

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

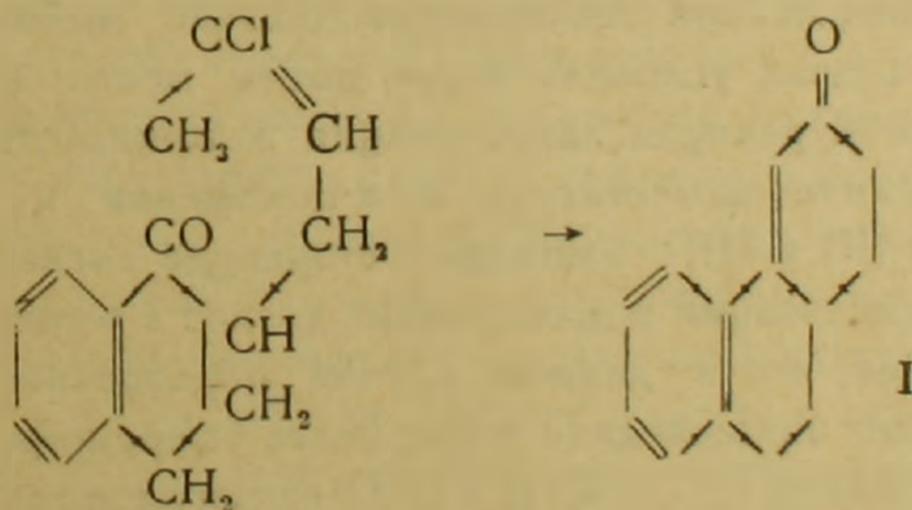
Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян

Синтез полициклических гидроароматических кетов. I. 3-кето-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрен

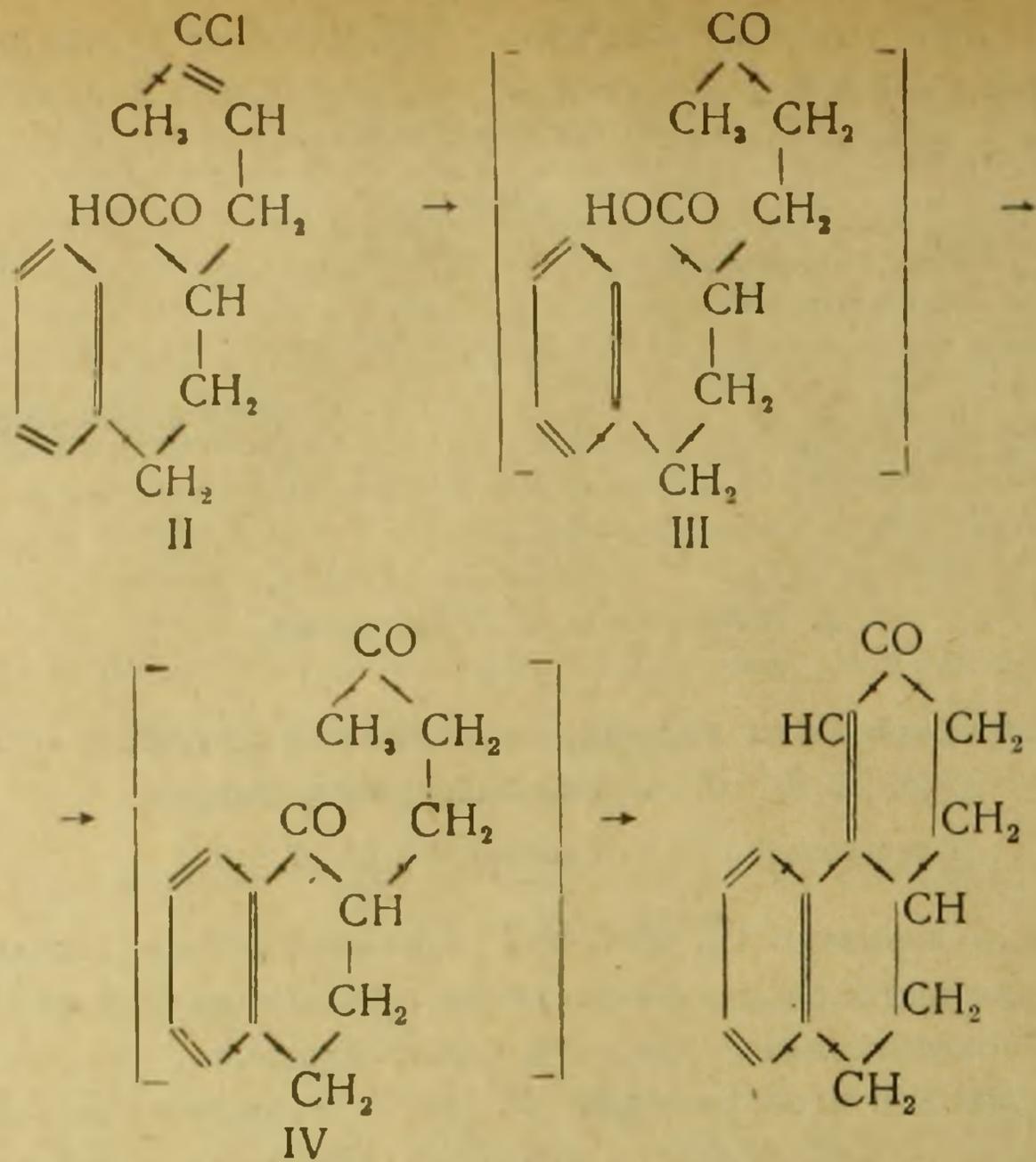
(Представлено С. П. Гамбаряном 16 IV 1946)

Ранее было показано (¹), что при сернокислотном омылении непредельных δ -хлоркетонов с атомом хлора при этиленовой связи образуются циклические кетоны—гомологи циклогексенона.

Распространение этой реакции на ди- и полициклические непредельные хлоркетоны аналогичного строения могло бы привести к синтезу полициклических гидроароматических кетонов; так, при сернокислотном омылении δ -(3-хлоркротил)- α -тетралона следует ожидать образования 3-кето-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрена (I):



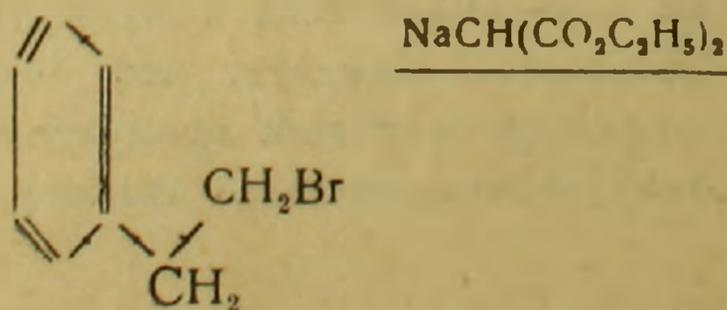
Одним из наиболее употребительных способов синтеза замещенных α -тетралонов является, как известно, циклодегидратация соответствующих замещенных γ -фенилмасляных кислот с помощью концентрированной серной кислоты. Ввиду того, что под влиянием того же реагента легко омыляются хлориды винильного типа и подвергаются циклизации 1,5-дикетопроизводные, следовало ожидать, что 3-кето-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрен окажется конечным продуктом действия серной кислоты на α -(3-хлоркротил)- γ -фенилмасляную кислоту (II):

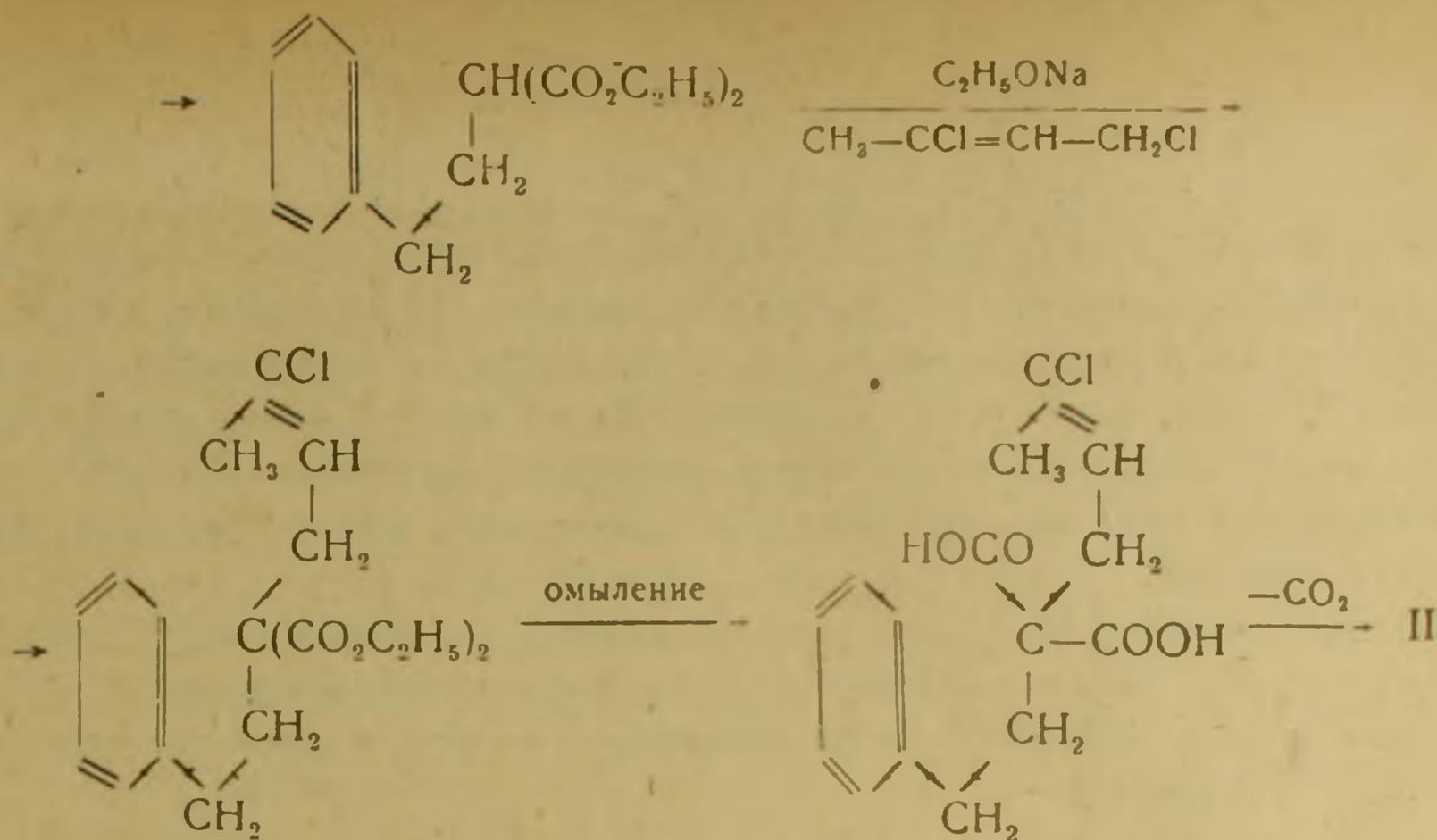


δ -Кетокислоты типа кислоты (III) при действии холодной концентрированной серной кислоты не образуют лактолов или неопределенных лактонов (²). Циклизация же γ -арилмасляных кислот в α -тетралоны происходит при повышенной температуре (обычно применяется нагревание до 100°), а в этих условиях могла иметь место в качестве побочной или основной реакции лактонизация кето-кислоты (III). С другой стороны, наличие заместителя в α -положении к карбоксильной группе в кислотах (II) и (III), благоприятствующее согласно некоторым наблюдениям (³) циклизации арилмасляных кислот в α -тетралоны, давало основание надеяться, что в данном случае образование замещенного тетралона (IV) будет происходить и при более умеренных температурах.

Получению 3-кето-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрена путем сернокислотного омыления α -(3-хлоркротил)- γ -фенилмасляной кислоты и посвящено настоящее сообщение.

Исходная α -(3-хлоркротил)- γ -фенилмасляная кислота была получена путем малонового синтеза по следующей схеме:





Продуктом сернокислотного омыления этой кислоты, действительно, оказался описанный Маннш'ом (4) 3-кето-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрен, образовавшийся с выходом в 74,9% теоретического количества.

Синтез гомологов 3-кетогексагидрофенантрена, а также и других полициклических гидроароматических кетонов путем сернокислотного омыления соответствующих α -(3-хлоркротил)- γ -арилмасляных кислот в настоящее время продолжается.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ. β -Фенилэтил,-(3-хлоркротил)-малоновый эфир. К раствору натриевого производного β -фенилэтилмалонового эфира, приготовленному из 44,2 г β -фенилэтилмалонового эфира, 4,6 г натрия и 85 мл абсолютного спирта, при помешивании, постепенно прибавлено через обратный холодильник 26 г свежее-перегнанного 2,4-дихлорбутена-2. После непродолжительного стояния при комнатной температуре смесь была подогрета до кипения и кипятилась в течение 3 $\frac{1}{2}$ часов, после чего оставлена на ночь. После отгонки спирта, к остатку прилита подкисленная соляной кислотой вода (полное растворение осадка бромистого натрия), продукт реакции с помощью дихлорэтана отделен от водного слоя, дихлорэтановый раствор промыт водой и высушен безводным сернокислым натрием.

После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. До 202° перегналось несколько мл начальной фракции, состоящей, повидимому, из непрореагировавшего β -фенилэтилмалонового эфира.

Основная масса вещества перегналась при 202--207°/10—11 мм. После второй перегонки получено 46,77 г (79,24% теоретического количества) кипящего при 205—207°/10,5—11 мм, слегка желтоватого, довольно густого масла, со следующими свойствами:

d_4^{13} 1,1137	n_D^{13} 1,5030	MR_D найдено	93,56
для $C_{19}H_{25}O_4Cl$	$\left \right. \frac{1}{4}$ вычислено	MR_D	94,04

Определение хлора по Кариусу:

0,2108 г вещ.	0,0852 г AgCl	10,00% Cl
0,1860 " "	0,0773 " "	9,72% "
для $C_{19}H_{25}O_4Cl$ вычислен % Cl		10,07

β-Фенилэтил-(3-хлоркротил)-малоновая кислота. Смесь 44,4 г *β*-фенилэтил-(3-хлоркротил)-малонового эфира, 15 г едкого натра и 220 мл водного спирта кипятилась с обратным холодильником в течение 2½ часов, после чего прибавлено 80 мл воды и спирт полностью отогнан. К охлажденному раствору постепенно прибавлено 68 г 20%-ой соляной кислоты; выделившееся при подкислении масло быстро закристаллизовалось.

После двукратной перекристаллизации из разбавленного спирта получено 32 г (86,06% теоретического количества) бесцветного, плавящегося при 164—165°, нерастворимого в воде и растворяющегося в спирте вещества.

0,1086 г вещ.	0,0538 г AgCl	12,26% Cl
0,1376 " "	0,0668 " "	12,02 "
для $C_{16}H_{17}O_4Cl$ вычислен % Cl		11,97

α-(3-Хлоркротил)-γ-фенилмасляная кислота (II). 27 г *β*-фенилэтил-(3-хлоркротил)-малоновой кислоты разложены нагреванием в небольшой колбе Кляйзена. После полного прекращения выделения углекислоты, оставшееся масло перегнано в вакууме. Получено 21,85 г (95% теоретического количества) кипящего при 203—204°/8 мм слегка желтоватого вязкого масла, со следующими свойствами:

$d_4^{13.5}$ 1,1286	$n_D^{13.5}$ 1,5295	MR _D 69,08
для $C_{14}H_{17}O_2Cl$ F ₄ вычислено MR _D 69,18		

0,1880 г вещ.	0,1020 г AgCl	13,43% Cl
0,1351 " "	0,0748 " "	13,70 "
для $C_{14}H_{17}O_2Cl$ вычислен % Cl		14,03

3-Кето-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрен (I). К 6,3 г *α*-(3-хлоркротил)-*γ*-фенилмасляной кислоты при охлаждении ледяной водой постепенно и при перемешивании прибавлено 32 мл серной кислоты уд. веса 1,80. При этом происходило обильное выделение хлористого водорода. Смесь в течение одного часа стояла при комнатной температуре, а затем осторожно подогревалась в атмосфере азота, причем температура вначале поддерживалась при 40—50°, а затем была повышена до 60—70°. Нагревание продолжалось 2½ часа, после чего смесь оставлена на ночь при комнатной температуре. При разбавлении смеси равным объемом воды (постепенное прибавление кусочков льда) выделилась густая масса, которая была отделена от воды с помощью эфира. Эфирный раствор для удаления непрореагировавших кислот был тщательно промыт раствором едкого натра, затем водой и высушен безводным сернокислым натрием.

При подкислении промывного щелочного раствора соляной кислотой раствор слегка помутнел, но заметных количеств какого-либо, нерастворимого в воде вещества, при этом не выделилось.

Масло, оставшееся после удаления эфира быстро закристаллизовалось. После двукратной кристаллизации из разбавленного спирта получено 3,7 г (74,9% теоретического количества) нерастворимых в воде и растворяющихся в спирте бесцветных игольчатых кристаллов. Вещество медленно обесцвечивает бромную воду и раскисляет раствор марганцевокислого калия. Плавится оно при 80°.

Выводы. Показано, что α -(3-хлоркротил)- γ -фенилмасляная кислота при действии на нее горячей (50—70°) серной кислоты подвергается омылению и последующей двойной циклизации с образованием 3-кето-1, 2, 3, 9, 10, 11-гексагидрофенантрена. Выход последнего достигает 74—75% теоретического количества.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1946, январь.

Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Պոլիցիկլիկ հիդրոարոմատիկ կետոնների սինթեզ: I. 3-կետո-1, 2, 3, 9, 10, 11-
-հեքսահիդրոֆենանտրեն

Նախորդ աշխատություններում ցույց էր տրված, որ կրկնակի կապի մաս քլոր պարունակող շնագեցած δ -քլորկետոնները խիտ ծծմբական թթվի ազդեցութեան տակ ենթարկվում են սապնեցման, առաջացնելով 1,5-դիկետոններ, որոնց հետագա ցիկլիզացիայից գոյանում են ցիկլոհեքսենոնի հոմոլոգներ:

Չնայած, քլոր պարունակող կողքի շղթա ունեցող, նման կառուցված ցիկլիկ կետոնների թթվային սապնեցման դեպքում պետք էր, ըստ անալոգիայի, սպասել դի- և պոլի-ցիկլիկ հիդրոարոմատիկ կետոնների գոյացմանը, մասնավորապես β -(3-քլորկրոտիլ)- α -տետրալանը պետք է առաջացնեն 3-կետո-1, 2, 3, 9, 10, 11-հեքսահիդրոֆենանթրեն:

Քանի որ տեղակալված α -տետրալոնները, իրենց հերթին, գոյանում են համապատասխան γ -թրիկարազաթթուներից նույն խիտ ծծմբական թթվի ազդեցութեան տակ, պետք էր սպասել, որ այդ ուսուցանող փոխազդեցությունից α -(3-քլորկրոտիլ)- γ -ֆենիլկարազաթթվի հետ, վերջինիս սապնեցման և կրկնակի ցիկլիզացիայի հետևանքով տեղի կունենա 3-կետո-1, 2, 3, 9, 10, 11-հեքսահիդրոֆենանթրենի անմիջական գոյացումը:

α -(3-քլորկրոտիլ)- γ -ֆենիլկարազաթթուն ստացված է ֆենիլ-էթիլմալոնաէսթերից և 2, 4-դիքլորբուտենից մալոնային սինթեզի միջոցով: Սպասածի համաձայն, այդ նյութի և ծծմբական թթվի փոխազդեցութեան պրոդուկտ հանդիսացավ 3-կետո-1, 2, 3, 9, 10, 11-հեքսահիդրոֆենանթրենը, որի ելքը կազմում է տեսականի 74—75%-ը:

G. T. Tatevossian and A. G. Vardanian

The Synthesis of Polycyclic Hydroaromatic Ketones. I. 3-Keto-1, 2, 3, 9, 10, 11-hexahydrophenanthrene

It has been formerly shown that unsaturated δ -chloroketones with one atome of chlorine at a double bond under the action of concentrated sulphuric acid saponify into 1,5-diketones, the cyclisation of which result in the formation of cyclohexenone homologues.

At the sulphuric acid saponification of cyclic ketones of an analogous structure with unsaturated chlorine containing substitutes the formation of di-and polycyclic hyd-

roaromatic ketones is analogically to be expected. In particular β -(3-chlorocrotyl)- α -tetralone has to form 3-keto-1, 2, 3, 9, 10, 11-hexahydrophenanthrene.

However as far as the substituted α -tetralones are formed in turn from the corresponding γ -arylbutyric acids under the action of the same concentrated sulphuric acid, we had to expect that at the interaction of this reagent with α -(3-chlorocrotyl) γ -phenylbutyric acid a direct formation of 3-keto-1, 2, 3, 9, 10, 11-hexahydrophenanthrene would take place as a result of saponification and a subsequent double cyclisation of the mentioned acid.

α -(3-Chlorocrotyl)- γ -phenylbutyric acid was obtained from ethyl β -phenylethylmalonate and 2, 4-dichlorobutene-2 by means of malonic synthesis. The interaction product with sulphuric acid appeared to be indeed the described by Mannich 3-keto-1, 2, 3, 9, 10, 11-hexahydrophenanthrene formed with a yield of 74—75% of the calculated quantity.

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, № 1, стр. 9, 1945. Г. Т. Татевосян и М. О. Меликян. ДАН Арм. ССР, 3, № 4, стр. 135, 1945.
2. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян и М. Г. Тутерян. Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, стр. 37, 1944.
3. Brunner. Monatshefte für Chemie, 64, 76, 1934.
4. С. Mannich, W. Koch und F. Borkowsky. Ber. 70, 355, 1937.