

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  $\alpha$ -АЛКИЛ- $\gamma$ -АЦЕТИЛБУТИРОЛАКТОНОВ  
 С ЭТИЛМАГНИЙБРОМИДОМ. III.

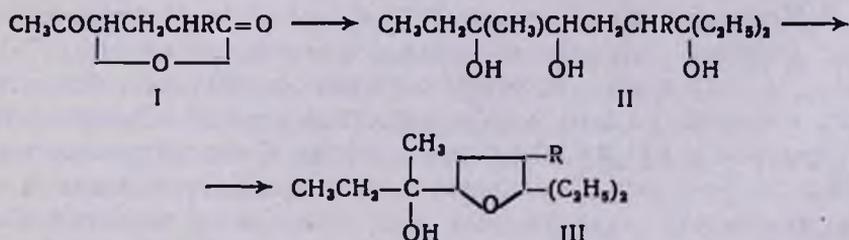
М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН, Ш. А. КАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Показано, что при взаимодействии  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилбутиролактонов с этилмагнийбромидом получают 3-метил-6-алкил-7-этилнонан-3,4,7-триолы. Установлено, что циклизацией триолов образуются 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофураны, а окисление триолов тетраацетатом свинца приводит к получению 3-алкил-4-этил-3-гексеналей и 2-окси-4-алкил-5,5-диэтилтетрагидрофуранов.

В наших предыдущих сообщениях [1] была описана реакция метилмагнийиодида с  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилбутиролактонами в соотношениях 1:1 и 1:3 и  $\alpha$ -этил- $\gamma$ -ацетилбутиролактона с этилмагнийиодидом (бромидом) в соотношении 1:5. В настоящей статье продолжено изучение реакции  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилбутиролактонов (I) с этилмагнийбромидом в том же соотношении.

После разложения продукта реакции рассчитанным количеством 1%-ной соляной кислоты получают 3-метил-6-алкил-7-этилнонан-3,4,7-триолы (II) с выходами 88,5—92% (рассчитаны на взятые лактоны).

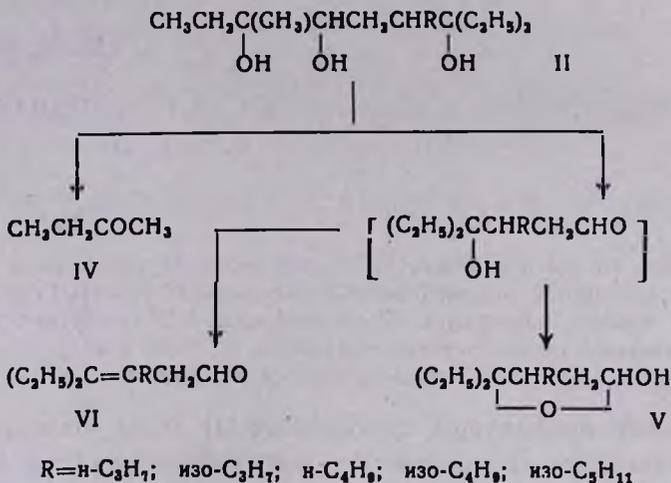
При медленной перегонке триола (II) в вакууме (10—12 мм) с каталитическими количествами йода или 1—2 каплями концентрированной фосфорной кислоты с 90—96,2%-ным выходом получают 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофураны (III) по следующей схеме:



R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

Строение триолов (II) доказано окислением тетраацетатом свинца, которое приводит к получению: а) метилэтилкетона (IV), идентифицированного получением 2,4-динитрофенилгидразона, б) 3-алкил-4-этил-3-гексеналей (VI), идентифицированных получением семикарбазонов и данными элементарного анализа, в) 2-окси-4-алкил-5,5-диэтилтетрагидрофуранов (V) — гемацеталей 3-алкил-4-этил-4-оксигек-

саналей, идентифицированных физико-химическими константами и данными элементарного анализа.

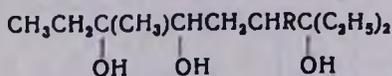


Строение 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')-тетрагидрофуранов (III) доказано физикохимическими константами, данными элементарного анализа и на примере 2,2-диэтил-3-бутил-5-(2'-оксибутил-2')-тетрагидрофурана данными спектрального анализа. В ИК спектре обнаружена отчетливо выраженная полоса поглощения гидроксильной группы в области 3383—3428 см<sup>-1</sup>. Незначительное снижение частоты гидроксильной группы можно объяснить образованием водородной связи. Имеются четкие полосы поглощения при 1048 и 1161 см<sup>-1</sup>, характерные для C—O—C группы в пятичленном цикле.

### Экспериментальная часть

**3-Метил-6-алкил-7-этилнонан-3,4,7-триолы.** К охлажденному льдом раствору этилмагнийбромида, приготовленному из 0,75 г магния и 0,75 моля бромистого этила в 200 мл абсолютного эфира, прикапывают 0,15 моля α-замещенного γ-ацетилбутиролактона, растворенного в 100 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане 2—4 часа. Реакционную смесь охлаждают льдом и медленно прибавляют ледяную воду так, чтобы эфир не кипел. Полученный осадок разлагают рассчитанным количеством 1%-ной соляной кислоты. Отделяют эфирный слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с основным эфирным слоем, промывают раствором соды, водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира, остаток перегоняют в вакууме. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа 3-метил-6-алкил-7-этилнонан-3,4,7-триолов приведены в таблице 1.

Таблица 1



| R                                  | Выход в % | Т. кип. в °С/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Мол. вес. | Молекулярная формула                           | Анализ в % |           |         |           | Найдено OH по Терентьеву |
|------------------------------------|-----------|-----------------|------------------------------|-----------|--|------------|-----------|---------|-----------|--------------------------|
|                                    |           |                 |                              |           |  | С          |           | Н       |           |                          |
|                                    |           |                 |                              |           |  | найдено    | вычислено | найдено | вычислено |                          |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | 90        | 144/2           | 1,4728                       | 260       | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> | 69,20      | 69,23     | 12,40   | 12,30     | 3                        |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 89,5      | 142/2           | 1,4728                       | 260       | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> | 69,11      | 69,23     | 12,35   | 12,30     | 3                        |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 92        | 145—146/1       | 1,4725                       | 274       | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> | 69,93      | 70,07     | 12,50   | 12,40     | 3                        |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 90,2      | 140—142/1       | 1,4730                       | 274       | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> | 70,00      | 70,07     | 12,24   | 12,40     | 3                        |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 88,9      | 149—152/2       | 1,4715                       | 288       | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> | 70,62      | 70,83     | 12,35   | 12,50     | 3                        |

2,2-Диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофураны (III). В колбе Клайзена к 0,02 моля 3-метил-6-алкил-7-этилнонантириола-3,4,7 прибавляют кристаллик йода или 1—2 капли концентрированной фосфорной кислоты и медленно перегоняют в вакууме (10—12 мм). После повторной перегонки, получаются бесцветные подвижные жидкости с приятным запахом. При больших количествах йода вещества перегоняются окрашенными. Для обесцвечивания дистиллят обрабатывают раствором бисульфита натрия или 10%-ным раствором едкого натра и снова перегоняют.

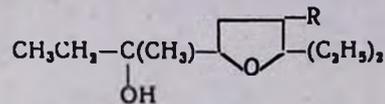
Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофуранов приведены в таблице 2.

Окисление триолов (II) тетраацетатом свинца. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, доходящим до дна колбы, помещают 0,02 моля триола (II), растворенного в 30 мл абсолютного бензола. При интенсивном перемешивании добавляют 0,02 моля тетраацетата свинца; при этом температура реакционной смеси повышается до 40—50°. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре 4 часа, отфильтровывают, осадок промывают эфиром, фильтрат нейтрализуют раствором соды и высушивают над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получаются 4-алкил-4-этил-3-гексеналы (VI)—бесцветные подвижные жидкости с приятным запахом и 2-окси-4-алкил-5,5-диэтилтетрагидрофураны (V), представляющие собой желтоватые малоподвижные жидкости без запаха.

Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа приведены в таблицах 3 и 4.

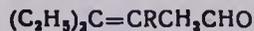
Данные о семикарбазонах непредельных альдегидов (VI) приведены в таблице 5.

Таблица 2



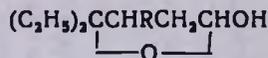
| R                                  | Выход в % | Т. кип.<br>в °С/мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Мол.<br>вес | Молекулярная<br>формула                        | MR <sub>D</sub> |           | Анализ в % |           |         |           | Найдено OH<br>по Теренгеву |
|------------------------------------|-----------|--------------------|------------|------------|-------------|--|-----------------|-----------|------------|-----------|---------|-----------|----------------------------|
|                                    |           |                    |            |            |             |  | найдено         | вычислено | С          |           | Н       |           |                            |
|                                    |           |                    |            |            |             |  |                 |           | найдено    | вычислено | найдено | вычислено |                            |
| н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | 91,2      | 77—81/1            | 0,9100     | 1,4562     | 242         | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 72,19           | 72,44     | 74,22      | 74,38     | 12,23   | 12,39     | 1                          |
| изо-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 90,8      | 75—78/1            | 0,9102     | 1,4563     | 242         | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 72,20           | 72,44     | 74,20      | 74,38     | 12,15   | 12,39     | 1                          |
| н С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 90        | 98—100/2           | 0,9053     | 1,4578     | 256         | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 77,08           | 77,05     | 74,86      | 75,00     | 12,30   | 12,50     | 1                          |
| изо-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 90        | 95—97/2            | 0,9062     | 1,4580     | 256         | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 77,05           | 77,05     | 75,20      | 75,00     | 12,43   | 12,50     | 1                          |
| изо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 90        | 98 100/1           | 0,9001     | 1,4590     | 270         | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 82,01           | 81,67     | 75,28      | 75,55     | 12,60   | 12,59     | 1                          |

Таблица 3



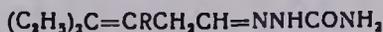
| R                                  | Выход в % | Т. кип.<br>в °C/мм | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Молекулярная<br>формула           | Мол.<br>вес | MR <sub>D</sub> |           | Анализ в % |           |         |           |
|------------------------------------|-----------|--------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------|-----------|------------|-----------|---------|-----------|
|                                    |           |                    |                              |                              |                                   |             | найдено         | вычислено | С          |           | Н       |           |
|                                    |           |                    |                              |                              |                                   |             |                 |           | найдено    | вычислено | найдено | вычислено |
| н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | 35,71     | 50—52/2            | 0,8621                       | 1,4510                       | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O | 168         | 52,47           | 52,54     | 78,37      | 78,57     | 12,00   | 11,90     |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 44,64     | 49—50/2            | 0,8630                       | 1,4510                       | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O | 168         | 52,45           | 52,54     | 78,33      | 78,57     | 12,00   | 11,90     |
| н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 54,94     | 52—54/2            | 0,8640                       | 1,4515                       | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O | 182         | 56,86           | 57,16     | 79,00      | 79,12     | 12,20   | 12,08     |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 41,20     | 51—53/1            | 0,8637                       | 1,4518                       | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O | 182         | 57,08           | 57,16     | 78,92      | 79,12     | 12,18   | 12,08     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 51,02     | 52—53/0,5          | 0,8522                       | 1,4517                       | C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O | 196         | 61,98           | 61,78     | 79,44      | 79,59     | 12,22   | 12,29     |

Таблица 4



| R                                  | Выход в % | Т. кип.<br>в °C/мм | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Молекулярная<br>формула                        | Мол.<br>вес | MR <sub>D</sub> |           | Анализ в % |           |         |           |
|------------------------------------|-----------|--------------------|------------------------------|------------------------------|--|-------------|-----------------|-----------|------------|-----------|---------|-----------|
|                                    |           |                    |                              |                              |  |             | найдено         | вычислено | С          |           | Н       |           |
|                                    |           |                    |                              |                              |  |             |                 |           | найдено    | вычислено | найдено | вычислено |
| н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | 40,43     | 130—135/2—2,5      | 0,9440                       | 1,4630                       | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 186         | 54,25           | 53,96     | 70,70      | 70,96     | 11,92   | 11,82     |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 32,34     | 130—132/2          | 0,9460                       | 1,4630                       | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 186         | 54,15           | 53,96     | 70,83      | 70,96     | 11,68   | 11,82     |
| н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 30,0      | 135—136/3          | 0,9363                       | 1,4630                       | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 200         | 58,53           | 58,58     | 72,00      | 72,00     | 12,00   | 12,00     |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 40,0      | 130—132/0,5        | 0,9350                       | 1,4625                       | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 200         | 58,85           | 58,58     | 71,89      | 72,00     | 12,00   | 12,00     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 40,0      | 135—138/0,5        | 0,9364                       | 1,4650                       | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 214         | 63,19           | 63,20     | 72,80      | 72,89     | 12,12   | 12,14     |

Таблица 5



| R                                  | Молекулярная формула                            | Т. пл. в °С | Мол. вес | % N     |           |
|------------------------------------|---|-------------|----------|---------|-----------|
|                                    |   |             |          | найдено | вычислено |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub> | 132         | 225      | 18,70   | 18,66     |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub> | 131—132     | 225      | 18,60   | 18,66     |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ON <sub>3</sub> | 135         | 239      | 17,46   | 17,57     |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ON <sub>3</sub> | 133         | 239      | 17,35   | 17,57     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>3</sub> | 134         | 253      | 16,40   | 16,60     |

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 9 III 1967

### ԷԹԻԼ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴԻ ՀԵՏ

$\alpha$ -ԱԼԿԻԼ- $\gamma$ -ԱՅՏՏԻԲՐՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ. III:

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Շ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 1:5 հարաբերությամբ  $\alpha$ -ալկիլ- $\gamma$ -ացետիլբուտիրալակտոնների և էթիլմագնեզիումբրոմիդի փոխազդեցության ռեակցիան:

Ցուլց է տրված, որ  $\alpha$ -ալկիլ- $\gamma$ -ացետիլբուտիրալակտոնների վրա էթիլմագնեզիումի բրոմիդի ներգործությամբ ստացվում են 3-մեթիլ-6-ալկիլ-7-էթիլ-նոնան-3,4,7-տրիոլներ: Հաստատված է, որ տրիոլների ցիկլացմամբ ստացվում են 2,2-դիէթիլ-3-ալկիլ-5-(2'-օքսիբուտիլ-2')տետրահիդրոֆուրաններ, իսկ տրիոլների օքսիդացումը կապարի տետրաացետատով հանգեցնում է 3-ալկիլ-4-էթիլ-3-հեքսենալների և 2-օքսի-4-ալկիլ-5,5-դիէթիլտետրահիդրոֆուրանների գոլացման:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХИ 18, 595 (1965); Арм. хим. ж. 20, 620 (1967).