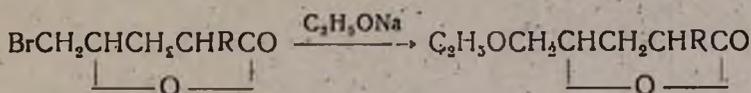


С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян и С. А. Саркисян

Получение δ -алкокси-(арокси-, фталимидо)- γ -лактонов

Ранее нами было показано, что окислением γ,δ -непредельных кислот перекисью водорода получаются с хорошими выходами α -замещенные δ -окси- γ -лактоны [1]. В дальнейшем γ,δ -непредельные кислоты мы перевели через хлормеркурипроизводные в соответствующие δ -бром- γ -лактоны [2].

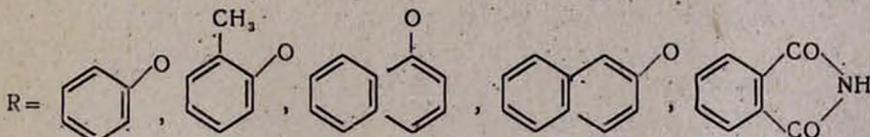
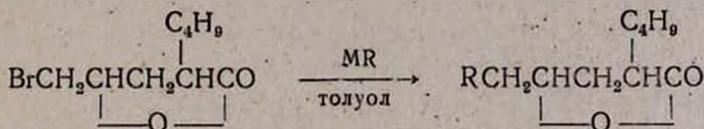
В настоящей статье рассматриваются некоторые реакции полученных нами δ -бром- γ -лактонов за счет атома галогена. Бромлактоны вводились в реакцию с этилатом натрия по схеме:



R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉, изо-C₅H₁₁

и получены соответствующие этоксилактоны с удовлетворительными выходами. Данные, касающиеся эфиrolактонов, приведены в таблице 1.

Один из бромлактонов, где R = C₄H₉, вводили в реакцию с натриевыми производными фенола, *o*-крезола, α - и β -нафтолов и, с целью получения аминоклактона,—фталимидом калия в среде абсолютного толуола по схеме:



M = Na или K

Полученные ароксиллактоны, кроме *o*-крезилоксилактона, кристаллические вещества с определенными температурами плавления, хорошо перекристаллизовывающиеся из бензина. Фталимидолактон перекристаллизовывается из этилового спирта. Остальные данные, касающиеся арокси-(фталимидо)-лактонов, приведены в таблице 2.

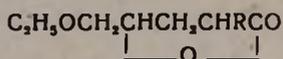
Ввиду общности методики получения как этокси-, так и ароксиллактонов и фталимидолактона, в экспериментальной части дается описание по одному общему примеру.

Этими опытами доказано, что в наших условиях лактонное кольцо не участвует в реакции [3], если в нем имеется атом галогена.

Экспериментальная часть

α-Алкил-δ-этоксиг-γ-валеролактоны. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещается 25 мл абсолютного этилового спирта и 0,02 г-ат. металлического натрия. К полученному алкоголяту добавляется 0,01 моля *α-алкил-δ-бром-γ-валеролактона*. Смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение трех часов. Большая часть растворителя отгоняется, к остатку прибавляется вода и подкисляется соляной кислотой (по конго красному).

Таблица 1



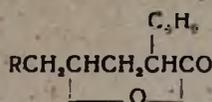
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
					найдено	вычислено	С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	58,7	105—6/3	1,4480	1,0146	45,44	45,42	64,17	63,85	9,32	9,30
C ₃ H ₇	73,0	113—15/3	1,4485	1,0078	49,48	50,04	64,99	64,51	9,46	9,67
C ₄ H ₉	76,0	126—28/3	1,4490	0,9919	54,08	54,09	66,28	66,00	10,7	10
нзо-C ₄ H ₉	69,3	131—33/3	1,4480	0,9920	53,94	54,09	66,12	66,00	10,4	10,0
нзо-C ₄ H ₁₁	79,3	139—40/3	1,4513	0,9793	58,70	58,7	66,91	67,28	10,4	10,3

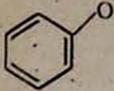
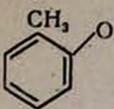
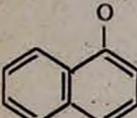
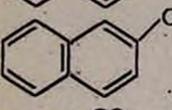
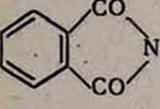
Выделившийся маслянистый слой несколько раз экстрагируется эфиром, эфирные вытяжки присоединяются к основному слою и высушиваются над безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняется под уменьшенным давлением (табл. 1).

α-Бутил-δ-арокси-(фталимидо)-γ-валеролактоны. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещается 20 мл абсолютного этилового спирта, 0,05 г-ат. металлического натрия и 0,05 моля соответствующего фенола. Смесь нагревается 0,5 часов на водяной бане, потом отгоняется спирт, добавляется абсолютный толуол и 0,05 моля *α-бутил-δ-бром-γ-валеролактона*. Смесь нагревается на сплаве Вуда при 140—150° 5—6 часов. Затем отгоняется толуол и прибавляется небольшое количество воды. Выделившийся маслянистый слой отделяется, водный экстрагируется несколько раз эфиром, эфирные вытяжки присоединяются к основному слою и высушиваются над безводным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняется в вакууме. Полученные кристаллические соединения перекристаллизовываются из бензина (табл. 2).

Аналогично проведено взаимодействие бромлактона с фталимидом калия, с той разницей, что вместо спирта брался толуол. Полученное

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Анализ в %				Титрование (фенолфталеин) 0,0963 н. NaOH		
				С		Н		навеска в г	при нагре- вании най- дено в мл	вычислено в мл
				найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
	50	195—200/4	68	72,90	72,57	8,08	8,06	0,0424	1,6	1,7
	53,4	190—195/7	*	73,74	73,30	8,82	8,40	0,1501	6	5,9
	73,9	220/6	78	76,65	76,51	7,69	7,38	0,1164	4,1	4,05
	70,4	—	116	76,29	76,51	7,14	7,38	0,1660	5,6	5,7
	60,5	—**	105	67,55	67,74	6,45	6,31	0,1056	8	7,6

* Жидкость— n_D^{20} 1,5112; d_4^{20} 1,0648. M_{rD} найдено 73,72, вычислено 73,58.

** Найдено %: N 4,95, вычислено %: N 4,65.

кристаллическое соединение было перекристаллизовано из этилового спирта.

В ы в о д ы

1. α -Алкил- δ -бром- γ -лактоны конденсируются с этилатом натрия и образуют с удовлетворительными выходами соответствующие эфироллактоны.

2. При конденсации бромлактона, где $R=C_4H_9$, с натриевыми производными фенола, *o*-крезола, α - и β -нафтолами получают соответствующие ароксиллактоны.

3. Установлено, что α -бутил- δ -бром- γ -валеролактон, реагируя с фталимидом калия, образует α -бутил- δ -фталимидо- γ -валеролактон.

4. Доказано, что при вышеуказанных взаимодействиях лактонное кольцо в реакции не участвует.

Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Ց. Դաճեղյան, Մ. Գ. Զալիճյան և Ս. Ա. Սարգսյան

Ճ-ԱԼԿՕՔՍԻ-(ԱՐՕՔՍԻ-, ՖՏԱԼԻՄԻԴԱ)-Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո ւ ւ մ

Նախկինում ցույց ենք տվել, որ γ , δ -չհադեցած թթուներն օքսիդանում են շրածնի պերօքսիդով և առաջացնում δ -օքսի- γ -լակտոններ: Հետագայում γ , δ -չհադեցած թթուները սնդիկի ածանցյալների միջոցով վեր են ածվել համապատասխան δ -բրոմ- γ -լակտոններին:

Ներկա հոդվածը նվիրված է բրոմլակտոնների հետ հալոգենի ատոմի հաշվին կատարվող սեպտիկացման մի քանիսի ուսումնասիրմանը:

Այդ նպատակով մի շարք բրոմլակտոններ սեպտիկացրել ենք մտցրել նատրիումի էթիլատի հետ և ստացել էթօքսիլակտոններ: Բրոմլակտոններից մեկը փոխազդեցության մեջ ենք դրել ֆենոլի, օ-կրեզոլի, α - և β -նավթոլների նատրիումական ածանցյալների հետ և սինթեզել արօքսիլակտոններ:

Ամինալակտոն ստանալու նպատակով նույն բրոմլակտոնը սեպտիկացրել ենք մտցրել կալիումի ֆթալիմիդի հետ և ստացել ֆթալիմիդալակտոն:

Էթօքսիլակտոնները հեղուկներ են, արօքսիլակտոնները՝ բյուրեղական նյութեր որոշակի հալման կետերով: Լավ վերաբյուրեղանում են բենզինից:

Էթերալակտոնների և ֆթալիմիդալակտոնի զուցցումը ցույց է տալիս, որ մեր փորձերի պայմաններում լակտոնային օղակը փոփոխության չի ենթարկվում:

Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН 12, 73 (1959).
2. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, А. А. Аветисян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 435 (1962).
3. В. Б. Песков, ЖОХ 31, 2937 (1961).