ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

VIII 1948 2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действ. чл. АН Армянской ССР и А. А. Мелик-Адамян

Изменение запаха в ряду эфиров ацетиленкарбоновых кислот в зависимости от положения тройной связи и строения углеродной цепочки. I. Синтез эфиров децин- и нонин-карбоновых кислот

(Представлено 16 X 1947)

Среди факторов, оказывающих влияние на запах органического соединения, как наличие осмофорных групп, положение замещающих групп, величина молекулы и т. д., наиболее важное значение имеет взаимное расположение осмофорных групп, а также местоположение двойной и тройной связей.

В литературе известно много примеров, когда изомерные вещества, отличающиеся друг от друга лишь положением замещающих групп или местоположением двойной связи, обладают различными запахами. Например, гераниол и линалоол, являющиеся спиртами терпенового ряда, с двумя двойными связями, но с различным расположением последних, обладают совершенно различными запахами: гераниол пахнет геранью, а линалоол—ландышем. Часто перемещение двойной связи внутри молекулы приводит к полному изменению, а иногда и исчезновению запаха.

Все, сказанное относительно двойной связи, может быть отнесено и к тройной связи. Следует отметить, однако, что влияние тройной связи на изменение запаха изучено совершенно недостаточно. Среди органических соединений, содержащих тройную связь, в качестве душистых веществ известны только эфиры ацетиленкарбоновых кислот, содержащих в молекуле от 8 до 11 углеродных атомов. Причем, в описанных объектах, тройная связь находится в положении 1 по отношению к карбоксилу.

В промежутке от C_7 до C_{11} в литературе описано лишь 9 кислот и 19 соответствующих эфиров, а именно:

1) гептинкарбоновая—$CH_3(CH_2)_4C{\equiv}CCOOH$,
2) октинкарбоновая —$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CCOOH$,
3) 2-метилгексин-5-карбоновая—$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_2C{\equiv}CCOOH$,

4) 2-метилгептин-6-карбоновая — $CH_3\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H(CH_2)_3C\equiv CCOOH$,

5) нонинкарбоновая — $CH_3(CH_2)_6C\equiv CCOOH$

кислоты, которые были получены Муро ([1]) и Деланжем ([2]) (Moureu, Delange);

6) 4,4-диметилпентин-1-карбоновая — $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-CH_2-C\equiv CCOOH$

кислота, синтезированная Фаворским и Е. Опель ([3]);

7) 9-децинкарбоновая кислота — $HC\equiv C(CH_2)_8COOH$, — синтезированная Крафтом ([4]) (Krafft F.);

8) 8-децинкарбоновая кислота — $CH_3C\equiv C(CH_2)_7COOH$, — синтезированная Веландером ([5]) (Welander);

9) 2-гептинкарбоновая кислота — $CH_3C\equiv C-CH_2\underset{\underset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{C}H-COOH$, —

полученная Г. Т. Татевосяном и Е. Т. Бабаян ([6]).

Эфиры ацетиленкарбоновых кислот были получены соответственно теми же авторами ([7,8]).

В настоящей работе излагаются первые результаты начатого систематического исследования по изучению зависимости между запахом и строением ряда эфиров ацетиленкарбоновых кислот.

Нами был разработан новый метод получения ацетиленкарбоновых кислот с тройной связью в противоположном от карбоксила конце цепи. Для синтеза описываемых нами ацетиленкарбоновых кислот и их эфиров был применен комбинированный способ, основанный главным образом на ацетоуксусном синтезе. Синтез проводился по следующей схеме: в молекулу ацетоуксусного эфира последовательно вводились насыщенный и ненасыщенный галогеналкилы. Полученный двузамещенный ацетоуксусный эфир подвергался кислотному расщеплению:

$$CH_3-CO-\overset{\overset{\displaystyle R_1}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}-COOC_2H_5 \longrightarrow R_1-\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}H-COOH,$$

где R — насыщенный, а R_1 — ненасыщенный галогеналкил.

Двойная связь подобной непредельной кислоты насыщалась бромом с последующим отщеплением двух молекул бромистого водорода и образованием тройной связи.

Так, желая получить нонинкарбоновую кислоту с тройной связью в положении 3 по отношению к карбоксилу, мы последовательно за

мещали оба водорода ацетоуксусного эфира на изоамиловый и аллиловый радикалы, действуя в первом случае изоамилбромидом, а во втором—аллилбромидом на натриевое производное ацетоуксусного эфира. В ряде опытов вместо ожидаемого двузамещенного ацетоуксусного эфира получались продукты его расщепления, кипящие значительно ниже (до 100—110°/12 *мм*). Было установлено, что причиной, вызывающей расщепление молекулы, была обработка реакционной смеси водой (с целью выделения плохо растворяющегося в ней эфира). Во всех случаях выделения продукта без помощи воды (путем отделения осадка отсасыванием и последующей разгонкой), расщепление двузамещенных ацетоуксусных эфиров не наблюдалось. Полученный изоамилаллилацетоуксусный эфир подвергался кислотному расщеплению действием спиртоводного раствора едкого кали:

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{\displaystyle CH_2-CH=CH_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{CH}}-COOR$$

Образующаяся калиевая соль изоамилаллилуксусной кислоты разлагалась слабой соляной кислотой и выделенная ненасыщенная кислота подвергалась бромированию в среде четыреххлористого углерода. Путем действия спиртовым раствором едкого кали, от бромида были отняты 2 молекулы HBr:

$$CH_2Br-CHBr-CH_2-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{CH}}-COOH \longrightarrow CH\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{CH}}-COOH,$$

в результате чего была получена изононинкарбоновая кислота (изоамилбутинкарбоновая кислота). Этерификация этой ацетилкарбоновой кислоты проводилась, как обычно,—нагреванием с соответствующим спиртом (в нашей работе—метиловым) в присутствии крепкой серной кислоты:

$$HC\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{CH_3OH} HC\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{CH}}-COOCH_3 \quad (1)$$

Аналогичным методом, с той только разницей, что вместо аллилбромида был взят другой непредельный галогеналкил, а именно—1,3 дихлорбутен-2 (удобный еще тем, что он содержит уже галоид при двойной связи и тем самым избавляет от бромирования в стадии после кислотного расщепления), нами была получена изодецинкарбоновая (изоамилпентинкарбоновая) кислота и ее метиловый эфир

$$CH_3-C\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{CH}}-COOCH_3 \quad (2)$$

Обе ацетиленкарбоновые кислоты, их метиловые эфиры, а также и

Физико-химические свойства ацетиленкарбоновых

№ п. п.	Название и формула	Брутто формула	Мол. вес	Темпер. плавления °С	Темпер. кипения °С	Остаточ. давлен. в мм Hg
1	Изоамилаллилацетоуксусный эфир $CH_3-CH=CH_2$ | $CH_3-CO-C-COOC_2H_5$ | C_5H_{11}	$C_{14}H_{24}O_3$	240	—	97—100	3
2	Изоамил-γ-хлоркротилацетоуксусный эфир $CH_3-CH=CCl-CH_2$ | $CH_3-CO-C-COOC_2H_5$ | C_5H_{11}	$C_{15}H_{25}O_3Cl$	288,5	—	169—170	19
3	Изононинкарбоновая кислота $HC\equiv C-CH-CH-COOH$ | C_5H_{11}	$C_{10}H_{16}O_2$	168	—	149—150	4
4	Изодецинкарбоновая кислота $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH-COOH$ | C_5H_{11}	$C_{11}H_{18}O_2$	182	—	145—146	6
5	Децинкарбоновая кислота $HC\equiv C(CH_2)_8COOH$	$C_{11}H_{18}O_2$	182	40—41	146—148	4
6	Метиловый эфир изононинкарбоновой кислоты $HC\equiv C-CH_2-CH-COOCH_3$ | C_5H_{11}	$C_{11}H_{18}O_2$	182	—	115—118	3
7	Метиловый эфир изодецинкарбоновой кислоты $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH-COOCH_3$ | C_5H_{11}	$C_{12}H_{20}O_2$	196	—	113—114	9
8	Метиловый эфир децинкарбоновой кислоты $HC\equiv C(CH_2)_8COOCH_3$	$C_{12}H_{20}O_2$	196	—	113—114	4

Все указанные в таблице вещества, кроме децинкарбоновой кислоты, полученной Крафтом, описываются впервые.

d_4	n_d	MR найд.	MR вычисл.	Элементарный анализ					
				галоид		найдено		вычислено	
				найдено по Карнусу	вычисл.	C	H	C	H
$d_4^{16}=0.9552$	$n_d^{16}=1.4492$	67.86	69.05	—	—	70.03	10.09	70.00	10.08
$d_4^{16}=1,0187$	$n_d^{16}=1.4603$	77.57	77.53	12.19	12.30	—	—	—	—
$d_4^{16}=0.996$	$n_d^{15}=1.4630$	47.41	47.91	—	—	70,2	10.01	71.4	9.57
$d_4^{16}=0,9588$	$n_d^{15}=1,4600$	52,30	52,66	—	—	70.85	9.81	72.5	9.31
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$d_4^{20}=0.954$	$n_d^{20}=1.4485$	52.39	52.85	—	—	—	—	—	—
$d_4^{20}=0,924$	$n_d^{20}=1.4468$	57.13	57.27	—	—	—	—	—	—
$d_4^{20}=0,917$	$n_d^{20}=1,4442$	56.99	57.27	—	—	72.4	9.92	73.4	10.2

промежуточные продукты — двузамещенные ацетоуксусные эфиры в литературе до сих пор описаны не были.

Желая иметь для сравнения эфир кислоты с тройной связью в наиболее удаленном от карбоксила положении, нами была повторена работа Крафта ([4]) по получению дегидроундециленовой (9-децинкарбоновой) кислоты, а также получен ее метиловый эфир:

$$HC{\equiv}C(CH_2)_8COOCH_3, \qquad (3)$$

который ни Крафтом, ни другими исследователями получен не был. (Крафт получил лишь этиловый эфир и из его свойств указал только температуру кипения).

Все полученные метиловые эфиры трех упомянутых ацетиленкарбоновых кислот обладают запахом. В то время, как эфир дегидроундециленовой кислоты обладает фруктовым запахом, напоминающим запах эфиров кислот жирного ряда нормального строения, запах метиловых эфиров двух других ацетиленкарбоновых кислот резко отличается от запаха первого эфира. Они обладают ярко выраженным цветочно-медовым запахом. Как и следовало ожидать, запах эфира изононинкарбоновой кислоты более интенсивен по сравнению с запахом эфира изодецинкарбоновой кислоты, хотя они и имеют почти одинаковую структуру; интенсивность запаха эфира изононинкарбоновой кислоты объясняется меньшим молекулярным весом.

Как известно, эфиры ацетиленкарбоновых кислот, описанные ранее ([9]), где тройная связь находится в положении 1 по отношению к карбоксилу, обладают запахом свежести, подобным запаху зеленых листьев фиалки. Весьма интересно отметить, что в синтезированных двух новых эфирах сохраняется цветочный запах, когда тройная связь удалена до положения 3. Если же при одном и том же числе С-атомов тройная связь в молекуле удалена до положения 9, то эфир обладает запахом фруктовым, очень похожим на запах эфиров жирных кислот нормального строения.

Исследования продолжаются в различных направлениях.

Академия Наук Армянской ССР
Ереван, 1947, сентябрь.

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Ա. Ա. ՄԵԼԻՔ-ԱԴԱՄՅԱՆ

Հոտի փոփոխությունը ացետիլենկարբոնաթթուների էսթերների շարքում՝ եռակի կապի դիրքի եվ ածխածնային շղթայի կառուցվածքի կապակցությամբ։
I. Դեցին- եվ նոնինկարբոնաթթուների էսթերների սինթեզ

Մշակված է, կարբօքսիլի նկատմամբ 3 դիրքում եռակի կապով հանդերձ, ացետիլենկարբոնաթթուների և նրանց էսթերների ստացման նոր մեթոդ։ Վերջինս հիմնված է ացետոքացախաթթվային սինթեզի վրա՝ ացետոքացախաթթվային էսթերի մոլեկուլի մեջ մտցնելով հագեցած և ոչ հագեցած հալոգենալկիլներ, այնուհետև՝ երկտեղակալված ացետոքացախաթթվական էսթերի թթվային ճեղքումով, ստացված ոչ հագեցած թթվի կրկնակի կապի հագեցմամբ բրոմով և կծու կալիումի ազդեցությամբ HBr-ի երկու մոլեկուլների պոկումով։

Ստացված են գրականության մեջ չնկարագրված իզոնոնինկարբոնաթթու (իզոամիլբուտինկարբոնաթթու), իզոդեցինկարբոնաթթու (իզոամիլդեցինկարբոնաթթու) և նրանց մեթիլային էթերները, 9-գիցինկարբոնաթթվի (գեհիդրոուռոդեցիլենաթթվի) մեթիլային էթեր. ինչպես նաև, որպես միջանկյալ պրոդուկտներ, իզոամիլալկիլացետոքացախաթթվի և իզոամիլբրոմկրոտիլացետոքացախաթթվի էթերները:

Ացետիլենկարբոնաթթուների ստացված բոլոր երեք էթերներն էլ անուշահոտ են, Գեհիդրոուռոդեցիլենաթթվի մեթիլային էթերն ունի մրգի հոտ, որը միանգամայն նման է նորմալ կառուցվածք ունեցող ճարպային շարքի թթուների էթերների հոտին, իսկ իզոնոնին և իզոդեցինկարբոնաթթուների էթերներն ունեն ծաղկա-մեղրային հոտ: Ընդ որում իզոնոնինկարբոնաթթվի էթերների հոտն ավելի ինտենսիվ է, քան իզոդեցինկարբոնաթթվի էթերի հոտը, որ բացատրվում է ավելի փոքր մոլեկուլար քաշով: Նախկինում նկարագրված ացետիլենկարբոնաթթուների էթերները, որոնց եռակի կապը գտնվում է կարբօքսիլի նկատմամբ 1 դիրքում, ունեն թարմության, մանուշակի կանաչ տերևների հոտի նման հոտ: Հետաքրքրական է նկատել, որ սինթեզված երկու նոր էթերների մեջ, եռակի կապը 3—դիրքը տեղաշարժելու դեպքում, ծաղկային հոտը պահպանվում է, բայց եռակի կապը մինչև 9 դիրքը տեղաշարժվելու և ածխածնային ատոմների նույն քիվը պահպանելու դեպքում, էթերն ստանում է մրգի հոտ, որը նման է նորմալ կառուցվածք ունեցող ճարպային թթուների էթերների հոտին:

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. P. № 132802. 2. *Moureu, Delange.* B (3) 23. 618. 3. *Фаворский* и *Е. Опель.* ЖРФХО. 50, 74, 1918. 4. *F. Krafft.* B 29, 2233. 5. *Welander.* B 28, 1448. 6. *Г. Т. Татевосян* и *Е. Т. Бабаян.* ДАН Арм. ССР, 6. № 2, 1917. 7. *Moureu, Delange.* B (3), 31, 683. 8. D. R. P. № 158252. 9. *В. И. Исагулянц.* „Синтетические душистые вещества", Гизлегпром, 1936.