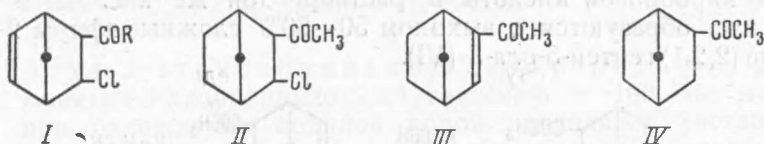


Н. К. КОЧЕТКОВ и М. Я. КАРПЕЙСКИЙ

О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ 2-АЦЕТИЛ-3-ХЛОРБИЦИКЛО
(2,2,1) ГЕПТЕНА-5

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 VI 1952)

Недавно нами совместно с А. Н. Несмеяновым и Г. В. Александровой было найдено ⁽¹⁾, что при конденсации циклопентадиена с β -хлорвинилкетонами гладко с высокими выходами получают хлоркетоны ряда бицикло (2,2,1) гептена-5 (I). Полученные вещества, обладающая, наряду с карбонильной группой, подвижным атомом галоида, могут служить удобным исходным материалом для синтеза в ряду бициклогептана. В настоящей работе сообщается о некоторых превращениях хлоркетонов бицикло (2,2,1) гептана на примере простейшего из них — 2-ацетил-3-хлорбицикло (2,2,1) гептена-5 (I, R = CH₃).

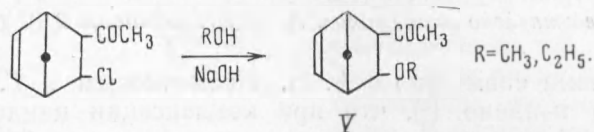


Мы начали наше исследование с изучения вопроса об отщеплении элементов галоидоводорода от дигидропроизводного (II), легко получаемого при гидрировании исходного хлоркетона (I, R = CH₃), как это описано нами ранее ⁽¹⁾, имея целью получение α , β -ненасыщенного кетона ряда бициклогептана — соединения, интересного для дальнейшего развития синтеза в ряду бициклогептана. После неудачных попыток провести отщепление хлористого водорода действием баритовой или известковой воды, нам удалось найти подходящие условия реакции. Непредельный кетон III был получен с выходом 44% при обработке насыщенного хлоркетона II 2% водным едким натром при комнатной температуре. Можно было ожидать, что отщепление галоидоводорода от хлоркетона II будет сопровождаться изомеризацией углеродного скелета, как это часто имеет место в ряду галоидзамещенных бицикло (2,2,1) гептана, поэтому необходимо было установить структуру полученного нами непредельного кетона. При этом в пользу предполагаемой нами структуры говорила экзальтация молекулярной рефракции, равная 0,84, величина которой соответствовала экзальтации, характерной для α , β -ненасыщенных циклических кетонов. Окончательное доказательство структуры было получено путем гидрирования непредельного кетона над палладием на карбонате кальция. При этом был получен 2-ацетилбицикло (2,2,1) гептан (IV), идентифицированный нами в виде семикарбазона, смешанная проба которого с

семикарбазоном заведомого образца, полученного по А. Ф. Платэ и Т. А. Меерович (2), не показала депрессии.

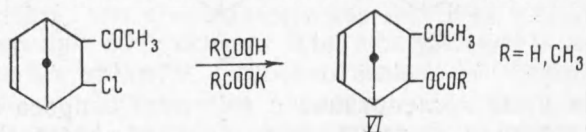
Таким образом, можно считать доказанным, что полученный нами непредельный кетон имеет структуру 2-ацетилбицикло (2,2,1) гептена-2 (III) и отщепление элементов галоидоводорода от хлоркетона II замечательным образом не сопровождается вагнеровского типа изомеризацией углеродного скелета. Возможно, что нормальный ход реакции, который имеет место в нашем случае, объясняется образованием сопряженной системы $C=C-C=O$, в то время как обычно для соединений этого типа сопряженные системы не могут возникнуть.

Мы изучили также взаимодействие 2-ацетил-3-хлорбицикло (2,2,1)-гептена-5 (I, $R = CH_3$) со спиртовой щелочью. Оказалось, что при этом уже на холоду атом хлора в исходном хлоркетоне очень легко замещается на алкоксигруппу, в результате чего с хорошим выходом образуются 2-ацетил-3-алкоксибицикло (2,2,1) гептены-5 — устойчивые вещества, обладающие приятным запахом. Найденная нами реакция может служить методом их получения.



Полученный результат находится в согласии с известными фактами легкой заменяемости хлора в β -галоидалкилкетонах, а также других галоидпроизводных, имеющих атом галоида в β -положении к электрофильной группе.

Атом хлора в 2-ацетил-3-хлорбицикло (2,2,1) гептене-5 можно заменить также на ацетоксигруппу. При нагревании хлоркетона (I, $R = CH_3$) с солью карбоновой кислоты в растворе той же кислоты в течение 15—20 час. образуются с выходом 50—60% сложные эфиры 2-ацетилбицикло (2,2,1) гептен-5-ола-3 (VI).



Нами таким способом получены формиат и ацетат. Омыление полученных сложных эфиров, предпринятое с целью получения соответствующего кетоспирта, пока не дало желаемого результата. Омыление спиртовой щелочью привело к образованию алкоксипроизводного (V, $R = C_2H_5$), что еще раз демонстрирует подвижность заместителя в положении 3 для 2-ацилзамещенных бициклогептенов. При попытке омыления баритовой или известковой водой, а также при омылении в кислой среде сложный эфир полностью осмолялся.

Экспериментальная часть

2-ацетилбицикло (2,2,1) гептен-2 (III). К взвеси 40,0 г 2-ацетил-3-хлорбицикло (2,2,1) гептана в 400 мл воды при энергичном перемешивании добавлялось по каплям в течение 1 часа 100 мл 10% водного раствора едкого натра. После перемешивания в течение 5 час. реакционная смесь насыщалась сульфатом натрия и извлекалась эфиром. Вытяжки сушились над сульфатом натрия, эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме, причем собиралась фракция с т. кип. 52—56° при 2 мм. Выход 14,0 г (44% теории). После повторной перегонки в

вакууме вещество имело следующие константы: т. кип. 54—56° при 2 мм; d_4^{20} 1,0018; n_D^{20} 1,4972; MR_D найдено 39,76, вычислено 38,92; EMR_D 0,84.

Найдено %: С 79,48; 79,52; Н 9,09; 9,23
C₉H₁₂O. Вычислено %: С 79,37; Н 8,88

Бесцветное легко подвижное масло с резким запахом; мгновенно обесцвечивает перманганат. При хранении желтеет, превращаясь в густой полимер.

2,4-динитрофенилгидразин получен обычным способом. После перекристаллизации из уксусной кислоты — красные кристаллы с т. пл. 153°.

2-ацетилбицикло(2,2,1)гептан (IV). 8,0 г 2-ацетилбицикло(2,2,1)гептена-2 в 50 мл абсолютного эфира гидрировались над палладием на карбонате кальция (2,5 г, 5% палладия). В течение 30 мин. поглотилось 1,31 л водорода (758 мм, 17°), по расчету требовалось 1,36 л. Катализатор отфильтровывался, эфир отгонялся и остаток перегонялся в вакууме, причем собиралась фракция с т. кип. 49—51° при 2 мм. Выход 6,0 г (75% теории). После вторичной перегонки в вакууме вещество имело следующие константы: т. кип. 50—52° при 2 мм; d_4^{20} 0,9871; n_D^{20} 1,4772; MR_D найдено 39,38, вычислено 39,39.

Семикарбазон получен обычным способом. После перекристаллизации из спирта — бесцветные иглы с т. пл. 166—166,5°. Смешанная проба с семикарбазоном 2-ацетилбицикло(2,2,1)гептана, полученного по методике А. Ф. Платэ и Т. А. Мееровича (2), депрессии температуры плавления не дала*.

Найдено %: N 21,71; 21,76
C₁₀H₁₇ON₃. Вычислено %: N 21,52

2-ацетил-3-этоксибицикло(2,2,1)гептен-5. К раствору 15,0 г 2-ацетил-3-хлорбицикло(2,2,1)гептена-5 в 100 мл этилового спирта при охлаждении ледяной водой добавлялся раствор 6,0 г едкого натра в 50 мл этилового спирта; быстро выпал осадок хлористого натрия. Через 30 мин. смесь выливалась в воду и трижды извлекалась эфиром. Эфирные вытяжки сушились над сульфатом магния, эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме, причем собиралась фракция с т. кип. 100—103° при 12 мм. Выход 8,0 г (50% теории). После повторной перегонки в вакууме вещество имело следующие константы: т. кип. 102—103,5° при 12 мм; d_4^{20} 1,0254; n_D^{20} 1,4759; MR_D найдено 49,56, вычислено 49,90.

Найдено %: С 73,45; 73,40; Н 9,11; 9,10
C₁₁H₁₆O₂. Вычислено %: С 73,33; Н 8,88

Бесцветное довольно устойчивое при хранении масло с приятным запахом.

2-ацетил-3-метоксибицикло(2,2,1)гептен-5. Получался в аналогичных условиях из 14,0 г 2-ацетил-3-хлорбицикло(2,2,1)гептена-5, 100 мл метилового спирта и 3,6 г едкого натра. Выход 6,7 г (50% теории). Дважды перегнанное в вакууме вещество имело сле-

* В статье А. Ф. Платэ и Т. А. Меерович допущена опечатка. В действительности температура плавления семикарбазона 2-ацетилбицикло(2,2,1)гептана 166—167°. Семикарбазон, полученный из образца 2-ацетилбицикло(2,2,1)гептана, любезно предоставленного нам А. Ф. Платэ, имел ту же температуру плавления.

дующие константы: т. кип. 69—70° при 2 мм; d_4^{20} 1,0598; n_D^{20} 1,4825; MR_D найдено 44,86, вычислено 45,16.

Найдено %: С 71,96; 71,95; Н 8,51; 8,63
 $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,26; Н 8,54

Бесцветное довольно устойчивое при хранении масло с приятным запахом.

Формиат 2-ацетилбицикло(2,2,1)гептен-5-ола-3. Смесь 30,0 г 2-ацетил-3-хлорбицикло(2,2,1)гептена-5, 100 мл 85% муравьиной кислоты и 24 г формиата натрия нагревалась при 80° на водяной бане в течение 10 час. Затем большая часть муравьиной кислоты отгонялась в небольшом вакууме, остаток выливался в воду, и смесь многократно извлекалась эфиром. Эфирные вытяжки промывались разбавленным раствором соды, сушились над сульфатом магния, эфир отгонялся и остаток перегонялся в вакууме, причем собиралась фракция с т. кип. 108—111° при 2 мм. Выход 15,0 г (47% теории). После повторной перегонки в вакууме вещество имело следующие константы: т. кип. 109—111° при 2 мм; d_4^{20} 1,1517; n_D^{20} 1,4921; MR_D найдено 45,22, вычислено 45,19.

Найдено %: С 66,96; 67,09; Н 6,84; 7,09
 $C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 66,65; Н 6,70

Бесцветное устойчивое при хранении масло с характерным запахом.

Ацетат 2-ацетилбицикло(2,2,1)гептен-5-ола-3. Смесь 20,0 г 2-ацетил-3-хлорбицикло(2,2,1)гептена-5, 150 мл уксусной кислоты и 18,0 г прокаленного ацетата натрия нагревалась на кипящей водяной бане в течение 20 час. После обработки, аналогичной описанной в предыдущем опыте, при вакуум-перегонке собрана фракция с т. кип. 117—120° при 6 мм. Выход 13,0 г (62% теории). После повторной перегонки в вакууме вещество имело следующие константы: т. кип. 119—120° при 6 мм; d_4^{20} 1,1180; n_D^{20} 1,4838; MR_D найдено 49,72, вычислено 49,81.

Найдено %: С 67,77; Н 6,87
 $C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 68,02; Н 7,26

Бесцветное масло, устойчивое при хранении, с характерным запахом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский и Г. В. Александрова, ДАН, 82, 409 (1952). ² А. Ф. Платэ и Т. А. Меерович, Изв. АН СССР, ОНХ, 219 (1940).