

УДК 542.91+542.951.2

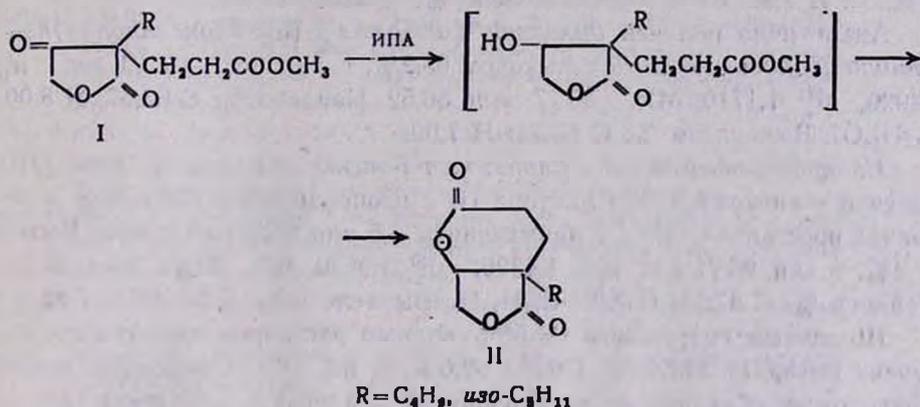
ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КЕТОЛАКТОНОВ ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

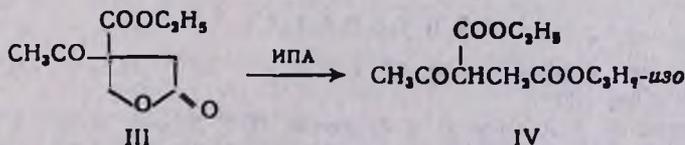
Ереванский государственный университет

Поступило 21 VII 1977

Ранее [1,2] нами было изучено восстановление различных 2,4-дизамещенных 4-ацетилбутанолидов ИПА и получены соответствующие оксилактоны с высокими выходами. В настоящем сообщении изучено восстановление кетолактонов с карбонильной группой в цикле. Показано, что восстановление 2-алкил-2-(β-карбметоксиэтил)-3-оксобутанолидов-4 (I) ИПА протекает гладко с образованием оксилактонов, циклизующихся при перегонке в соответствующие дилактоны.

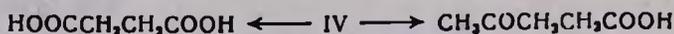


Неожиданные результаты получились при восстановлении 3-ацетил-3-карбэтоксидибутанолида-4 (III). Вместо ожидаемого оксилактона был выделен изопропиловый эфир 3-карбэтоксиди-4-оксопентановой кислоты (IV) наряду с метанолом.



Образование указанных продуктов в этом случае объясняется, по-видимому, повышением электрофильной активности лактонного карбонила в результате координации изопропилата алюминия с кетонной кар-

бонильной группой, приводящей к раскрытию цикла в результате сольволиза. Строение кетоэфира IV установлено данными ИК спектров, щелочным гидролизом в янтарную кислоту и кислотным—в левулиновую кислоту



Экспериментальная часть

Исходные 2-алкил-2-(β-карбметоксиэтил)-3-оксобутанолиды получены по ранее разработанной методике [3]. 3-Ацетил-3-карбэтоксидбутанолитолучен по [4].

В ИК спектрах II найдены четкие полосы поглощения, ν , см^{-1} : С=О (пятичл. лактон) 1770, С=О (шестичл. лактон) 1735, С—О—С 1250. Кроме того, дилактон II титруется при нагревании 0,1 *n* раствором щелочи. В ИК спектрах IV найдены интенсивные полосы поглощения, ν , см^{-1} : С=О (кетон) 1710, С=О (эф.) 1740, С—О—С 1240, 1250.

Дилактон 2-бутил(α,β-диоксипропил)пентандикарбоновой кислоты получен восстановлением 2-бутил-2-(β-карбметоксиэтил)-3-оксобутанолида изопропилатом алюминия по [1] с выходом 61,3%, т. кип. 152—154°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4917, d_4^{20} 1,1900, M_{rD} 51,62, выч. 51,90. Найдено %: С 62,32; Н 7,50. $C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 62,26; Н 7,57.

Аналогично получен дилактон 2-изоамил-2-(α,β-диоксипропил)пентандикарбоновой кислоты с выходом 65,2%, т. кип. 168—169°/1 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1710, M_{rD} 56,17, выч. 56,52. Найдено %: С 63,67; Н 8,00. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,99.

Изопропиловый эфир 3-карбэтокси-4-оксопентановой кислоты (IV) получен взаимодействием лактона III с изопропилатом алюминия в условиях восстановления I с применением 0,5 или 0,25М раствора. Выход 82,2%, т. кип. 96°/1 мм, n_D^{20} 1,4320, d_4^{20} 1,0630, M_{rD} 56,12, выч. 56,32. Найдено %: С 57,22; Н 7,85. $C_{11}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 57,39; Н 7,82.

Щелочным гидролизом IV 50% водным раствором едкого кали получена янтарная кислота. Выход 62,6%, т. пл. 185°. Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температур плавления [5].

Кипячением 23 г (0,1 моля) IV и 100 мл соляной кислоты (1:1) в течение 4 час., удалением воды и кислоты в вакууме и перегонкой получена левулиновая кислота. Выход 10,5 г (90%), т. кип. 95—96°/2 мм, n_D^{20} 1,4430 [6].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, М. Г. Залинчя, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 856 (1970).
2. М. Г. Залинчя, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 1778 (1970).
3. М. Г. Залинчя, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 764 (1972).
4. В. Б. Писков, ЖОХ, 30, 1930 (1960).
5. Справочник химика, Изд. «Химия», М., т. 2, 1964, стр. 1150.
6. Там же, стр. 1061.