

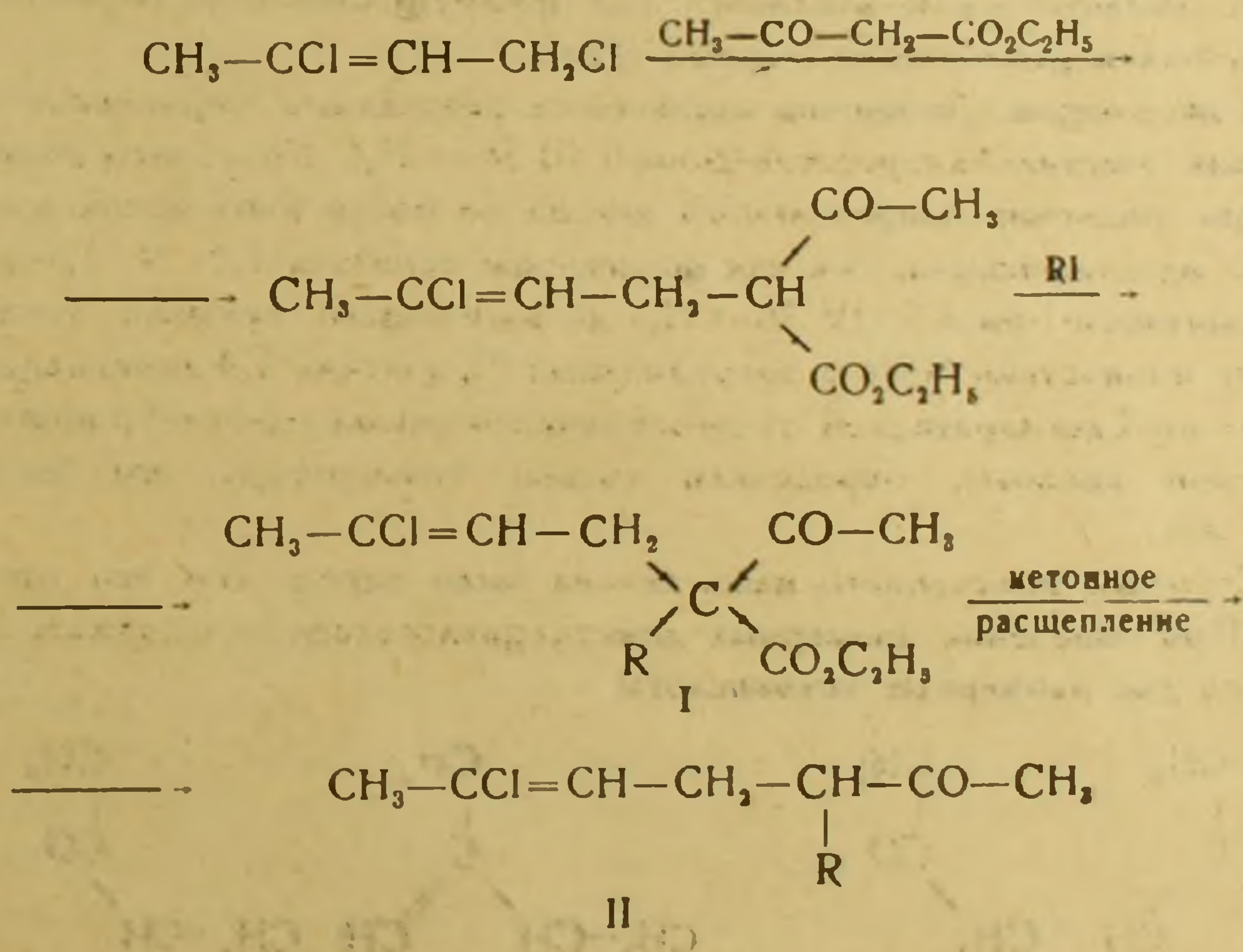
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Татевосян и М. О. Мелкян

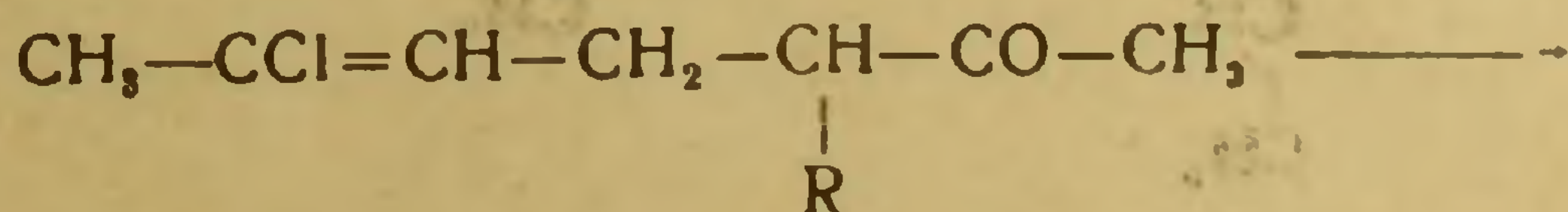
Сернокислотное омыление 5-метил-2-хлоргептен-2-она-6

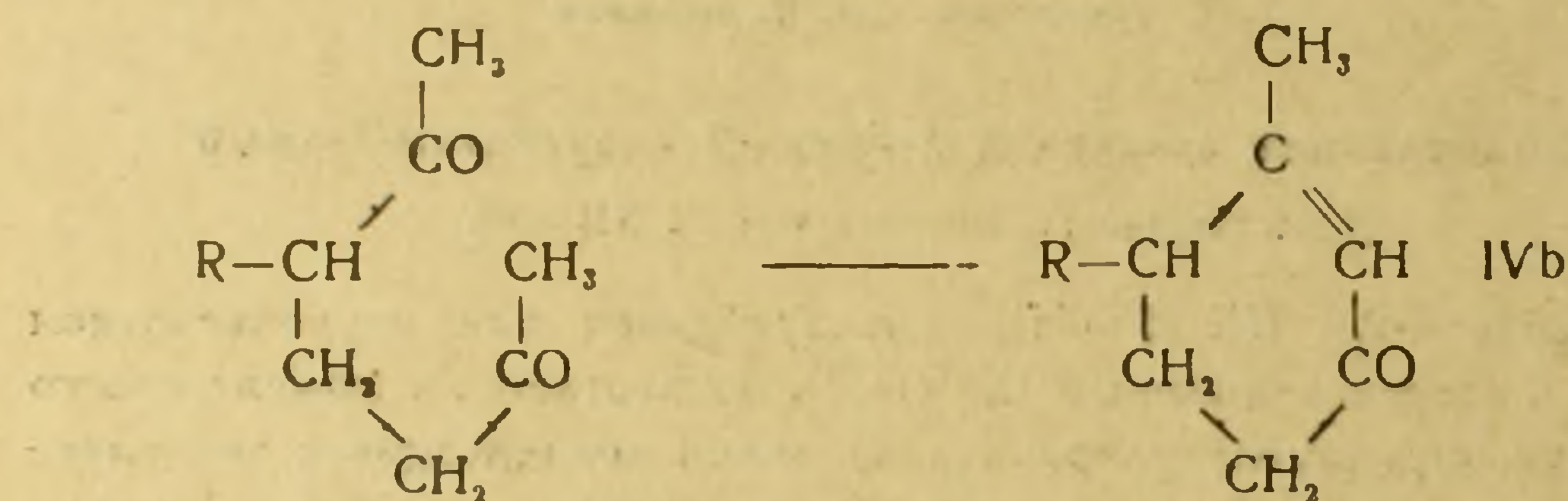
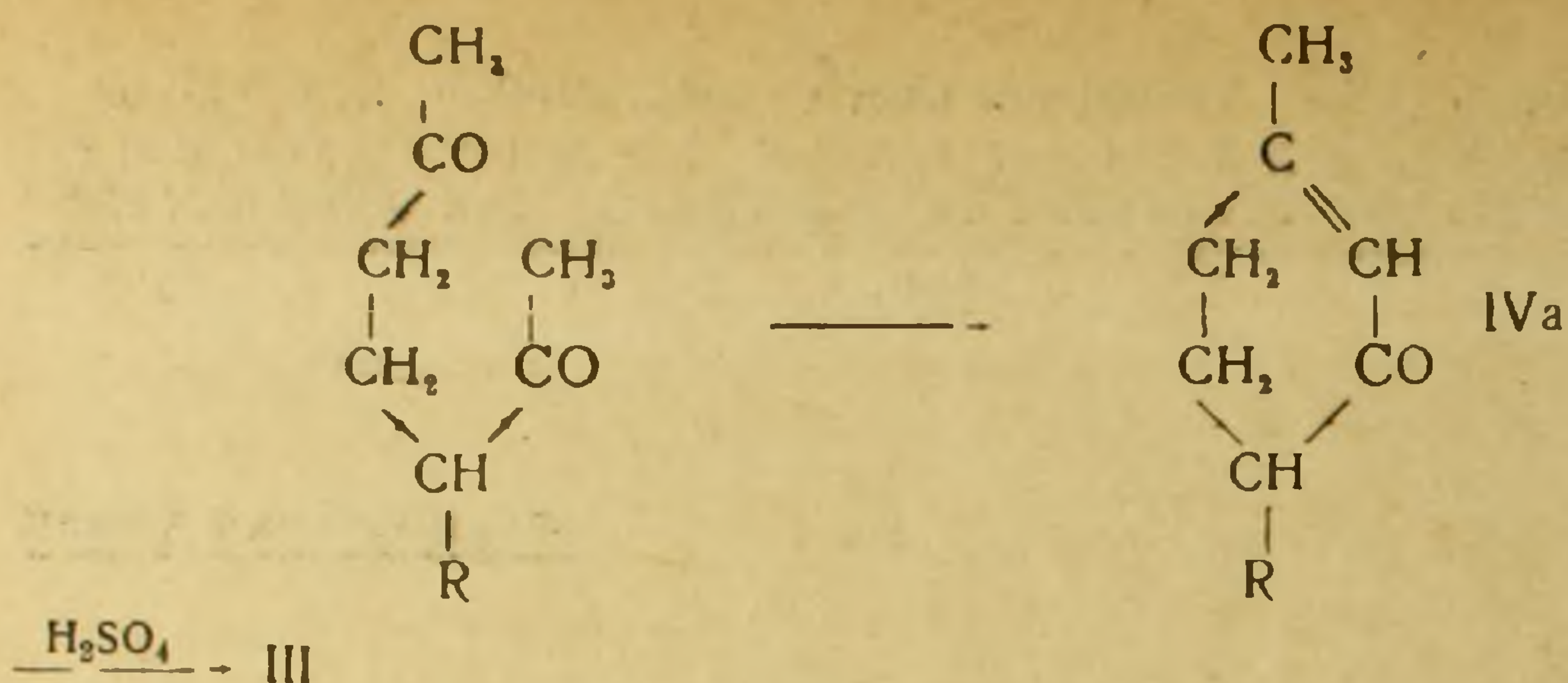
(Представлено Г. Х. Бунятяном 31 XII 1945)

Гептандион-2,6 (III R=H), образующийся при сернокислотном омылении 2-хлоргептен-2-она-6 (II R=H), подвергается в момент своего образования внутримолекулярной альдольной конденсации с последующей дегидратацией, образуя в качестве конечного продукта 1-метил-циклогексен-1-он-3 (IV R=H)⁽¹⁾. При сернокислотном омылении 5-алкил-2-хлоргептен-2-онов-6, получаемых нами путем ацетоуксусного синтеза по схеме



следует ожидать образования одного из двух изомерных метил-алкил-циклогексенонов, или же смеси обоих изомеров

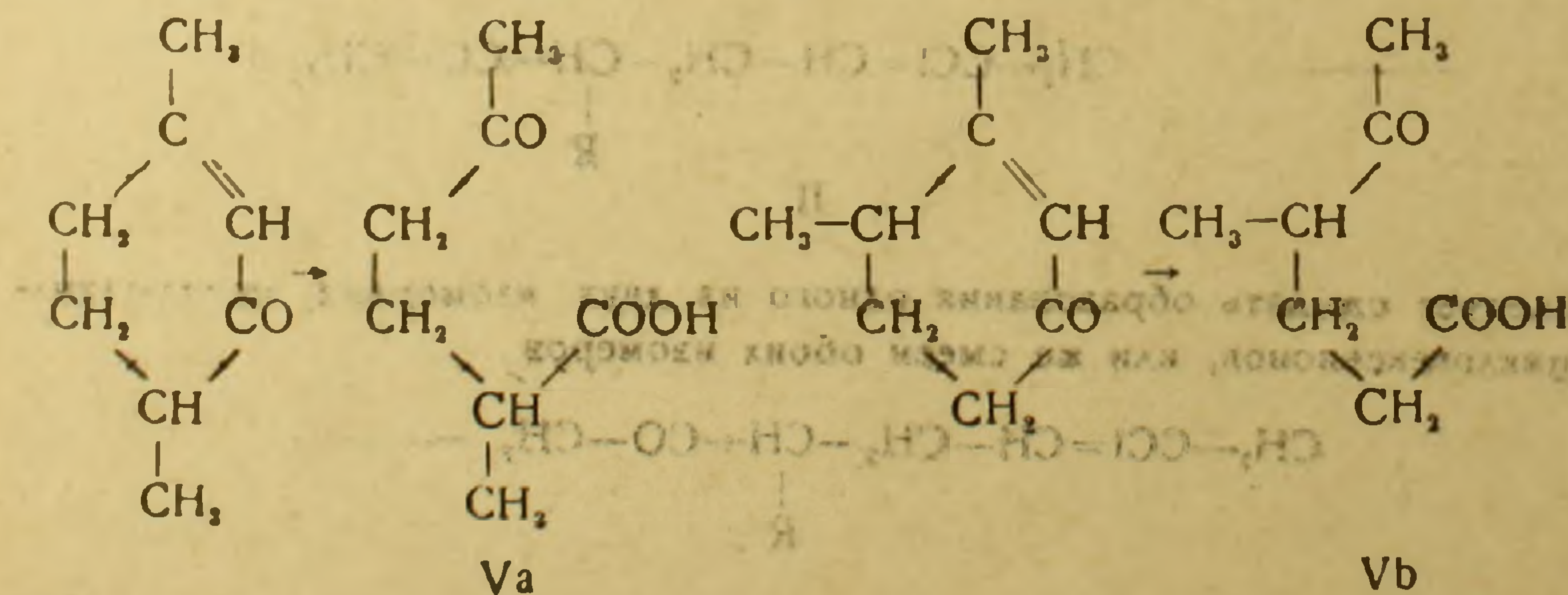




Отсутствие заместителей в α -положении к карбонильной группе, образующейся при омылении алкилхлоргептенонов стерически благоприятствует альдольной конденсации за счет этого карбонила. Поэтому, следует ожидать исключительного или преимущественного образования 1-метил-4-алкилциклогексен-1-онов-3 (IVa).

В настоящем сообщении приводятся результаты сернокислотного омыления 5-метил-2-хлоргептен-2-она-6 (II $\text{R} = \text{CH}_3$). Константы полученного при омылении непредельного кетона не могли быть использованы для его идентификации, так как физические свойства 1,2- и 1,4-диметилциклогексен-1-онов-3 (IV $\text{R} = \text{CH}_3$) до настоящего времени установлены не полностью. Kötze с сотрудниками⁽²⁾, получив 1,4-диметилциклогексен-1-он-3 дегидратацией 1,4-диметилциклогексанола-2-она-3 с помощью щавелевой кислоты, определили только температуру его кипения (75°/19 мм).

Строение полученного нами кетона было определено его окислением. При окислении изомерных диметилциклогексенонов должны образоваться две изомерные кетокислоты



Одна из них— γ -ацетил-*p*-валериановая кислота (Vb) получена и описана F. Lions'ом (3) и G. Chiurdoglu (4) (т. к. 148—151°/11 мм семикарбазон т. пл. 159—162°, 163,5°). α -Метил- γ -ацетилмасляная кислота (Va) впервые получена Ruzicka (5), определившим только температуры кипения самой кислоты и ее этилового эфира (т. кип. кислоты 157—159°/13 мм). Метиловый эфир ее описан Robinson'ом и Walker'ом (6). Из продуктов окисления смеси непредельных углеводородов Chavanne (7) выделил плавящийся при 134° семикарбазон кетокислоты, которая, по предположению автора, должна была быть α -метил- γ -ацетилмасляной кислотой.

При окислении нашего препарата получена кетокислота, кипящая при 154—160° (13 мм) образующая семикарбазон с т. пл. 133—135°. Сопоставление полученных результатов с приведенными выше литературными данными подтверждает предположение, согласно которому продукт сернокислотного омыления 5-метил-2-хлоргептен-2-она-6 является 1,4-диметилциклогексен-1-оном-3.

Работа по синтезу и сернокислотному омылению 5-алкил-2-хлоргептен-2-онов-6 продолжается.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ. Метил- γ -хлоркротилацетоуксусный эфир (I R=CH₃). Приготовлен конденсацией 73 г иодистого метила с натриевым производным γ -хлоркротилацетоуксусного эфира, приготовленным из 73,76 г γ -хлоркротилацетоуксусного эфира, 7,76 г натрия и 88 г абсолютного спирта (кипчение в течение 6 часов). После двух перегонки в вакууме получено 63,09 г (80,39% теоретического количества) бесцветной, нерастворимой в воде, кипящей при 102—104°/3 мм жидкости.

$d_4^{13,5}$ 1,0303 $n_D^{13,5}$ 1,4666 MR_D найдено 59,14
для C₁₁H₁₇O₃Cl $\bar{f}$ вычислено MR_D 59,06

Определение хлора по Кариусу

0,1996 г вещ.	0,1180 г AgCl	14,63% Cl
0,1986 " "	0,1190 " "	14,83 " "
для C ₁₁ H ₁₇ O ₃ Cl вычислен % Cl 15,24		

5-Метил-2-хлоргептен-2-он-6 (II R=CH₃). 40 г метил- γ -хлоркротилацетоуксусного эфира были подвергнуты кетонному расщеплению путем омыления на холоду 105 мл 10%-ного раствора едкого натра (продолжительное стояние, время от времени взбалтываемой смеси) и последующей обработки продукта омыления разбавленной серной кислотой. Получено 16,24 г (58,82% теоретического количества) бесцветной, приятно пахнущей, нерастворимой в воде жидкости с т. кип. 68—70°/7 мм

d_4^{28} 1,0026 n_D^{28} 1,4550 MR_D найдено 43,35
для C₈H₁₂OCl $\bar{f}$ вычислено MR_D 43,55

0,1664 г вещ.	0,1466 г AgCl	21,81% Cl
0,1448 " "	0,1260 " "	21,54 " "
для C ₈ H ₁₂ OCl вычислен % Cl 22,11.		

Семикарбазон, перекристаллизованный из воды, плавится при 115,5—116,5°.

Сернокислотное омыление. 10,29 г 5-метил-хлоргептен-2-она-6 подвергнуты омылению 17,3 мл серной кислоты уд. веса 1,78, сначала при охлаждении ледяной водой, а затем при комнатной температуре (двухдневное стояние). Получено 6,88 г (86,54% теоретического количества) бесцветного вещества, обладающего запахом, близким к запаху циклогексанона и кипящего при 65—66°/8 мм.

$d_4^{26,2}$ 0,9485

$n_D^{26,2}$ 1,4842 MR_D найдено 37,41

для $C_8H_{12}O$ $\overline{=}$ вычислено MR_D 36,49

экзальтация 0,92

0,1340 г вещ. 0,1162 г H_2O 0,3818 г CO_2 9,62% Н 77,68% С

для $C_8H_{12}O$ вычислен % Н 9,68% С 77,42

Вещество обесцвечивает пары брома и раскисляет раствор марганцевокислого калия. Семикарбазон, перекристаллизованный из спирта, плавится при медленном нагревании при 176—177°, а при быстром — при 179°.

Окисление непредельного кетона. 3,1 г непредельного кетона окислены, сначала при охлаждении льдом, а затем при комнатной температуре (стояние в течение ночи) раствором 10,24 г марганцевокислого калия и 0,5 г едкого кали в 244 мл воды. Продукт окисления выделен в виде бесцветного, растворимого в щелочах масла, кипящего при 154—160°/13 мм и обладающего $n_D^{28,6}$ 1,4435.

Трижды перекристаллизованный из воды семикарбазон плавится при 133—135°.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1945, август.

Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ ԵՎ Մ. Օ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

5. Մեթիլ-2-քլորհեպտեն-2-ոն-6-ի թթվային սապոնացումը

Նախորդ աշխատության մեջ ցույց էր տված, որ 2-քլորհեպտեն-2-ոն-6-ի թթվային սապոնացումից առաջանում է 1-մեթիլ-ցիկլոհեքսեն-1-ոն-3-ը: 5-Մեթիլ-2-քլորհեպտեն-2-ոն-6-ի թթվային սապոնացման դեպքում պետք էր սպասել 1,2- կամ 1,4-դիմեթիլցիկլոհեքսենոնների առաջացումը, ըստ որում այդ երկու իզոմերներից վերջինի գոյացումը ստերիկ տեսակետից ավելի հավանական էր:

5-Մեթիլ-2-քլորհեպտեն-2-ոն-6-ի թթվային սապոնացման պրոդուկտի հետազոտության արդյունքների զուգադրումը գրական տվյալների հետ՝ հաստատում է վերը նշված ենթադրությունը: Զհագեցած կետոնի կառույցը վերջնականապես կապացուցվի նրա օքսիդացումից ստացված կետոթթվի և սինթետիկ α-մեթիլ-γ-ացետիլկարաբաթթվի իդենտիֆիկացիայի միջոցով:

Sulphuric Acid Saponification of 5-Methyl-2-chloroheptene-2-one-6

It was previously shown that of the sulphuric acid saponification of 2-chloroheptene-2-one-6, 1-methyl-cyclohexene-1-one-3 was formed. At an analogous transformation of 5-methyl-2-chloroheptene-2-one-6 the formation of 1,2-or 1,4-dimethylcyclohexene-1-one-3 is to be expected and from the steric point of view the formation of the second above mentioned isomer to be more probable. Therefore we had to expect an exclusive or prevailing formation of the latter.

The investigation of the sulphuric acid saponification product from 5-methyl-2-chloroheptene-2-one-6 and the comparison of the results obtained with the literature data available confirms the above stated assumption. The structure of the non-saturated ketone will be definitely proved by stating the identity of the ketonic acid obtained at its oxydation with the synthetic α -methyl- γ -acetylbutyric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян и М. Г. Тутерян. ДАН Арм. ССР, 2, 9, 1945.
2. Kötze, Blendermann, Mähner und Rosenbuch, Lieb. Ann., 400, 82, 1939.
3. F. Lions J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 71, 192, 1938.
4. G. Chiurdoglu. Bull. Soc. chim. Belg. 47, 308, 1938.
5. L. Ruzicka. Helv. chim. Acta, 2, 144, 1919.
6. R. Robinson and J. Walker. C 1936, 1 4307.
7. G. Chavanne. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5], 12, 105, 1926.