ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 8, 1967

УДК 552.957.2+647—314

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α-ЗАМЕЩЕННЫХ γ-АЦЕТИЛБУТИРОЛАКТОНОВ С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЯРА

II. РЕАКЦИЯ α-ЭТИЛ-γ-АЦЕТИЛБУТИРОЛАКТОНА С ЭТИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДАМИ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Изучено взаимодействие α-этил-γ-ацетилбутиролактона с этилмагнийиодидом и -бромидом. Показано, что в случае этилмагнийиодида получаются: 3-метил-6,7-диэтилнонантриол-3,4,7 (II), 3-метил-6,7-диэтил-6-нонендиол-3,4 (IV) и 2,2,3-триэтил-5-(2′-оксибутил-2′)тетрагидрофуран (III). В случае этилмагнийбромида в основном получается 3-метил-6,7-диэтилнонантриол-3,4,7 (II).

Показано, что при циклизации 3-метил-6,7-диэтилнонантриола-3,4,7 (II) и 3-метил-6,7-диэтил-6-нонендиола-3,4 (IV) получается один и тот же продукт—2,2,3-триэтил-5-(2′-оксибутил-2′)тетрагидрофуран (III). При окислении 3-метил-6,7-диэтилнонантриола-3,4,7-тетраацетатом свинца получаются 3,4-диэтил-3-гексеналь (IX) и 2-окси-4,5,5-триэтилтетрагидрофуран (VIII).

Многими исследователями [1] установлено, что γ-лактоны с реактивами Гриньяра образуют γ-гликоли, которые при обработке концентрированными минеральными кислотами дегидратируются с образованием соответствующих замещенных производных тетрагидрофурана или непредельного спирта. Имеются также противоречащие работы, в которых обнаружены аномальные течения реакции с образованием полукеталей соответствующих кетоспиртов, продуктов восстановления и т. д.

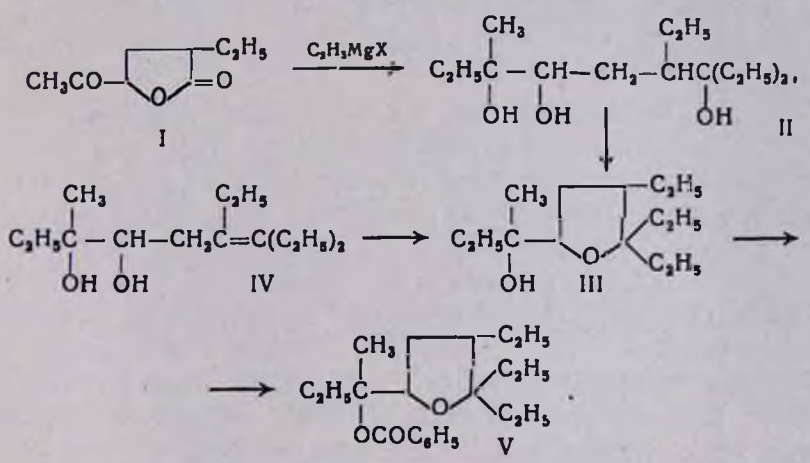
Вильсон [2], проводя реакцию α,α-дифенил-γ-валеролактона с этилмагнийбромидом в соотношениях 1:5, получил 2-окси-3,3-дифенил-5-метил-2-этилтетрагидрофуран, который представляет из себя циклический гемикеталь—таутомерную форму 2-окси-4,4-дифенилгептанона-3. Другие авторы [3] установили, что при взаимодействии вышеуказанного лактона с метилмагнийиодидом получается нормальный продукт — 2-метил-3,3-дифенилгександиол-2,5, а с этилмагнийбромидом восстановленный продукт — 4,4-дифенилгептандиол-2,5.

В нашем предыдущем сообщении [4] изучалась реакция метилмагнийиодида с α-замещенными γ-ацетилбутиролактонами в соотношениях реагентов 3:1 и 1:1. При соотношении компонентов 1:1 были получены α-замещенные-δ-окси-γ-капролактоны, а при соотношении 3:1 в оптимальных условиях можно получить в сыром виде триолы почти с количественными выходами. Полученные триолы при перегонке с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре превращаются в производные тетрагидрофурана.

В данной работе изучено взаимодействие α-этил-γ-ацетилбутиролактона (I) с этилмагнийиодидом и -бромидом. Опыты показали, что в случае этилмагнийиодида после разложения соли— результата реакции Гриньяра — 2,5—5%-ной соляной кислотой и обработки раствором

бисульфита натрия получается 3-метил-6,7-диэтил-3,4,7-нонантриол (II) (10—15%). Остальная часть полученного триола дегидратируется с образованием 2,2,3-триэтил-5-(2′-оксибутил-2′)тетрагидрофурана (III) (50—55%) и 3-метил-6,7-диэтил-6-нонендиола-3,4 (IV) (15—17%). Выходы полученных продуктов рассчитаны на взятый лактон. Оказалось, что причиной легкой дегидратации триола является высокая концентрация применяемой кислоты и оставшееся каталитическое количество йода, содержащегося в триоле, что подтвердилось перегонкой недегидратированного триола в присутствии каталитических количеств йода.

Имея в виду литературные данные [2, 3] и то, что от следов йода трудно освободиться, реакцию провели с этилмагнийбромидом. Установлено, что после окончания реакции, проведенной в соотношении лактона и реактива Гриньяра = 1 : 5, если смесь разлагают рассчитанным количеством сильно разбавленной (0,5—1%) кислоты (HCl) при сильном охлаждении (лед-соль), так чтобы эфир не кипел, то с выходом 80—90% получается триол (II). В случае обработки реакционной смеси при охлаждении водой 2—2,5%-ным раствором кислоты (HCl) получаются: триол (II) (70—78%), производное тетрагидрофурана (III) (6—10%) и непредельный диол (IV) (2—5%):



При перегонке чистого триола (II) в вакууме с каталитическими количествами серной, фосфорной кислот или йода во всех случаях с 75—93,5%-ным выходом получается производное тетрагидуофурана (III) с цветочным запахом.

Строение 2,2,3-триэтил-5-(2′-оксибутил-2′)-тетрагидрофурана (III) доказано получением и обратным гидролизом бензоата (V), физико-химическими константами, данными элементарного и спектрального анализов. В ИК-спектре обнаружена отчетливая полоса поглощения гидроксильной группы в области 3468—3498 $см^{-1}$. Третичная гидроксильная группа, а также эфирная группировка в тетрагидрофурановом цикле, характеризуются частотами 1037, 1090, 1130—1160, 1254 $см^{-1}$. Четкое различие между гидроксильной и эфирной группами, ввиду

взаимных перекрываний, невозможно. Из этих частот самой характерной для третичной гидроксильной группы является частота в интервале 1130—1160 *см* $^{-1}$.

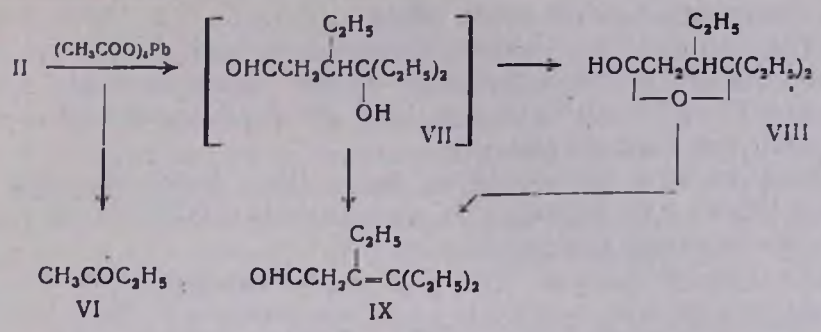
Структурная формула непредельного диола (IV) доказана физико-химическими константами, данными элементарного анализа, определением активных водородов, титрованием бромом [5], что доказывает наличие одной двойной связи, и перегонкой с каталитическими количествами концентрированной фосфорной кислоты, что приводит к внутримолекулярной циклизации и получению (III).

Строение триола (II) доказано окислением тетраацетатом свинца в абсолютном бензоле при комнатной температуре; ожидалось получение метилэтилкетона и 4-окси-3,4-диэтилгексаналя (VII). После отгонки растворителя в дистилляте обнаружен метилэтилкетон (VI), который идентифицирован получением 2,4-динитрофенилгидразона. При перегонке остатка в вакууме получено два вещества. Одно (с выходом 51,7%) не дает реакций на альдегидную группу и, по данным элементарного анализа соответствует формуле $C_{10}H_{20}O_2$, а по физико-химическим данным мы ему приписываем формулу VIII циклического гемиацеталя 3,4-диэтил-4-оксигексаналя (VII) — 2-окси-4,5,5-триэтилтетрагидрофурана. Второе вещество получается с выходом 28,7%, образует семикарбазон и дает реакции на двойную связь. Ему мы приписываем формулу непредельного альдегида (IX)—3,4-диэтил-3-гексеналя.

Указанные соединения, по нашему мнению, получаются циклизацией и дегидратацией ожидаемого продукта (VII) под действием температуры и уксусной кислоты, образующейся в ходе реакции. Соотношения выходов получаемых продуктов находятся в зависимости от этих факторов. Для проверки этого предположения фильтрат нейтрализовали содой, чтобы уменьшить влияние уксусной кислоты на получаемый продукт (VII) при перегонке растворителей. Выяснилось, что в этих условиях VIII и IX получаются почти в одинаковых количествах. Для проверки влияния температуры опыт проведен при 40—50°, с сохранением остальных условий реакции. В результате получены VIII с выходом 60% и IX с выходом 9,5%.

При окислении (II) при комнатной температуре внесением дополнительного количества (10—15 *мл*) ледяной уксусной кислоты выход непредельного альдегида (IX) увеличивается до 51,1%, а выход VIII уменьшается до 20%. Следовательно, большие количества кислоты оказывают отщепляющее воздействие. Это подтвердилось также нагреванием чистого полуацеталя (VIII) с ледяной уксусной кислотой в среде абсолютного бензола; при этом VIII примерно на 40—50% превращалось в IX.

Эти результаты указывают на то, что уксусная кислота влияет на выходы получаемых продуктов как в течение реакции, так и при отгонке растворителей, причем малые количества кислоты способствуют циклизации, а большие—дегидратации:



Экспериментальная часть

Взаимодействие α-этил-γ-ацетилбутиролактона с этилмагнийбромидом. В трехгорлой круглодонной колбе к реактиву Гриньяра, приготовленному из 18 *г* (0,75 *г*-ат) магниевых стружек и 82 *г* (0,75 моля) бромистого этила в 160 *мл* абсолютного эфира при охлаждении прикапывают 23,4 *г* (0,15 моля) α-этил-γ-ацетилбутиролактона в 100 *мл* абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане 4 часа, охлаждают льдом и медленно прибавляют ледяную воду так, чтобы эфир не кипел. Полученный осадок (основная соль магния) в тех же условиях разлагают рассчитанным количеством 0,5—1%-ной соляной кислоты, эфирный слой отделяют, водный несколько раз экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки соединяют с основным эфирным слоем, обрабатывают раствором соды, затем водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира, остаток перегоняют в вакууме (при 4—5 *мм*) и собирают фракции: I—переходящую при 80—110°, II — при 134—150°, III — при 150—152°.

III фракция прозрачная, очень густая жидкость представляющая из себя 3-метил-6,7-диэтилнонантриол-3,4,7 с n_D^{20} 1,4730. Выход — 29,6—32 *г* (80—90%, рассчитано на исходный лактон). Определение гидроксильных групп по Терентьеву—3-OH. Найдено %: C 68,08; H 12,31, $C_{14}H_{30}O_3$. Вычислено %: C 68,30; H 12,19.

II фракция при вторичной перегонке перегоняется при 110—115° под давлением 1 *мм*. Получено 1—1,7 *г* (2—5%, рассчитано на исходный лактон) 3-метил-6,7-диэтилнонен-6-диола-3,4 (IV); малоподвижная бесцветная жидкость. Определение гидроксильных групп по Терентьеву — 2-OH; d_4^{20} 0,9212, n_D^{20} 1,4670; MR_D 68,90; вычислено 69,43. Найдено %: C 73,2; H 12,12. $C_{14}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 73,6; H 12,28.

I фракция перегнана вторично при 75—79°/1 *мм* давления. Получено 2—2,74 *г* (6—8%) 2,2,3-триэтил-5-(2′-оксибутил-2′)тетрагидрофурана (III). Определение гидроксильных групп по Терентьеву—1-OH, d_4^{20} 0,9143, n_D^{20} 1,4560; MR_D 67,80, вычислено 67,82. Найдено %: C 73,46; H 12,18. $C_{14}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 73,60; H 12,28.

Циклизация непредельного диола (IV). К 2 *г* (0,008 моля) диола (IV), добавляют 1—2 капли концентрированной фосфорной кислоты и медленно перегоняют при 10—15 *мм*. После повторной перегонки при 75—76°/1 *мм* получают 1,7 *г* (85%) 2,2,3-триэтил-5-(2′-оксибутил-2′)-тетрагидрофурана (III).

Бромирование непредельного диола (IV). Опыт проведен по прописи [5]. На 0,25 *г* диола (IV) израсходовано 0,175 *г* брома, что соответствует одной двойной связи.

Циклизация триола (II). К 3 *г* (II), прибавляют маленький кристаллик йода или 1—2 капли концентрированной фосфорной (серной) кислоты и медленно перегоняют при 114—120° в вакууме (11—12 *мм*). После повторной перегонки дистиллятов во всех случаях результатом циклизации является производное тетрагидрофурана (III). При применении серной кислоты выход (III) меньше (75—80%), чем в случае йода и фосфорной кислоты (90—93,5%). При применении больших количеств йода вещество перегоняется окрашенным и его приходится обрабатывать раствором бисульфита натрия или 10% раствором едкого натра.

Бензоилирование 2,2,3-триэтил-5(2′-оксибутил-2′)тетрагидрофурана. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 5 *г* (0,025 моля) III, растворенного в 20 *мл* абсолютного бензола и 2 *г* сухого пиридина. При охлаждении и перемешивании прикапывают 3,1 *г* (0,022 моля) хлористого бензоила. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 6 часов, затем охлаждают, промывают подкисленной (HCl) водой, экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки соединяют, несколько раз встряхивают с раствором соды, промывают водой и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки эфира, остаток перегоняют в вакууме при 159—163°/3 *мм*. Получают 5,2 *г* (72,6%) 2,2,3-триэтил-5-(2′-бензоилоксибутил-2′)тетрагидрофурана (V), густую жидкость, d_4^{20} 1,1063, n_D^{20} 1,5510; MR_D 95,75; вычислено 96,67. Найдено %: C 75,53; H 9,60. $C_{21}H_{32}O_3$. Вычислено %: C 75,90; H 9,64.

Омыление бензоата (V). Смесь 3 *г* (0,009 моля) V, 0,5 *г* (0,011 моля) едкого натра и 20 *мл* этилового спирта помещают в круглодонную колбу и, присоединив к обратному холодильнику, нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. Затем содержимое колбы нейтрализуют разбавленным раствором соляной кислоты и экстрагируют эфиром. После сушки отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,4 *г* (70%). Все константы полученного вещества совпадают с константами (III).

Окисление триола (II) тетраацетатом свинца. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 5 *г* (0,02 моля) триола II, растворенного в 30 *мл* абсолютного бензола. При перемешивании добавляют 8,86 *г* (0,02 моля) тетрааце-

тата свинца. При этом температура смеси повышается до 45°. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 4 часа. Затем отфильтровывают, осадок промывают эфиром. Фильтрат перегоняют на водяной бане. Из дистиллята получают 2,4-динитрофенилгидразон, который после перекристаллизации из этилового спирта с 2,4-динитрофенилгидразоном метилэтилкетона не дает депрессии температуры плавления. Остаток перегоняют при 1—1,5 *мм*, собирая фракции: I при —45—49°, n_D^{20} 1,4500, 0,9 *г*, II — 90—115°, n_D^{20} 1,4550, 0,2 *г*, III — 130—135°, n_D^{20} 1,4630, 2 *г*.

I фракция (28,7%) представляет из себя 3,4-диэтил-3-гексеналь (IX), d_4^{20} 0,8674, n_D^{20} 1,4500, MR_D 47,70; вычислено 47,92. Найдено %: C 77,80; H 11,62. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,91; H 11,68. Семикарбазон (вода—спирт) плавится при 131—132°. Найдено %: N 20,1. $C_{11}H_{21}O_3$. Вычислено %: N 19,90.

III фракция подвергнута вторичной перегонке. Получено 1,8 *г* (51,7%) 2-окси-4,5,5-триэтилтетрагидрофурана (VIII) с температурой кипения 126—129°/2 *мм*. Определение гидроксильных групп по Терентьеву — I—OH, d_4^{20} 0,9608, n_D^{20} 1,4630, MR_D 49,30; вычислено 49,34. Найдено %: C 69,91; H 11,40. $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 69,76; H 11,63. Продукт под действием минеральных кислот осмоляется.

Опыт повторен с теми же количествами исходных веществ, с той лишь разницей, что фильтрат был нейтрализован раствором соды и после сушки был перегнан в вакууме. Получено: 1,4 *г* (44,7%) непредельного альдегида (IX) и 1,5 *г* (42,8%) полуацеталя (VIII).

Другой опыт проведен аналогично последнему с двухчасовым нагреванием реакционной смеси на водяной бане при 40—50°. Получено: 0,3 *г* (9,5%) непредельного альдегида (IX) и 2,1 *г* (60%) полуацеталя (VIII). Опыт, проведенный аналогично второму в присутствии 10—15 *мл* ледяной уксусной кислоты, дал 1,6 *г* (51,1%) непредельного альдегида (IX) и 0,7 *г* (20%) полуацеталя (VIII). Выходы рассчитаны на исходный триол (II).

Ереванский государственный
университет

Поступило 27 X 1966

α-ՓՈԽԱՐԿՎԱԾ γ-ԱՑԵՏԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԻ ՀԵՏ

II. α-ԷԹԻԼ-γ-ԱՑԵՏԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԹԻԼՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է α-էթիլ-γ-ացետիլբուտիրալակտոնի փոխազդեցությունը էթիլմագնեզիումիոդիդի և բրոմիդի հետ.

Ցույց է տրված, որ էթիլմագնեզիումյոդիդի դեպքում ռեակցիայի արդյունքի մշակումով և թորումով ստացվում են՝ 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլնոնատրիոլ-3,4,7 (II), *3-մեթիլ-6,7-դիէթիլ-6-նոնենդիոլ-3,4* (IV) *և 2,2,3-տրիէթիլ-5-(2′-օքսիբուտիլ-2′)տետրահիդրոֆուրան* (III)։

Էթիլմագնեզիումբրոմիդի գործադրման դեպքում հիմնականում ստացվում է (II)։ *Ցույց է տրված, որ 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլնոնանտրիոլ-3,4,7-ի* (II) *և 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլ-6-նոնենդիոլ-3,4-ի* (IV) *ցիկլացման հետևանքով ստացվում է միևնույն 2,2,3-տրիէթիլ-5-(2′-օքսիբուտիլ-2′)տետրահիդրոֆուրանը* (III)։

Ապացուցված է, որ 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլնոնանտրիոլ-3,4,7-ը կապարի տետրացետատով օքսիդացնելիս ստացվում են՝ 3,4-դիէթիլ-3-հեքսենալ (IX) *և 2-օքսի-4,5,5-տրիէթիլտետրահիդրոֆուրան* (VIII)։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ch. Veizmann, F. Bergmann*, J. Am. Chem. Soc., 60, 2647 (1938); *J. F. Vozza*, J. Org. Chem. 24, 720 (1959); *M. Kohn*, Monatsh. 34, 1729 (1913); *A. Losunitsch*, C. r. 153, 339 (1911).
2. *W. Wilson*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1993 (1948).
3. *N. R. Easton, C. A. Lukach, V. B. Fish, P. N. Craig*. J. Am. Chem. Soc., 75, 4731 (1965).
4. *М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 595 (1965).
5. *Губен-Вейль*, „Методы органической химии" НТИ хим. лит., Москва, 1963 г., стр. 291.