

СИНТЕЗ γ -ЛАКТОНОВ

III. КОНДЕНСАЦИЯ 3-АЛКИЛ-6-МЕТИЛ-3,4-ДИГИДРО-2-ПИРОНОВ С БЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, О. А. САРКИСЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Изучена конденсация 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро-2-пиранов с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Установлено, что при взаимодействии лактона с бензолом в присутствии двукратного количества хлористого алюминия получают 1-фенил-2-алкил-1,5-гександионы.

Соединения, содержащие лактонное кольцо, довольно реакционноспособны. Одной из характерных реакций лактонов является конденсация с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, проведенная с бутиролактоном и валеролактоном.

При конденсации бензола с бутиролактоном в присутствии эквимольного количества хлористого алюминия получена γ -фенилмасляная кислота [1], а с валеролактоном [2] и γ -метилвалеролактоном [3] получены γ -фенил и γ -фенил- γ -метилвалериановые кислоты соответственно. Аналогичные конденсации валеролактона и его гомологов с различными ароматическими углеводородами были проведены [4—7] при различных соотношениях лактона и хлористого алюминия. Установлено, что при эквимольных соотношениях реагентов с хорошими выходами получают арилмасляные кислоты, а при избытке хлористого алюминия (1:2,5) получают только продукты циклизации. Айкман [8] конденсировал толуол с γ -валеролактоном, но не установил структуры полученного продукта.

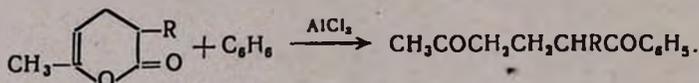
Чаудхури [9], повторив этот опыт, показал, что независимо от продолжительности, температуры и количества хлористого алюминия алкилирование толуола происходит только в *мета* положении и при эквимольных соотношениях реагентов с 87—88% выходом получается γ -(*м*-толил)валериановая кислота, а при избытке хлористого алюминия вместе с кислотой получается и 2,6-диметилтетралон, выход которого находится в зависимости от количества хлористого алюминия. Однако, позже Филлипс [10] показал, что алкилирование толуола происходит не в *мета*, а в *пара* положении с получением γ -(*п*-толил)валериановой кислоты с 65% выходом.

Нас заинтересовали эти противоречивые литературные данные, и с целью выяснения ориентации при алкилировании толуола лактонами нами проведена конденсация толуола с α -бутил- γ -ацетилбутиролактоном в присутствии эквимольного количества хлористого алюминия. В результате опыта получилось легко растворимое в щелочах, очень густое не перегоняющееся и не кристаллизующееся вещество, выделить которое в чистом виде и идентифицировать нам пока не удалось. Однако окислением сырого продукта перманганатом калия получена терефталевая кислота, которая идентифицирована в виде диметилового эфира. По предварительным данным можно предположить,

что в нашем случае алкилирование толуола происходит в пара положении.

Непредельные лактоны, в частности еноллактоны и в особенности δ -лактоны, типа 2-пирона, являются более реакционноспособным и мало изученным классом соединений, чем соответствующие предельные лактоны, что обусловлено винильным положением двойной связи по отношению к гетероатому. В наших предыдущих сообщениях [11] был описан синтез новых непредельных δ -лактонов—3,6-замещенных-3,4-дигидро-2-пионов и их некоторые превращения.

В настоящей работе исследована реакция конденсации бензола с указанными непредельными δ -лактонами в присутствии хлористого алюминия. Как показывают результаты опытов, конденсация происходит по механизму реакции насыщенных лактонов с реактивом Гриньяра с образованием не описанных в литературе 1,5-дикетонов с выходами 55—65% от теории:



Дикетоны идентифицированы получением семикарбазонов, физико-химическими константами и данными элементарного и спектрального анализов. В ИК спектрах обнаружены две полосы поглощения в области 1689 и 1720 см^{-1} , которые указывают на наличие двух карбонильных групп: первое поглощение относится к сопряженной карбонильной группе, а второе—к изолированной кетонной группе. Имеются также некоторые поглощения, относящиеся к фенильной группе при 1581, 1602, 3053 см^{-1} и в других областях. Лактонная карбонильная и свободная кислотная гидроксильная группы не обнаружены.

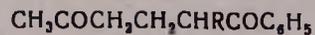
Наличие фенильной группы доказано также окислением дикетона перманганатом калия в бензойную кислоту.

Экспериментальная часть

1-Фенил-2-алкил-1,5-гександионы. К охлаждаемой (3—5°) смеси 100 мл сухого бензола и 0,084 моля 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро-2-пирона, при перемешивании малыми порциями добавляют 0,17 моля безводного хлористого алюминия. Реакционная смесь перемешивается 3—5 часа при 10—15°, после чего сливается в 200 мл ледяной воды и подкисляется соляной кислотой. Бензольный слой отделяется от водного, последний несколько раз экстрагируется эфиром. Бензольный слой и эфирные экстракты соединяют, промывают водой и высушивают над сернокислым магнием. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы полученных 1-фенил-2-алкил-1,5-гександионов приведены в таблице.

Окисление 1-фенил-2-этил-1,5-гександиона. К смеси 2,18 г (0,01 моля) дикетона и 200 мл воды при перемешивании и нагрева-

Таблица



| R | Выход, % | Т. кип., °C/мм | d_4^{20} | n_D^{20} | Молекулярная формула | MR _D | | Анализ, % | | | | Семикарбазон | | Т. пл., °C |
|------------------------------------|----------|-------------------|------------|------------|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|--------------|-----------|------------|
| | | | | | | найдено | вычислено | С | | Н | | % N | | |
| | | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | |
| H* | 64,77 | 161—163/6 | — | — | C ₁₂ H ₁₄ O ₂ | — | — | 75,25 | 75,78 | 7,39 | 7,37 | 27,40 | 27,63 | 202—203 |
| C ₂ H ₅ | 55,4 | 151—153/3,5 | 1,0295 | 1,5110 | C ₁₄ H ₁₆ O ₂ | 63,33 | 63,27 | 76,56 | 77,06 | 7,84 | 8,25 | 25,00 | 25,3 | 194 |
| C ₃ H ₇ | 61,2 | 148—149/2 | 1,0153 | 1,5068 | C ₁₅ H ₂₀ O ₂ | 67,97 | 67,89 | 77,80 | 77,58 | 9,13 | 8,62 | 24,08 | 24,27 | 187—188 |
| C ₄ H ₉ | 58,10 | 161—162/3,5 | 1,0024 | 1,5060 | C ₁₆ H ₂₂ O ₂ | 73,00 | 72,51 | 77,56 | 78,04 | 8,88 | 8,94 | 23,18 | 23,20 | 183—184 |
| изо-C ₄ H ₉ | 60,7 | 160—161/5 | 0,9963 | 1,5038 | C ₁₆ H ₂₂ O ₂ | 73,08 | 72,51 | 77,66 | 78,04 | 9,01 | 8,94 | 23,12 | 23,20 | 181—182 |
| изо-C ₅ H ₁₁ | 56,8 | 165—166/5 | 0,9800 | 1,5005 | C ₁₇ H ₂₄ O ₂ | 78,00 | 77,13 | 78,00 | 78,46 | 9,5 | 9,2 | 22,11 | 22,46 | 180—181 |

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. R. Snyder, F. X. Werber*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2965 (1950); *Ч. Ш. Кадыров*, Узб. хим. ж., № 2, 52 (1964).
2. *R. V. Christian*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1591 (1952).
3. *R. T. Arnold, J. Buckley, J. Richter*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2322 (1947).
4. *W. E. Frusse, C. E. Olson*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4721 (1952).
5. *W. Z. Mosby*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2564 (1952); J. Org. Chem., **19**, 3, 295 (1954).
6. *W. Z. Mosby*, J. Org. Chem., **18**, 8, 964 (1953).
7. *D. D. Phillips, E. J. Mewhorter*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4948 (1954).
8. *J. F. Eljman*, Chem. Weekblad, **1**, 442 (1904); C., **71**, 1, 1416 (1904).
9. *N. Chaudhuri*, Sci and Culture, **18**, 9, 442 (1953); C, A., 5826c (1954).
10. *D. D. Phillips*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3658 (1955).
11. *М. Г. Залинян, М. Т. Дангян*, Изв. АН АрмССР, ХН, **18**, 121 (1965); *М. Г. Залинян, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян*, Изв. АН АрмССР, ХН, **18**, 600 (1965).