

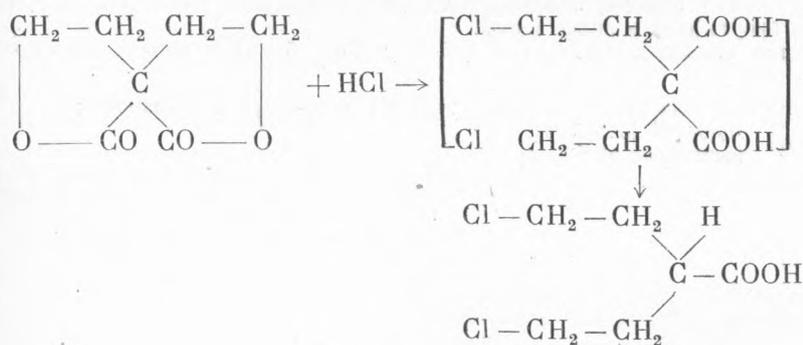
К. Г. ПАКЕНДОРФ

**О ДЕЙСТВИИ ГАЛОИДОВОДОРОДОВ НА ДИЛАКТОН 1,5-ДИОКСИ-3,3-ДИКАРБОКСИПЕНТАНА**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 12 IX 1939)

В предыдущем сообщении было показано, что при конденсации малонового эфира с окисью этилена в присутствии вторичных аминов образуется с хорошим выходом дилактон 1,5-диокси-3,3-дикарбоксипентана (дилактон).

В качестве исходных материалов потребовались 1,5-дигалоидпроизводные пентана. Для получения этих дигалоидпроизводных было решено действовать галоидоводородами на дилактон. Можно было ожидать, что при этом произойдет вскрытие лактонового цикла с образованием 1,5-дигалоид-3,3-дикарбоксипентана, который в условиях реакции декарбоксилируется, превращаясь в 1,5-дигалоид-3-карбоксипентан:



Оказалось, однако, что при нагревании дилактона с концентрированными галоидоводородами наступает вскрытие лишь одного из лактоновых циклов, сопровождающееся дикарбоксилированием. В результате образуются не 1,5-дигалоидпроизводные пентана, а  $\alpha$ -( $\beta$ -галоид-этил)бутиролактоны. Дальнейшим нагреванием последних с галоидоводородами не удается вскрыть второй лактоновый цикл. Если такое вскрытие цикла и наступает, может быть, при высокой температуре в присутствии большого избытка галоидоводородов, то при более низкой температуре, особенно при удалении избытка галоидоводородов, наступает, повидимому, циклизация. Таким образом единственными продуктами реакции являются  $\alpha$ -( $\beta$ -галоид-этил)бутиролактоны.

Были получены хлор-, бром- и иодпроизводные, которые все являются жидкостями, не обладающими запахом и перегоняющимися в вакууме без разложения.

**О п и с а н и е о п ы т о в.** При нагревании дилактона с дымящейся соляной кислотой в открытой колбе заметной реакции не наступает. Дилактон обычно полностью растворяется и при охлаждении снова выпадает. Многочасовое нагревание компонентов до кипения также не приводит к цели. Поэтому реакция проводилась в запаянных стеклянных трубках, которые нагревались до  $140^\circ$  в течение 3 часов. В этих условиях реакция протекает количественно.

15 г дилактона были нагреты с 30 мл концентрированной соляной кислоты до  $140^\circ$  в течение 3 часов.

После охлаждения на дне трубки собрался маслянистый слой. При вскрытии было обнаружено сильное давление ( $\text{CO}_2$ ). Реакционная масса была разбавлена равным объемом воды и трижды экстрагирована эфиром. Эфирные вытяжки были промыты содовым раствором, затем водой и высушены над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток был перегнан в вакууме. Вещество кипело при  $156\text{--}157^\circ$  (28 мм);  $n_D^{20} = 1.4746$ .

Выход 13 г, что составляет 91% от теории.

В тех же условиях из 50 г дилактона (в трех запаянных трубках) получено 43 г, или 95% выхода.

0.2365 г вещества израсходовали 16.55 мл 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  (по Степанову);

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$  найдено 24.6%  $\text{Cl}_2$ .  
вычислено 23.8%  $\text{Cl}_2$ .

20 г дилактона нагревались в колбе, снабженной обратным холодильником, с 30 мл постоянно кипящей бромистоводородной кислоты до кипения в течение 4 часов. В начале реакции было заметно выделение углекислоты (выделение мелких пузырьков газа, похожее на пенообразование), которое вскоре прекратилось.

В реакционной смеси, окрашенной в темный цвет, отделился маслянистый слой, который был выделен, как только что описано. Полученное вещество кипело при  $168\text{--}169^\circ$  (25 мм);  $n_D^{20} = 1.5230$ .

0.1124 г вещества израсходовали 5.8 мл 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  (по Степанову);

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$  найдено 41.2%  $\text{Br}_2$ .  
вычислено 41.5%  $\text{Br}_2$ .

20 г дилактона нагревались с постоянно кипящей иодистоводородной кислотой в течение 4 часов. В начале реакции наблюдалось выделение углекислоты. Реакционная масса извлекалась эфиром, эфирные вытяжки промывались раствором соды, слабым раствором бисульфита и снова водой.

Вещество кипело при  $178\text{--}180^\circ$  (25 мм);  $154^\circ$  (5 мм) и обладало слабожелтой окраской.

0.1623 г вещества израсходовали 6.7 мл 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  (по Степанову);

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{I}$  найдено 52.3%  $\text{I}_2$ .  
вычислено 52.8%  $\text{I}_2$ .

Поступило  
20 IX 1939