



PATENTNI SPIS BR. 6399.

Dr. Georg Schroeter, profesor, i Dr. Alexander Gluschke, docent, Berlin.

Postupak za spravljanje alicikličnih laktona hidriranih aromatičnih policikličnih ugljovodonika.

Prijava od 15. jula 1928.

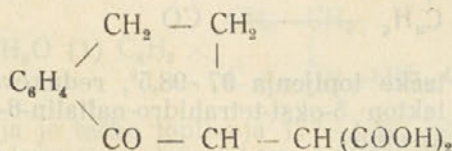
Važi od 1. februara 1929.

Predmet date prijave su aliciklični laktoni hidriranih aromatičnih policikličnih ugljovodonika, t. j. takvi derivati hidriranih policikličnih ugljovodonika u čiji je hidrirani prsten unesen jedan laktoski prsten, kao i postupak za spravljanje ovakvih alicikličnih laktona.

Kao pogodan polazni materijal za spravljanje alicikličnih laktona služe α -halogenizirani ketoni hidriranih policikličnih ugljovodonika na pr. tetrahidronaftalina, oktohidrofenantracena (oktracena) i oktohidrofenantracena (oktantrena).

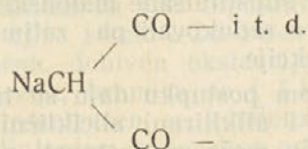
Ako se pusti, da na takve halogencikloketone djeluju natrijum-jedinjenja estara malonske kiseline, estara α -cian-karbonskih kiseline, estara β -ketokarbonskih kiseline, to se ona odmah pretvara u odvajajući halogen metal.

Tako na pr. iz 6-brom-5-ketotetrahidronaftalina i natrijum-jedinjenja malonskog estera dobija se supstituisani malonski ester koji saponifikacijom daje malonsku kiselinu, formule:

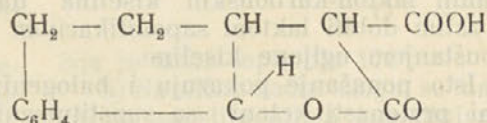


Ova vrsta kondenzovanja posmatrana čisto šematski izgleda normalna. Medjutim njeno prosto izvodjenje ipak iznenađuje zbog toga, što se iz dosadašnjeg iskustva zna, da ovi halogencikloketoni otpuštaju neobično lako halogen vodonik.

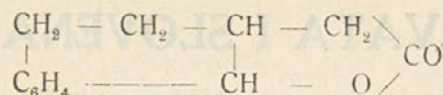
Na pr. 6-halogen-5-ketotetrahidronaftalini prelaze lako u α -naftole otpuštajući halogen vodonik i premeštanjem atoma, a pretrpe i druge dalje promene. I u ovom slučaju bi se, dakle, imalo očekivati takvo odvajanje halogen-vodonika itd. pod dejstvom jedinjenja formule



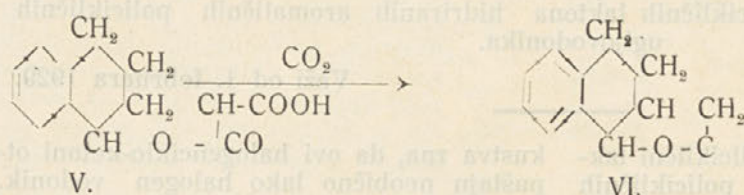
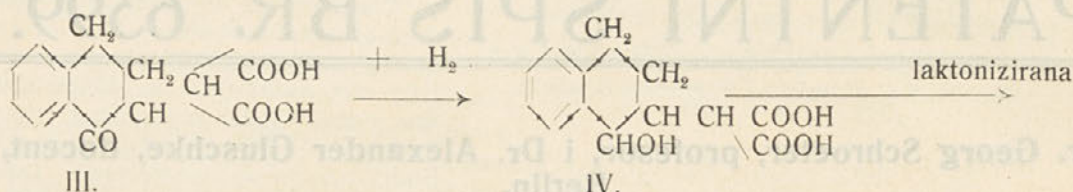
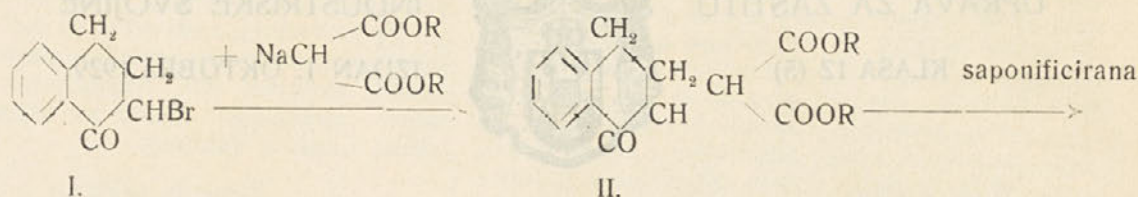
Podvrgnu li se tako dobivena tela na pr. 5-keto-tetra-hidronaftalin-6-malonske kiseline redukciji, na pr. dejstvu natrijum-amalgama, koji se održava u slabo alkalnom rastvoru ili hidrir-katalizi, a tako dobiveni proizvodi redukcije dejstvu mineralnih kiseline, dobijaju se laktoni, na pr. iz gornje malonske kiseline 5-oksi-tetra-hidro-naftalin-6-acet-lakton-karbonske kiseline formule:



koja pri zagrevanju sama za sebe ili kuvanjem sa kiselinama otpušta CO_2 i gradi odgovarajući lakton



Tok reakcije sa natrijum-jedinjenjem malonskog estra predstavlja se prema 6-brom-5-keto-tetra-hidronaftalinu na sledeći način:



Do laktona se dolazi još i na taj način, što supstituisana malonska kiselina (III) zagrevanjem otpušta ugljenu kiselinu, dobivena keto-sirćetna kiselina se redukuje i na taj način se izvrši stvaranje laktona. Isto tako može se i kondenzacijom dobiveni estar supstituisane malonske kiseline (II) najpre redukovati pa zatim izvršiti ostale reakcije.

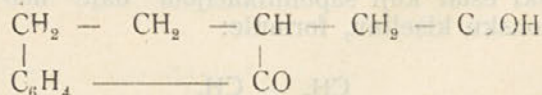
Po ovom postupku daju se tako isto spravljati i alikilirani aliciklični laktoni. U tom cilju može se postupati na taj način, što će se na primer, 6-brom-5-ketotetrahidronaftalin kondenzovati sa odgovarajućim alkiliranim natrijum-jedinjenjem malonskog estra a zatim izvršiti ostale, gore opisane, reakcije. Kondenzacija se, međutim, može i najpre izvršiti sa natrijum-jedinjenjem malonskog estra pa zatim preduzeti alkiliranje telima II ili estrima V. Pokazalo se na ime, da se od sviju najbolje daje alkilirati estar tela formule V. Iz tako dobivenih estara alkiliranih lakton-karbonskih kiselina daju se zatim dobiti laktoni saponifikacijom i otpuštanjem ugljene kiseline.

Isto ponašanje pokazuju i halogenizirani prstenasti ketoni sa supstituisanim aromatičnim ili hidroaromatičnim jezgrom.

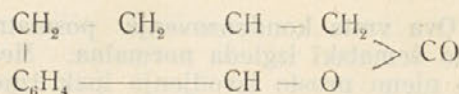
Reakcija sa estrima α -cijan-karbonske kiseline ili estrima β -keto-karbonske kiseline teče potpuno slično gore opisanoj reakciji sa estrima malonske kiseline.

Primeri:

1) 225 težinskih delova 6-brom-5-ketotetra hidronaftalina zagrevaju se u alkoholnom rastvoru sa 154 težinska dela natrijum-jedinjenja metil-estra malonske kiseline; tako postaju, pored brom-natrijuma i malih količina smolastih nečistoća, rastvornih u hladnom razredjenom rastvoru natrijum-hidrata, okruglo 250 težinskih delova metilestra 5-keto-tetra-hidronaftalin-6-malonske kiseline, čija je tačka topljenja, posle iskristalisavanja, 96-97,5°. Saponifikacijom odatle dobivena keto-tetra-hidro-naftalin-malonska kiselina, tačke topljenja 165° pri čemu se raspada, pretvara se bilo zagrevanjem i otpuštanjem ugljene kiseline u 5-ketotetrahidronaftalin-6-sirćetnu kiselinu

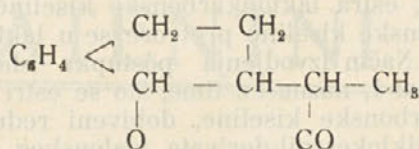


tačke topljenja 97-98,5°, redukovanjem u lakton 5-oksi-tetrahidro-naftalin-6-sirćetne kiseline.



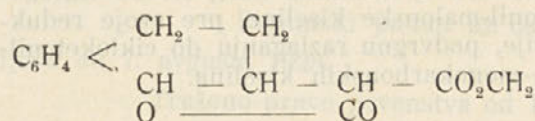
Tačke topljenja 106°, bilo neposredno, na pr. natrijum-amalgamom u rastvoru bi-

karbonata, redukovanjem pa zatim dejstvom kiselinom, u 5-oksitetrahidronaftalin-6-acetlakton-karbonsku kiselinu, tačke topljenja 140—141° pri čemu se raspada. Poslednji postupak se naročito tada preporučuje, kad treba da se nagrade pomoću sinteze homologe laktona 5-oksitetrahidronaftalin-6-sirćetne kiseline, dakle na pr. lakton 5-oksitetrahidronaftalin-6-propionske kiseline



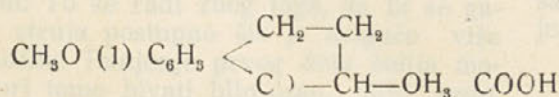
čija je tačka topljenja 139—140°.

Jer, iz metil-estra 5-oksitetrahidronaftalin-6-malon-laktonske kiseline

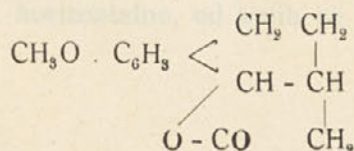


čija je tačka topljenja 65—66.5° na pr. vodonični atom iz CH-grupe, koja se nalazi između grupa CO i COOCH₃, daje se vrlo lako alkilirati; iz estara alkilirane lakton-karbonske kiseline dobijaju se lako saponifikacijom, odvajanjem CO₂ i ponovnim laktoniziranjem homologi laktoni (vidi gore na pr. hiposantonin iz primera 3).

2) 1-metoksi-5-ketotetrahidronaftalin, dobiven shodno nemačkom patentu katalitičkom redukcijom iz 1,5-dioksinaftalina, bromira se i daje 1-metoksi-5-keto-6-bromtetrahidronaftalin, čija je tačka topljenja 89—91°, koji se sa natrijum-jedinjenjem malonskog estra pretvara u estar 1-metoksi-5-ketotetrahidronaftalin-6-malonske kiseline a saponifikacijom daje odgovarajuću slobodnu malonsku kiselinu. Iz ove kiseline može se dobiti bilo redukovanjem lakton 1-metoksi-5-oksitetrahidronaftalin-6-acet-karbonske kiseline itd. bilo najpre odvajanjem CO₂: 1-metoksi-5-ketotetrahidronaftalin-6-sirćetna kiselina:

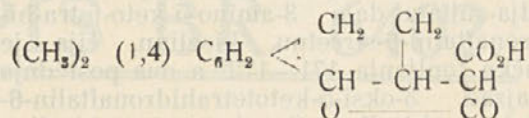


čija je tačka topljenja 177—178°, koja redukovanjem daje lakton 1-metoksi-5-oksitetrahidronaftalin-6-sirćetne kiseline:

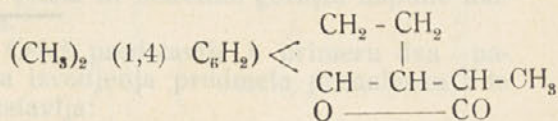


čija je tačka topljenja 134,5°.

3) 1,4-dimetil-5-ketotetrahidronaftalin, čija je tačka topljenja 21°, bromira se i 1,4-dimetil-5-keto-6-bromtetrahidronaftalin pretvori se sa natrijum-jedinjenjem malonskog estra u estar 1,4-dimetil-5-ketotetrahidronaftalin-6-malonske kiseline a zatim saponifikacijom u odgovarajuću kiselinu. Od ove kiseline može se redukovanjem dobiti 1,4-dimetil-5-oksi-tetrahidronaftalin-6-malon-laktonska kiselina:

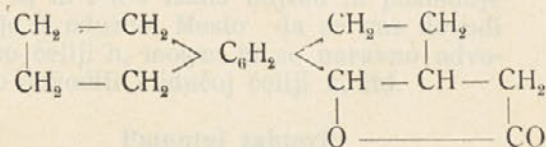


koja se sa raspadanjem, topi na 148—150°. Odvajanjem CO₂ prelazi ona u lakton 1,4-dimetiloksitetrahidronaftalin-6-sirćetne kiseline, čija je tačka topljenja 129—131° ili se estar gornje lakton-karbonske kiseline na pr. dejstvom etil-bromidom na njegovo natrijumovo jedinjenje pretvori u estar 1,4-dimetil-5-oksitetrahidronaftalin-6-izoci-libarne laktonske kiseline, koji saponifikacijom, odvajanjem CO i obnovljenim laktoniziranjem daje lakton 1,4-dimetil-5-oksitetrahidronaftalin-6-propionske kiseline



čija je tačka topljenja 113—114° i koji je identičan sa rac. hiposantininom.

4) 1-keto-1-2-3-4-5-6-7-8-oktohidroantracen, dobiven oksidacijom oktohidroantracena, bromira se i 1-keto-2-bromoktohidroantracen se kondenzuje sa natrijum-jedinjenjem malonskog estra u estar 1-keto-oktohidroantracen-2-malonske kiseline, ovaj se saponifikacijom i odvajanjem CO₂ pretvori u 1-keto-oktohidroantracen-2-sirćetnu kiselinu, čija je tačka topljenja 172 do 173° i koja redukovanjem daje odmah lakton 1-oksioktohidroantracen-2-sirćetne kiseline:



čija je tačka topljenja 174°.

5) Na sličan način mogu se najraznovrsnijim supstituentima supstituirani derivati nižih i viših hidriranih naftalina, antracena, fenantrena i slična policiklična hidroaromatična jezgra pretvoriti u lakto-ne, dakle, tako isto i derivati ketodekahidro-naftalina, ketotetrahidrofenantrena i antracena itd. Ako ova jezgra sadrže je-

dan deo aromatičnog prstena, mogu se na poznat način dobiti supstitucioni proizvodi tako isto i uvođenjem supstituenata u izvesne međuproizvode ili krajnje proizvode ovde izvedenim reakcijama. Na pr. gore opisana 5-ketotetrahidronaftalin-6-sirćetna kiselina daje nitriranjem u rastvoru sumporne kiseline pored 1-nitro opglavito 3-nitro-ketotetra-hidronaftalin - 6 - sirćetnu kiselinu, čija je tačka topljenja 192—193°. Ova redukcijom pomoću amonijačnog gvoždja-sulfata daje 3-amino-5-keto-tetra-hidronaftalin-6-sirćetnu kiselinu, čija je tačka topljenja 171—172° a ova poslednja najzad 3-oksi-5-ketotetrahidronaftalin-6-sirćetnu kiselinu. Ove ketonske kiseline mogu se na gore opisani način dalje pretvarati u odgovarajuće laktone.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje alicikličnih laktone hidroaromatičnih policikličnih ugljovodonika, naznačen time, što se hi-

dro-aromatični aliciklični α -halogenketoni ili njihovi derivati kondenzuju sa malonskim estrima, supstituisanim metalom, estrima α -cijan-karbonske kiseline ili estrima β -keton-karbonske kiseline, dobiveni ciklo-ketonil-derivati estra malonske α -cijankarbonske ili β -ketonkarbonske kiseline ili saponifikacijom dobivene slobodne karbonske kiseline redukuju se a dobiveni posle eventualnog dejstva kiselinom, estra laktonkarbonske kiseline, ili karbonske kiseline pretvore se u laktone.

2. Način izvođenja postupka shodno zahtevu 1, naznačen time, što se estri laktonkarbonske kiseline, dobiveni redukcijom cikloketonil-derivata malonskog itd. estra, podvrgnu alkiliranju a zatim razlažu.

3. Način izvođenja postupka, shodno zahtevu 1, naznačen time, što se cikloketonil-malonske kiseline, pre svoje redukcije, podvrgnu razlaganju do cikloketonil- γ -monokarbonskih kiseline.