

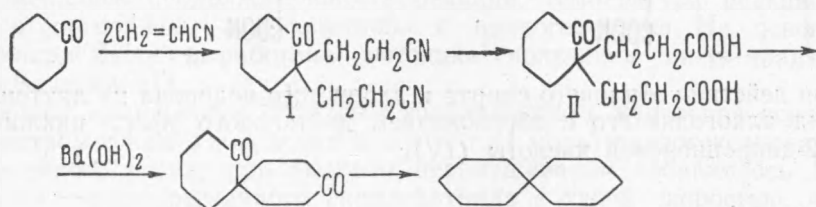
Р. Я. ЛЕВИНА, Н. П. ШУШЕРИНА и Т. А. КАМИНСКАЯ

ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫЕ КЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
δ-ЛАКТОНОВ

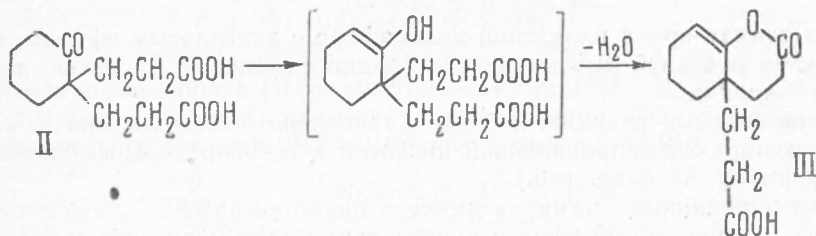
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 28 VI 1952)

Двухосновные кетокислоты, производные пимелиновой кислоты, легко получающиеся при гидролизе дицианэтилированных кетонов, привлекли наше внимание как возможные исходные вещества для синтеза циклогексановых углеводов с четвертичным атомом углерода в цикле.

Так, например, гидролиз дицианэтилированного циклогексанона\* в циклогексанон-2,2-дипропионовую кислоту, последующая циклизация ее в дикетон и восстановление этого дикетона могли бы привести к получению спироцикланового углеводорода:



Однако при попытке циклизовать полученную нами циклогексанон-2,2-дипропионовую кислоту (II) в обычных условиях получения циклических кетонов из адипиновой или пимелиновой кислот (т. е. при нагревании до 230—250° в присутствии гидрата окиси бария) мы столкнулись с фактом легкого превращения двухосновной кетокислоты не в спиранный дикетон, а в непредельную лактонокислоту (III):



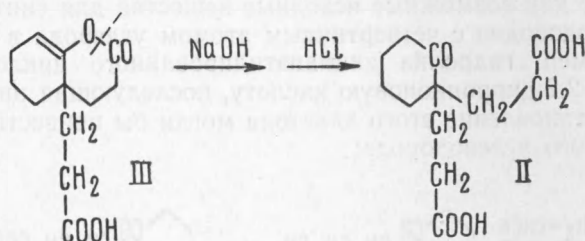
\* В литературе описано получение дицианэтилированного циклогексанона с выходом в 7% от теоретического<sup>(1)</sup> (наряду с продуктами моно- и тетрацианэтирования) взаимодействием акрилонитрила с циклогексаном в присутствии так называемого «трита» (40% водный раствор гидроокиси триметилбензиламмония). Мы разработали методику получения дицианэтилированного циклогексанона с выходом в 40% от теоретического, используя в качестве катализатора сухой едкий натр, действие которого при цианэтировании других кетонов было подробно изучено А. П. Терентьевым и С. М. Гурвичем<sup>(2)</sup>.

Как и следовало ожидать, лактонизация кетокислоты протекала нацело также и в отсутствие гидрата окиси бария при нагревании до 230° и перегонке при этой температуре.

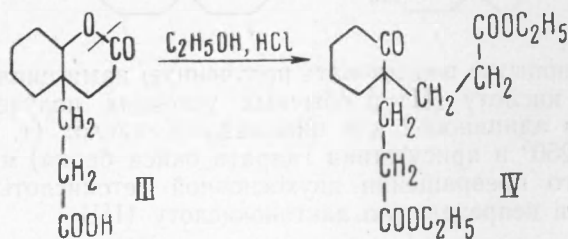
В литературе описаны примеры образования непредельных  $\gamma$ -лактонов при перегонке  $\gamma$ -кетокислот, например левулиновой (3) и диметиллевулиновой (4), а также  $\delta$ -лактонов при нагревании  $\delta$ -кетокислот с концентрированной серной кислотой (5).

Таким образом, циклогексанон-2,2-дипропионовая кислота, которая является производным пимелиновой кислоты, не циклизуется в спироциклановый дикетон\*, поскольку она легко лактонизируется при нагревании.

Данные анализа, а также химические свойства полученного нами вещества подтвердили его структуру как непредельной лактонокислоты. Вещество моментально обесцвечивало бромную воду (что свидетельствовало о наличии двойной связи в молекуле); на холоду растворялось в щелочи и при подкислении выделялось в неизменном виде (доказательство наличия карбоксильной группы); при 20—30-минутном кипячении с водным раствором щелочи и последующем подкислении получалась исходная циклогексанон-2,2-дипропионовая кислота (II):



При действии этилового спирта и хлористого водорода на лактон происходил алкоголиз его с образованием диэтилового эфира циклогексанон-2,2-дипропионовой кислоты (IV).



Смешанная проба плавления этого эфира с диэтиловым эфиром, полученным из исходной циклогексанон-2,2-дипропионовой кислоты, депрессии не показала.

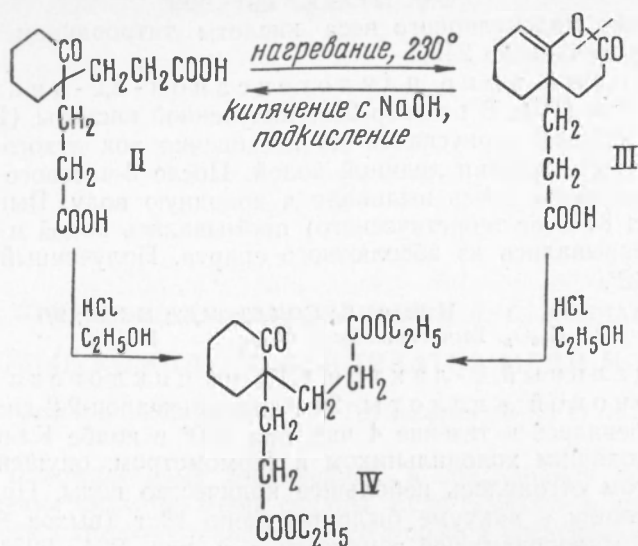
Приведенными реакциями была установлена взаимная связь между циклогексанон-2,2-дипропионовой кислотой и ее непредельным лактоном: (см. формулу на след. стр.).

Синтезированные нами вещества: циклогексанон-2,2-дипропионовая кислота, ее диэтиловый эфир и непредельная лактонокислота в литературе не описаны.

Таким образом, легко получающиеся цианэтилированные кетоны могут служить исходными веществами для получения  $\delta$ -кетокислот, а из них непредельных  $\delta$ -лактонов и  $\delta$ -лактонокислот. В настоящее время мы изу-

\* Предварительные опыты показали, что при восстановлении циклогексанон-2,2-дипропионовой кислоты образуется циклогексан-1,1-дипропионовая кислота (1,1-ди- $\beta$ -карбоксиэтилциклогексан; иначе:  $\gamma,\gamma$ -пентаметиленимелиновая кислота), которая может быть превращена в спироциклановый кетон и далее в углеводород.

чаем лактонизацию различных  $\delta$ -кето кислот, получаемых из моно- и дицианэтилированных кетонов.



### Экспериментальная часть

2,2-ди-( $\beta$ -цианэтил)-циклогексанон (I). Для нахождения оптимальных условий дицианэтирования был проведен ряд опытов — менялись продолжительность реакции, температура реакционной смеси и соотношение акрилонитрила и циклогексанона. На основании этих опытов была выработана методика получения ди-( $\beta$ -цианэтил)-циклогексанона (I).

В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и мешалкой, помещалось 98 г (1 моль) циклогексанона и 1 г сухого едкого натра; при быстром перемешивании добавлялось 106 г (2 моля) свежеперегнанного акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35—40°. Нагревание реакционной смеси и перемешивание продолжалось еще 3 часа при 50°; не вступивший в реакцию циклогексанон (17 г) отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. После двухкратной перегонки были получены две фракции: I фракция — 2-( $\beta$ -цианэтил)-циклогексанон (23 г; выход 20% от теоретического): т. кип. 125° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4734;  $d_4^{20}$  1,002.  $MR_D$  найдено 41,34; вычислено 41,19.

Найдено %: N 9,68; 9,63  
 $C_9H_{13}NO$ . Вычислено %: N 9,27

Литературные данные (1): т. кип. 138—140° при 10 мм.

II фракция — 2,2-ди-( $\beta$ -цианэтил)-циклогексанон (65 г; выход 40% от теоретического): т. кип. 217—218° при 5 мм;  $n_D^{21}$  1,4912.

Найдено %: N 13,81; 13,94  
 $C_{12}H_{16}N_2O$ . Вычислено %: N 13,78

Литературные данные (1): т. кип. 195—198° при 1 мм.

Циклогексанон-2,2-дипропионовая кислота (2,2-ди-( $\beta$ -карбоксиэтил)-циклогексанон) (II). 27 г 2,2-ди-( $\beta$ -цианэтил)-циклогексанона кипятилось с 180 мл разбавленной (1 : 2) соляной кислоты в течение 2 час.; после охлаждения реакционной смеси выпадали кристаллы циклогексанон-2,2-дипропионовой кислоты. Перекристаллизованная из воды кислота плавилась при 141—142°.

Найдено %: С 59,35; 59,40; Н 7,40; 7,45  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 59,50; Н 7,43

Определение молекулярного веса кислоты титрованием дало 245,2. Для C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> вычислено 242,3.

Диэтиловый эфир циклогексанон-2,2-дипропионой кислоты (IV). В раствор 26 г полученной кислоты (II) в 200 мл абсолютного спирта пропускался до насыщения ток сухого хлористого водорода при охлаждении ледяной водой. После 3-часового стояния на холоду реакционную смесь выливали в холодную воду. Выпавшие кристаллы (18 г; 81% от теоретического) промывались водой и дважды перекристаллизовывались из абсолютного спирта. Полученный эфир имел т. пл. 61,5—62°.

Найдено %: С 64,62; 64,62; Н 8,96; 9,0  
C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 64,44; Н 8,72

Непредельный δ-лактон (III) из циклогексанон-2,2-дипропионой кислоты. 20 г циклогексанон-2,2-дипропионой кислоты нагревались в течение 4 час. при 230° в колбе Кляйзена, снабженной нисходящим холодильником и термометром, опущенным в кислоту; при этом отгонялось небольшое количество воды. При перегонке продукта реакции в вакууме было получено 18 г (выход 82% от теоретического) малоподвижной жидкости с т. кип. 224—225° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,5385. Дважды перегнанное вещество при стоянии быстро закристаллизовывалось и имело т. пл. 69—70°; кристаллы хорошо растворялись в спирте, ацетоне, дихлорэтано и плохо в эфире и петролейном эфире.

Найдено %: С 64,25; 64,27; Н 7,26; 7,37  
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 64,28; Н 7,14

Химические свойства полученного непредельного δ-лактона:

1) Спиртовой раствор лактона мгновенно обесцвечивал бромную воду, что свидетельствует о наличии в нем двойной связи.

2) Полученный лактон легко растворялся в водном растворе едкого натра, при подкислении выделялся в неизменном виде (т. пл. 69—70°); это подтверждает присутствие в нем карбоксильной группы.

3) При кипячении щелочного раствора лактона в течение 20—30 мин. и последующем подкислении выпадали кристаллы циклогексанон-2,2-дипропионой кислоты (II) с т. пл. 141—142°. Проба смешанного плавления с циклогексанон-2,2-дипропионой кислотой, полученной при гидролизе динитрила, депрессии не дала. Гидролиз лактона происходил также при кипячении его с водой.

4) При пропускании (до насыщения) сухого газообразного хлористого водорода в охлажденный раствор 10 г лактона в 100 мл абсолютного этилового спирта и выливании полученной реакционной смеси в воду выпадали кристаллы диэтилового эфира циклогексанон-2,2-дипропионой кислоты (8 г; выход 80% от теоретического), которые после двукратной перекристаллизации из абсолютного этилового спирта имели т. пл. 61—62°.

Найдено %: С 64,66; 64,60; Н 8,81; 8,77  
C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 64,44; Н 8,72

Смешанная проба плавления полученных препаратов диэтилового эфира (из лактона и из исходной кетокислоты) депрессии не показала.

Поступило  
25 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Bruson, J. Riener, J. Am. Chem. Soc., 64, 2850 (1942); H. Bruson, Ам. пат. 2 386 736, 1945. <sup>2</sup> А. П. Терентьев, С. М. Гурвич, Вестн. МГУ, № 5, 47 (1950). <sup>3</sup> A. Wolff, Lieb Ann., 229, 253 (1835). <sup>4</sup> Н. Д. Зелинский, Магистерская диссертация, Избр. тр., 1, изд. АН СССР, 1941, стр. 138. <sup>5</sup> G. Soiman, A. Latif, J. Chem. Soc., 1951, 93.