

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КЕТОЭФИРОВ ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ. СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ

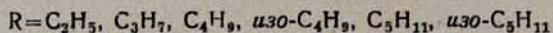
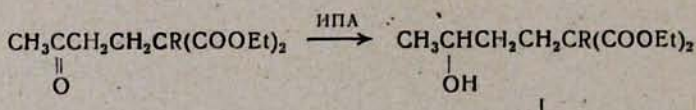
О. А. САРКИСЯН, В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН
 Ереванский государственный университет

Поступило 24 V 1979

Изучено восстановление 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанов-2 изопропилатом алюминия. Получены 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанола-2 (I), циклизация которых приводит к 2-алкил-2-карбэтоксигексанолиду-5 (II). Осуществлен щелочной и кислотный гидролиз II, приведший к известным 2-алкилгексанолидам-5.

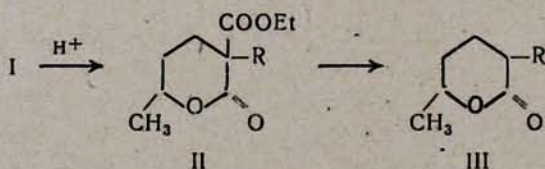
Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

Ранее [1] нами были описаны восстановление эфиров 2-замещенных 5-оксогоексановых кислот и циклизация полученных продуктов в 2-замещенные гексанолиды-5. В настоящем сообщении приводятся данные по восстановлению 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанов-2 в 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанола-2 изопропилатом алюминия (ИПА) в изопропиловом спирте.



Показано, что вместо чистого 1 М раствора изопропилата алюминия успешно можно применять неперегнаный изопропилат.

Циклизация I в присутствии каталитических количеств фосфорной кислоты приводит к 2-алкил-2-карбэтоксигексанолидам-5 с хорошими выходами. Последние щелочным и кислотным гидролизом переведены в алкилгексанолиды-5.



В ИК спектрах соединений II обнаружены интенсивные полосы поглощения С=О группы шестичленного лактонного кольца (1735 см^{-1}), С=О сложноэфирной (1725 см^{-1}) и С-О-С групп ($1240, 1250 \text{ см}^{-1}$).

Экспериментальная часть

5-Алкил-5,5-дикарбэтоксипентанола-2 (I). А. Смесь 0,075 моля 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанола-2, 75 мл 1 М раствора ИПА в изопропиловом спирте и 60 мл абс. изопропилового спирта нагревают на водяной бане в колбе с елочным дефлегматором длиной 25—35 см, соединенным с нисходящим холодильником, в условиях медленной перегонки образовавшегося ацетона. После того, как проба дистиллята перестает давать положительную реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином на ацетон, усилив нагревание, отгоняют изопропиловый спирт. После охлаждения остаток разлагают рассчитанным количеством 8% серной кислоты, выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный высаливают и несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают раствором соды, водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица I

5-Алкил-5,5-дикарбэтоксипентанола-2 (I)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
C ₂ H ₅	81	127—128/2	1,4485	1,0423	59,80	9,10	60,00	9,23
C ₃ H ₇	78	132—134/2	1,4490	1,0280	61,15	9,25	61,31	9,48
C ₄ H ₉	75	141/3	1,4500	1,0153	62,40	9,40	62,50	9,70
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	76	138/3	1,4510	1,0190	62,35	9,60	62,50	9,70
C ₅ H ₁₁	78	144—145/3	1,4525	1,0092	71,40	9,80	71,52	9,93
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	76	140—142/3	1,4540	1,0080	71,36	9,75	71,52	9,93

Б. Смесь 1,35 г (0,05 г-ат) мелко нарезанной очищенной алюминиевой стружки, 70 мл абс. изопропилового спирта, 2 мл сухого четыреххлористого углерода и каталитических количеств хлорной ртути кипятят с обратным холодильником до полного растворения алюминия. После охлаждения добавляют 0,05 моля 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанола-2, растворенного в 30 мл изопропилового спирта. Дальнейший ход опыта аналогичен варианту А. Выход продукта 70—75%.

2-Алкил-2-карбэтоксигексанолиды-5 (II). 0,2 моля I и 0,1—0,2 мл фосфорной кислоты в течение 15—20 мин. при остаточном давлении 40—50 мм рт. ст. нагревают при 110—130° в колбе Клайзена. Усилив нагревание, перегоняют в вакууме (табл. 2).

2-Бутилгексанолид-5 (III). Смесь 2,6 г (0,065 моля) едкого натра, растворенного в 40 мл воды, и 7,8 г (0,032 моля) 2-бутил-2-карбэтоксигексанолида-5 перемешивают при комнатной температуре 2—3 часа, затем нагревают 1—2 часа при 80°. Раствор при охлаждении подкисляют соляной кислотой и экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки соединяют,

промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток декарбоксилируют под низким давлением (40—60 мм рт. ст.) и вещество перегоняют в вакууме при 99—100°/2 мм. Выход 3,8 г (74,5%), n_D^{20} 1,4510. Т. кип. 106—108°/3 мм, n_D^{20} 1,4520 [1].

Таблица 2

2-Алкил-2-карбэтоксигексанолиды-5 (II)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
C ₂ H ₅	86	126—128/2	1,4490	1,0648	61,50	8,30	61,68	8,41
C ₃ H ₇	90	126—127/1	1,4500	1,0455	63,00	8,55	63,15	8,77
C ₄ H ₉	96	130—132/1	1,4515	1,0311	64,30	8,90	64,46	9,09
изо-C ₄ H ₉	92	131—132/2	1,4505	1,0300	64,35	8,92	64,46	9,09
C ₅ H ₁₁	95	137—138/2	1,4530	1,0205	65,48	9,20	65,62	9,37
изо-C ₅ H ₁₁	94	133—134/2	1,4525	1,0202	65,45	9,25	65,62	9,37

2-Изоамилгексанолид-5 (III). Смесь 25,6 г (0,1 моля) 2-изоамил-2-карбэтоксигексанолида-5 и 200 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты кипятят 15—18 час. После охлаждения экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. Отгоняют эфир, остаток декарбоксилируют под низким давлением (30—40 мм рт. ст.) и вещество перегоняют в вакууме при 106—107°/2 мм, n_D^{20} 1,4520. Выход 14,7 г (80%) [1].

ԿԵՏՈՒՄԹԵՐԵՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳԵՌԻՄԸ ԱՅՈՒՄԻՆԵՌԻՄԻ ԻԶՈՊՐՈՊԻԼԱՏՈՎ: Ճ-ԼԱԿՏՈՆԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Օ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՋԱԼԻՆԻԱՆ
և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 5-ալկիլ-5,5-դիկարբէթօքսի-2-պենտանոնների վերականգնումը ալյումինիումի իզոպրոպիլատով: Արդյունքում ստացված են 5-ալկիլ-5,5-դիկարբէթօքսի-2-պենտանոններ, որոնց ցիկլիզացիան հանգեցնում է 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-5-հեքսանոլիդների առաջացմանը: Իրականացված է վերջիններիս հիմնալին և թթվային հիդրոլիզը հալտերի 2-ալկիլ-5-հեքսանոլիդների ստացումով:

REDUCTION OF KETOESTERS WITH ALUMINUM ISOPROPOXIDE AND SYNTHESIS OF δ -LACTONES

O. A. SARKISSIAN, V. S. ARUTYUNIAN, M. G. ZALINIAN
and M. T. DANGIAN

The reduction of 5-alkyl-5,5-dicarbethoxy-2-pentanones with aluminum isopropoxides has been studied. The resulted 5-alkyl-5,5-dicarb-

ethoxy-2-pentanol were then cyclised into 2-alkyl-2-carbethoxy-5-hexanolides.

The basic and acidic hydrolysis of the latter has been realized leading to the formation of 2-alkyl-5-hexanolides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *О. А. Саркисян, А. Н. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1648 (1968).*