

УДК. 547.295.6+547.295.2+66.095.6

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ γ -АЦЕТИЛ- γ -КАРБЭТОК- СИКАПРОНОВОЙ И КАПРИЛОВОЙ КИСЛОТ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 1971

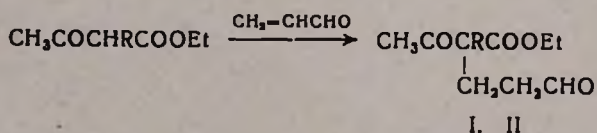
Конденсацией этиловых эфиров этил(бутил)ацетоуксусных кислот с акролеином получены 4-ацетил-4-карбэтоксигексаналь и -октаналь. Последние окислением перекисью водорода превращены соответственно в 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновую и каприловую кислоты, гидролиз и декарбоксилирование которых приводит к получению 4-ацетилкапроновой и каприловой кислот, а из них и этиловых эфиров. Нагреванием 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновой и каприловой кислот с хлористым тионом и последующей перекисью синтезированы γ -этил(бутил)- γ -карбэтоксид- δ -метил- δ -валеролактоны.

Библ. ссылок 8.

Ранее [1] нами были синтезированы α -замещенные- γ -метил- δ -оксокапроновые кислоты, из которых получены α -замещенные γ -метил- γ -ацетилбутиролактоны [2]. В развитие этих работ представлялось интересным выяснить влияние отсутствия заместителя в α -положении и величины углеводородных радикалов в γ -положении при переходе от вышеуказанных кислот к лактонам.

С этой целью в качестве исходных кислот были выбраны 4-этил(бутил)-5-оксокапроновые кислоты, синтез и некоторые превращения которых приводятся в настоящей работе.

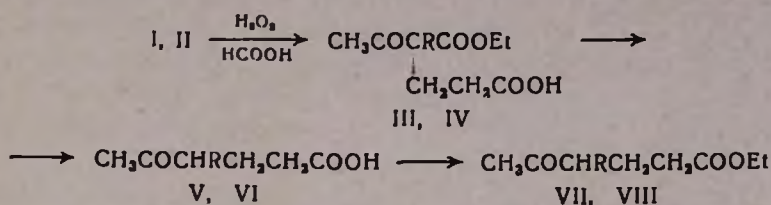
Конденсацией акролеина с этиловыми эфирами этил(бутил)ацетоуксусных кислот в присутствии каталитических количеств метилата натрия получены 4-ацетил-4-карбэтоксигексаналь и -октаналь (I, II).



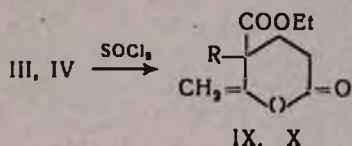
Исходные алкилацетоуксусные эфиры получены алкилированием ацетоуксусного эфира в среде абсолютного толуола или ксилола в присутствии незначительных количеств диметилформамида. Метод позволяет завершить реакцию за 8—10 часов с 62—65%-ным выходом продукта.

Окислением I и II 30—35%-ной перекисью водорода в среде муравьиной кислоты получены 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновая и каприловая кислоты (III, IV). Гидролиз и последующее декарбоксилирование по-

следних приводит к получению 4-ацетилкапроновой и каприловой кислот (V, VI). Этерификацией V, VI абсолютным этиловым спиртом в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты они превращены в соответствующие эфиры (VII, VIII).



Нагреванием III, IV с избытком хлористого тионила в абсолютном бензоле и последующей перегонкой получены γ -этил- γ -карбэтоксид- δ -метилден- δ -валеролактон (IX) и γ -бутил- γ -карбэтоксид- δ -метилден- δ -валеролактон (X), соответственно.



Экспериментальная часть

Этиловый эфир этилацетоуксусной кислоты (I). К смеси 220 г (1,69 моля) этилового эфира ацетоуксусной кислоты, 350 мл абсолютно-го толуола (ксилола) и 35 мл сухого диметилформамида при перемешивании добавляют 29,9 г (1,3 г-ат) мелко нарезанного натрия. После растворения натрия при комнатной температуре прикапывают 142 г (1,3 моля) бромистого этила. Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения щелочной реакции. По охлаждении добавляют подкисленную (HCl) воду. Отделяют органический слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают водой и сушат сульфатом магния. После удаления растворителей остаток перегоняют из колбы Фаворского в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 77—81°/10 мм. Выход 157 г (62%); n_D^{20} 1,4208; d_4^{20} 0,9840. M_{R_D} найдено 40,69, вычислено 40,80. По литературным данным [3], т. кип. 80°/10 мм; n_D^{20} 1,4194.

Этиловый эфир бутилацетоуксусной кислоты получен аналогично. Из 130 г (1 моль) ацетоуксусного эфира, 300 мл ксилола, 16 мл диметилформамида, 15,3 г (0,67 г-ат) натрия и 91,3 г (0,67 моля) бромистого бутила получен 151 г (65%) вещества с т. кип. 100—103°/1 мм; n_D^{20} 1,4290; d_4^{20} 0,9555. M_{R_D} найдено 50,14, вычислено 50,04. По литературным данным [3], т. кип. 116°/16 мм; n_D^{20} 1,4246.

4-Ацетил-4-карбэтоксиктаналь. К смеси 93 г (0,5 моля) этилового эфира бутилацетоуксусной кислоты, 28 г (0,5 моля) свежепе-

реганного акролеина и 0,05 г гидрохинона медленно прикапывают метилат натрия (0,1 г натрия в 5 мл метанола) так, чтобы температура смеси не превышала 30°. Затем перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 5—8 часов, нейтрализуют ~1 мл уксусной кислоты и разбавляют 150—200 мл воды. Выделившийся маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, несколько раз промывают водой и высушивают сернистым магнием. После отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме через дефлегматор длиной 15—20 см, собирая фракцию, кипящую при 143—146°/3 мм. Выход 36 г (30%); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 1,0180. M_{RD} найдено 64,13, вычислено 63,91. Найдено %: С 64,40; Н 9,00. $C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 64,50; Н 9,09.

4-Ацетил-4-карбэтоксигексаналя получен аналогично из этилового эфира этилацетоуксусной кислоты с выходом 35%; т. кип. 107—111°/1 мм; n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,9760. M_{RD} найдено 59,27, вычислено 59,29. Найдено %: С 61,75; Н 8,30. $C_{21}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,68; Н 8,41.

4-Ацетил-4-карбэтоксикаприловая кислота. К смеси 16 г (0,66 моля) 4-ацетил-4-карбэтоксипутанала и 60 мл 85%-ной муравьиной кислоты при перемешивании прибавляют 7,6 мл (0,08 моля) 32%-ной перекиси водорода, растворенной в 10 мл муравьиной кислоты. Затем нагревают на водяной бане при 50—60° в течение 5—6 часов. В вакууме водоструйного насоса (30—40 мм) отгоняют муравьиную кислоту и воду, а остаток перегоняют при 171—173°/2,5 мм. Выход продукта 14,2 г (85%); n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 1,0710. M_{RD} найдено 65,23, вычислено 65,43. Найдено %: С 72,80; Н 10,10; экв. 257,9. $C_{13}H_{22}O_6$. Вычислено %: С 72,89; Н 10,28; экв. 258.

4-Ацетил-4-карбэтоксикаприловая кислота получена также из нитрила 4-ацетил-4-карбэтоксикаприловой кислоты [4] 12-часовым кипячением с соляной кислотой (2:1) с выходом 88%.

4-Ацетил-4-карбэтоксикапроновая кислота получена по вышеописанной методике — окислением 4-ацетил-4-карбэтоксигексаналя, с выходом 87%; т. кип. 147—149°/1 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,1164. M_{RD} найдено 56,00, вычислено 56,20. Найдено %: С 57,30; Н 7,72; экв. 229,9. Вычислено %: С 57,43; Н 7,82; экв. 230.

4-Ацетилкаприловая кислота. Смесь 8,8 г (0,22 моля) едкого натра, 52 мл воды и 25,8 г (0,1 моля) 4-ацетил-4-карбэтоксикаприловой кислоты при комнатной температуре перемешивают 5—6 часов, затем нагревают на водяной бане 3 часа, подкисляют соляной кислотой и экстрагируют в течение 5 часов эфиром (в жидкостном экстракторе). После высушивания сульфатом магния и отгонки эфира остаток декарбоксилируют и перегоняют в вакууме. Выход 13 г (70%); т. кип. 130—132°/1 мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 1,0065. M_{RD} найдено 49,58, вычислено 49,92. Найдено %: С 64,50; Н 9,65; экв. 185,95. $C_{10}H_{18}O_3$.

Вычислено %: С 64,51; Н 9,67; экв. 186. Согласно данным [5] т. кип. 165—167°/6 мм; n_D^{20} 1,4504; d_4^{20} 1,0059 и 150—151°/2,5 мм [6].

4-Ацетилкапроновая кислота получена из 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновой кислоты с выходом 72% по вышеуказанной методике; т. кип. 115—118°/1 мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 1,0460. MR_D найдено 40,51, вычислено 40,69. Найдено %: С 60,66; Н 8,78; экв. 157,8. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86; экв. 158.

Согласно данным [5], т. кип. 151—152°/5 мм; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 1,0449; т. кип. 173—174°/10 мм [7] и 156—158°/10 мм [8].

Этиловый эфир 4-ацетилкаприловой кислоты. Смесь 18,6 г (0,1 моля) 4-ацетилкаприловой кислоты, 200 мл абсолютного спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты нагревают на водяной бане 12 часов, отгоняют спирт, к остатку прибавляют 100 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают раствором соды (до щелочной реакции), затем водой и сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход продукта 16,5 г (77%); т. кип. 95—97°/1 мм; n_D^{20} 1,4388; d_4^{20} 0,9536. MR_D найдено 59,00, вычислено 59,28. Найдено %: С 67,20; Н 10,19. $C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 67,29; Н 10,27. Согласно данным [5], т. кип. 110—115°/5 мм; n_D^{20} 0,9552.

Этиловый эфир 4-ацетилкапроновой кислоты получен аналогично из 4-ацетилкапроновой кислоты с выходом 79%; т. кип. 85—86°/1 мм; n_D^{20} 1,4318; d_4^{20} 0,9700. MR_D найдено 49,71, вычислено 49,78. Найдено %: С 64,40; Н 9,58. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 64,51; Н 9,67. Согласно данным [5], т. кип. 101—102°/5 мм; n_D^{20} 1,4335; d_4^{20} 0,9879.

γ-Этил-γ-карбэтокси-δ-метилен-δ-валеролактон. Смесь 13,8 г (0,06 моля) γ-ацетил-γ-карбэтоксикапроновой кислоты, 40 мл абсолютного бензола и 9,8 г (0,08 моля) хлористого тионила оставляют при комнатной температуре 1 час, затем нагревают на водяной бане 3 часа, в вакууме водоструйного насоса отгоняют бензол и избыток хлористого тионила, остаток дважды перегоняют в вакууме. Получено 12 г (72%) лактона с т. кип. 107—108°/1 мм; n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,1045. MR_D найдено 53,84, вычислено 53,64. Найдено %: С 62,10; Н 7,42; экв. 211,9. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 62,26; Н 7,54; экв. 212.

γ-Бутил-γ-карбэтокси-δ-метилен-δ-валеролактон получен аналогично из γ-ацетил-γ-карбэтоксикаприловой кислоты с выходом 73%; т. кип. 132—133°/2 мм; n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 1,0690. MR_D найдено 62,86, вычислено 62,87. Найдено %: С 64,90; Н 7,95; экв. 239,8. $C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 65,00; Н 8,03; экв. 240.

γ-ԱՑԵՏԻԼ-γ-ԿԱՐԲԵԹՕԻՔՍԻ ԿԱՊՐՈՆԱԹՔՎԻ ԵՎ ԿԱՊՐԻԼԱԹՔՎԻ
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Շ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Էթիլ(բուտիլ)ացետոքացախաթթուների էթիլէսթերների հետ ակրոլինի կոնդենսմամբ ստացված են γ-ացետիլ-γ-կարբէթօքսի հեքսանալ և օկտանալ, Վերջինները ջրածնի գերօքսիդով օքսիդացնելով փոխարկվել են համապատասխանաբար γ-ացետիլ-γ-կարբէթօքսիկապրոնաթթվի և կապրիլաթթվի, որոնց հիդրոլիզը և դեկարբօքսիլումը հանգեցնում է γ-ացետիլկապրոնաթթվի և կապրիլաթթվի ստացման: Վերջիններից ստացված են նրանց էթիլէսթերները, γ-Ացետիլ-γ-կարբէթօքսիկապրոնաթթուն(կապրիլաթթուն) թիոնիլի քլորիդի հետ տաքացնելով և արդյունքը թորելով սինթեզված են γ-էթիլ(բուտիլ)-γ-կարբէթօքսի-δ-մեթիլեն-δ-վալերալակաոններ:

SYNTHESIS AND SOME CONVERSION REACTIONS OF
γ-ACETYL-γ-CARBOXYCAPROIC AND CAPRYLIC ACIDS

Sh. A. KAZARYAN, M. G. ZALINIAN and M. T. DANGYAN

By condensing the ethyl ester of ethyl (butyl) acetoacetic acid with acrolein 4-acetyl-4-carbethoxyhexanol and octanol have been obtained. The oxidation of these aldehydes with hydrogen peroxide produces the corresponding 4-acetyl-4-carbethoxycaproic and caprylic acids, which are converted to 4-acetyl caproic and caprylic acids.

By heating 4-acetyl-4-carbethoxy caproic and caprylic acids with thionylchloride γ-ethyl (butyl)-γ-carboxy-δ-methylene-δ-valerolactones have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Տարկիսյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արսյունյան, Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Տ. Դանգյան, Արմ. քիմ. ժ., 23, 431 (1970).
2. Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արսյունյան, Մ. Տ. Դանգյան, ЖОХ, 6, 1778 (1970).
3. Общій практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, 470.
4. Մ. Գ. Զալինյան, Վ. Տ. Արսյունյան, Ք. Մ. Տախատյան, Տ. Բ. Սոգոսյան, Մ. Տ. Դանգյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 764 (1972).
5. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, Э. С. Сизенко, ЖОХ, 29, 398 (1959).
6. L. Barkley, R. Levine, J. Am. Chem. Soc., 72, 3699 (1950).
7. R. Fittig, C. Crist, Lieb. Ann., 268, 113 (1892).
8. Пат. США. 2579580 (1951) [С. А. 46, 7114 (1952)].