

УДК 547.66+547.915

М. НЯРЕП, Т. ВЯЛИМЯЭ, М. ЛОПП, Ю. ЛИЛЛЕ

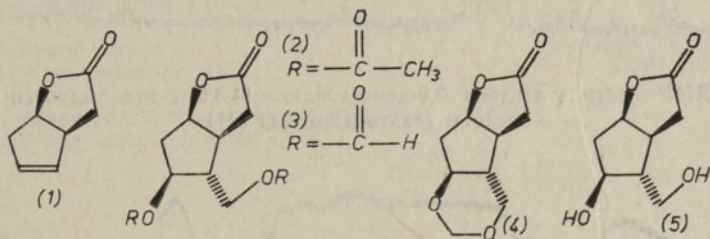
ОБРАЗОВАНИЕ ТРИЦИКЛОЛАКТОН-1,3-ДИОКСАНА ИЗ ЛАКТОНА ГРИКО В РЕАКЦИИ ПРИНСА

M. NAREP, T. VALIMAE, M. LOPP, Ü. LILLE. TRITSUKLOLAKTOON-1,3-DIOKSAANI MOODUSTUMINE GRIECO LAKTOONIST PRINSI REAKTSIOONIL

M. NAREP, T. VALIMAE, M. LOPP, Ü. LILLE. FORMATION OF TRICYCLIC LACTONE-1,3-DIOXANE AT PRINS REACTION FROM GRIECO LACTONE

Реакция Принса зарекомендовала себя в качестве мощного метода синтеза простагландинов. При этом на первом этапе лактон Грико (1) превращают в лактондиацетат (2) [1] или лактондиформиат (3) [2] с хорошим выходом.

При анализе примесей, образующихся при синтезе соединения (2), мы нашли, что основная реакция сопровождается образованием лактондиоксана (4). Образование подобного диоксана в реакции Принса известно [3-6], но в случае реакции с лактоном (1) его описания нет. Кроме того, мы нашли, что лактондиоксан (4) образуется в условиях реакции Принса также из лактондиола (5) и лактондиацетата (2):



При замене уксусной кислоты на хлороформ в качестве растворителя нам удалось направить реакцию исключительно в сторону образования лактондиоксана (4), легко кристаллизующегося после фильтрации через силикагель. Структура лактондиоксана (4) была установлена по ^{13}C -ЯМР- и ИК-спектрам, а также по данным элементного анализа.

Экспериментальная часть

^{13}C -ЯМР-спектр записывали на спектрометре WH-90 фирмы «Bruker» (ФРГ) при 22,63 МГц в CDCl_3 при комнатной температуре в режиме полной развязки протонов. Химические сдвиги (в м.д.) измеряли относительно от внутреннего стандарта — тетраметилсилана. ИК-спектр снимали в таблетках KBr на спектрометре «Specord IR 75» (ГДР). Удельное вращение определяли на приборе «Polamat» (ГДР). Газохроматографический анализ осуществляли на «Вырухром», 5% SE-30 на хроматроне AW-DMCS, 1,5 м.

В синтезах использовали γ -лактон (+)5-эндо-гидроксициклопент-2-ен-1-уксусной кислоты ((+)лактон Грико (1) фирмы «Chinoïn» (ВНР)).

Получение γ -лактона 3,5-диоксабицикло[4.3.0]-8-эндо-гидрокси-1-уксусной кислоты [лактондиоксана (4)].

А. Смесь лактона Грико (1), 6 мл раствора 30%-ного формальдегида в уксусной кислоте, полученного барботированием формальдегида в ледяную уксусную кислоту, и 1,5 мл 100%-ной серной кислоты выдерживали 100 ч при 80°C, разбавляли этилацетатом и нейтрализовали безводным Na_2CO_3 . После отделения осадка реакционную смесь фильтровали через силикагель. Лактондиоксан (4) элюировали *n*-гексаном. Получили

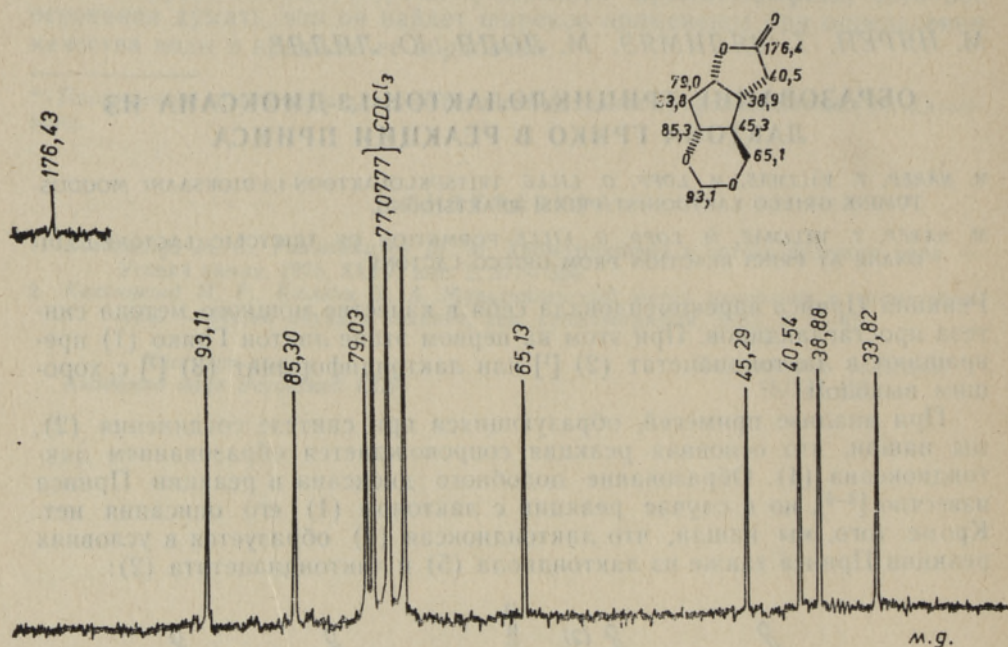


Рис. 1. ^{13}C -ЯМР-спектр γ -лактона 3,5-диоксабицикло[4.3.0]-8-эндо-гидрокси-1-уксусной кислоты (лактондиоксана (4)).

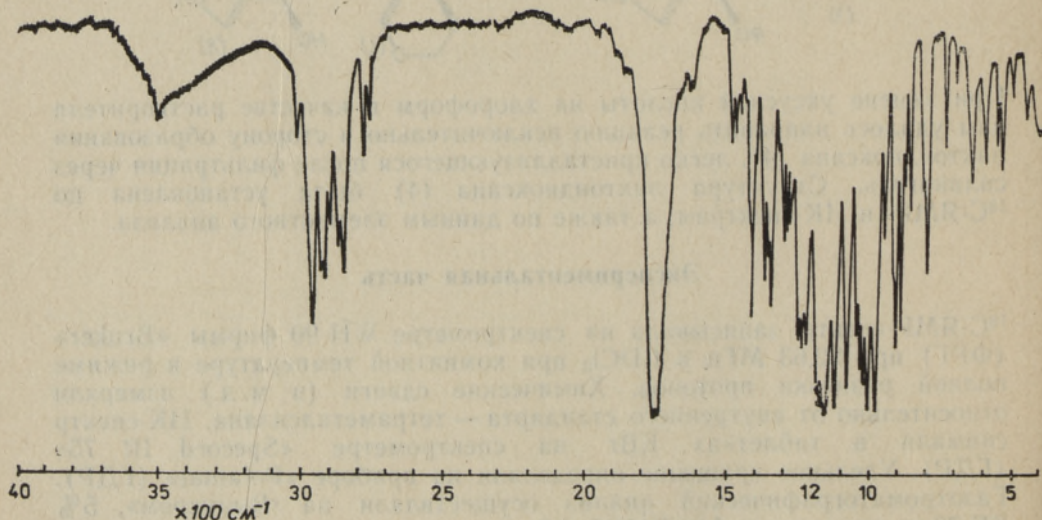


Рис. 2. ИК-спектр γ -лактона 3,5-диоксабицикло[4.3.0]-8-эндо-гидрокси-1-уксусной кислоты (лактондиоксана (4)).

1,9 г кристаллического лактондиоксана (4) с выходом 43%. Белые игольчатые кристаллы, т. пл. 150—153°, $[\alpha]_D^{20} = +5,7^\circ$, ^{13}C -ЯМР-спектр показан на рис. 1, ИК-спектр — на рис. 2. Вычислено, %: С 58,7, Н 6,52; получено, %: С 58,5, Н 6,31.

Б. 0,5 г лактона (1), 1 мл 100%-ной серной кислоты, 1,6 г параформа, 5 мл хлороформа выдерживали 100 ч при 20° и 75 ч при 40°. Образовались два слоя: формальдегид в серной кислоте и лактон в хлороформе. В реакционной смеси было 50% лактона (1) и 50% лактондиоксана (4) (по ГЖХ). Диоксан выделяли, как описано в А.

В. 0,8 г лактондиацетата (2), 1 мл 100%-ной серной кислоты, 1,6 г параформа и 5 мл уксусной кислоты выдерживали 100 ч при 80°. Получили 25% лактондиоксана (4) и 75% исходного вещества (по ГЖХ).

Г. 0,6 г лактондиола (5), 1 мл 100%-ной серной кислоты, 1,2 г параформа, 5 мл уксусной кислоты выдерживали 70 ч при 80°. Получили 28% лактондиацетата (2) и 68% лактондиоксана (4) (по ГЖХ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tömösközi, I., Gruber, L. Kovács, G., Székely, J., Simonidesz, V. Regiospecific Prins reaction, a new way to prostanoids. — Tetrahedron Lett., 1976, N 50, 4639—4642.
2. Толстиков Г. А., Мифтахов М. С., Валеев Ф. А., Востриков Н. С., Ахметвалеев Р. Р. 7 α -Формилокси-8 β -формилоксиметилен-цис-2-оксабицикло[3.3.0]октан-3-он как полезный синтон для простагландинов. — Ж. орган. хим., 1984, 20, вып. 1, 221—222.
3. Fodor, G., Tömösközi, I. Über den Mechanismus der Prins'schen Reaktion und ihre Erweiterung auf Ketone. — Suomen kem., 1958, N 1, 22—29.
4. Волинский Н. П. Циклоолефины в реакции Принса. М., 1975, 7—104.
5. Fodor, G., Tömösközi, I. Theoretische Besprechung des Mechanismus der Prins—Nenitzescu Reaktion. — Rev. Chim., 1962, 7, N 2, 835—842.
6. Nenitzescu, C. D., Przemetzky, V. Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. — Chem. Ber., 1941, 676—693.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/VI 1985

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР