

СИНТЕЗ γ -АЦЕТИЛ- γ -ЛАКТОНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ш. А. КАЗАРЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

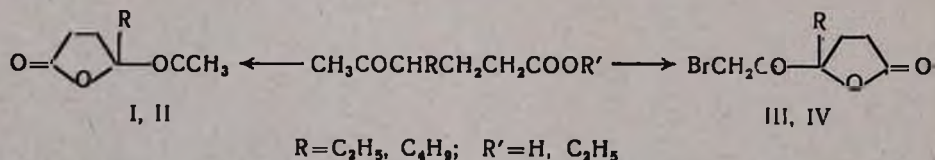
Поступило 20 XII 1971

Бромированием γ -этил(бутил)- γ -ацетилмасляных кислот или их эфиров в мольных соотношениях 1:1 и 1:2 и последующей циклизацией аддукта получены γ -ацетил- γ -капро(каприло)лактоны или соответствующие γ -бромацетиллактоны. Восстановление ацетиллактонов изопропилатом алюминия приводит к получению γ -этил(бутил)- δ -окси- γ -капролактонов, которые дегидратированием метафосфорой кислотой превращены в γ -винил- γ -капро(каприло)лактон. Взаимодействием γ -бромацетиллактонов с пиридином и последующим омылением аддукта щелочью синтезированы γ -карбокси- γ -капро(каприло)лактоны. Последние обычными методами превращены в соответствующие хлорангидриды и этиловые эфиры.

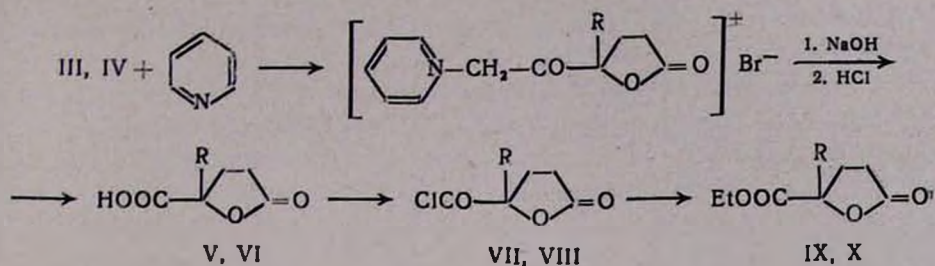
Библ. ссылок 3.

Ранее нами были изучены синтез и превращения α -алкил- γ -ацетилбутиролактонов [1] и α -замещенных γ -ацетил- γ -валеролактонов [2].

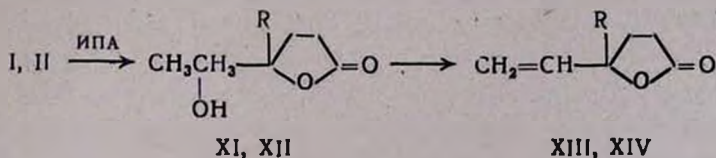
Настоящая работа посвящена синтезу и превращениям γ -замещенных γ -ацетилбутиролактонов. Бромированием γ -ацетилкапроновой и γ -ацетилкаприловой кислот или их этиловых эфиров [3] в соотношениях реагентов 1:1 и последующей циклизацией аддуктов реакции получены γ -ацетил- γ -капро(каприло)лактоны (I, II). В результате бромирования указанных эфиров при соотношении реагентов 1:2 получены γ -бромацетил- γ -капро(каприло)лактоны (III, IV).



Последние при взаимодействии с сухим пиридином в среде абсолютного толуола образуют комплексные соединения, которые омылением 15—25%-ным раствором едкого натра превращаются в γ -карбокси- γ -капро(каприло)лактоны (V, VI). Нагреванием с хлористым тиоилом полученные карбоксилактоны превращены в хлорангидриды γ -капро(каприло)лактон- γ -карбоновых кислот (VII, VIII), из которых взаимодействием с этиловым спиртом получены эфиры IX, X.



Восстановление γ -ацетил- γ -капро(каприло)лактонов изопропилатом алюминия (ИПА) в абсолютном изопропиловом спирте приводит к получению γ -этил(бутил)- δ -окси- γ -капролактонов (XI, XII), дегидратированием которых метафосфорной кислотой синтезированы γ -винил- γ -капро(каприло)лактоны (XIII, XIV).



Экспериментальная часть

γ -Ацетил- γ -капролактон (I). А. К 18,6 г (0,1 моля) этилового эфира γ -ацетилкапроновой кислоты в 100 мл безводного CCl_4 при перемешивании и 20—25° прибавляют по каплям 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 50 мл четыреххлористого углерода. После прибавления брома перемешивание продолжают до прекращения выделения бромистого водорода. Затем прибавляют 5—8 г сухого поташа и перемешивание продолжают 5—10 мин., после чего смесь фильтруют, растворитель отгоняют и остаток нагревают под уменьшенным давлением (20—40 мм) 15—20 мин. при температуре 90—110°. Затем, усилив нагревание, вещество перегоняют в вакууме. После повторной перегонки получают 10—10,6 г (65—68%) лактона с т. кип. 121—124°/12 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,100; M_{RD} найдено 38,54, вычислено 38,61. Найдено %: С 61,80; Н 7,56; экв. 155,9. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$. Вычислено %: С 61,92; Н 7,69; экв. 156.

Б. Получают аналогично из γ -ацетилкапроновой кислоты со следующей обработкой аддукта реакции. После отгонки растворителя к остатку прибавляют 3—4-кратное мольное количество уксуснокислого калия, равное весовому количеству ацетата воды, и кипятят 4 часа. Смесь разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме; выход лактона 49—55%.

γ -Ацетил- γ -каприлолактон (II). Получен аналогично, по методу А из этилового эфира γ -ацетилкаприловой кислоты с выходом 67%; т. кип. 107—109°/1 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,0599. M_{RD} найдено 47,70,

вычислено 47,84. Найдено %: С 65,10; Н 8,55; экв. 183,8. $C_{10}H_{16}O_3$.
Вычислено %: С 65,21; Н 8,69; экв. 184.

γ-Этил-δ-окси-γ-капролактон (XI). В колбе с дефлегматором длиной 25—30 см нагревают смесь 15,6 г (0,1 моля) γ-ацетил-γ-капролактона, 100 мл 1М раствора изопропилата алюминия и 100 мл абсолютного изопропилового спирта так, чтобы происходила медленная перегонка образующегося ацетона. Когда дистиллят перестанет давать положительную пробу на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином, усилив нагревание, отгоняют избыток изопропилового спирта. После охлаждения остаток разлагают 8%-ной серной кислотой. Выделившийся маслообразный продукт отделяют, водный раствор высаливают (NaCl) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,8 г (62%) лактона с т. кип. 117—120°/1 мм; n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 1,0766; MR_D найдено 40,00, вычислено 40,12. Найдено %: С 60,66; Н 8,78; экв. 157,9. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86; экв. 158.

γ-Бутил-δ-окси-γ-капролактон (XII) получен аналогично, из γ-ацетил-γ-капролактона с выходом 67,8%. Т. кип. 115—118°/1 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,0297; MR_D найдено 49,10, вычислено 49,36. Найдено %: С 64,38; Н 9,55; экв. 186,1. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 64,51; Н 9,67; экв. 186.

γ-Винил-γ-капролактон (XIII). Смесь 9 г (0,058 моля) γ-этил-δ-окси-γ-капролактона и 1,8 г (0,022 моля) метафосфорной кислоты нагревают 30 мин. при 40 мм, после чего вещество перегоняют при 143—145°/11 мм. Выход виниллактона 6,6 г (81%); n_D^{20} 1,4618; d_4^{20} 1,0135; MR_D найдено 37,96, вычислено 38,13. Найдено %: С 68,40, Н 8,68, экв. 139,9. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57; экв. 140.

γ-Винил-γ-каприлолактон (XIV) получен аналогично из γ-бутил-δ-окси-γ-капролактона с выходом 85%; т. кип. 92—95°/1 мм; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9601; MR_D найдено 47,20, вычислено 47,36. Найдено %: С 71,30; Н 9,41; экв. 167,9. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 71,42; Н 9,52; экв. 168.

γ-Бромацетил-γ-капролактон (III). Синтез осуществлен аналогично получению I. Взято 11 г (0,06 моля) этилового эфира γ-ацетилкапроновой кислоты в 100 мл CCl_4 и 19,2 г (0,12 моля) брома, растворенного в 40 мл CCl_4 . После соответствующей обработки получают 12,9 г (92%) лактона с т. кип. 133—135°/1 мм; n_D^{20} 1,5035; d_4^{20} 1,5060; MR_D найдено 46,15, вычислено 46,37. Найдено %: С 40,69; Н 4,59; Br 34,22. $C_8H_{11}O_3Br$. Вычислено %: С 40,85; Н 4,68; Br 34,04.

γ-Бромацетил-γ-каприлолактон (IV). Из 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира γ-ацетилкаприловой кислоты, 150 мл четыреххлористого углерода, 32 г (0,2 моля) брома, получено 22,6 г (86%) лактона с т. кип. 144—147°/1 мм; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,3884; MR_D найдено 55,43, вы-

числено 55,61. Найдено %: С 45,50; Н 5,58; Вг 30,50. $C_{10}H_{15}O_3Br$. Вычислено %: С 45,62; Н 5,70; Вг 30,41.

γ-Карбокси-γ-капролактон (V). К смеси 14 г (0,059 моля) *γ*-бром-ацетил-*γ*-капролактона и 10–15 мл абсолютного толуола при перемешивании добавляют 9 г (0,114 моля) сухого пиридина так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25–30°. Затем смесь оставляют на ночь для полного осаждения пиридиновой соли, после чего к смеси приливают 74 мл (~0,28 моля) 10%-ного раствора едкого натра и при перемешивании нагревают на водяной бане 2–3 часа. По охлаждении подкисляют (HCl) и экстрагируют эфиром в жидкостном экстракторе в течение 5 часов. Эфирные экстракты промывают раствором NaCl и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме при 153–156°/1 мм. Получают 8,1 г (81%) лактона, представляющего собой вязкую жидкость. p_D^{20} 1,4680. Найдено %: С 53,00; Н 6,22; экв. 157,94. $C_7H_{10}O_4$. Вычислено %: С 53,16; Н 6,33; экв. 158.

γ-Карбокси-γ-каприлолактон (VI). Получен аналогично из *γ*-бромацетил-*γ*-каприлолактона с выходом 75,6%; т. кип. 168–170°/2 мм; p_D^{20} 1,4650. Найдено %: С 57,95; Н 7,40; экв. 186,05. $C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: С 58,06; Н 7,52; экв. 186.

Хлорангидрид γ-капролактон-γ-карбоновой кислоты (VII). Смесь 15,8 г (0,1 моля) *γ*-карбокси-*γ*-капролактона, 60 мл абсолютного бензола и 14,3 г (0,12 моля) хлористого тионила на 1–2 часа оставляют при комнатной температуре, нагревают на водяной бане до 60° 1 час и далее до полного выделения хлористого водорода и сернистого ангидрида. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила, остаток перегоняют в вакууме. Получают 14,4 г (82%) хлорангидрида с т. кип. 101–103°/1 мм; p_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,2396; MR_D найдено 39,36, вычислено 39,23. Найдено %: С 47,49; Н 5,76; Cl 20,00. $C_7H_5ClO_3$. Вычислено %: С 47,59; Н 5,89; Cl 20,11.

Хлорангидрид γ-каприлолактон-γ-карбоновой кислоты (VIII). Получен аналогично из *γ*-карбокси-*γ*-каприлолактона с выходом 87% с т. кип. 110–112°/1 мм; p_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,1674; MR_D найдено 48,60, вычислено 48,46. Найдено %: С 52,68; Н 6,24; Cl 17,20. $C_9H_{13}ClO_3$. Вычислено %: С 52,81; Н 6,35; Cl 17,38.

Этиловый эфир γ-капролактон-γ-карбоновой кислоты (IX). Смесь 14,4 г (0,1 моля) хлорангидрида *γ*-капролактон-*γ*-карбоновой кислоты и 60 мл абсолютного этилового спирта нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода, отгоняют большую часть спирта, остаток по охлаждению вливают в 100 мл воды. Маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 13 г (70%); т. кип. 99–102°/1 мм;

n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 1,0938; MR_D найдено 44,76; вычислено 44,87. Найдено %: С 58,00; Н 7,45. $C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: С 58,06; Н 7,52.

Этиловый эфир γ -каприлолактон- γ -карбоновой кислоты (X) получен аналогично, из хлорангидрида γ -каприлолактон- γ -карбоновой кислоты с выходом 75%; т. кип. 120—122°/1 мм; d_4^{20} 1,4445; n_D^{20} 1,0394; MR_D найдено 54,11, вычислено 54,11. Найдено %: С 61,60; Н 8,30. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,68; Н 8,41.

Դ-ԱՅԵՏԻԼ-Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Շ. Զ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

γ -էթիլ(բուտիլ)- γ -ացետիլկարագաթթուների կամ նրանց էսթերների բրոմավորումով (1:1 և 1:2 մոլային հարաբերությամբ) և արդյունքի հետագա ցիկլացումով ստացված են համապատասխանաբար γ -ացետիլ- γ -կապրո(կապրիլ)լակտոններ, Ացետիլլակտոնների վերականգմամբ ստացված են γ -էթիլ(բուտիլ)- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոններ, որոնք դեհիդրատացմամբ փոխարկվել են γ -վինիլ- γ -կապրո(կապրիլ)լակտոնների, γ -բրոմացետիլլակտոնների և պիրիդինի փոխազդման արգասիքը հիմնախն հիդրոլիզի ենթարկելով սինթեզված են γ -կարբօքսի- γ -կապրո(կապրիլ)լակտոններ, որոնք սովորական եղանակներով փոխարկված են քլորանհիդրիդների և էսթերների՝

SYNTHESIS OF γ -ACETYL- γ -LACTONES AND THEIR REACTIONS

Sh. A. KAZARIAN, M. G. ZALINIAN and G. S. DANGHIAN

γ -Bromacetylactones and acetylactones have been synthesised. Reduction of acetylactones by aluminium isopropylate produces γ -ethyl-(butyl)- δ -oxy- γ -caprolactones. Dehydration with methaphosphoric acid leads to γ -vinyl- γ -capro(caprilo)lactones. The reaction of γ -bromoacetyl-lactone with pyridine has been also studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Թ. Դանգյան, Մ. Գ. Զալինյան, Науч. тр. ЕГУ, 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
2. Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արստյոնյան, Մ. Թ. Դանգյան, Арм. хим. ж., 21, 996 (1968), 23, 437 (1970); ЖОрХ 6, 1778 (1970).
3. Մ. Ա. Կազարյան, Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Թ. Դանգյան, Арм. хим. ж., 25, 772 (1972).