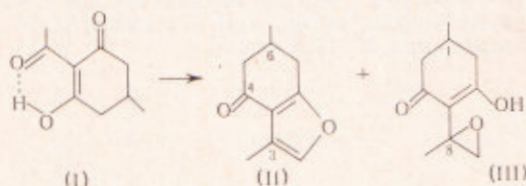


Академик АН БССР А. А. АХРЕМ, А. М. МОЙСЕЕНКОВ, Ф. А. ЛАХВИЧ

ПРОСТОЙ СИНТЕЗ *d,l*-ЭВОДОНА

Терпен ментофуранового ряда (–)-эводон (II), выделенный из эфирного масла *Evodia hortensis* Forst^(1, 2), синтезирован ранее из дигидроорцина (дигидроорсина) в 4 стадии с общим выходом около 10%⁽³⁾. Нами разработан одностадийный метод синтеза рацемической формы указанного терпена исходя из легкодоступного 2-ацетилдигидроорцина (I). При взаимодействии β-трикетона (I) с диазометаном и последующей обработке смеси карбинолов разбавленной минеральной кислотой с выходом более 60% получен *d, l*-эводон, температура плавления и у.-ф. спектр которого совпадает с известными из литературы⁽³⁾. Кроме того, строение полученного соединения подтверждается данными и.-к. спектра (полоса сопряженного карбонила при 1665 см⁻¹) и спектра п.м.р. В последнем, наряду с сигналами от винильного и метильных протонов в фурановом кольце, проявляющимися в форме соответственно разрешенных кватрета (δ = 6,30 м.д.) и дублета (δ = 2,12 м.д.) с одинаковой константой $J = 1,0$ гц, имеется сигнал от протонов метильной группы при C₆ в виде искаженного⁽⁴⁾ дублета с центром при δ = 4,17 м.д. (в CCl₄).



Одновременно с *d, l*-эводоном в качестве побочного продукта образуется дикетозпоксид (III). Принадлежность его к *n*-ментановому ряду однозначна следует из способа получения, а также из совокупности данных и.-к., у.-ф., масс-спектров и спектра п.м.р. В частности, в спектре п.м.р. (в растворе CCl₄) помимо сигнала протонов метильной группы при C₁, имеющего, как и в спектре (II), форму искаженного⁽⁴⁾ дублета с центром при δ = 1,07 м.д., содержатся два узких синглета от протонов соответственно метильной, δ = 2,12 м.д., и метиленовой, δ = 3,35 м.д., групп при C₈. Наконец, в области слабого поля имеется одиночный уширенный сигнал, δ = 9,60 м.д., принадлежащий, очевидно, енольному протону. Положение и форма этого сигнала говорят о том, что рассматриваемый β-дикетон, способный к кето-енольной таутомерии, существует преимущественно в енольной форме (III), в которой может осуществляться слабая внутримолекулярная водородная связь с кислородным атомом эпоксида. Об этом же свидетельствует и и.-к. спектр (III), содержащий (в разбавленном растворе CHCl₃) полосы при 800, 1615, 1645, 1695, 1705 и 3140 (ш.) см⁻¹.

В заключение следует отметить, что дикетозпоксид (III) не является промежуточным продуктом образования эводона (II) из β-трикетона (I) и диазометана. Действительно, даже при нагревании с разбавленной минеральной кислотой не обнаружено превращения (III) в монотерпеноид (II). Схема этой интересной реакции будет рассмотрена нами особо.

Экспериментальная часть

К раствору 5 г трикетона (I) ⁽¹⁾ в 100 мл эфира прибавили 50 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины, и смесь оставили при комнатной температуре в течение 4 час. Затем растворитель удалили в вакууме, маслообразный остаток растворили в 80 мл 50% водного диоксана, содержащего 1 мл 70% хлорной кислоты, и смесь оставили при комнатной температуре в течение 2,5 час., после чего упарили в вакууме до $\frac{1}{3}$ первоначального объема, разбавили водой и экстрагировали эфиром. В результате обычной обработки экстракта получено 4,8 г кристаллизирующейся смеси продуктов, которую обработали сначала холодным эфиром (3 × 50 мл), затем горячим гексаном (4 × 50 мл). Из объединенного раствора после удаления растворителя и кристаллизации продукта из смеси эфир — гексан получено 3,0 г *d, l*-эводона (II) в виде бесцветных пластинок с т. пл. 69—71°. Оставшийся после обработки указанной выше смеси эфиром и гексаном продукт кристаллизовали далее из ТГФ-гексана. В результате получено 0,8 г (15%) окиси $\Delta^{(9)}$ -*n*-ментендиона-3,5 (III) в виде призм с т. пл. 126—128°.

Найдено %: С 66,35; Н 7,73
C₁₀H₁₄O₂. Вычислено %: С 65,91; Н 7,74

Мол. вес. найдено 182 (масс-спектрометрически), вычислено 182, 21. У.-ф. спектр (в спирте): λ_{max} 263 мμ (ϵ 15100); 294 мμ (ϵ 5200).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. M. Dean, Naturally Occuring Oxygen Ring Compounds, London, 1963, p. 17.
² A. J. Birch, R. W. Rickards, Austral. J. Chem., 9, 241 (1956). ³ H. Stetter, R. Lauterbach, Ber., 93, 603 (1960). ⁴ Н. Бхакка, Д. Уильямс, Применение ЯМР в органической химии, М., 1966, стр. 54.