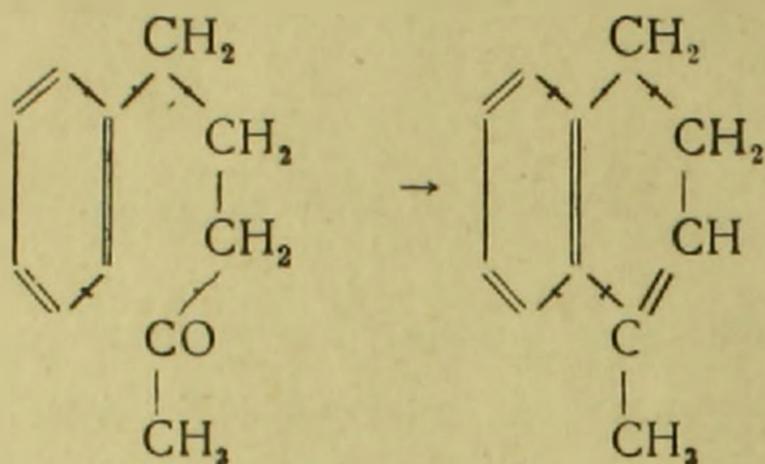


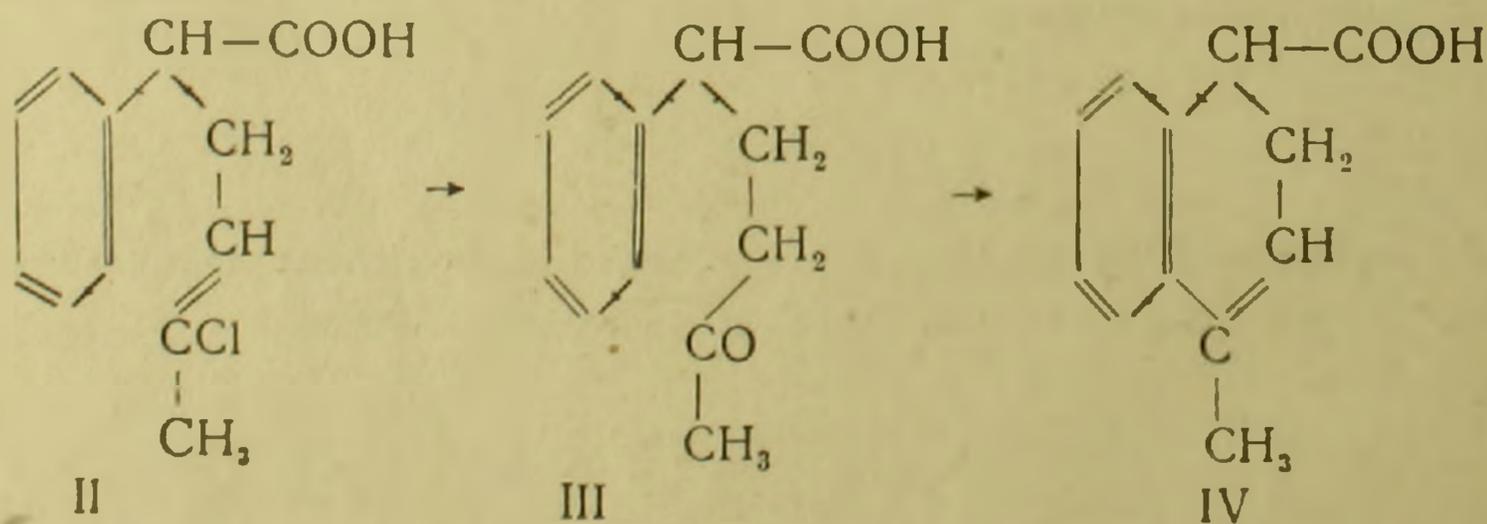
тилмасляная кислота (III), карбонильная группа в которой находится в δ -положении к фенильному ядру. Циклизация этого класса кетопроизводных, происходящая обычно в сильно-кислой среде, неоднократно использовалась ⁽²⁾ при синтезах полициклических соединений. Простейшим случаем такого рода циклодегидратации ароматического кетона является, описанная R. Hirt'ом ⁽³⁾ циклизация γ -фенилпропил-метилкетона в 1-метил-3,4-дигидронафталин,



происходящая при действии 85%-ной серной кислоты на кетон.

Следовательно, при кислотном омылении хлоридов винильного типа, соответствующих аналогично построенным кетопроизводным, надо ожидать непосредственной циклизации последних с образованием дициклических и полициклических соединений. Действительно, на основании опытов С. А. Варданяна (Хим. Институт АН Арм. ССР) при кислотном омылении 5-фенил-2-хлорпентена-2, наряду с небольшим количеством γ -фенилпропилметилкетона, в качестве основного продукта реакции образуется 1-метил-3,4-дигидронафталин.

При сернокислотном омылении фенил- γ -хлоркротилуксусной кислоты следовало, поэтому, ожидать образования не α -фенил- γ -ацетилмасляной кислоты, а продукта ее циклизации—1-метил-3,4-дигидронафталин-карбоновой кислоты-(4). (IV).



Несмотря, однако, на то, что кислота (II) омылялась нами в условиях, применявшихся Hirt'ом для циклизации γ -фенилпропилметилкетона, продуктом омыления оказалось не дигидронафталиновое производное (IV), а кетокислота (III), составу и строению которой соответствуют аналитические данные и химические свойства полученного вещества (отношение к бромю, способность образовывать семикарбазон).

α -Фенил- γ -ацетилмасляная кислота является карбоксилированным в α -положении к ядру γ -фенилпропилметилкетон. Поэтому, сопоставление полученных результатов с результатами Нигт'а приводит к заключению, что наличие карбоксильной группы у α -углеродного атома боковой цепи затрудняет циклизацию ароматических δ -кетопроизводных.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ. Исходный фенилмалоновый эфир был приготовлен обычным путем конденсацией эфиров щавелевой и фенилуксусной кислот с последующим термическим разложением этоксалилфенилуксусного эфира.

Фенил- γ -хлоркротилмалоновый эфир (I). К раствору натриевого производного фенилмалонового эфира, приготовленному из 118 г фенилмалонового эфира, 11,5 г натрия и 130 г абсолютного спирта постепенно прибавлено 74 г 2,4-дихлорбутена-2. Смесь кипятилась в течение 6 часов, после чего спирт полностью отогнан, образовавшаяся соль растворена прибавлением подкисленной воды, маслянистый продукт с помощью дихлорэтана отделен от водного слоя, дихлорэтановый раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием.

После отгонки растворителя продукт дважды перегнан в вакууме. Получено 123,4 г (76,03% теоретического количества) слегка зеленоватого, густого масла, кипящего в температурном интервале 160—165°/4 мм и обладающего следующими свойствами:

d_4^{16} 1,1322	n_D^{16} 1,5100	MR_D найдено	84,30
для $C_{17}H_{21}O_4Cl$ $ F_4$		вычислено MR_D	84,81

Определение хлора по Карнусу:

0,1122 г вещ.	0,0500 г AgCl	11,03% Cl
0,1422 " "	0,0658 " "	11,46 " "
для $C_{17}H_{21}O_4Cl$ вычислен % Cl		10,94

Фенил- γ -хлоркротилуксусная кислота (II). Смесь 42 г едкого натра, 860 мл спирта и 106,5 г фенил- γ -хлоркротилмалонового эфира кипятилась в течение 4 часов, после чего прибавлено 150 мл воды и основная масса спирта отогнана.

К оставшемуся раствору прилито 45 г 25%-ной соляной кислоты и остаток спирта удален из смеси путем продолжительного кипячения. Затем, к теплomu раствору прибавлено еще 105 г соляной кислоты (выделение углекислоты) и выделившееся при этом масло экстрагировано дихлорэтаном. Дихлорэтановый раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. Масло, оставшееся после отгонки дихлорэтана перегналось при 162—165°/3 мм. Получено 67,4 г (91,45% теоретического количества) очень вязкого, зеленоватого масла.

$d_4^{11,5}$ 1,1724	$n_D^{11,5}$ 1,5402	MR_D найдено	60,09
для $C_{12}H_{12}O_2Cl$ $ F_4$		вычислено MR_D	59,95

После долгого стояния вещество закристаллизовалось; т. пл. 55—56°

0,1668 г вещ.	0,1048 г AgCl	15,55% Cl
0,1758 " "	0,1108 " "	15,57
для $C_{12}H_{13}O_2Cl$	вычислен % Cl	15,81

Окисление. 5 г фенил-γ-хлоркродилуксусной кислоты переведены в натриевую соль прибавлением раствора 1 г едкого натра в нескольких мл воды и к полученному раствору (с избытком нерастворившейся соли) при умеренном охлаждении водой, в течение 4—5 часов, постепенно прилит раствор 7 г марганцевокислого калия в 160 мл воды. После стояния в течение ночи перманганат полностью раскислился. Бесцветная жидкость со слабо-щелочной реакцией отфильтрована от перекиси марганца, фильтрат выпарен до небольшого объема и подкислен соляной кислотой. Выделившееся при подкислении масло быстро закристаллизовалось. После двух перекристаллизаций из воды и кипячения высушенного вещества с бензолом получены бесцветные кристаллы с т. пл. 163—164° (фенилянтранная кислота).

α-Фенил-γ-ацетилмасляная кислота (III). К 11 г фенил-γ-хлоркродилуксусной кислоты при перемешивании и охлаждении ледяной водой прилито 60 мл 85%-ной серной кислоты. После прекращения бурного выделения хлористого водорода смесь оставлена на ночь при комнатной температуре. На следующий день к смеси, при охлаждении льдом, постепенно прибавлен двойной объем ледяной воды. Выделившаяся при разбавлении полутвердая масса растворена в эфире, эфирный раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. После удаления эфира осталось желтоватое масло, закристаллизовавшееся при растирании с небольшим количеством бензола. Вещество было отжато от оставшегося масла и несколько раз промыто бензолом. После кристаллизации из бензола получено 4,67 г (46,7% теоретического количества) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 35—36°. Вещество легко растворяется в спирте, хуже—в бензоле и совершенно не растворяется в воде.

3,430 мг вещ.	2,080 мг H_2O	8,750 мг CO_2	6,63% H	69,57% C
3,180 " "	1,928 " "	8,100 " "	6,78 " "	69,47 " "
	для $C_{12}H_{14}O_2$	вычислен % H	6,84% C	69,86

Раствор вещества в эфире окрашивается парами брома. При смешении с раствором семикарбазида, оно образует семикарбазон, который после двукратной перекристаллизации из спирта плавится при 160°.

3,350 мг вещ.	0,480 мл N_2	21° 739 мм	16,18% N
2,851 " "	0,410 " "	21° 737 " "	16,19 " "
	для $C_{12}H_{17}O_2N_2$	вычислен % N	15,96

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

Ֆենիլ- γ -քլորոպրոպիլ- α -ացետախաթթվի թթվային սապոնեցումը

Արոմատիկ շարքի δ -կետոարաթթվաների ցիկլիզացիան բազմիցս օգտագործվել է զին-և պոլիցիկլիկ միացությունների սինթեզներում: Նման ցիկլոդեհիդրատացիայի ամենապարզ օրինակն է γ -ֆենիլպրոպիլմեթիլկետոնի ցիկլիզացիան, որը տեղի է ունենում վերջինիս վրա 85% ծծմբական թթվի ազդեցության դեպքում: Ֆենիլ- γ -քլորոպրոպիլ- α -ացետախաթթվի թթվային սապոնեցման դեպքում պետք է, հետևապես, սպասել ոչ թե α -ֆենիլ- γ -ացետախաթթվի, այլ նրա ցիկլիզացիայի պրոդուկտ՝ 1-մեթիլ-3,4-դինիդրոնավթալինկարբոնաթթվի-(4) գոյացումը:

Ֆենիլ- γ -քլորոպրոպիլ- α -ացետախաթթուն պատրաստված է 2, 4-դիքլորբուտեն-2-ից մալոնային սինթեզի միջոցով: Հակառակ սպասածին՝ նրա թթվային սապոնեցման պրոդուկտն էր α -ֆենիլ- γ -ացետախաթթուն: Վերջինս հանդիսանում է ֆենիլ խմբի նկատմամբ α -դրուժյամբ կարբոքսիլացված γ -ֆենիլպրոպիլմեթիլկետոն: Այդ երկու նյութերի տարբեր վերաբերմունքը ծծմբական թթվի նկատմամբ բերում է այն եզրակացության, որ կարբոքսիլ խմբի առկայությունը կողքի շղթայի α -ածխածնի մոտ դժվարացնում է արոմատիկ δ -կետոարաթթվաների ցիկլիզացիան:

G. T. Tatevossian and A. G. Vardanian

Sulphuric Acid Saponification of Phenyl- γ -chlorocrotylacetic Acid

The cyclisation of aromatic δ -ketoderivatives was more than once used for syntheses of di- and polycyclic compounds. The simplest case of such a cyclodehydration is the cyclisation of γ -phenylpropylmethylketone, which takes place at the action of 85% sulphuric acid upon it.

At the sulphuric acid saponification of phenyl- γ -chlorocrotylacetic acid therefore the formation not of α -phenyl- γ -acetylbutyric acid, but a cyclisation product of it—1-methyl-3,4-dihydronaphthalenecarboxylic acid-4 was to be expected.

Phenyl- γ -chlorocrotylacetic acid is prepared of 2,4-dichlorobutene-2 by means of a malonic synthesis. The sulphuric acid saponification product of it appeared beyond expectation to be α -phenyl- γ -acetylbutyric acid. The latter is carboxylized in a α -position to the phenylic nucleus γ -phenylpropyl-methylketone. The different behaviour of these matters in relation to sulphuric acid leads to the conclusion that the presence of the carboxylic groups at the α -carbon atom of the side chain hampers the aromatic δ -ketoderivatives cyclisation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Կատեվոսյան, Մ. Օ. Մելիկյան և Մ. Գ. Կուտերյան. *Изв. АН Арм. ССР*, № 5—6, стр. 37, 1944. Գ. Թ. Կատեվոսյան և Մ. Ա. Ուկոցոսյան. *ДАН Арм. ССР*, 3, стр. 15, 1945. Գ. Թ. Կատեվոսյան և Մ. Օ. Մելիկյան. *ДАН Арм. ССР*, 3, стр. 75, 1945.
2. E. Bergmann. *Journ. Org. Chem.* 4, 1, 1939; Ch. Bradsher. *Journ. Am. Chem. Soc.* 62, 486, 1940; Ch. Bradsher and E. Smith. *Journ. Am. Chem. Soc.* 65, 854, 1643, 1943.
3. Rapson and Robinson. *Journ. Chem. Soc.* 1538, 1935.