

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

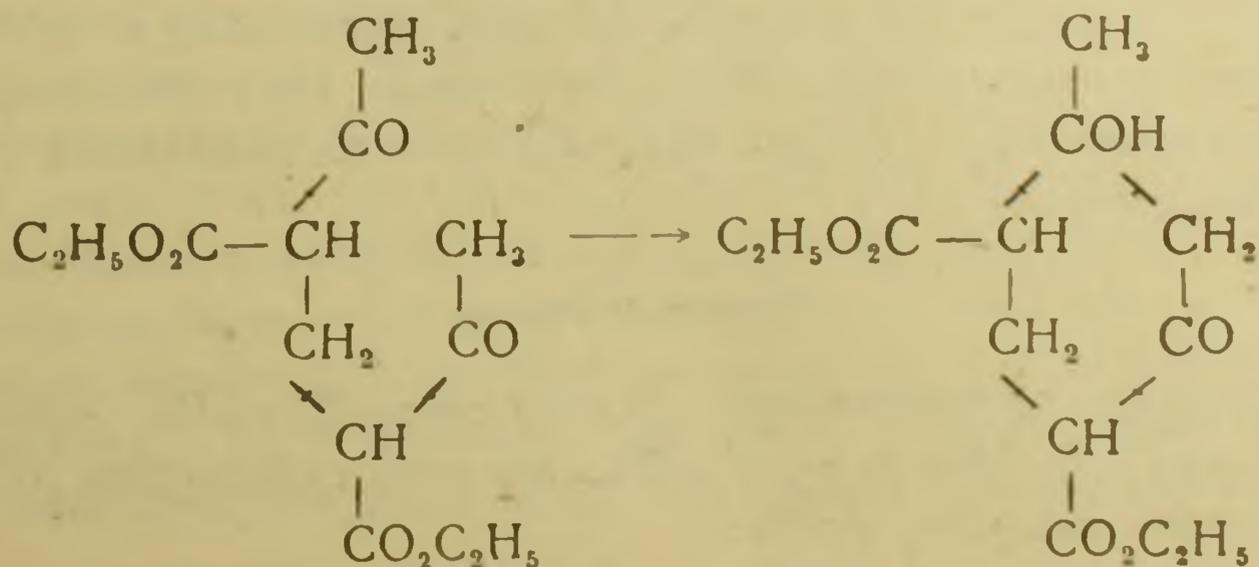
Г. Т. Татевосян, М. И. Меликян и М. Г. Тутерян

Кислотное омыление 2-хлоргептен-(2)-она-(6)

(Представлено академиком В. И. Исагулянцем 25 XII 1944)

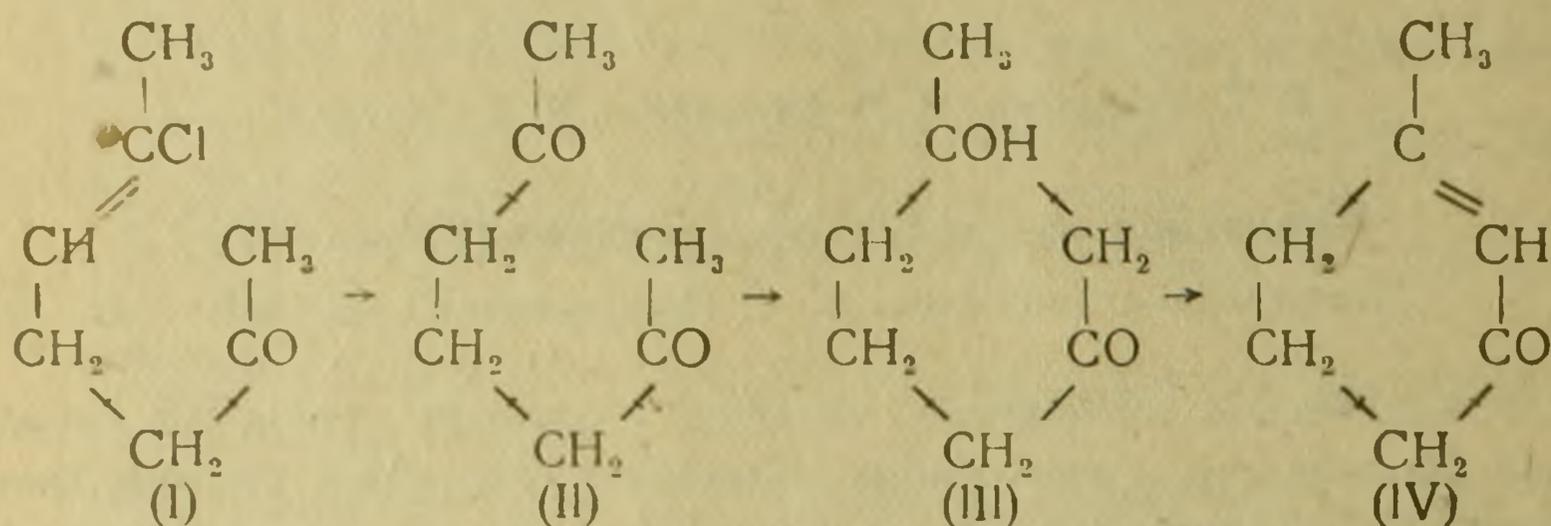
В химической литературе имеются единичные указания относительно способности к кислотному омылению некоторых ненасыщенных органических соединений с атомом галоида при этиленовой связи (1). Продуктами омыления этих веществ оказываются соответствующие кето-производные. В предыдущей работе (2) сообщалось о том, что δ-хлор-γ,δ-гексеновая кислота легко омыляется на холоду концентрированной серной кислотой, образуя γ-ацетилмасляную кислоту. Там же указывалось, что благодаря простой методике и неплохому выходу продукта омыления, реакция эта может рассматриваться как общий способ получения δ-кето-кислот. Действительно, согласно полученным до настоящего времени, пока еще не опубликованным данным, некоторые алкил-хлоркротилуксусные кислоты легко омыляются серной кислотой, образуя с хорошими выходами соответствующие α-алкил-γ-ацетилмасляные кислоты.

При кислотном омылении ненасыщенных галоидокетонов, с атомом галоида при двойной связи, следует ожидать образования дикетонов. Казалось бы поэтому, что продуктом омыления 2-хлоргептен-(2)-она-(6) (I) должен оказаться простейший δ-дикетон—диацетилпропан (II). Известно, однако, что 1,5-дикетопроизводные весьма склонны к внутримолекулярной альдольной конденсации, приводящей к образованию соответствующих 1-5-циклогексанолонов (3).

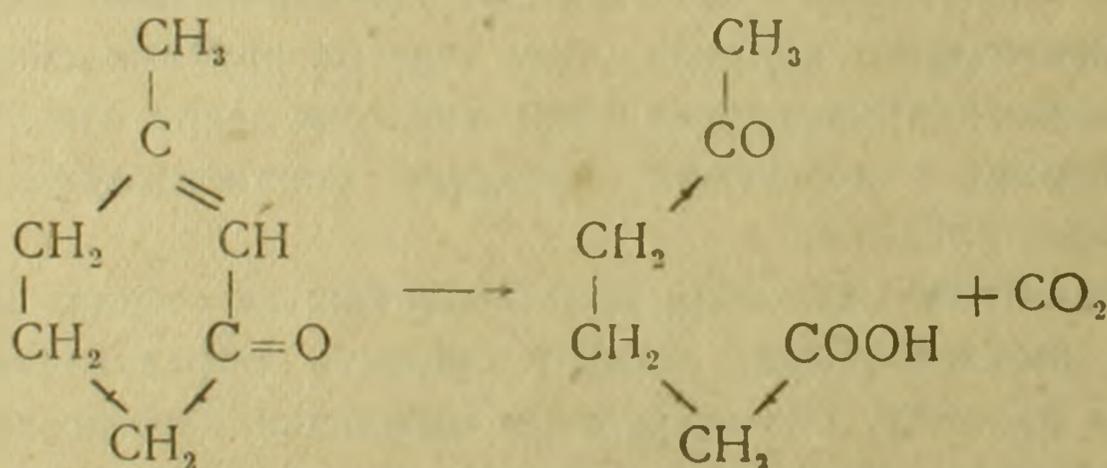


По данным Perkin и Faragher'a (4) и Harries (5) сам диацетилпропан при действии разбавленных минеральных кислот, щелочей или аммиака также легко подвергается внутримолекулярной альдольной конденсации; образующийся при этом 1-метил-циклогексанол-(1)-он-(3) (III) тут же дегидратируется в 1-метилциклогексен-(1)-он-(3) (IV).

2-хлоргептен-(2)-он-(6) омылялся с помощью концентрированной серной кислоты. Естественно было, поэтому, ожидать, что продуктом омыления окажется не диацетилпропан, а 1-метилциклогексанол-(1)-он-(3) или, при дегидратации последнего — 1-метилциклогексен-(1)-он-(3).



Действительно, физические и химические свойства продукта омыления хлоргептенона (температура кипения, удельный вес, показатель лучепреломления, отношение к растворам брома и марганцевокислого калия и темп. пл. семикарбазона) хорошо совпадали со свойствами 1-метилциклогексен-(1)-она-(3). При окислении последнего марганцевокислым калием Nagelapp (6) получил γ -ацетилмасляную кислоту:

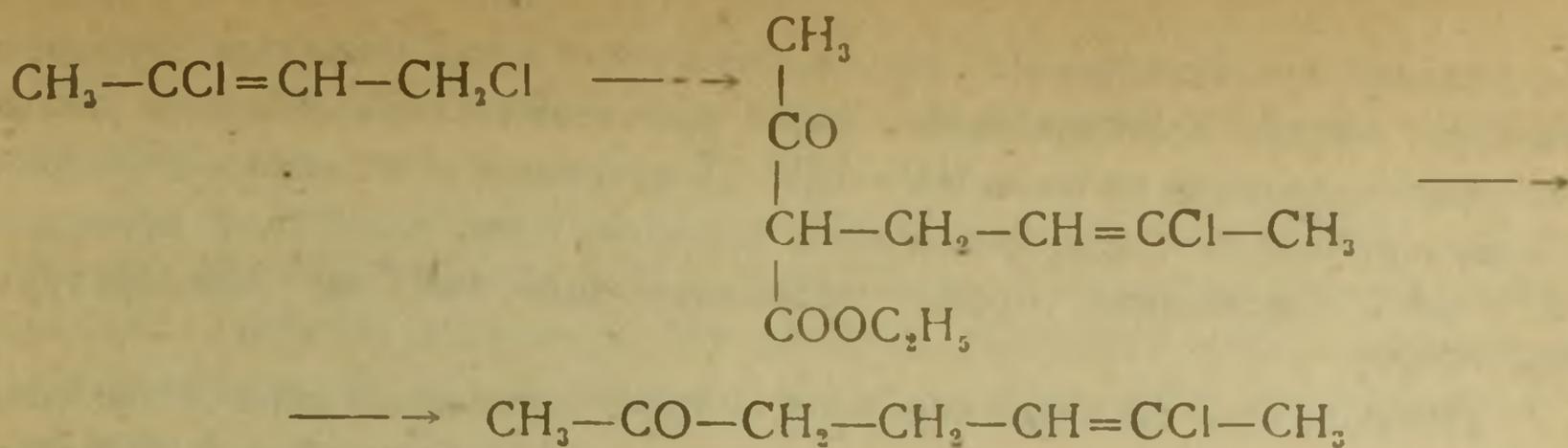


Та же кетокислота, идентифицированная в виде моногидрата ее семикарбазона, получена и при окислении продукта омыления хлоргептенона.

Кислотное омыление замещенных хлоргептенонов, в соответствии с изложенным, должно привести к получению соответствующих замещенных метилциклогексенонов. Работа в этом направлении в настоящее время продолжается.

Описание опытов

Получение хлоргептенона. 2-хлоргептен-(2)-он-(6), синтезированный впервые Г. В. Исагулянц (7), был получен следующим, разработанным названным автором, путем:



Исходный препарат хлоргептенона обладал следующими свойствами: темп. кипения $74^\circ-75^\circ/_{11\text{мм}}$ $n_D^{16} = 1,4561$ $d_4^{16} = 1,0271$.

Полученный из него семикарбазон плавился при $134-136^\circ$.

Омыление хлоргептенона. К 12 г хлоргептенона, при охлаждении во льду, постепенно прибавлялось 20 мл серной кислоты уд. веса 1,78 (84,5%). При прибавлении серной кислоты обильно выделялся хлористый водород, жидкость густела и приобретала темно-красную окраску.

Реакционная смесь была оставлена на два дня. По истечении двух дней к смеси постепенно прибавлено 30 мл воды и для нейтрализации кислоты 40 г сухого поташа. Выделившийся при этом маслянистый слой был экстрагирован 5—6 раз небольшими порциями эфира, эфирный раствор дважды промыт водой и высушен над безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира продукт был перегнан в вакууме при $61-64^\circ/8\text{мм}$. Получено 6,88 г вещества. Выход составляет 76,36% теоретического количества. Полученное вещество обладает следующими свойствами: $n_D^{18} = 1,4935$, $d_4^{18} = 0,9758$, M_{R_D} найдено 33,08, для $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ M_{R_D} вычислено 31,87. Экзальтация—1,21. Вещество обесцвечивает пары брома и раскисляет раствор марганцевокислого калия. При смешении его с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого натрия образуется осадок семикарбазона. Перекристаллизованный из спирта семикарбазон плавится при $193-196^\circ$.

Окисление ненасыщенного кетона. К 4,52 г ненасыщенного кетона, при перемешивании и охлаждении, прибавлен раствор 16,83 г марганцевокислого калия и 0,81 г едкого кали в 400 мл воды. В начале перманганат раскислялся быстро. После прибавления всего раствора смесь, для полного обесцвечивания, была оставлена при комнатной температуре на два дня. После этого раствор был отфильтрован. Фильтрат, имевший щелочную реакцию, был выпарен досуха, остаток подкислен разбавленной серной кислотой (обильное выделение углекислоты) и затем несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт водой и высушен над безводным серноокислым натрием. Оставшееся после отгонки эфира масло было слито на часовое стекло. После двухдневного стояния на холоду вещество частично закристаллизовалось. Кристаллы были отжаты на холоду фильтровальной бумагой. Температура плавления полученного кристаллического вещества $34-35^\circ$ (γ -ацетилмасляная кислота). Фильтровальная бумага, на которой были отжаты кристаллы, была несколько раз экстрагирована эфиром. Из полученного эфирного раствора эфир был удален выпариванием. Остаток,

смешанный с солянокислым семикарбазидом и уксуснокислым натрием образует осадок семикарбазона. Темп. плавления семикарбазона после перекристаллизации из воды 169--171°. Полученный семикарбазон смешан с семикарбазоном γ -ацетилмасляной кислоты, темп. плавления которого 167—168°. Смешанная проба плавилась при той же температуре (167—168°).

Выводы. При действии холодной концентрированной серной кислоты хлоргептенон легко подвергается омылению. Образующийся в качестве первого продукта омыления диацетилпропан в условиях реакции (кислая среда) подвергается внутримолекулярной альдольной конденсации в 1-метилциклогексанол-(1)-он-(3). В результате дегидратации последнего образуется конечный продукт реакции—1-метилциклогексен-(1)-он-(3). Выход последнего достигает 76,36% теоретического количества.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1944, октябрь.

Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Մ. Գ. ԹՈՒԹԵՐՅԱՆ

Զ- Կլորհեպտեն-2-ոն-6-ի քրվային սապոնեցումը

Քիմիական գրականության մեջ կան եզակի ցուցումներ այն մասին, որ էթիլենային կապի մոտ հալոգեն ատոմ պարունակող մի քանի չհագեցած օրգանական միացություններ ընդունակ են ենթարկվելու թթվային սապոնեցման:

Նախորդ հոդվածում հաղորդված էր քլոր Δ^2 -հեքսենաթթվի թթվային սապոնեցման մասին: Ներկա հաղորդումը նվիրված է քլորհեպտենոնի թթվային սապոնեցմանը:

Պարզված է, որ քլորհեպտենոնը սառը կոնցենտրիկ ծծմբական թթվի ազդեցության տակ հեշտությամբ ենթարկվում է սապոնեցման: Սապոնեցման առաջին պրոդուկտը՝ դիացետիլպրոպանը ռեակցիայի սկզբնական փուլում (թթու միջավայր) ենթարկվում է ինտրոմոլեկուլյար ալդոլ կոնդենսացիայի, տալով մեթիլցիկլոհեքսանոն: Վերջինիս դեհիդրատացիայից ստացվում է ռեակցիայի վերջնական պրոդուկտը՝ մեթիլցիկլոհեքսենոն: Մեթիլցիկլոհեքսենոնի ելքը կազմում է տեսականի 76,36%-ը:

A. T. Tatevossian, M. I. Melikian and M. G. Tuterian

The Acid Saponification of 2-Chlorohepten-(2)-one-(6)

In the chemical literature there are some single indications concerning the acid saponification capacity of some non saturated organic compounds with one haloide atom at an ethylenic bond. In the preceding article has been reported about acid saponification of chloro- Δ^2 -hexenoic

acid. The present report treats the problem of chloroheptenone acid saponification.

It has been stated that by the action of cold concentrated sulphuric acid chloroheptenone readily saponifies. The primary saponification-product—diacetylpropane at the reaction conditions (acid medium) are subjected to an intermolecular aldolic condensation to methylcyclohexanol.

As a result of the dehydration of the latter the reaction end product methylcyclohexenone is formed.

The yield of the latter reaches the 76,36% percent of the calculated quantity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Oppenheim A.* Spl. 6 357; *Henry Bl.* (2) 41 363 1884.
2. *Г. Т. Татевосян М. И. Меликян, М. Г. Тутерян* „Известия АН Арм. ССР“, Естественные Науки, № 5—6 1944 г.
3. *P. Rabe* An. 360 265 1908; с II, 244 1908;
4. *Fargher and Perkin* ип. Soc. 105 1361.
5. *Harries B.* 47 787 1944 г.
6. *Hagemann B.* 26 884 1893.
- 7 В печати.