

СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ
 4,4-ДИКАРБЭТОКСИБУТАНАЛЕЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ. VII

О. А. САРКИСЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1970

Восстановлением 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей изопропилатом алюминия синтезированы этиловые эфиры α -замещенных α -карбэтокси- δ -оксивалериановых кислот, а циклизацией последних — α -замещенные α -карбэтокси- δ -валеролактоны, гидролиз и декарбоксилирование которых привели к получению α -замещенных δ -валеролактонов.

Найдено, что при взаимодействии δ -лактонов с хлористым тиоилом в среде абсолютного спирта получают эфиры соответствующих δ -хлорвалериановых кислот.

Табл. 5, библиографические ссылки 5.

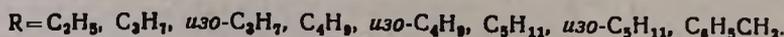
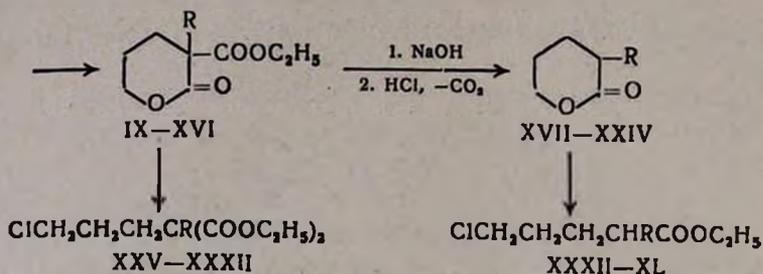
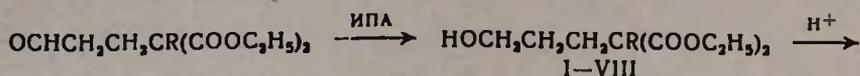
Ранее [1,2,3] нами был описан синтез ряда замещенных δ -капролактонов, исходя из алкил [3-кетобутил] малоновых эфиров и замещенных γ -ацетилмасляных кислот и их эфиров.

Настоящая работа посвящена синтезу α -замещенных δ -валеролактонов и их превращениям. Синтез осуществлен восстановлением 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей изопропилатом алюминия (ИПА) по известной прописи [3]. Исходные бутаналы синтезированы конденсацией акролеина с замещенными малоновыми эфирами по реакции Михаэля [4].

Этиловые эфиры α -замещенных α -карбэтокси- δ -оксивалериановых кислот (I—VIII) получались с 80—86% выходами. При перегонке они частично конденсировались с образованием полиэфиров, остающихся в кубе. Деполимеризация осуществлялась перегонкой с каталитическим количеством фосфорной кислоты, что приводило к тем же лактонам с выходом 10—12%. Установлено, что лучшие выходы продуктов восстановления обеспечиваются при 1:0,6—1 мольных соотношениях реагентов, а при меньшем количестве ИПА (меньше 0,6 моля) увеличивается количество конденсированных продуктов.

При перегонке сырого продукта реакции и чистых этиловых эфиров α -алкил- α -карбэтокси- δ -оксивалериановых кислот с каталитическим количеством фосфорной или метафосфорной кислоты получают α -алкил- α -карбэтокси- δ -валеролактоны с выходами 86,6—91,2% (IX—XVI). Гидролиз и декарбоксилирование последних приводят к α -алкил- δ -валеролактонам (XVII—XXIV) с выходами 80,7—90,5%. Кратковременным нагреванием смеси IX—XVI или XVII—XXIV, хлористого

тионила и абсолютного этилового спирта и последующей перегонкой получают 1-хлор-4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутаны (XXV—XXXII) и этиловые эфиры α -алкил- δ -хлорвалериановых кислот (XXXIII—XL) с 82—90,4 и 81,6—90% выходами, соответственно:



Экспериментальная часть

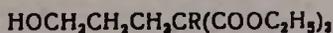
1-Бутил-4,4-дикарбэтоксипутанол-1, Смесь 100 г (0,37 моля) 4-бутил-4,4-дикарбэтоксипутанала, 220 мл (0,22 моля) мольного раствора ИПА и 700 мл абсолютного изопропилового спирта нагревают на водяной бане так, чтобы при этом происходила медленная перегонка образующегося ацетона. Через некоторое время, когда проба дистиллята на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином будет отрицательной, отгоняют избыток изопропилового спирта. По охлаждении остаток разлагают рассчитанным количеством 8%-ной серной кислоты. Выделившийся масляный слой отделяют, а водный высаливают и несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают разбавленным раствором соды и высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4-бутил-4,4-дикарбэтоксипутанол-1. К остатку в перегонной колбе (15—17 г полиэфира) прибавляют 0,6—0,8 г фосфорной или метафосфорной кислоты и продолжают перегонку в вакууме. В результате деполимеризации получается 9—10 г α -бутил- α -карбэтокси- δ -валеролактона.

Аналогично получают и остальные оксифиры (табл. 1).

α -Замещенные α -карбэтокси- δ -валеролактоны (IX—XVI, табл. 2). В колбе Клайзена под давлением 20—30 мм рт. ст. 10—25 минут слабо нагревают 0,15 моля α -замещенного 4,4-дикарбэтоксипутанала-1 и 1—1,5 г метафосфорной кислоты. Усилив нагревание, перегоняют в вакууме при 3—5 мм. После повторной перегонки в вакууме выделяют α -замещенные α -карбэтокси- δ -валеролактоны с 86,6—91,2% выходами.

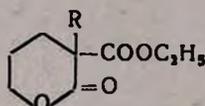
α -Замещенные- δ -валеролактоны (XVII—XXIV, табл. 5). К раствору 0,26 моля едкого натра в 20—25 мл воды при перемешивании

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	82,3	127—129/1	1,4448	1,0461	62,56	62,45	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	58,45	58,53	9,00	8,94
C ₃ H ₇	80,0	134—135/1	1,4480	1,0410	66,85	67,07	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	59,88	60,00	9,19	9,23
изо-C ₃ H ₇	81,2	130—131/1	1,4490	1,0396	67,00	67,07	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	59,90	60,00	9,15	9,23
C ₄ H ₉	80,0	149—152/3	1,4510	1,0290	71,59	71,68	C ₁₄ H ₂₆ O ₅	61,20	61,31	9,55	9,48
изо-C ₄ H ₉	79,9	144—146/2	1,4515	1,0299	71,50	71,68	C ₁₄ H ₂₆ O ₅	61,18	61,31	9,36	9,48
C ₅ H ₁₁	84,5	147—148/1	1,4520	1,0184	76,20	76,30	C ₁₅ H ₂₈ O ₅	62,40	62,50	9,80	9,72
изо-C ₅ H ₁₁	85,7	143—144/1	1,4526	1,0175	76,18	76,30	C ₁₅ H ₂₈ O ₅	62,38	62,50	9,63	9,72
C ₆ H ₅ CH ₂	78,0	191—193/1	1,5070	1,1208	81,78	81,94	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	66,10	66,23	7,60	7,79

Таблица 2

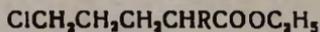


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	88,4	110—111/1	1,4540	1,0968	49,38	49,49	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	59,88	60,00	7,90	8,00
C ₃ H ₇	90,0	117—118/1	1,4550	1,0710	53,96	54,10	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	61,50	61,68	8,25	8,41
изо-C ₃ H ₇	87,8	121—122/1,5	1,4553	1,0758	54,00	54,10	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	61,57	61,68	8,30	8,41
C ₄ H ₉	87,0	120—122/1	1,4560	1,0557	58,70	58,72	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	63,10	63,16	8,50	8,77
изо-C ₄ H ₉	86,6	119—120/2	1,4566	1,0566	58,60	58,72	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	63,05	63,16	8,90	8,77
C ₅ H ₁₁	91,2	126—127/2	1,4570	1,0418	63,26	63,34	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	64,76	64,62	9,15	9,09
изо-C ₅ H ₁₁	89,0	118—120/1	1,4572	1,0449	63,20	63,34	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	64,50	64,62	8,95	9,09
C ₆ H ₅ CH ₂	91,1	166—168/1	1,5117	1,1356	68,84	68,98	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	68,58	68,70	6,79	6,87

прибавляют 0,12 моля α -замещенного α -карбэтокси- δ -валеролактона и нагревают на водяной бане 2—3 часа. Затем разбавляют водой, экстрагируют эфиром и водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выделившийся маслянистый слой отделяют, раствор экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному продукту, промывают водой и высушивают безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют под уменьшенным давлением (водоструйный насос) и перегоняют в вакууме.

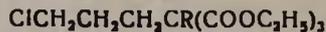
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
C_3H_8	89,2	78—80,2	1,4375	1,0058
C_3H_8	90,0	86—87/2	1,4390	0,9801
<i>изо</i> - C_3H_8	80,7	84—85/2	1,4400	0,9934
C_4H_{10}	82,0	88—89,1	1,4410	0,9754
<i>изо</i> - C_4H_{10}	81,6	84—81/1	1,4415	0,9807
C_5H_{12}	84,3	94—96/1	1,4425	0,9704
<i>изо</i> - C_5H_{12}	85,4	90—91/1	1,4430	0,9709
C_6H_{14}	81,8	132—135/1	1,5042	1,0815

Таблица 3

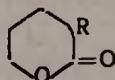


MR _D		Молекулярная формула	А н а л и з, %					
найде- но	вычислено		С		Н		Cl	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
50,19	50,28	C ₉ H ₁₇ O ₂ Cl	56,01	56,13	8,90	8,83	18,35	18,44
54,88	54,90	C ₁₀ H ₁₉ O ₂ Cl	58,00	58,11	9,04	9,20	17,00	17,19
54,78	54,90	C ₁₀ H ₁₉ O ₂ Cl	58,05	58,11	9,10	9,20	17,05	17,19
59,60	59,52	C ₁₁ H ₂₁ O ₂ Cl	59,80	59,86	9,45	9,52	16,00	16,10
59,43	59,52	C ₁₁ H ₂₁ O ₂ Cl	59,78	59,86	9,40	9,52	15,95	16,10
64,00	64,14	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Cl	61,30	61,40	9,71	9,80	15,00	15,13
64,03	64,14	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Cl	61,28	61,40	9,87	9,80	15,03	15,13
69,70	69,78	C ₁₄ H ₂₉ O ₂ Cl	65,90	66,01	7,35	7,46	13,85	13,94

Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %					
					найдено	вычислено		C		H		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	86,7	114—115/1	1,4440	1,0687	65,74	65,79	C ₁₂ H ₂₁ O ₄ Cl	57,38	54,44	7,90	7,86	13,35	13,42
C ₃ H ₇	90,4	121—122/1	1,4450	1,0515	70,49	70,41	C ₁₃ H ₂₃ O ₄ Cl	55,92	56,01	8,18	8,25	12,68	12,74
изо-C ₃ H ₇	87,8	107—109/0,5	1,4466	1,0579	70,28	70,41	C ₁₃ H ₂₃ O ₄ Cl	55,90	56,01	8,15	8,25	12,64	12,74
C ₄ H ₉	84,0	134—135/1	1,4480	1,0416	75,17	75,03	C ₁₄ H ₂₅ O ₄ Cl	57,38	57,43	8,41	8,54	12,39	12,47
изо-C ₄ H ₉	81,9	130—132/1	1,4485	1,0464	74,90	75,03	C ₁₄ H ₂₅ O ₄ Cl	57,30	57,43	8,60	8,54	12,40	12,47
C ₃ H ₁₁	85,7	140—142/1	1,4492	1,0342	79,52	79,64	C ₁₅ H ₂₇ O ₄ Cl	58,60	58,72	8,71	8,80	11,50	11,58
изо-C ₃ H ₁₁	88,4	135—136/1	1,4498	1,0359	79,48	79,64	C ₁₅ H ₂₇ O ₄ Cl	58,64	58,72	8,90	8,80	11,45	11,58
C ₆ H ₅ CH ₂	78,9	180—182/1	1,5110	1,1485	85,16	85,28	C ₁₇ H ₂₃ O ₄ Cl	62,33	62,48	7,12	7,04	10,79	10,87



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₅	90,0	78—80/1	1,4548	1,0252	33,86	33,98	C ₇ H ₁₂ O ₂	65,50	65,62	9,25	9,37
C ₃ H ₇	90,5	87—88/1	1,4555	0,9965	38,70	38,60	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,48	67,60	9,69	9,85
изо-C ₃ H ₇	82,1	83—84/1	1,4560	1,0026	38,50	38,60	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,51	67,60	9,73	9,85
C ₄ H ₉	85,0	103—104/2	1,4560	0,9820	43,18	43,21	C ₉ H ₁₆ O ₂	69,18	69,23	10,14	10,25
изо-C ₄ H ₉	80,7	90—91/1	1,4567	1,0026	43,15	43,21	C ₉ H ₁₆ O ₂	69,15	69,23	10,10	10,25
C ₅ H ₁₁	86,8	110—111/2	1,4565	0,9734	47,72	47,83	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,46	70,58	10,47	10,58
изо-C ₅ H ₁₁	88,2	96—98/1	1,4570	0,9710	47,68	47,83	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,65	70,58	10,69	10,58
C ₆ H ₉ CH ₃ *	83,8	144—146/1	1,5300	1,0966	53,52	53,47	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	75,65	75,78	7,34	7,42

Т. кип. 156—160°/2; n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,0980 [5].

1-Хлор-4-замещенные-4,4-дикарбэтоксипутаны (XXV—XXXII, табл. 4). При охлаждении к смеси 0,1 моля α -замещенного α -карбэтокси- δ -валеролактона и 0,3 моля хлористого тионила медленно прибавляют 50 мл абсолютного этилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане 20—30 минут, затем отгоняют спирт и избыток хлористого тионила под уменьшенным давлением (30—40 мм рт. ст.), а остаток дважды перегоняют в вакууме.

Аналогично из α -замещенных δ -валеролактонов получают этиловые эфиры α -замещенных δ -хлорвалериановых кислот (XXXIII—XL, табл. 3).

Ճ- ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ 4-ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕԲՍԻԲՈՒՏԱՆԱԼՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄՈՎ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐՎՈՒՄՆԵՐԸ: VII.

Օ. Հ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

4-Տեղակաված 4,4-դիկարբէթօքսիբուտանալներն ալլոմիխիումի իզոպրոպիլատով վերականգնելով սինթեզել ենք α -տեղակաված α -կարբէթօքսի- δ -օքսիվալերիանաթթվի էթիլէսթերներ, որոնց ցիկլիզացիայով ստացվել են α -տեղակաված α -կարբէթօքսի- δ -վալերալակտոններ: Վերջիններիս հիդրոլիզը և դիկարբօքսիլումը հանգեցնում է α -տեղակաված- δ -վալերալակտոնների: Հաստատված է, որ էթանոլի միջավայրում δ -լակտոնների և թիոնիլի քլորիդի փոխներգործութան հետևանքով ստացվում են համապատասխան δ -քլորվալերիանաթթուների էթիլէսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, Э. А. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 898 (1967).
2. О. А. Саркисян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 22, 791 (1969).
3. О. А. Саркисян, А. Н. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1948 (1969).
4. О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 130 (1971).
5. В. М. Дашунин, Р. В. Маева, В. И. Белов, ЖОХ, 32, 422 (1962).