

СИНТЕЗ МНОГОЯДЕРНЫХ КЕТОНОВ

ХИ. 2-МЕТИЛ-1'-КЕТО-3',4'-ДИГИДРОСПИРО[(Δ²-ЦИКЛО-ГЕКСЕН-1,2'(1'Н)]НАФТАЛИН

А. П. БОЯХЧЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 XII 1971

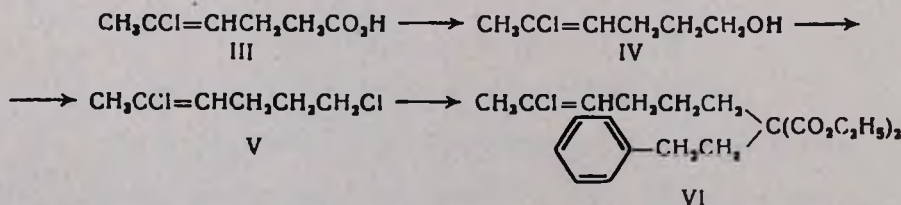
Исследован продукт сернокислотного гидролиза и двойной последовательной циклизации α-(5-хлор-4-гексен-1-ил)-γ-фенилмасляной кислоты, оказавшийся 2-метил-1'-кето-3',4'-дигидроспиро[(Δ²-циклогексен-1,2'(1'Н)]нафталином.

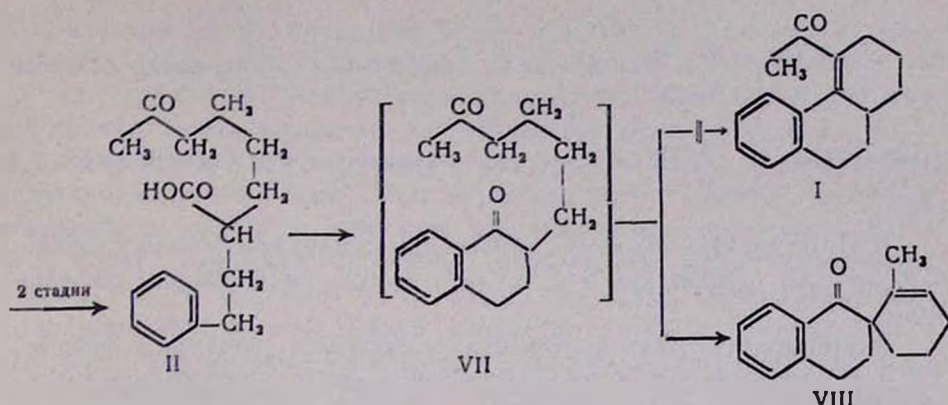
Рис. 1, библи. ссылок 4.

Описываемый синтез был предпринят с целью получения 4-ацетил-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена (I), необходимого в качестве исходного вещества для приготовления некоторых аминопроизводных феноантренового ряда.

Построение ацетил-циклогексенового фрагмента предполагалось осуществить с помощью открытой Киппингом и Перкиным реакции внутримолекулярной кротоновой конденсации 1,7-дикетонов [1]. Это превращение является заключительной стадией в реакции сернокислотного гидролиза и двойной последовательной циклизации α-(5-хлор-4-гексен-1-ил)-γ-фенилмасляной кислоты (II).

Исходным веществом в синтезе кислоты II служила описанная Вихтерле [2] γ-хлоркротилуксусная кислота (III). Восстановлением этой кислоты алюмогидридом лития получен 5-хлор-4-гексен-1-ол (IV), который действием хлористого тионила переведен в 1,5-дихлор-4-гексен (V). Взаимодействием дихлорида V с (β-фенилэтил) малоновым эфиром с последующим омылением и декарбоксилированием получена α-(5-хлор-4-гексен-1-ил)-γ-фенилмасляная кислота (II).





Киплинг и Перкин показали [3], что 3,7-диэтилнонандион-2,8, являющийся 1,7-дикетоном, замещенным в положениях 2 и 6, не подвергается внутримолекулярной кротоновой конденсации. Поэтому мы сочли исключенной возможность образования соединения строения VIII при серно-кислотном гидролизе и циклизации кислоты II. Продукт этой реакции имел элементный состав соединений I и VIII, но свойства его не соответствовали формуле I.

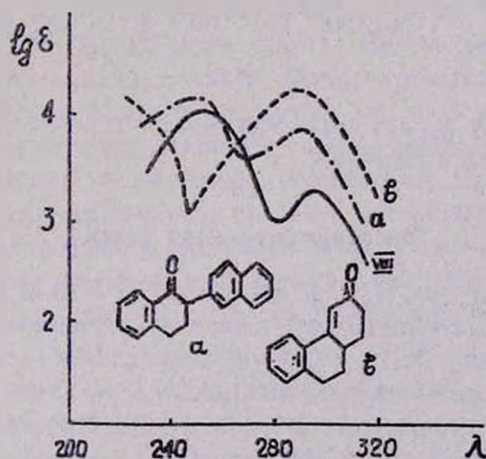
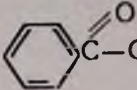
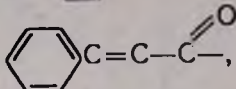


Рис. УФ спектры: а) 2-(β-нафтил)-α-тетралона [4]; б) 3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена и соединения VIII, снятые в спиртовых растворах.

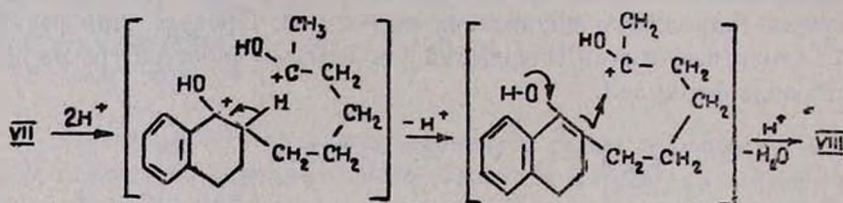
Несмотря на наличие в ИК спектре полосы поглощения карбонильной группы при 1659 см^{-1} , вещество не давало кетонных реакций. Инертность карбонильной группы более соответствует строению VIII, в котором оба α-положения ополна замещены.

В УФ спектре полученного соединения имеются максимумы поглощения при 250 и 297 и минимум при 273 мμ , что указывает на нали-

чие хромофора , имеющегося в соединении а, но не хромоформа , содержащегося в соединениях б и I (рис.).

В ПМР спектре продукта циклизации обнаружен сигнал олефинового протона (дублет при 5 м. д.), что также подтверждает строение VIII.

Внутримолекулярная кротоновая конденсация дикетониров происходит с энолизацией одной из карбонильных групп. Образование сопряженной системы связей является, как известно, движущей силой энолизации. Поэтому в промежуточном дикетоне VII энолизации будет подвергаться преимущественно карбонильная группа тетралонового кольца, чем и должно быть объяснено образование кетона строения VIII.



Этот результат делает желательным повторение упомянутой выше работы [3] Киппинга и Перкина.

Экспериментальная часть

5-Хлор-4-гексен-1-ол (IV). К раствору 9,12 г (0,24 моля) алюмогидрида лития в 250 мл абсолютного эфира при перемешивании постепенно прибавлен раствор 36,6 г (0,24 моля) γ-хлоркротилуксусной кислоты в 100 мл того же растворителя. Смесь нагревалась на водяной бане 5 часов, затем была разложена в 20 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт на фильтре несколько раз эфиром, эфирные вытяжки промыты разбавленным раствором соды, затем водой и высушены над сернистым натрием. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, перегнано в вакууме. Получено 26,4 г (79,7%) 5-хлор-4-гексенилового спирта с т. кип. 90—95°/5 мм; n_D^{20} 1,3285; d_4^{20} 0,7765; M_R найдено 35,21, вычислено 35,83. Найдено %: С 54,00; Н 8,27; Cl 25,96. $C_6H_{11}OCl$. Вычислено %: С 53,53; Н 8,14; Cl 26,38.

1,5-Дихлоргексен-4 (V). К 150 г (1,26 моля) хлористого тионила при перемешивании в течение 2 часов прибавлено 56,6 г (0,42 моля) спирта IV. Смесь кипятилась 3 часа, затем избыток хлористого тионила удален, а остаток перегнан в вакууме. Получено 43,5 г (69%) 1,5-дихлоргексена-4, с т. кип. 62—67°/5 мм; n_D^{20} 1,4359; d_4^{20} 1,0836;

MR_D найдено 36,84, вычислено 37,44. Найдено %: С 47,53; Н 6,80; Cl 46,28. $C_8H_{10}Cl_2$. Вычислено %: С 47,05; Н 6,53; Cl 46,40.

(β -Фенилэтил)-5-хлоргексенилмалоновый эфир (VI). К раствору алкоголята, приготовленному из 120 мл абсолютного спирта и 6,9 г (0,3 г-ат) натрия, при перемешивании прилито 79,2 г (0,3 моля) фенилэтилмалонового эфира. Смесь оставлена на $\frac{1}{2}$ часа при комнатной температуре, затем к ней при перемешивании прикапано 48,9 г (0,32 моля) 1,5-дихлоргексена-4. Реакционная масса нагревалась 6 часов, затем большая часть спирта отогнана, прибавлена вода до полного растворения осадка хлористого натрия, раствор слегка подкислен, маслянистый слой отделен, водный—экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки присоединены к основному слою, промыты водой и высушены сернистым натрием. Масло, оставшееся после отгонки эфира, перегнано в вакууме. Получено 39,3 г (30,8%) вещества с т. кип. $205-215^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4882; d_4^{20} 1,0622; MR_D найдено 103,36, вычислено 103,92. Найдено %: С 66,84; Н 7,43; Cl 9,96. $C_{21}H_{22}O_4Cl$. Вычислено %: С 66,22; Н 7,62; Cl 9,33.

α -(5-Хлор-4-гексен-1-ил)- γ -фенилмасляная кислота (II). Раствор 18 г (0,047 моля) эфира VI в 50 мл этилового спирта прибавлен к раствору 6 г (0,15 моля) едкого натра в 100 мл того же растворителя. Смесь нагревалась на водяной бане 5 часов, затем прибавлена вода (80 мл) и отогнана большая часть спирта. Вновь добавлена вода до полного растворения осадка, водный раствор промыт эфиром для удаления неомылившегося эфира и подкислен соляной кислотой до кислой реакции по конго. Выделившееся масло экстрагировано эфиром, экстракт промыт водой и высушен сернистым натрием. (β -Фенилэтил)-5-хлор-4-гексенилмалоновая кислота, оставшаяся после отгонки эфира, декарбоксилирована нагреванием и α -(5-хлор-4-гексен-1-ил)- γ -фенилмасляная кислота перегнана в вакууме при $190-200^\circ/2$ мм. Получено 9 г (69,0%) вещества; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,0494; MR_D найдено 79,07, вычислено 78,42. Найдено %: С 68,50, Н 7,28; Cl 12,30. $C_{16}H_{21}O_2Cl$. Вычислено %: С 68,44; Н 7,48; Cl 12,65.

2-Метил-1'-кет-3',4'-дигидроспиро[(Δ^3 -циклогексен-1,2'(1'H))-нафталин (VIII)]. К 6,3 г (0,0224 моля) α -(5-хлор-4-гексен-1-ил)- γ -фенилмасляной кислоты при охлаждении водой и помешивании прилито 30 мл серной кислоты уд. веса 1,80. Смесь оставлена при комнатной температуре на 24 часа, затем слита в ледяную воду. Осевшие кристаллы отфильтрованы, промыты на фильтре водой, разбавленным раствором соды и снова водой. Получено 2 г ($\sim 40\%$) сырого продукта. Очищенное перекристаллизацией из петролейного эфира вещество плавилось при 135° . ИС-хроматография (окись алюминия, хлороформ—спирт, 9:1) R_f 0,87. Найдено %: С 84,55; Н 7,46. $C_{16}H_{18}O$. Вычислено %: С 84,95; Н 7,96. УФ спектр: λ max 250 $m\mu$ ($\lg \epsilon$ 4,03), 297 $m\mu$ ($\lg \epsilon$ 3,27) λ min 273 $m\mu$ ($\lg \epsilon$ 3,01). ИК спектр: ν 1598 (бензольное ядро), 1654 (C=C), 1659 cm^{-1} (C=O). ПМР спектр: δ 1,5 м. д. дуб-

лет, J 8 гц (3 протона CH_2 -группы при С-2), 1,7—3,6 м. д. (10 протонов CH_2 -групп, С-4, 5,6,3',4'), 5 м. д., дублет, J 8 гц (1 протон олефиновый при С-3), 7,3—8,0 м. д. (4 протона ароматического ядра).

ԲԱԶՄԱԿՈՐԻՉ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XII. 2-ՄԵԹԻԼ-1'-ԿԵՏՈ-3',4'-ԴԻԶԻԴՐՈՍՊԻՐՈ[(Δ^2 -ՑԻԿԼՈՂԵԽԵՆ-1,2' (1'H)) ՆԱՎԹԱԼԵՆ

Ա. Փ. ԲՈՅԱԽՉՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ ԵՎ Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

4-ադենտիլ-1,2,3,9,10,10a-հեքսահիդրոֆենանտրեն ստանալու նպատակով α -(5-քլոր-4-հեքսեն-1-իլ)- γ -ֆենիլպրադաթթուն հեթարկվել է ծծմբաթթվա-կան հիդրոլիզի և կրկնակի ցիկլացման: Ստացված նյութի ՈւՄ-, ԻԿ- և ՄՄԻ-սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ այն ունի 2-մեթիլ-1'-կետո-3',4'-դիհիդրոսպիրո-[(Δ^2 -ցիկլոհեքսեն-1,2' (1'H))] նավթալենի կառուցվածք:

SYNTHESIS OF POLYNUCLEAR KETONES

XII. 2-METHYL-1'-KETO-3',4'-DIHYDROSPIRO[(Δ^2 -CYCLOHEXEN-1,2' (1'H)-NAPHTHALENE

A. P. BOYAKHCHIAN, L. L. OGHANESSIAN and G. T. TATEVOSIAN

It has been established that sulphuric acid hydrolysis and double successive cyclization of α -(5-chloro-4-hexen-1-yl)- γ -phenylbutyric acid results in the formation of 2-methyl-1'-keto-3',4'-dihydrospiro[(Δ^2 -cyclohexen-1,2' (1'H)-naphthalene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 55, 330 (1889).
2. O. Wichterle, Chem. Listy, 37, 180 (1943); [C. A., 39, 1841 (1945)].
3. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 57, 29 (1891).
4. A. T. Nielsen, J. Org. Chem., 22, 1539 (1957); O. H. Wheedler, J. Am. Chem. Soc. 78, 3216 (1956).