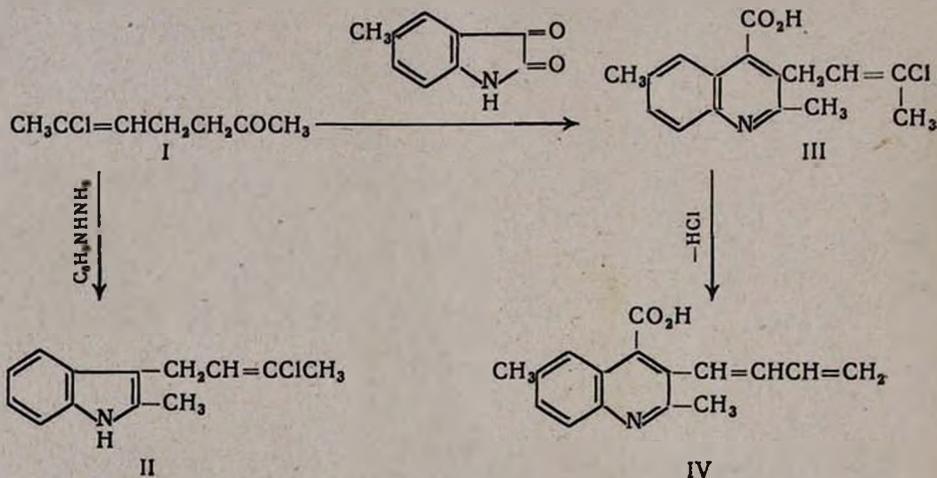


О реакциях хлоргептена

6-Хлоргептен-5-он-2, полученный впервые Исагулянцем [1] алкилированием ацетоуксусного эфира 1,3-дихлорбутеном-2 и последующим кетонным расщеплением γ -хлоркротилацетоуксусного эфира, является удобным исходным веществом для получения производных индола (реакция Фишера) и хинолина (реакция Пфитцингера), содержащих γ -хлоркротильную боковую цепь.

Хлоргептенон (I) был получен по прописи Исагулянца [1] с выходом в 70,9% (т. кип. 190—192°/680 мм); семикарбазон, т. пл. 136—137° (Найдено %: С 47,35; Н 7,04; N 20,79; Cl 17,64. $C_8H_{14}N_2OCl$. Вычислено %: С 47,17; Н 6,88; N 20,68; Cl 17,44); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 85—86° (Найдено %: С 47,95; Н 4,78; N 17,16; Cl 11,04; $C_{13}H_{15}N_4O_4Cl$. Вычислено %: С 47,77; Н 4,59; N 17,15; Cl 10,87).



Смесь 35 г хлоргептена, 34,8 г солянокислого фенилгидразина, 200 мл безводного спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 4 часа. К охлажденной реакционной смеси прибавлено 300 мл воды, раствор сильно подщелочен ($pH > 10$), выделившийся продукт экстрагирован эфиром. Эфирная вытяжка высушена сернокислым натрием, эфир отогнан, и остаток перегнан в вакууме. Собрана фракция, кипящая при 183—187°/8 мм, при стоянии закристаллизовавшаяся. Получен 21 г (40%) сырого продукта в виде оранжево-желтых кристаллов. После пере-

кристаллизации из петролейного эфира серовато-розовые кристаллы 2-метил-3-(γ -хлоркротил)индола (II) плавилась при 57—58° (Найдено %: С 71,25; Н 6,16; N 6,17; Cl 15,68. $C_{13}H_{14}NCl$. Вычислено %: С 71,07; Н 6,37; N 6,37; Cl 16,17).

Смесь 14,9 г 5-метилизатима, 13,5 г хлоргептенона, раствора 19,5 г едкого кали в 55 мл воды и 55 мл спирта кипятилась с обратным холодильником 16 часов, после чего большая часть спирта отогнана и охлажденный темно-окрашенный раствор промыт эфиром. Светло-коричневое кристаллическое вещество, выделившееся при подкислении раствора уксусной кислотой (рН 6—6,5), отфильтровано, промыто водой и перекристаллизовано из спирта. Получено 24,8 г (71%) 2,6-диметил-3-(γ -хлоркротил)цинхониновой кислоты (III) в виде кристаллов кремового цвета, плавящихся при 124—128° (Найдено %: С 66,83; Н 5,12; N 4,51. $C_{19}H_{19}NO_2Cl$. Вычислено %: С 66,32; Н 5,52; N 4,83).

10,5 г соединения (III) дегидрохлорировано кипячением в течение 10 часов с раствором 8,2 г едкого кали в 36 мл 95%-ного метанола. К смеси добавлено 35 мл воды, спирт отогнан, и охлажденный раствор промыт эфиром. При подкислении уксусной кислотой (рН 6—6,5) выделился кристаллический продукт дегидрохлорирования. После перекристаллизации из спирта получено 7 г (77%) вещества с т. пл. 158—160° (Найдено %: С 75,87; Н 5,93; N 5,24. $C_{19}H_{19}NO_2$. Вычислено %: С 75,88; Н 5,92; N 5,53). Получить аддукт продукта дегидрогенизации с малеиновым ангидридом не удалось. Тем не менее, для полученного соединения предварительно принято строение 2,6-диметил-3-(бутадиенил-1')цинхониновой кислоты (IV), так как в ИК-спектре этого вещества, снятом Мушегяном, отсутствует полоса поглощения ацетиленовой связи.

Синтезы соединений индольного и хинолинового ряда на базе хлоргептенона продолжают.

А. П. Бояхчан
Л. Г. Рашидян
Г. Т. Татевосян

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 VII 1965.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Г. В. Исагулянц, ЖПХ, 19, 35 (1964).