ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 9, 1969

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ δ-ЛАКТОНОВ

V. ПОЛУЧЕНИЕ α,δ-ЗАМЕЩЕННЫХ δ-КАПРОЛАКТОНОВ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 23 II 1968

С целью получения и осуществления химических превращений δ-лактонов изучена реакция α-замещенных δ-кетокапроновых кислот с реактивом Гриньяра. Показано, что указанные кетокарбоновые кислоты с реактивом Гриньяра в соотношении 1 : 2 образуют α,δ-замещенные δ-капролактоны с выходами 53—70%.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

В органическом синтезе и парфюмерии широкое применение нашли многие γ- и δ-лактоны, содержащие заместители в α и γ-положениях.

С целью изучения химических свойств и зависимости запаха от структуры лактонов каталитическим восстановлением δ-кетокислот синтезированы δ-лактоны с различными заместителями. Войцеховская и Белов [1] в присутствии скелетного никеля при 190—200°, под давлением в 50 ат., восстановлением γ-пропил (бутил)-δ-кетокапроновых кислот получили соответствующие γ-замещенные δ-капролактоны, обладающие цветочным запахом; при удлинении цепи кетокислот они получили δ-лактоны, лишенные запаха.

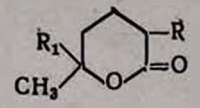
Аналогичным восстановлением различных δ-кетокарбоновых кислот с применением скелетного никеля и окиси платины получены δ-лактоны с различными заместителями в α,β,γ-положениях [2, 3, 4].

Розенмунд и Бах подвергли восстановлению непредельные δ-кетокарбоновые кислоты [5]; восстановление натрийборгидридом в щелочном растворе приводит к получению δ-лактонов, содержащих этиленовую связь вне лактонного цикла; в присутствии же Pd—$BaSO_4$ в метиловом спирте или никеля Ренея были получены соответствующие насыщенные δ-лактоны.

Ранее было показано [6], что при взаимодействии этиловых эфиров α-алкил-α-карбэтокси-δ-кетокапроновых кислот с метилмагниййодидом в соотношении 1 : 1 получаются α-алкил-α-карбэтокси-δ-капролактоны.

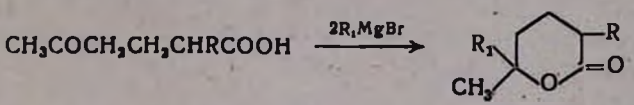
В настоящей статье сообщается об изучении взаимодействия α-бутил(изобутил)-δ-кетокапроновых кислот с реактивами Гриньяра в соотношении 1 : 2. Опыты показали, что при разложении комплекса 0,5—1% соляной кислотой с хорошими выходами получаются α,δ-замещенные δ-капролактоны. С повышением концентрации применяемой соляной кислоты выход лактона уменьшается, а количество побочных

Таблица



R	R_1	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Молекулярная формула	Анализ, % C найдено	Анализ, % C вычислено	Анализ, % H найдено	Анализ, % H вычислено
C_4H_9	C_2H_5	70,7	111—113/2	0,9496	1,4580	56,94	57,07	$C_{12}H_{22}O_2$	72,7	72,72	11,61	11,11
C_4H_9	C_3H_7	65,2	118—120/2	0,9428	1,4586	61,42	61,68	$C_{13}H_{24}O_2$	73,26	73,58	11,48	11,32
C_4H_9	C_4H_9	53,0	138—140/3	0,9391	1,4605	65,98	66,30	$C_{14}H_{26}O_2$	74,30	74,33	11,90	11,50
C_4H_9	*изо*-C_3H_7	57,7	125—127/1	0,9401	1,4592	65,86	66,30	$C_{14}H_{26}O_2$	74,38	74,33	11,27	11,50
C_4H_9	C_5H_{11}	69,2	131—134/1	0,9303	1,4588	70,52	70,92	$C_{15}H_{28}O_2$	75,23	75,00	11,63	11,69
C_4H_9	*изо*-C_5H_{11}	70,0	125—128/1	0,9313	1,4599	70,56	70,92	$C_{15}H_{28}O_2$	75,12	75,00	11,75	11,69
C_4H_9	C_6H_{13}	63,1	143—146/2	0,9133	1,4570	75,60	75,54	$C_{16}H_{30}O_2$	75,60	75,59	12,28	11,81
C_4H_9	C_6H_5	60,1	147—149/2	1,0310	1,5126	71,66	71,94	$C_{16}H_{22}O_2$	77,59	78,04	9,26	8,90
C_4H_9	$C_6H_5CH_2$	64,2	151—153/2	1,0194	1,5134	76,75	76,55	$C_{17}H_{24}O_2$	78,64	78,46	8,95	9,23
изо-C_4H_9	C_2H_5	66,4	108—110/2	0,9490	1,4572	56,90	57,07	$C_{12}H_{22}O_2$	72,60	72,72	11,35	11,11
изо-C_4H_9	C_3H_7	63,3	135—137/4	0,9431	1,4575	61,27	61,68	$C_{13}H_{24}O_2$	73,49	73,58	11,60	11,32
изи-C_4H_9	C_4H_9	67,2	124—125/2	0,9302	1,4590	66,42	66,30	$C_{14}H_{26}O_2$	74,02	74,33	11,68	11,50
изо-C_4H_9	*изо*-C_4H_9	58,0	114—116/1	0,9307	1,4582	66,28	66,30	$C_{14}H_{26}O_2$	74,03	74,33	11,72	11,50
изо-C_4H_9	C_5H_{11}	61,7	132—134/2	0,9304	1,4595	70,58	70,92	$C_{15}H_{28}O_2$	74,90	75,00	11,82	11,69
изо-C_4H_9	*изо*-C_5H_{11}	67,8	125—128/2	0,9290	1,4588	70,63	70,92	$C_{15}H_{28}O_2$	74,93	75,00	11,90	11,69
изо-C_4H_9	C_6H_{13}	69,8	143—145/2	0,9217	1,4595	75,40	75,54	$C_{16}H_{30}O_2$	75,48	75,59	12,03	11,81
изо-C_4H_9	C_7H_{15}	60,5	149—151/2	0,9206	1,4589	79,88	80,16	$C_{17}H_{32}O_2$	76,40	76,11	12,25	11,90

продуктов — непредельных карбоновых кислот, увеличивается; эти продукты пока не изучены.



I—XVII

Некоторые из полученных лактонов, с *изо*-заместителями, обладают фруктовым запахом.

Экспериментальная часть

α,δ-Замещенные δ-капролактоны. К раствору алкил(арил)магнийбромида (хлорида), приготовленному из 0,4 *г*-ат магния и 0,4 моля бромистого (хлористого) алкила (арила) в 200—250 *мл* абсолютного эфира, при сильном охлаждении добавляют 0,2 моля α-бутил (*изо*-бутил)-δ-кетокапроновой кислоты в 50—70 *мл* того же растворителя. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 часа, затем нагревают на водяной бане 0,5—1 час. Реакционную смесь охлаждают льдом, медленно прибавляют ледяную воду и подкисляют 0,5—1%-ной соляной кислотой, отделяют эфирный слой, а водный—несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с основным эфирным слоем, промывают водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме без фракционирования. Дистиллят при охлаждении промывают 5%-ным раствором бикарбоната натрия; выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный—несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные растворы высушивают над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа α-бутил (изобутил)-δ-алкил (алкил)-δ-капролактонов приведены в таблице.

δ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

V. α,δ-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ δ-ԿԱՊՐՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ծ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԼՅԱՆ և Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

δ-Լակտոնների ստացման նպատակով ուսումնասիրված է α-տեղակալված δ-կետոկապրոնաթթուների և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդումը։ Ցույց է տրված, որ նշված կետոկարբոնաթթուները Գրինյարի ռեակտիվի հետ 1:2 հարաբերությամբ ռեակցիայի մեջ մտցնելիս առաջացնում են α,δ-տեղակալված δ-կապրոլակտոններ 53—70% եյքերով։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Войцеховская, В. Н. Белов,* Тр. ВНИИ синт. и натур. душист. веществ, 6, 62, 66 (1963); [РЖХим. 9ж73, 12ж, 103 (1964)].
2. *V. Alain, D. Jacgues,* Bull. soc. chim. France, 1963, 1817.
3. *R. Lukeš, S. Doležal, K, Capee,* Coll., 27, 2408 (1962).
4. *T. Toshihizo, S. Kazunuzi, T. Jukihido. T. Masahiko,* Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 7, 847 (1963).
5. *K. W. Rosenmund, H. Bach,* Chem. Ber., 94, 2401, 2406 (1961).
6. *М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, Э. А. Арутюнян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 20, 11 (1967).