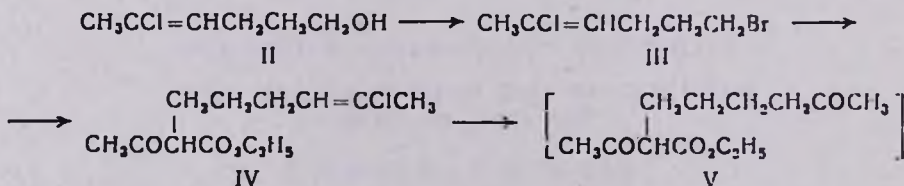


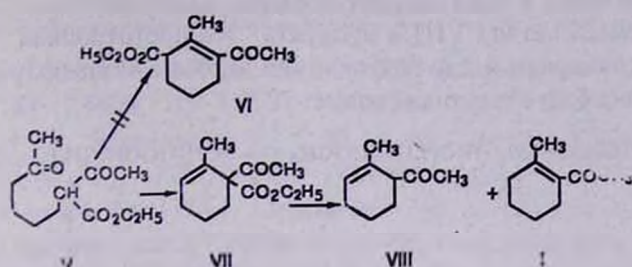
Поступило 11 IX 1975

Рис. 1, библ. 6.

Полученный ранее [2] 5-хлор-4-гексениловый спирт (II) переведен в соответствующий бромид III, который далее введен в реакцию с ацетоуксусным эфиром.



Образовавшийся с хорошим выходом хлоргексенилацетоуксусный эфир (IV) подвергнут сернокислотному гидролизу. Продукт гидролиза имел элементный состав соединений VI и VII, следовательно, в условиях реакции произошла циклизация. Промежуточно образующийся 5-кетогексенилацетоуксусный эфир (V) является 1,7-дикетоном, замещенным в положении 2. В кислой среде он может циклизироваться в двух направлениях — за счет метиленовой или метинной группы.



В ИК спектре продукта сернокислотного гидролиза имеются полосы поглощения кетонного карбонила (1743 см^{-1}) и изолированной двойной связи (1685 см^{-1}), а в ПМР спектре имеется сигнал при 5,6 м. д., соответствующий олефиновому протону (рис.). Эти данные говорят в пользу циклизации по метинной группе.

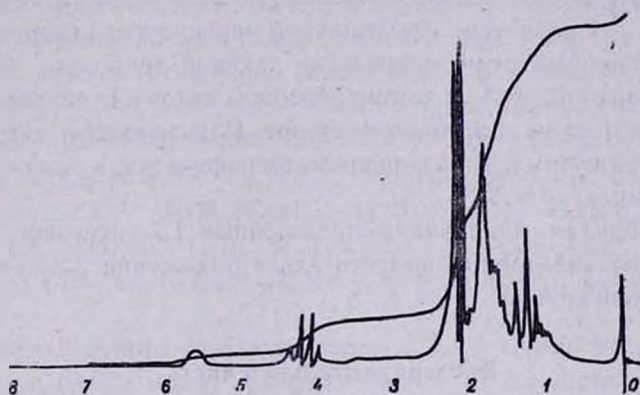
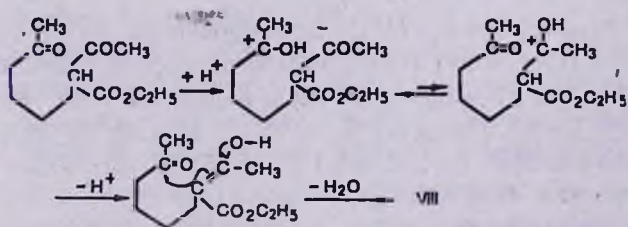


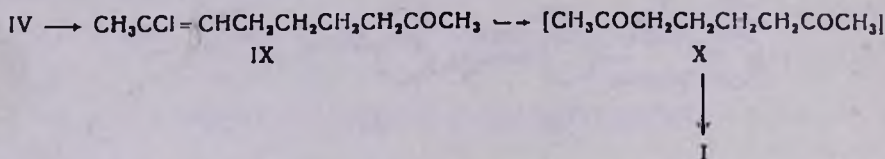
Рис. ПМР спектр этилового эфира 1-ацетил-2-метил- Δ^1 -циклогексен-1-карбоновой кислоты.

Механизм циклизации можно представить следующим образом:



В промежуточном замещенном дикетоне V енолизации в первую очередь будет подвергаться карбонильная группа, соседняя с метинной. Это объясняется электроноакцепторными овойствами карбоксильной группы, облегчающей отщепление протона. В образованном еноле возникает сопряженная система связей, что также говорит в пользу преимущественной енолизации этого карбонила.

При омылении и декарбоксилировании циклического кетозфира VII образуется смесь кетона VIII и продукта его прототропной изомеризации I. Для сравнения и идентификации кетонов нами получен чистый образец кетона I по следующей схеме:



Кетонным расщеплением эфира IV получен 8-хлор-7-нонен-2-он (IX), сернокислотный гидролиз которого должен привести к нонандиону-2,8 (X). Однако последний нами не был выделен, т. к. в кислой среде он циклизовался в конечный кетон I*.

Тонкослойная хроматография в присутствии образца чистого кетона I показала преимущественное образование сопряженного кетона. Смесь кетонов VIII и I разделена фракционной перекристаллизацией семикарбазонов. Очищенный семикарбазон, не дающий депрессии точки плавления в смешанной пробе с семикарбазоном кетона I, разложен кипячением в подкисленном спиртовом растворе. Идентичность кетонов, полученных обоими путями, доказана хроматографически, а также спектральными данными.

Таким образом, циклизация замещенных 1,7-дикетонов, содержащих электроноакцепторный заместитель в положении 2 или 6, происходит по метинной группе.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений снимались на приборе «UR-20» в хлороформе, ПМР спектры—на «Varian T-60» в растворе CCl_4 , внутренний эталон TMS. ТСХ проводилась на силуфоле UV-254.

5-Хлор-4-гексениловый спирт (II) получен с 86% выходом по рецепту [2].

1-Бром-5-хлор-гексен-4- (III). Бромированием 30,8 г (0,23 моля) спирта II, 30,8 г (0,11 моля) трехбромистого фосфора обычным способом получено 38,9 г (86%) вещества, перегнавшегося при 89—94°/8 мм, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 1,4093. Найдено %: С 37,00; Н 4,90; Br 39,50; Cl 17,67. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrCl}$. Вычислено %: С 36,45; Н 5,06; Br 40,51; Cl 17,97. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1685 (C=C).

5-Хлор-4-гексенилацетоуксусный эфир (V). К натриевому производному ацетоуксусного эфира, приготовленному из 11,5 г (0,5 г-ат) натрия, 160 мл абс. этанола и 65 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира, прибавляли 48,2 г (0,244 моля) бромиды IV. Смесь кипятили 10 час., затем обрабатывали обычным способом. Получено 49 г (81,6%) вещества, пе-

* Этот кетон впервые описан в работе [3].

перегнанного при 140—150°/5 мм, R_f 0,61 (хлороформ—спирт—эфир, 11:0,5:3), n_D^{20} 1,4639, d_4^{20} 1,0591. Найдено %: С 58,04; Н 7,87; Cl 13,98. $C_{12}H_{18}ClO_3$. Вычислено %: С 58,43; Н 7,70; Cl 14,40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=C), 1725 (C=O), 1745 (C=O).

8-Хлор-7-нонен-2-он (IX). Омылением 40 г (0,16 моля) эфира V, 100 мл 10% раствора едкого натра при комнатной температуре в течение 6 час. и последующим декарбоксилированием продукта получено 23,5 г (83%) хлоркетона, перегнанного при 83—87°/7 мм, R_f 0,54 (хлороформ—спирт, 9:1); n_D^{20} 1,5011, d_4^{20} 0,9982. Найдено %: С 62,23; Н 8,29; Cl 19,87. $C_9H_{15}ClO$. Вычислено %: С 61,89; Н 8,59; Cl 20,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=C), 1720 (C=O). Семикарбазон (из спирта), т. пл. 105°. Найдено %: Cl 15,22; Н 18,28, $C_{10}H_{18}ClN_3O$. Вычислено %: Cl 15,33; Н 18,14.

Этиловый эфир 1-ацетил-2-метил- Δ^2 -2-циклогексен-1-карбоновой кислоты (VII). Сернокислотным гидролизом 10 г (0,004 моля) эфира V, введенным на холоду 10 мл конц. серной кислоты в течение 24 час. получено 5 г (60%) светло-желтого масла, перегнанного при 115—120°/5 мм, R_f 0,8 (хлороформ—спирт, 9:1), n_D^{20} 1,4796, d_4^{20} 1,034. Найдено %: С 68,52; Н 8,20. $C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1685 (C=C), 1715 (C=O), 1743 (C=O). ПМР спектр: δ 5,6 (1H, C=CH), 4,15 (2H, к.*, CH_2CH_3), 2,2 (3H, с., CH_3CO), 2,13 (3H, с., $CH_3C=C$), 2—1,46 (6H, $3CH_2$), 1,3 м. д. (3H, т., CH_3CH_2).

1-Ацетил-2-метил- Δ^1 -циклогексен (I). а) Сернокислотным гидролизом 5,1 г (0,029 моля) хлоркетона IX 10 мл конц. серной кислоты получено 3,2 г (80%) кетона, перегнанного при 74—76°/7 мм, R_f 0,73 (хлороформ—спирт—эфир, 11:0,5:4), n_D^{20} 1,4868, d_4^{20} 0,9506. Найдено %: С 78,36; Н 10,00. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (C=C), 1726 (C=O). ПМР спектр: δ 2,13 (3H, с., CH_3CO), 2,03 (3H, с., $CH_3C=C$), 1,8—1,3 м. д. (8H, $4CH_2$). Семикарбазон из спирта, т. пл. 227° [4, 5].

б) Омылением 4,2 г (0,02 моля) этилового эфира кетокислоты VII спиртовым раствором едкого натра (0,3 г) и последующим декарбоксилированием получена смесь кетонов I и VIII, перегнанная при 73—85°/7 мм, R_f 0,73, R_f 0,50 (та же система). Семикарбазон из спирта, т. пл. 186°. После 3-кратной перекристаллизации из водного этанола выделен чистый семикарбазон кетона I, плавящийся при 227°. Из маточников выпариванием и повторной перекристаллизацией получен семикарбазон кетона VIII, плавящийся при 147° (в литературе [6] для семикарбазона β , γ -ненасыщенного кетона VIII дана т. пл. 131—132°. Возможно, что более высокая точка плавления в нашем случае от омеси с некоторым количеством высокоплавкого производного.

* Здесь и далее с.—синглет, д.—дублет, т.—триплет, к.—квартет, м.—мультиплет.

Кипячением 2 г семикарбазона с т. пл. 227° в спиртовом растворе с 20 мл разбавленной соляной кислоты и последующей обработкой получен кетон I, перегнавшийся при $74-75^{\circ}/5$ мм. ТСХ показала наличие одного изомера с R_f 0,73 (та же система).

1-ԱՑԵՏԻԼ-2-ՄԵԹԻԼ-Δ¹-ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԵՆ

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

Նպատակ ունենալով լրացուցիչ տվյալներ ստանալ 2-դիրքում տեղակալված 1,7-դիկետոնների ցիկլացման մեխանիզմի մասին երկու ճանապարհներով իրականացված է 1-ացետիլ-2-մեթիլ-Δ¹-ցիկլոհեքսենի սինթեզը: Ցույց է տրված, որ ցիկլացման ժամանակ ջրի պոկումը կատարվում է մեթին խմբի ջրածնի հաշվին:

1-ACETYL-2-METHYL-Δ¹-CYCLOHEXENE

A. P. BOYAKHCHIAN, L. L. HOVHANESSIAN and G. T. TATEVOSSIAN

The title compound has been obtained in two ways. It was proved that cyclization of substituted 1,7-diketones takes place at the expense of the hydrogen atom eliminated from a methyn group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 57, 29 (1891).
2. А. П. Бояхчан, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 25, 604 (1972)
3. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 55, 330 (1880).
4. J. K. Grover, N. Jones, J. Chem. Soc., 1968, 2898.
5. N. C. Deno, H. Chafetz, J. Am. Chem. Soc., 74, 3940 (1952).
6. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1949, 1890.