

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. О. Меликин, Е. С. Галечян

Синтез 4-хлорнонадиен-2,4-она-8

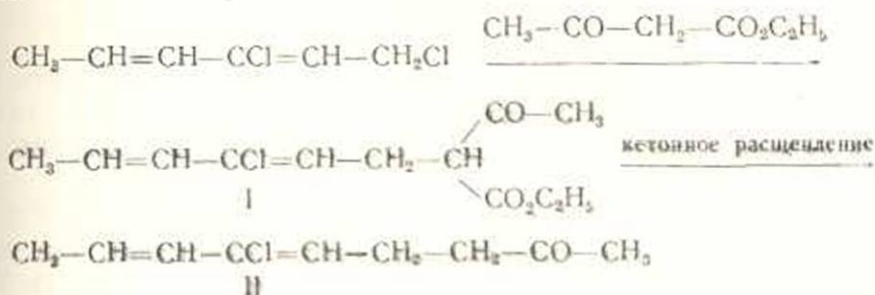
Непредельные кетоны жирного ряда, близкие по составу и строению к метилгептенону, обладают приятным запахом и применяются в парфюмерной промышленности.

В литературе имеются указания о том, что приятным цветочным запахом обладают также хлоргептенон и его производные, как, например, 2-хлоргептен-2-он-6 [1] и 2-хлор-5-метилгептен-2-он-6 [2].

Целью настоящей работы является получение непредельных хлоркетонов, исходя из дивинилацетилена. На основании вышеприведенных литературных указаний надо было предполагать, что и синтезируемые нами непредельные хлоркетоны могут представить интерес в качестве душистых веществ.

Для этой цели гидрохлорированием дивинилацетилена по методу Кароверса [3] был получен 1,3-дихлоргексадиен-2,4, а из него 4-хлорнонадиен-2,4-он-8 методом, аналогичным синтезу 2-хлоргептен-2-он-6 [1] и 2-хлор-5-метилгептен-2-он-6 [2].

Путем ацетоуксусного синтеза из 1,3-дихлоргексадиена-2,4 был получен 4-хлор-7-карбэтоксинадиен-2,4-он-8 [I] и затем кетонным расщеплением последнего—4-хлорнонадиен-2,4-он-8 (II) по следующей схеме:

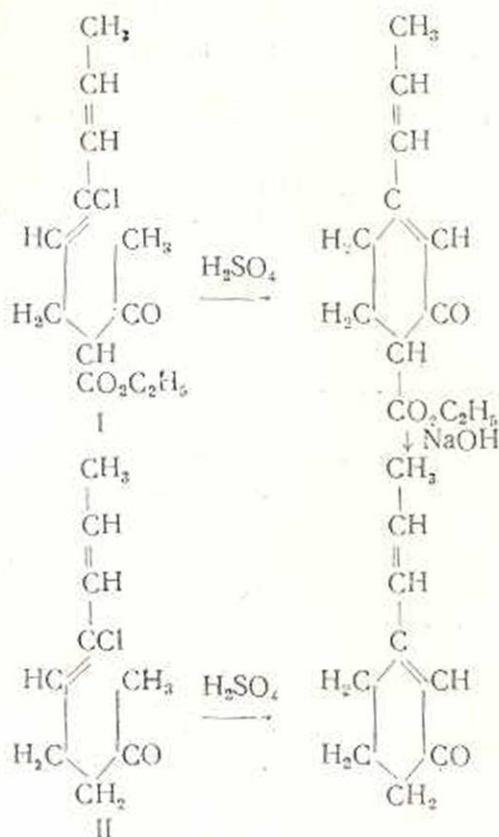


4-хлорнонадиен-2,4-он-8, как предполагалось, оказался жидкостью с приятным цветочным запахом.

Описанный в настоящей работе способ получения 4-хлорнонадиен-2,4-он-8 очевидно может являться общим способом получения непредельных хлоркетонов-4-хлор-7-алкилнадиен-2,4-онов-8 заменой в указанном синтезе ацетоуксусного эфира алкилацетоуксусными эфирами.

Работа по синтезу 4-хлор-7-алкилнадиен-2,4-онов-8 продолжается.

Нами была сделана предварительная попытка сернокислотного гидролиза и циклизации полученных 4-хлор-7-карбэтоксинадиен-2,4-она-8 (I) и 4-хлорноадиен-2,4-она-8 (II) в пропенилциклогексенон следующим путем:



При удачном исходе циклизации эта схема могла бы быть применена для получения аналогов изохаивибетол, представляющего ценное душистое вещество, применяемое в парфюмерной и пищевой промышленности.

Указанный путь сернокислотного гидролиза вытекал из ранее проделанных работ, в которых была описана циклизация как хлоргептенонов [1, 2], так и хлорбутенилацетоуксусных эфиров [4, 5] в соответствующие метилциклогексеноны. Однако попытка циклизации кетэфира (I) и кетона (II) пока не привела к положительным результатам.

Работы в этом направлении продолжаются.

Экспериментальная часть

Получение 4-хлор-7-карбэтоксинадиен-2,4-она-8. К раствору алкоголята натрия, приготовленному из 17,7 г металлического натрия

в 200 г абсолютного спирта, прибавлено 100 г ацетоуксусного эфира и затем при перемешивании и охлаждении медленно прилито 118,55 г 1,3-дихлоргексадиен-2,4 (т. к. $80-82^\circ$ при 17 мм; n_D^{20} 1,5271). Реакционная смесь кипятилась в течение 5 часов, после чего подкислена разбавленной соляной кислотой. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен над безводным сернокислым натрием.

После трех перегонки в вакууме получено 70 г (37,22% теор. колич.) не растворимой в воде жидкости. Т. к. $127-130^\circ$ при 0,5—1 мм.

d_4^{20} 1,1041; n_D^{20} 1,4930 MR_D найдено 64,36

$C_{12}H_{17}O_3Cl$ MR_D вычислено 63,21

0,1007 г вещ. 0,0587 г AgCl

0,1017 г вещ. 0,0594 г AgCl

найденно: % Cl 14,42; 14,35

$C_{12}H_{17}O_3Cl$ вычислено: % Cl 14,52

Получение 4-хлорноадиен-2,4-она-8. 25 г 4-хлор-7-карбэтоксинадиен-2,4-она-8 (т. к. $127-130^\circ$ при 0,5—1 мм; n_D^{20} 1,4930) были подвергнуты кетонному расщеплению путем омыления 63 мл. 10% раствора едкого натра. Реакционная смесь перемешивалась в течение 7 часов при комнатной температуре, после чего была подкислена разбавленной серной кислотой. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен над безводным сернокислым натрием. Эфир отогнан, а продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 11,12 г (63,04% теор. колич.) нерастворимой в воде жидкости с приятным цветочным запахом. Т. к. $92-94^\circ$ 0,5 мм.

d_4^{20} 1,03257; n_D^{20} 1,4998; MR_D найдено 49,12

$C_9H_{13}OCl$ MR_D вычислено 47,71

0,1038 г вещ. 0,0852 г AgCl,

найденно: % Cl 20,31

$C_9H_{13}OCl$ вычислено: % Cl 20,58

Семикарбазон, перекристаллизованный из водного спирта, плавился при $102-103^\circ$.

найденно: % N 18,49; 18,36,

$C_{10}H_{16}ONCl$ вычислено: % N 18,30.

Выводы

Впервые получен и описан 4-хлорноадиен-2,4-он-8.

В качестве промежуточного продукта получен и описан 4-хлор-7-карбэтоксинадиен-2,4-он-8.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Исагулянц Г. И. Ж. пр. хим. 19, стр. 35 (1946).
2. Татевосян Г. Т. и Меликян М. О. ДАН Армянской ССР, 3, стр. 135 (1945).
3. Coffman D. D., Carothers W. H. Am. chem. Soc. 55, стр. 2048 (1933).
4. Татевосян Г. Т. и Меликян М. О. ДАН Армянской ССР, 7, стр. 159 (1947).
5. Татевосян Г. Т. и Меликян М. О. ЖОХ, 21, стр. 696 (1951).

Մ. Ն. Մելիքյան, Ե. Ս. Գալեչյան

4-ՔԼՈՐՆՈՆԱԴԻԵՆ-2,4-ՕՆ-8-Ի ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Ելնելով գիլենիլացեալենից, աքետոքացալամթթվաւան սինթեզի օգնությամբ առաջին անգամ ստացված և նկարագրված է 4-քլորնոնադիեն-2,4-օն-8-ը:

Որպէս միջանկյալ նյութ ստացված և նկարագրված է 4-քլոր-7-կարբէտօքսինանդիեն-2,4-օն-8-ը: