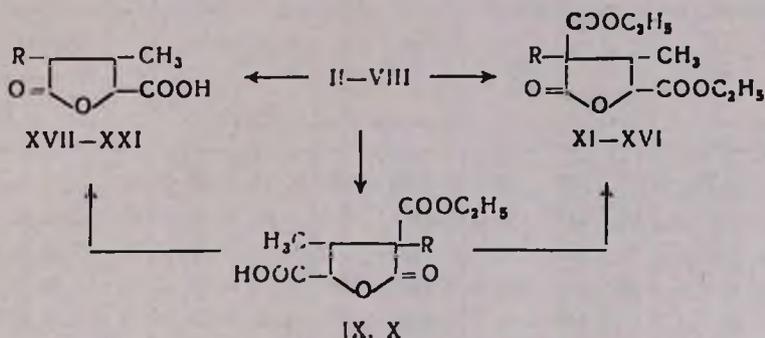


Полученные соединения II—VIII перемешиванием с 10% водным раствором углекислого калия при 15—20° превращаются в известные [29] α -замещенные α -карбэтокси- β -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты (IX, X), а при взаимодействии II—VIII с абсолютным этиловым спиртом—в α -замещенные α,γ -дикарбэтокси- β -метил- γ -бутиролактоны (XI—XVI) с выходом 82—90%. Последние синтезированы также из IX, X этерификацией этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты или *l*-толуолсульфокислоты. Омылением II—VII и IX раствором едкого натра получают α -замещенные β -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты (XVII—XXI).



ИК спектр (на приборе UR-20), ν , см^{-1} : для XVII—XXI 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лактон), 1708, ($\text{C}=\text{O}$ кислоты), 3100—3350 с максимумом 3200, (OH ж.к.) 1060, 1170, 1200 (COC), для IX, X и XI—XVI наряду с указанными имеется также поглощение 1740 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эфир.).

Экспериментальная часть

Хлорангидриды α -замещенных α -карбэтокси- β -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот (II—VIII). Смесь 0,3 моля I, 200 мл сухого хлороформа или CCl_4 и 89 г (0,75 моля) свежеперегнанного хлористого тионила нагревают на колбонагревателе при слабом кипении до прекращения выделения хлористого водорода (4—5 ч). Затем при тех же условиях медленно прикапывают 48 г (0,3 моля) брома, растворенного в 20—25 мл растворителя, так, чтобы прикапывающийся бром обесцвечивался. После добавления брома нагревание продолжают еще 1 ч до полного исчезновения его цвета. Отгоняют избыток хлористого тионила и растворитель при низком давлении (15—20 мм). Остаток переносят в колбу Кляйзена и подвергают термической циклизации при 20—25 мм и 100—130° в течение 40—45 мин. После завершения циклизации вещество перегоняют в вакууме. Константы приведены в табл. 1.

α -Бутил- α -карбэтокси- β -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновая кислота (IX). К 29 г (0,1 моля) IV ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) при охлаждении и интенсивном перемешивании порциями добавляют 14,5 г (0,105 моля) поташа, растворенного в 120 мл воды. Смесь при комнатной температуре перемешивают 5—8 ч. В конце реакции pH среды поддерживают в пределах 8—

9, при необходимости добавляют дополнительное количество поташа. Смесь экстрагируют эфиром, водный раствор подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой до pH 2—3 и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 23,1 г (85%) карбоксилактона, т. кип. 182—184°/1 мм, n_D^{20} 1,4655, d_4^{20} 1,1650. Найдено %: С 57,22; Н 7,20. $C_{13}H_{20}O_6$. Вычислено %: С 57,35; Н 7,35.

Таблица 1

Хлорагидриды α -замещенных α -карбэтокси- β -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот (II—VIII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
						С	Н	Cl	С	Н	Cl
II	C_2H_5	77	132—133/1	1,4670	1,2261	50,10	5,60	17,40	50,28	5,71	13,52
III	C_3H_7	76	135—136/1	1,4680	1,2039	51,94	6,00	12,80	52,07	6,14	12,83
IV	C_4H_9	82	138—140/1	1,4685	1,1799	53,57	6,40	12,00	53,70	6,54	12,22
V	<i>изо</i> - C_4H_9	78	139—140/2	1,4680	1,1797	53,54	6,43	12,05	53,70	6,54	12,22
VI	C_5H_{11}	83	145—146/2	1,4695	1,1606	55,00	6,70	11,50	55,18	6,89	12,65
VII	<i>изо</i> - C_5H_{11}	84	146—147/3	1,4675	1,1572	55,02	6,73	11,48	55,17	6,89	11,65
VIII	$C_6H_5CH_3$	75	166—168/4	1,5170	1,2489	59,00	5,08	10,70	59,16	5,24	10,93

Аналогично получен X ($R = \text{изо-}C_4H_9$) с выходом 81%, т. кип. 179—180°/1 мм, n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,1649. Найдено %: С 57,18; Н 7,23. $C_{13}H_{20}O_6$. Вычислено %: С 57,35; Н 7,35, а также остальные, описанные в [29] карбоксилактоны.

α -Замещенные α, γ -дикарбэтокси- β -метил- γ -бутиролактоны (XI—XVI). А. К 0,1 моля одного из соединений II—VII медленно прикапывают 50—60 мл абс. этилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Отгоняют избыток спирта и остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы эфиров XI—XVI приведены в табл. 2. Б. Смесь 0,1 моля IX, 60 мл абс. спирта и 1—2 мл конц. H_2SO_4 кипятят 10—12 ч. Отгоняют большую часть спирта, а остаток по охлаждению выливают на 100—150 мл воды. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают раствором соды, водой и сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, выход 76—86%. В. Смесь 0,1 моля IX, 50 мл бензола, 30 мл абс. спирта и 0,1—0,2 г *п*-толуолсульфокислоты (или катионита КУ 2—8) кипятят до прекращения выделения воды в водоотделителе. Продукт отделяют аналогично предыдущему, выход 75—84%.

α -Замещенные β -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты (XVII—XXI). К раствору, приготовленному из 16 г (0,4 моля) едкого натра и

32 мл воды при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, добавляют 0,1 моля IX или X, или одного из хлорангидридов II—VII. Через некоторое время затвердевшую реакцию смесь нагревают на водяной бане 3—4 ч. Осадок растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют при 30—50 мм и продукт перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 2
 α -Замещенные α,γ -дикарбэтокси- β -метил- γ -бутиролактоны (XI—XVI)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
XI	C ₃ H ₅	82	143—145	1,4540	1,1363	57,30	7,35	57,35	7,35
XII	C ₃ H ₇	83	147—149	1,4545	1,1164	58,50	7,80	58,74	7,69
XIII	C ₄ H ₉	88	150—152	1,4550	1,0992	59,90	7,95	60,00	8,00
XIV	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	84	148—149	1,4548	1,0980	59,85	7,78	60,00	8,00
XV	C ₅ H ₁₁	89	153—154	1,4555	1,0821	61,16	8,05	61,14	8,28
XVI	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	90	151—152	1,4550	1,0801	61,00	8,15	61,14	8,28

Таблица
 α -Замещенные β -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты (XVII—XXI)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
XVII	C ₃ H ₅	82	144—145/2	1,4645	1,1875	55,65	6,86	55,81	7,00
XVIII	C ₃ H ₇	84	147—149,2	1,4640	1,1490	57,90	7,40	58,06	7,52
XIX	C ₄ H ₉	89	152—153,2	1,4635	1,1206	59,90	8,20	60,00	8,00
XX	C ₅ H ₁₁	79	159—160,1	1,4629	1,0897	61,50	8,27	61,68	8,41
XXI	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	85	154—156,1	1,4595	1,0846	61,53	8,30	61,68	8,41

α -ՏԵՂԱԿԱՎԱՎԱՌ β -ՄԵԹԻԼ- γ -ԲՈՒՏԻՐՈՂԱԿՏՈՆ- γ -ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
 ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐՈՂՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Լ. Չ. ԹՈՍՏՈՄՅԱՆ և Մ. Դ. ԶԱԼԻՅԱՆ

3-Մեթիլ-4-տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսի կարագաթթունների ջլորան-
 ճկարիդների բրոմացմամբ և արդյունքի հետագա ցիկլմամբ սինթեզված են
 α -տեղակալված β -մեթիլ- γ -բուտիրոլակտոն- γ -կարբոնաթթունների ջլորանհիդ-
 րիդներ, որոնք փոխարկվել են համապատասխան կարբօքսի-և դիկարբէթօքսի-
 լակտոնների:

SYNTHESIS AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF
 α -SUBSTITUTED β -METHYL- γ -BUTYROLACTONE- γ -CARBOXYLIC
ACID CHLORIDES AND THEIR CONVERSIONS

V. S. AROUYUNIAN, L. O. ROSTOMIAN and M. G. ZALINIAN

Certain α -substituted β -methyl- γ -butyrolactone- γ -carboxylic acid chlorides have been obtained by the bromination and cyclization of 3-methyl-4-substituted 4,4-dicarboethoxybutyric acid chlorides, which were then converted into the corresponding carboxy and dicarboethoxylactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, Изд. «Медицина», М., 1953, стр. 62.
2. Fr. Fichter, Ernst. Vuolln. Ber., 37, 1610 (1914).
3. А. М. Полякова, В. А. и Н. А. Преображенские, ЖОХ, 9, 1402 (1939).
4. А. Г. Натрадзе, Е. Е. Михлина, ЖОХ, 17, 1718 (1947).
5. Н. А. Преображенский, М. Е. Маурит, Г. И. Безилевская, Г. В. Смирнова, М. М. Эльмелович, А. И. Валлаханович, Э. Персиянова, ЖОХ, 30, 2250, 2256 (1960).
6. E. E. Van Tamelen, S. R. Bach, J. Am. Chem. Soc., 80, 3079 (1958).
7. Г. Дайсон, П. Мей, Химия синтетических лекарственных веществ, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 254.
8. R. A. Balani, K. D. Kulkarni, Indian J. Chem., 1(6), 254 (1963); РЖХ, 4Ж, 175 (1974).
9. Пат. США, 2498986 (1950); [С. А. 44, р4933 (1950)].
10. I. Bredt, Ber., 13, 718 (1880).
11. I. Bredt, J. B. Kerchan, Ber., 22, 3661 (1839).
12. I. Bredt, Ber., 32, 3665 (1889).
13. I. Bredt, Lieb. Ann., 366, 56 (1909).
14. Franco Piozz, Chim. Ital., 90, 451 (1960).
15. Kalder, H. Soll, Lieb. Ann., 565, 57 (1949).
16. Mario Pessierini, Gazz. chim. Ital., 53, 33 (1923); [С. А., 19, 3860 (1923)].
17. M. De Milde, F. Mintsch, U. Pallne, F. Voltern, A. Cullico, Chem. Ind., 38, 371 (1956); [С. А., 51, 1040 (1957)].
18. Яп. пат. 3877 (1959); РЖХ, 6Л, 67 (1961).
19. A. T. Austin, J. Howard, J. chem. Soc., 1961, 3278.
20. Kawai Ioshio, J. Chem. Soc. Japan, 80, 1317 (1959); РЖХ, 13Ж, 99 (1961).
21. Пат. США, 2962528 (1960); РЖХ, 8Л, 96 (1962).
22. C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1925, 127, 387.
23. M. Sutter, Helv. chim. Acta, 29, 1488 (1946).
24. E. Fisher, A. Moresch, Ber., 45, 2447 (1912).
25. Яп. пат. 4325 (1955); РЖХ, 1958, 51213п.
26. R. Adams, F. V. Hauserman, J. Am. Chem. Soc., 74, 694 (1952).
27. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ, 31, 1643 (1961).
28. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 643 (1971).
29. Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 30, 409 (1977).
30. Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 28, 1003 (1975).