

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.812+661.717.3

ГИДРОЛИЗ 4-КАРБЭТОКСИ-5,6,6-ТРИАЛКИЛ-3,6-ДИГИДРО-
 ПИРОНОВ-2 В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А. А. АВЕТИСЯН, С. Х. КАРАГЕЗ и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

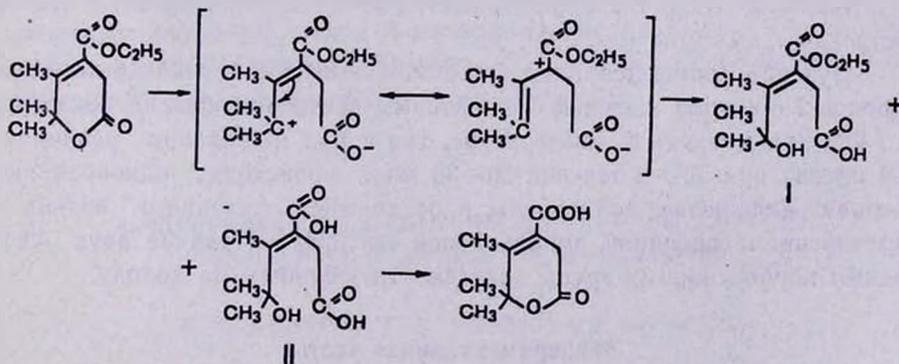
Поступило 29 III 1976

Изучено взаимодействие 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с водой, водной и спиртовой щелочью. Установлено, что под действием воды происходит раскрытие лактонного кольца, а в зависимости от условий реакции и одновременный гидролиз сложноэфирной группы. Нагревание реакционной смеси приводит к циклизации продуктов реакции.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 с водными растворами различных первичных и вторичных аминов происходит раскрытие лактонного кольца по связи 1—6 с образованием замещенных моноэфиров соответствующих двухосновных аминокислот [1].

Аналогичное явление наблюдалось с 6-алкил-3-карбэтоксипиранами, образующими под действием различных аминов α-карбэтоксипираноалкадиен-2,4-овые кислоты вместо ожидаемых амидов 6-алкил-α-пиран-3-карбоновых кислот [2]. Своеобразное поведение 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 с водными аминами можно объяснить протеканием реакции по механизму SN₁ согласно схеме



В данной работе изучен гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 в водно-органических средах.

Нами установлено, что 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропи-
роны-2 исключительно легко гидролизуются уже под действием во-
ды. Реакцию проводили как при комнатной температуре, так и при
нагревании. За ходом ее следили по изменению рН среды. Измерение
рН проводили на рН-метре ЛПУ-01. Измеряли рН 47×10^{-3} М раствора
в течение 2,5 час. каждые полчаса. рН раствора падает с 2,90 до 2,75.

Так же измерялась и удельная электропроводность раствора. Ока-
залось, что она повышается в течение 1,5 час, после чего остается
постоянной. Измерения проводились на реоходном мосту р-38 с ис-
пользованием платиновой ячейки, расстояние между электродами
 $l = 10$ см, площадь электродов 1 см².

Исследования показали, что при проведении реакции на холоду
в течение 7—8 час. получается смесь этилового эфира α -карбоксиме-
тил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овой кислоты и соответствующей
свободной кислоты с выходами до 16 и 34%, соответственно. Строение
полученных веществ доказано спектральными данными и химически-
ми методами.

В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения в об-
ластях 3384, 3396, 3490 см⁻¹, характерные для ОН группы, и 1628,
1630 см⁻¹ — для двойной связи.

При повышении температуры (80°, 7 час.) выход кислоты повыша-
ется до 39%, а эфира снижается до 14%. Более длительное нагревание
(15 час.) реакционной смеси при той же температуре приводит к обра-
зованию смеси α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овой ки-
слоты и продукта ее циклизации—4-карбокси-5,6,6-триметил-3,3-дигидро-
пирона-2 с выходами 56 и 20%, соответственно.

При проведении реакции на холоду в течение 48 час. единствен-
ным продуктом, получающимся с почти количественным выходом (до
85%), является α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овая ки-
слота. Специально поставленными опытами установлено, что длитель-
ным нагреванием (до 8 час., при $\sim 90^\circ$) α -карбоксиметил- β , γ -диметил-
 γ -оксипентен-2-овая кислота может быть подвергнута циклизации с
образованием 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с коли-
чественным выходом ($\sim 82\%$).

Изучение взаимодействия 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидро-
пионов-2 с водной щелочью и спиртовым раствором щелочи показало,
что как при комнатной температуре, так и при нагревании реакцион-
ной смеси при 50° в течение 20—30 мин. происходят одновременно
гидролиз сложноэфирной группы и раскрытие лактонного кольца с
образованием свободной дикарбоновой кислоты. Наличие двух сво-
бодных карбоксильных групп доказано титрованием на холоду.

Экспериментальная часть

Гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2.
а) Смесь 3 г (0,014 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропи-

рона-2 и 8 мл воды оставляли при комнатной температуре на 7 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали. Получено 0,95 г (33,6%) α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овой кислоты (II) с т. пл. 80—81° (из ксилола). Найдено %: С 53,50; Н 7,3. $C_9H_{14}O_5$. Вычислено %: С 53,46; Н 6,93.

Получено также 0,5 г (15,6%) этилового эфира α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овой кислоты (I) с т. пл. 103—104° (из гексана). Найдено %: С 57,80; Н 7,75. $C_{11}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 57,39; Н 7,82.

б) Смесь 1,2 г (0,006 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 и 3 мл воды оставляли на 48 час. при комнатной температуре. После отгонки воды получен 1 г (83,3%) II с т. пл. 80—81° (из ксилола).

в) Смесь 2 г (0,009 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 и 5 мл воды кипятили 7 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали. Получено 0,5 г II с т. пл. 80—81°. После отгонки воды из фильтра и перекристаллизации из ксилола получено еще 0,2 г II. Общий выход II 38,8%. Одновременно выделено 0,3 г (14,3%) I с т. пл. 103—104° (из гексана).

г) Смесь 2 г (0,009 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 и 5 мл воды кипятили 15 час. После отгонки воды получен 1 г (55,5%) II и 0,3 г (19,3%) 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 с т. пл. 180—181° (из ксилола) [3].

Щелочной гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2. Смесь 1,5 г (0,007 моля) эфиrolактона и 12 г 20% спиртового раствора едкого натра нагревали при 50° 30 мин. Реакционную массу подкисляли разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя получено 0,7 г (61,4%) II с т. пл. 80—81° и 0,3 г (23,2%) 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 с т. пл. 180—181° (из ксилола).

Циклизация α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овой кислоты. Раствор 0,8 г (0,004 мол) α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овой кислоты в 6 мл воды кипятили 8 час. После перекристаллизации из ксилола получено 0,6 г (81,5%) 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 с т. пл. 180—181°.

4-ԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻ-5,6,6-ՏՐԻՄԵՏԻԼ-3,6-ԴԻԴՐՈՒՊԻՐԱՆ-2-ՊԻՐՈՆԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ ԶՈՒՐ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Կ. ԿԱՐԱԳՅՈՋ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-կարբեթօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրոպիրան-2-պիրոնի հիդրոլիզը ջուր-օրգանական միջավայրում: Ցույց է տրված, որ ջրի ներ-

կայութիւնը ընթանում է լաքտոնային օղակի բացում և կախված ռեակցիայի պայմաններից միաժամանակ նաև էսթերային խմբի հիդրոլիզ: Ռեակցիոն խառնուրդի երկարատև տաքացումը բերում է ռեակցիայի պրոդուկտի ցիկլացման՝ 4-կարբօքսի-5,6,6-տրիմէթիլ-3,6-դիհիդրո-2-պիրոնի առաջացմամբ:

HYDROLYSIS OF 4-CARBETHOXY-5,6,6-TRIALKYL-3,6-DIHYDRO-2-PYRONES IN AQUEOUS-ORGANIC MEDIUM

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGYOZ and M. T. DANGYAN

The hydrolysis of 4-carbethoxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydro-2-pyrone has been studied in an aqueous-organic medium. It was established that opening of the lactone ring takes place in the presence of water together with simultaneous hydrolysis of the ester group depending on the reaction conditions.

Heating of the reaction mixture for a long time brings to cyclization of the reaction product forming 4-carboxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydro-2-pyrone.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Avetissian, K. G. Akopyan, A. G. Akopyan, M. T. Dangyan, Арм. хим. ж., 26, 478 (1973).
2. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, 28, 3020 (1958).
3. A. A. Avetissian, K. G. Akopyan, M. T. Dangyan, Арм. хим. ж., 26, 36 (1973).