавляемого лактона и от скорости прибавления; чем меньше концентрация и скорость прибавления, тем больше получается триола и соответствующего производного тетрагидрофурана. Для повышения выхода α -замещенного δ -метил- δ -окси- γ -капролактона (V) необходимо как можно быстрее, прибавлять лактон в возможно малом количестве растворителя. Таким образом, данные опытов подтверждают, что из двух конкурирующих функциональных групп лактона (I) более активна кетонная группа. Оксилактоны (V) охарактеризованы, физико-химическими константами и данными элементарного анализа.

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-3-алкил(фенил)-5-(α -метил- α -оксиэтил) тетрагидрофураны (III). К раствору магниййодметила, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,32 моля йодистого метила в 300 мл эфира, прикапывают раствор 0,3 моля α -замещенного γ -ацетилбутиролактона в 150 мл сухого эфира. Взаимодействие лактона с реактивом Гриньяра происходит очень бурно, поэтому водяная баня временно удаляется. После прибавления лактона смесь кипятят на водяной бане в течение 2,5—3 часов, затем охлаждают смесью льда и соли, не прекращая перемешивания, разлагают продукт реакции постепенным прибавлением 2-х молярной соляной кислоты до слабо-кислой реакции, отделяют верхний эфирный слой и остаток экстрагируют тремя порциями эфира. Эфирные вытяжки присоединяют к основному раствору, промывают раствором бисульфита натрия и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток — вязкую жидкость с приятным запахом — фракционируют в вакууме.

Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа 2,2-диметил-3-алкил-(фенил)-5-(α -метил- α -оксиэтил)-тетрагидрофуранов приведены в таблице 1.

2,6-Диметил-5-этил-2,3,6-триацетоксигептан (IV, R=C₂H₅).

В 200 мл круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 5 г сырого продукта, полученного взаимодействием α -этил- γ -ацетилбутиролактона с реактивом Гриньяра—2,6-диметил-5-этил-2,3,6-гептантриола, прибавляют 24 г уксусного ангидрида и 10 мл пиридина, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 часов, по охлаждении обрабатывают разбавленной (1—10) соляной кислотой, несколько раз экстрагируют эфиром и высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме при 93—101°/3—4 мм, n_D^{20} 1,4635; выход 4 г или 61,7% теоретического количества. Найдено %: С 61,40, Н 8,88. С₁₇Н₃₀О₆. Вычислено %: С 61,81, Н 9,09.

Омыление и титрование 2,6-диметил-5-этил-2,3,6-триацетоксигептана. В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,7116 г (0,00216 моля) 2,6-диметил-5-этил-2,3,6-триацетоксигептана, 20 мл этилового спирта и 0,36 г (0,009 моля) едкого натра. Смесь нагревают на водяной бане 4—6 часов. По охлаждении оттитровывают непрореагировавший едкий натр 0,1 н раствором соляной кислоты. На титрование израсходовано 28 мл 0,1 н соляной кислоты, что соответствует 0,102 г едкого натра; следовательно, на омыление израсходовано 0,257 г едкого натра против теоретически требующихся 0,258 г.

После титрования раствор несколько раз экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме при 72—75°/6 мм; n_D^{20} 1,4498, что соответствует 2,2-диметил-3-этил-5-(α -метил- α -оксиэтил)тетрагидрофурану (см. табл. 1). Аналогично проведено ацетилирование и омыление остальных триолов.

α -Алкил(фенил)- δ -метил- δ -окси- γ -капролактоны (V). К раствору магниййодметила, приготовленному из 0,04 г-ат магниевых стружек и 0,042 моля йодистого метила в 250 мл эфира, при охлаждении из капельной воронки, как можно быстрее, прибавляют 0,04 моля лактона (I) в 10 мл абсолютного эфира (в случае α -фенил- γ -ацетилбутиролактона в теплом сухом бензоле). Смесь кипятят на водяной бане 2 часа, охлаждают смесью льда и соли, не прекращая перемешивания, разлагают продукт реакции постепенным прибавлением 5%-ного раствора соляной кислоты, эфирный слой отделяют, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному раствору, промывают раствором бисульфита натрия и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток фракционируют в вакууме.

Выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа полученных α -замещенных δ -метил- δ -окси- γ -капролактонов приведены в таблице 2, а результаты титрования—в таблице 3.

III R=	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M	Молекулярная формула	MR _D		% C		% H	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	64,8	72—76/6	0,9380	1,4500	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	53,59	53,96	70,60	70,91	11,62	11,82
C ₃ H ₇	50,1	64—70/2—3	0,9215	1,4490	200	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	58,21	58,58	71,73	72,00	12,38	12,00
изо-C ₄ H ₉	70,6	71—76/2—2,5	0,9150	1,4510	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	62,98	63,20	72,60	72,89	12,56	12,14
изо-C ₅ H ₁₁	68,4	111—116/8—8,5	0,9020	1,4480	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	67,66	67,80	73,14	73,24	12,30	12,28
C ₆ H ₅	62,7	120—123/3	—	1,5300	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	—	—	76,79	76,92	9,06	9,4

Таблица 2

V R=	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M	Молекулярная формула	MR _D		% C		% H	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅ ¹	61,7	101—104/2	1,0720	1,4650	172	C ₉ H ₁₆ O ₂	44,35	44,74	62,46	62,20	9,64	9,3
C ₃ H ₇ ²	51,4	103—107/2—3	1,0426	1,4650	186	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	49,32	49,36	64,08	64,51	9,98	9,67
изо-C ₄ H ₉ ³	74,2	118—123/2—3	1,0288	1,4630	200	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	53,54	53,97	66,43	66,00	10,32	10,00
изо-C ₅ H ₁₁ ⁴	70,2	130—135/2—3	1,0056	1,4620	214	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	58,52	58,57	66,89	67,28	9,85	10,28
C ₆ H ₅	60,1	192—195/9	—	1,5330*	220	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	—	—	71,16	70,90	7,60	7,27

¹ По литературным данным [3] т. кип. 134—138/3 мм n_D²⁰ 1,4640.

² " " " [4] т. кип. 136—140/2,5 мм n_D²⁰ 1,4620.

³ " " " [4] т. кип. 146—150/3 мм n_D²⁰ 1,4635.

⁴ " " " [4] т. кип. 152—154/6,5 мм n_D²⁰ 1,4622.

* n_D²⁵

Таблица 3

Титрование α -алкил(фенил)- δ -метил- δ -окси- γ -капролактонов

V R=	Навеска лактона в ?	Израсходованное кол-во NaOH в мл		Общее кол-во NaOH в мл	Теоретиче- ское кол-во NaOH в мл
		на холоду	при нагре- вании		
C ₂ H ₅	0,11	0,3	2,3	2,6	2,7
C ₃ H ₇	0,336	0,3	6,7	7,0	7,5
изо-C ₄ H ₉	0,20	0,2	4,0	4,2	4,2
изо-C ₅ H ₁₁	0,25	0,2	4,6	4,8	4,85
C ₆ H ₅	0,294	0,1	5,5	5,6	5,6

В ы в о д ы

Изучена реакция α -этил (пропил, изобутил, изоамил, фенил)- γ -ацетилбутиролактонов с метилмагниййодидом. Установлено, что при молярном соотношении лактона и реактива Гриньяра 1 : 3 получаются 2,6-диметил-5-алкил-2,3,6-гептантриолы, которые при перегонке циклизуются в соответствующие производные тетрагидрофурана; получены 2,2-диметил-3-этил(пропил, изобутил, изоамил, фенил)-5-(α -метил- α -оксиэтил)-тетрагидрофураны, описываемые впервые. Из двух функциональных групп в молекуле лактона более реакционноспособна кетонная группа.

Разработан новый метод получения замещенных δ -окси- γ -лактонов, исходя из α -замещенных γ -ацетилбутиролактонов и реактивов Гриньяра (при молярном соотношении 1 : 1).

Ереванский государственный
университет

Поступило 24 II 1965

Մ. Գ. Զալիսյան, Վ. Ս. Հառուրյունյան և Մ. Տ. Դանդյան

α -ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԴԱՅԵՏԻԼԲՈՒՏԻՐՈՒԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԻ ՇԵՏ: I.

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է α -էթիլ (պրոպիլ, իզոբուտիլ, իզոամիլ, ֆենիլ)- γ -ացետիլբուտիրոլակտոնների փոխազդեցությունը մեթիլմագնիսիումիդիդի հետ: Հաստատված է, որ լսկտոնի և Գրինյարի ռեակտիվի 1 : 3 հարաբերությամբ դեպքում ստացվում են 2,6-դիմեթիլ-5-ալիլիլ(ֆենիլ)-2,3,6-հեպտանտրիոլներ, որոնք թորման ժամանակ ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, առաջացնելով տետրահիդրոֆուրանի համապատասխան ածանցյալներ:

Առաջին անգամ նկարագրվում են 2,2-դիմեթիլ-3-էթիլ (պրոպիլ, իզոբուտիլ, իզոամիլ, ֆենիլ)-5-(α -մեթիլ- α -օքսիէթիլ)-տետրահիդրոֆուրանները:

Պարզված է, որ լակտոնի մոլեկուլայի 2 ֆունկցիոնալ խմբերից առավել
 ունակցիոնունակ է կետոնային խումբը:

α -Տեղակալված γ -ացետիլբուտիրոլակտոնների և Դրինյարի ռեակտիվի
 1:1 մոլյար հարաբերությամբ ընթացող ռեակցիայի հիման վրա մշակված
 է տեղակալված γ -օքսի- γ -լակտոնների ստացման նոր եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Weizmann, F. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 60, 2647 (1938); J. F. Yorza, J. Org. Chem., 24, 720 (1959); M. Kohn, Monatsh. 34, 1729 (1913); A. Losunitsch, C. r. 163, 3390 (1911); W. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 70, 1993 (1948).
2. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научные труды ЕГУ 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
3. А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, С. А. Казарян, М. Т. Дангян, ЖОХ, 34, 1413 (1964).
4. М. Т. Дангян, С. А. Казарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 151 (1961).