

УДК. 547.314

СИНТЕЗ α -ФЕНИЛ(ИЗОПРОПИЛ)- α -КАРБЭТОКСИ- γ -АЦЕТИЛ- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 20 X 1971

Конденсацией метилизопропенилкетона с фенил- и изопропилмалоновыми эфирами получены 3-метил-5-фенил(изопропил)-5,5-дикарбэтоксид-2-пентаноны, которые бромированием и последующей циклизацией превращены в α -фенил(изопропил)- α -карбэтоксид- γ -ацетил(бромацетил)- γ -валеролактоны. Гидролиз и последующее восстановление его результата приводят к получению α -фенил(изопропил)- γ -ацетил- γ -валеролактонов и α -фенил(изопропил)- γ -метил- δ -окси- γ -капролактонов, соответственно.

Библ. ссылок 3.

В предыдущих сообщениях были описаны α -замещенные- γ -ацетил- γ -валеролактоны [1]. Данная работа посвящена получению и некоторым превращениям α -фенил(изопропил)- α -карбэтоксид- γ -ацетил- γ -валеролактонов.

Синтез последних с выходом 80—85% осуществлен перегонкой продуктов бромирования 3-метил-5-фенил(изопропил)-5,5-дикарбэтоксидпентанон-2, полученных из метилизопропенилкетона и эфиров соответствующих замещенных малоновых кислот по реакции Михаэля [2]. Гидролиз и последующее декарбоксилирование α -фенил(изопропил)- α -карбэтоксид- γ -ацетил- γ -валеролактонов приводит к получению α -фенил(изопропил)- γ -ацетил- γ -валеролактонов. Восстановление последних изопропилатом алюминия в абсолютном изопропиловом спирте по методу [3] дает α -фенил(изопропил)- γ -метил- δ -окси- γ -капролактоны. В результате бромирования замещенных пентанон-2 (2 : 1) получают α -фенил(изопропил)- α -карбэтоксид- γ -бромацетил- γ -валеролактоны.

ляют по каплям 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 20 мл CCl_4 . Перемешивание продолжают до заметного прекращения выделения бромистого водорода. Затем прибавляют 3—5 г сухого углекислого калия и перемешивание продолжают 5—10 мин., после чего смесь фильтруют, растворитель отгоняют, а остаток в колбе Клайзена нагревают под уменьшенным давлением (20—40 мм) 10—15 мин. при температуре 90—120°. Затем дважды перегоняют в вакууме. Получают 17,6 г (80%) вещества с т. кип. 154—155°/0,5 мм; d_4^{20} 1,1877; n_D^{20} 1,5125. MR_D найдено 73,32, вычислено 73,60. Найдено %: С 66,07; Н 6,10; экв. 281,2. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено %: С 66,20; Н 6,20; экв. 290.

α -Изопропил- α -карбэтокси- γ -ацетил- γ -валеролактон (IV). Получен из 23,6 г (0,1 моля) 3,6-диметил-5,5-дикарбэтоксигептанона-2, 16 г (0,1 моля) брома в 50 мл безводного четыреххлористого углерода описанным выше способом. Выход лактона 22,9 г (89,5%), т. кип. 122—123°/2 мм; d_4^{20} 1,1052, n_D^{20} 1,4560. MR_D найдено 62,96. вычислено 63,35. Найдено %: С 60,80; Н 7,72; экв. 255,4. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено %: С 60,93; Н 7,81; экв. 256.

α -Фенил- γ -ацетил- γ -валеролактон (V). Смесь 12,4 г (0,22 моля) едкого кали, 40 мл 96%-ного этилового спирта и 29 г (0,1 моля) α -фенил- α -карбэтокси- γ -ацетил- γ -валеролактона перемешивают 4—6 часов при 20—30°. Затем кипятят 40—50 мин. и отгоняют спирт. К охлажденному остатку приливают подкисленную (HCl) воду (50—60 мл) и высаливают (NaCl). Выделившийся маслообразный продукт отделяют, а водный слой экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют и перегоняют в вакууме. Получают 15,3 г (70%) лактона с т. кип. 146—148°/1 мм; d_4^{20} 1,1506; n_D^{20} 1,5265. MR_D найдено 58,20, вычислено 58,10. Найдено %: С 71,75; Н 6,30. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: С 71,55, Н 6,42. Семикарбазон плавится при 182—183° (спирт—вода). Найдено %: Н 15,15. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено %: Н 15,27.

α -Изопропил- γ -ацетил- γ -валеролактон (VI). Получен описанным выше способом из α -изопропил- α -карбэтокси- γ -ацетил- γ -валеролактона с выходом 70,6, т. кип. 81—82°/0,5 мм; d_4^{20} 1,0314; n_D^{20} 1,4495. MR_D найдено 47,89, вычислено 47,84. Найдено %: С 65,08; Н 8,60. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено %: С 65,21; Н 8,69. Семикарбазон плавится при 189—190° (спирт—вода). Найдено %: Н 17,34. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено %: Н 17,42.

α -Фенил- γ -метил- δ -окси- γ -капролактон (VII). В колбе с дефлегматором длиной 30—40 см нагревают смесь 21,8 г (0,1 моля) α -фенил- γ -ацетил- γ -валеролактона, 200 мл 0,5 М раствора изопропилата алюминия и 120 мл абсолютного изопропилового спирта так, чтобы происходила медленная перегонка образовавшегося ацетона. Когда дистиллят перестанет давать положительную пробу на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином, усилив нагревание, отгоняют избыток изопропилового спирта

та. После охлаждения остаток разлагают рассчитанным количеством 8%-ной серной кислоты. Выделившийся маслообразный продукт отделяют, а водный раствор высаливают (NaCl) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают насыщенным раствором хлористого натрия и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира в результате перегонки остатка в вакууме получают 16,2 г (73,3%) лактона—вязкую жидкость с т. кип. 166—167°/0,5 мм рт.ст. 1,5314. Найдено %: С 70,72; Н 7,15; экв. 219,3. $C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 70,9; Н 7,27; экв. 220.

а-Изопропил-γ-метил-δ-окси-γ-капролактон (VIII). Получен в тех же условиях из α-изопропил-γ-ацетил-γ-валеролактона с выходом 71,4%. Т. кип. 115—117°/0,5 мм; d_4^{20} 1,0340; n_D^{20} 1,4590. M_{RD} найдено 49,18, вычислено 49,36. Найдено %: С 64,43; Н 9,55; экв. 185,5. $C_{10}C_{16}O_3$. Вычислено %: С 64,51; Н 9,67. экв. 186.

а-Фенил-α-карбэтоксиг-γ-бромацетил-γ-валеролактон (IX). К раствору 32 г (0,1 моля) 3-метил-5,5-дикарбэтоксиг-5-фенилпентанона-2 в 50—60 мл безводного четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании медленно прибавляют 32 г (0,2 моля) сухого брома, растворенного в 30—40 мл CCl_4 . После прибавления половины брома реакция замедляется; оставшееся количество брома прибавляют при 30—40°. Перемешивание продолжают при комнатной температуре до заметного обесцвечивания раствора, прибавляют 5—10 г сухого поташа и перемешивают еще 10—15 мин.; при этом прекращается выделение бромистого водорода и раствор полностью обесцвечивается. Раствор фильтруют, растворитель отгоняют, а остаток нагревают в колбе Клайзена 20—30 мин. под давлением 20—40 мм при 100—120°, вещество дважды перегоняют в вакууме. Выход 28,5 г (77,2%), т. кип. 188—190°/1 мм; d_4^{20} 1,3926; n_D^{20} 1,5300. M_{RD} найдено 81,84. вычислено 81,27. Найдено %: С 51,90; Н 4,50; Br 21,70. $C_{16}H_{21}BrO_3$. Вычислено %: С 52,03; Н 4,60, Br 21,66.

а-Изопропил-γ-карбэтоксиг-γ-бромацетил-γ-валеролактон (X). Получен аналогично из 3,6-диметил-5,5-дикарбэтоксигептанона-2 с выходом 86,3%, т. кип. 143—145°/1 мм; d_4^{20} 1,3481; n_D^{20} 1,4825. M_{RD} найдено 70,90, вычислено 71,12. Найдено %: С 46,40; Н 5,50; Br 24,00. $C_{12}H_{19}BrO_3$. Вычислено %: С 46,56; Н 5,67; Br 23,8.

α-Ֆենիլ(իզոպրոպիլ)-α-վալերոկսի-γ-ԱՅԵՏԻԼ-γ-ՎԱԼԵՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Թ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ֆենիլ(իզոպրոպիլ)մալոնաթթուների էսթերն՝ ըրի և մեթիլիզոպրոպանիլ-կետոնի կոնդենսմամբ սաացված են 3-մեթիլ-5-ֆենիլ(իզոպրոպիլ)-5,5-դիկարբէթթու-2-պենտանոնների: Վերջինները բրոմավորելու և ապա օդակալո-

րելու միջոցով փոխարկված են α -ֆենիլ(իզոպրոպիլ)- α -կարբէթօքսի- γ -ացետիլ(բրոմացետիլ)- γ -վալերալակտոնների, Նշված ացետիլլակտոնների հիդրոլիզը, ապա կարբօքսիլումը և արդյունքի հետագա վերականգնումը հանգեցնում է համապատասխանաբար α -ֆենիլ(իզոպրոպիլ)- γ -ացետիլ- γ -վալերալակտոնների և α -ֆենիլ(իզոպրոպիլ)- γ -մեթիլ- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոնների ստացման:

THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF α -PHENYL (ISOPROPYL)- α -CARBETHOXY- γ -ACETYL- γ -VALEROLACTONES

Sh. A. KAZARYAN, K. K. LULUKYAN, M. G. ZALINYAN
and M. T. DANGYAN

3-methyl-5-phenyl (isopropyl)-5,5-dicarbethoxy-2-pentanones have been synthesized by condensing methylisopropenylketone with phenyl and isopropyl malonic esters.

They have been converted into the α -phenyl (isopropyl) α -carbethoxy- γ -acetyl (bromoacetyl)- γ -valerolactones by bromination and cyclization. The hydrolysis and subsequent reduction of the resulting products leads to the formation of the corresponding α -phenyl (isopropyl)- γ -acetyl- γ -valerolactones and α -phenyl (isopropyl)- γ -methyl- δ oxy- γ -caprolactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 437 (1970); ЖОрХ, 6, 1778 (1970).
2. О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 431 (1970).
3. О. А. Саркисян, А. И. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1948 (1969).