

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXII

1963 г.

Вып. 3

547.36 : 547.38 : 668.54

УСПЕХИ СИНТЕЗА ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗОПРЕНОИДНОГО СТРОЕНИЯ

В. Н. Белов и Н. Й. Скворцова

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	265
2. Терпеновые и сесквитерпеновые соединения	265
3. Душистые вещества, получаемые из серой амбрзы и из склареола	291
4. Производные алкилокталинов	293
5. Душистые вещества, получаемые на основе терпенофенолов	295

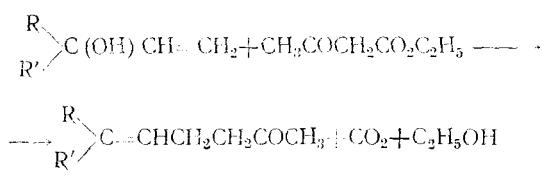
1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения изопренонидного строения занимают, как известно, особое место в химии душистых веществ. К этой группе относится большое число природных, а также и синтетически полученных, не найденных в природе, соединений с ценимым парфюмерным запахом.

Развитие научных исследований в этой области в последние годы характеризуется не только продолжением интенсивных поисков новых душистых веществ, но и значительными успехами в разработке промышленных методов синтеза многих важных соединений этого типа из простейшего химического сырья. Рассмотрению этих работ и посвящен настоящий обзор.

2. ТЕРПЕНОВЫЕ И СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

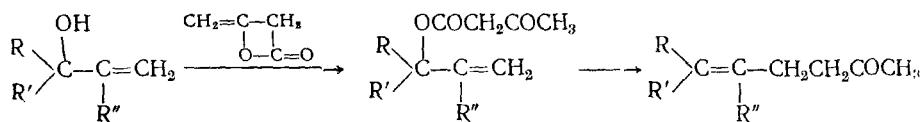
Большое влияние на направление исследований в области синтеза соединений изопренонидного строения оказала работа Кэрролла, предложившего в 1940 г. изящный метод получения иенаасыщенных кетонов взаимодействием третичных спиртов аллильного типа с ацетоуксусным эфиром в присутствии этилата натрия, а также других иодочных агентов^{1, 2}:



Этот метод*, развитый затем рядом других химиков, открыл широкие возможности для получения важнейших промежуточных продуктов изопренонидного строения. Одним из наиболее перспективных вариантов

* О механизме реакции см. ^{1, 3, 4}.

метода Кэрролла является использование дикетена вместо ацетоуксусного эфира. По этому способу непредельный кетон получают конденсацией соответствующего замещенного винилкарбинола с дикетеном и последующим пиролизом образующегося ацетоацетата:



Среди соединений, полученных таким образом еще в 1943 г., был описан 2-метилгептен-2-он-6 (I)³. Аналогичным путем несколько позже получен 2,3-диметилгептен-2-он-6 (Ia) из 2,3-диметилбутен-1-ола-3 (IIa)⁵ (см. схему I на стр. 268).

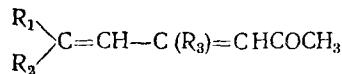
В последние годы эти реакции изучали в различных направлениях. Детально исследованы условия превращения третичных спиртов аллильного типа в непредельные кетоны по реакции Кэрролла⁶⁻¹³. Дре и Колонж⁷ предложили применять в качестве катализатора изопропилат алюминия; они же изучили влияние строения исходных спиртов на выход непредельных кетонов. Назаров и его сотрудники⁹⁻¹¹ установили, что процесс взаимодействия спиртов с ацетоуксусным эфиром может быть осуществлен и в отсутствие катализаторов, если проводить его под давлением или в среде высококипящих разбавителей; высокие выходы достигнуты при проведении реакции с одновременной отгонкой образующегося этилового спирта (применение колонки)⁹.

Получены данные, показывающие, что при действии ацетоуксусного эфира на непредельный третичный спирт образование непредельного кетона проходит через стадию промежуточного образования ацетоацетата¹¹; с другой стороны, показано, что получение непредельных кетонов из замещенных винилкарбинолов «дикетеновым» методом можно осуществлять в одну стадию, без выделения ацетоацетата^{9, 14}.

В качестве новых катализаторов реакции образования ацетоацетатов «дикетеновым» методом предложены амины: пиперидин, пиридин, триэтиламин и некоторые другие⁹⁻¹¹.

Интересное расширение области применения метода нашли в 1953 г. Каймел и Сакс¹⁵, показав, что трет.-этинилкарбинолы таким путем могут быть превращены в диеноны. Это позволило впервые осуществить переход от дегидролинаола (III) — продукта конденсации 2-метилгептен-2-она-6 (I) с ацетиленом, — через его ацетоацетат (IV) к псевдоионону (V), а также от метилдегидролинаола (IIIa), получаемого таким же образом из 2,3-диметилгептен-2-она-6 (Ia), — к псевдоирону (Va).

Метод Каймела и Сакса вскоре развил Лейси^{16, 17} и применил его к синтезу различных диеновых кетонов общей формулы:



В последующие годы этот метод подвергся глубокому и всестороннему изучению; особенное внимание было обращено на разработку различных вариантов синтеза псевдоионона (V) и псевдоирона (Va). Отмечена возможность получения V и Va непосредственным взаимо-

действием III и, соответственно, IIIa с ацетоуксусным эфиром^{4, 11, 12, 18-24} или же конденсацией с дикетеном с последующим пиролизом образующегося ацетоацетата IV или соответственно IVa^{8, 11, 15, 25-27}.

Разработка новых методов получения дieneовых кетонов типа псевдоионона и псевдоирона из ацетиленовых спиртов сыграла весьма заметную роль в дальнейшем развитии синтеза соединений терпеноидного строения. В настоящее время построение изопреноидной цепи любой желаемой величины может быть осуществлено повторением процессов введения ацетонильного остатка с последующими реакциями конденсации полученного кетона с ацетиленом и селективного гидрирования тройной связи до этиленовой:



Реакция конденсации ацетиlena с кетонами в присутствии щелочей, приводящая к образованию соответствующего этинилкарбинола, была открыта Фаворским* еще в 1900 г.^{28, 29}. Благодаря детальной разработке этого метода Назаровым и его сотрудниками³⁰⁻³³, изучившими конденсацию ацетиlena со многими карбонильными соединениями, осуществление ее в производственных условиях не представляет значительных затруднений. Данные по проведению конденсации ацетиlena с ацетоном (влияние растворителей, природы и количества щелочного агента и добавок спиртов) описаны недавно в работе японских химиков³⁴, а также в патенте Лейси и Джоунтта³⁵.

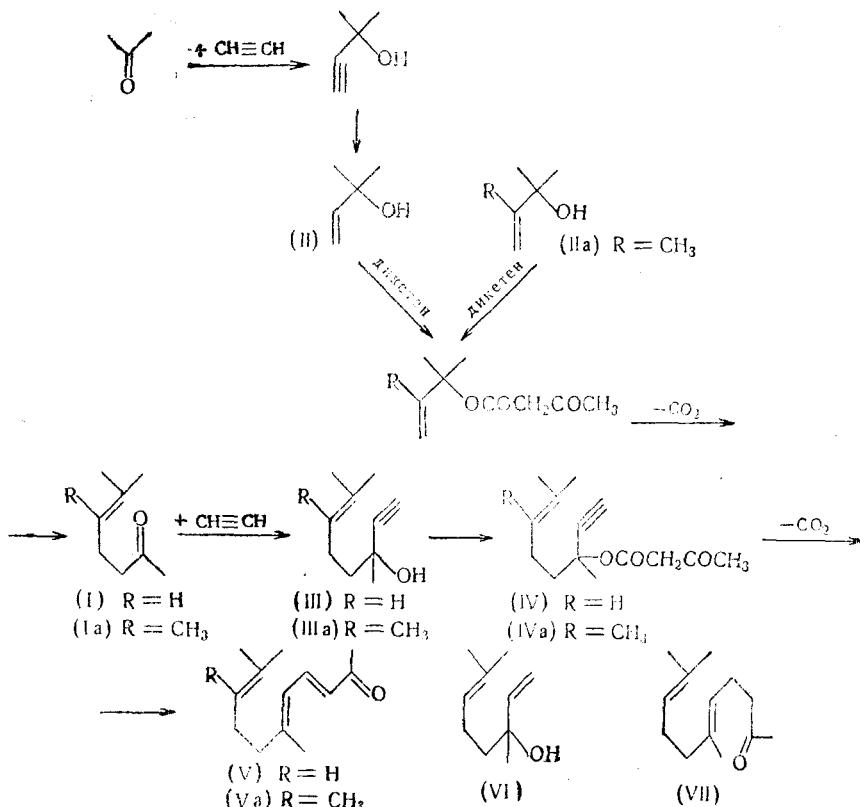
По другому варианту проведение этой реакции осуществляется в растворе жидкого аммиака в присутствии металлического натрия^{6, 8}.

Переход от этинилкарбинола к соответствующему винилкарбинолу — селективное гидрирование ацетиленовой связи до этиленовой — также не встречает затруднений для осуществления в производственных условиях. Реакция эта достаточно хорошо изучена на многих примерах^{30, 33, 36-43}.

Рассмотренная схема построения молекулы терпеноидных соединений уже нашла практическое осуществление в США, где фирмой Гофманн-Ла Рош построен близ Нью-Йорка большой завод по синтезу линалоола, цитрала, группы других душистых веществ терпеноидного строения и ряда витаминов, относящихся к изопреноидным соединениям⁴⁴⁻⁴⁷. Из общей схемы комплексного производства терпеноидных соединений, осуществляющегося на этом заводе, ниже приводится лишь та часть, которая относится к синтезу псевдоионона (V) и псевдоирона (Va) (схема 1).

* О роли этих работ, а также других исследований Фаворского для синтеза изопреноидных соединений см. недавно опубликованный обзор Яновской и Кучерова⁴⁸.

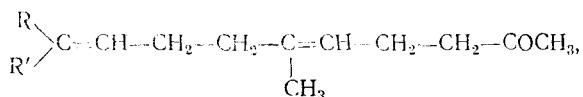
СХЕМА 1



Выход V составляет 35%, считая на исходные ацетон и ацетилен.

В упомянутых сообщениях отмечаются широкие синтетические возможности получения терпеновых соединений, открываемые применением этого метода: так, частичным гидрированием дегидролиналоола могут быть получены линалоол (VI) и дигидролиналоол; конденсация линалоола с дикетеном и последующее разложение образующегося ацетоацетата приводит к геранилацетону (VII), от которого можно осуществить переход к еессквiterпеновым спиртам и их эфирам, и т. д. Естественно, что избранный путь может быть распространен на синтез самых разнообразных изоиреноидных спиртов, альдегидов, кетонов, их производных, гомологов и аналогов, отличающихся различной длиной цепи, различными заместителями или положением двойных связей. В обстоятельной статье Каймела и других исследователей⁶ сообщается о значительном количестве веществ, синтезированных подобным образом, к сожалению, однако, не приведены характеристики запаха соединений, ранее не известных.

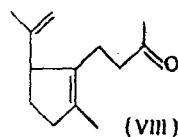
Ряд гомологов и аналогов псевдоионона общкой формулы:



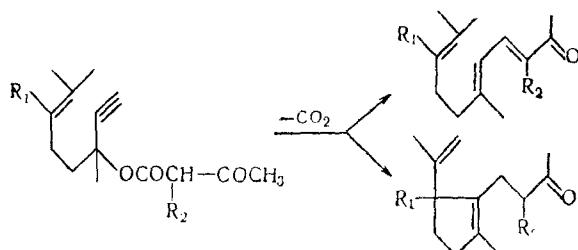
где R=CH₃, R'=H; R=CH₃, R'=Cl; R=R'=CH₃; R=CH₃; R'=C₂H₅;

$R=CH_3$, $R'=изо-C_3H_7$; $R=CH_3$, $R'=трет.-C_4H_9$; $R=R'=изо-C_3H_7$, недавно синтезированы Назаровым с сотрудниками^{49, 50} взаимодействием гомологов и аналогов дегидролиналоола с ацетоуксусным эфиrom, а также конденсацией с дикетеном с последующим пиролизом образовавшихся ацетоацетатов.

Следует отметить, что пиролиз ацетоацетатов трет.-этинилкарбинолов сопровождается рядом побочных реакций, значительно снижающих выход желательных диенонов. Это обусловило появление значительного количества работ, направленных на подыскание лучших условий проведения этой стадии^{8, 9, 11, 26, 27, 51}, а также по изучению образующихся побочных продуктов. Установлено, что важнейшим побочным продуктом при пиролизе ацетоацетата дегидролиналоола является изомерный псевдоионону кетон* (VIII), обладающий циклопентеновым кольцом⁵²⁻⁵⁶.

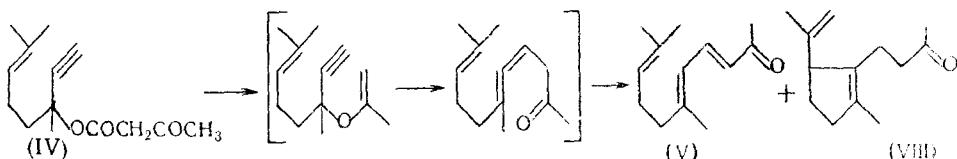


Подобное же образование кетонов с циклопентеновой группировкой отмечено и при пиролизе замещенных дегидролиналилацетоацетатов⁵⁵:



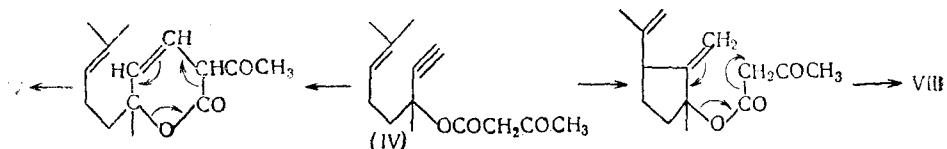
Кетон (VIII) был также обнаружен в качестве побочного продукта при получении псевдоионона взаимодействием дегидролиналоола с ацетоуксусным эфиrom⁵³.

Возможные схемы образования псевдоионона и изомерного ему кетона (VIII) при пиролизе ацетоацетата дегидролиналоола обсуждены в ряде работ^{54, 56, 57}. Предполагается, например^{26, 55, 56}, что в качестве промежуточного продукта образуется алленовый кетон, который затем претерпевает дальнейшие превращения, например⁵⁵:



* Образование в этой реакции кетона, изомерного псевдоионону, было отмечено в работе Самохвалова и сотрудников²⁷.

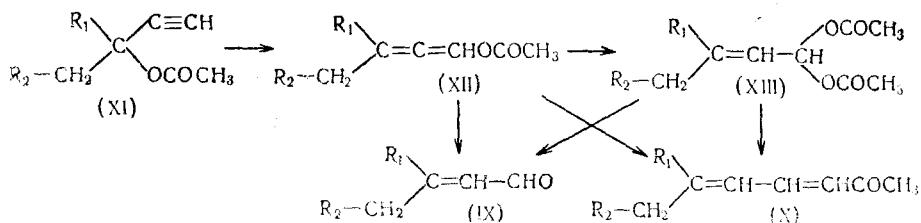
Предложена также и следующая схема⁵⁵:



Пиролиз ацетоацетатов, полученных из некоторых третичных ениновых и диеновых спиртов, изучали Назаров и Красная⁵⁸.

Интересный процесс, аналогичный реакции Кэрролла, описан Даевым и Дащунином. Ими было показано, что 2,3-диметилгептен-2-он-6 (Ia) образуется при взаимодействии пинакона с ацетоуксусным эфиром⁵⁹ или с дикетеном⁶⁰. В последнем случае был получен диацетоацетат пинакона, который далее подвергался пиролизу при 200°.

О новой, весьма перспективной возможности перехода от трет.-ацетиленкарбинолов к непредельным альдегидам (IX) или соответствующим диенонам (X) сообщили в недавно опубликованных статьях Ислер с сотрудниками⁶¹⁻⁶³. По их данным, ацетаты третичных ацетиленкарбинолов (XI) при нагревании с уксусной кислотой в присутствии меди, медных или серебряных солей изомеризуются в ацетаты (XII) алленового строения, которые затем присоединяют уксусную кислоту с образованием диацетатов (XIII). Щелочным гидролизом XII и XIII, а

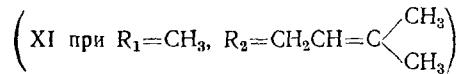


также кислый гидролиз XIII приводит к α,β -ненасыщенным альдегидам IX. При одновременном же действии щелочи и ацетона XII и XIII превращаются в α, β, γ -непредельные кетоны.

Этим методом Ислер получил цитраль



из дегидролиналоола (III) через его ацетат



с выходом свыше 80%, а также метилцитраль, фарнезаль и некоторые другие альдегиды из соответствующих этинилкарбинолов. Из дегидролиналоола и метилдегидролиналоола (IIIa) этерификацией и перегруппировкой в алленовые ацетаты и диацетаты с последующей обработкой щелочью в ацетоне можно получить псевдоионон и псевдоирон с выходом также свыше 80%.

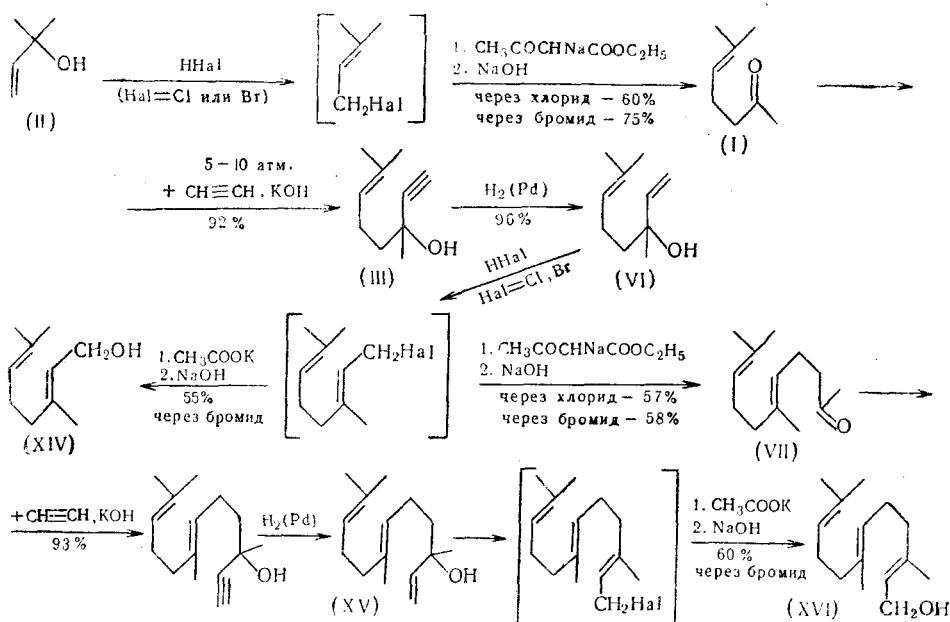
Простота и изящество этого пути превращения трет.-этинилкарбинолов в непредельные альдегиды или соответствующие диеноны привлекли к нему внимание и других химиков^{51, 57}.

Для получения непредельных кетонов, являющихся промежуточными продуктами синтеза душистых веществ терпенового и сесквитерпе-

нового ряда, во многих работах, опубликованных за последние годы, был использован и старый, классический метод конденсации галоидопроизводных с натрийацитоуксусным эфиром, с последующим кетонным расщеплением образующихся замещенных ацетоуксусных эфиров. Таким путем из пренилгалогенидов $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{R})-\text{CH}_2\text{Hal}$ получены метилгептенон (I) ^{9, 14, 64-66} и диметилгептенон (Ia) ⁶⁷, а из геранилгалогенида $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{Hal}$ геранилацетон (VII) ^{14, 43, 64, 68-70}.

Последовательным повторением процессов ацетонирования, конденсации кетонов с ацетиленом, селективного гидрирования этицилкарбинолов до винилкарбинолов и превращения третичных спиртов через галоидопроизводное в первичные Назаровым, Гусевым и Гунаром был осуществлен синтез ряда изопреноидных спиртов по схеме 2 ^{14, 64}:

СХЕМА 2

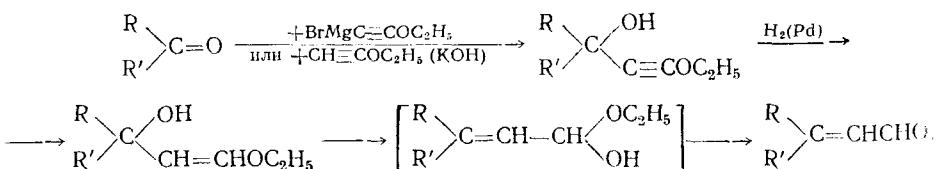


Отмечается, что переход от II к I, от линалоола (VI) к гераниолу (XIV) или геранилацетону (VII), а также от неролидола (XV) к фарнезолу (XVI) может быть осуществлен в одну стадию, без выделения промежуточных продуктов.

По подобной схеме Назаров с сотрудниками ⁷¹, исходя из 4-бромбутина-2, синтезировали аналоги линалоола и неролидола, имеющие одну метильную группу вместо гем-диметильной.

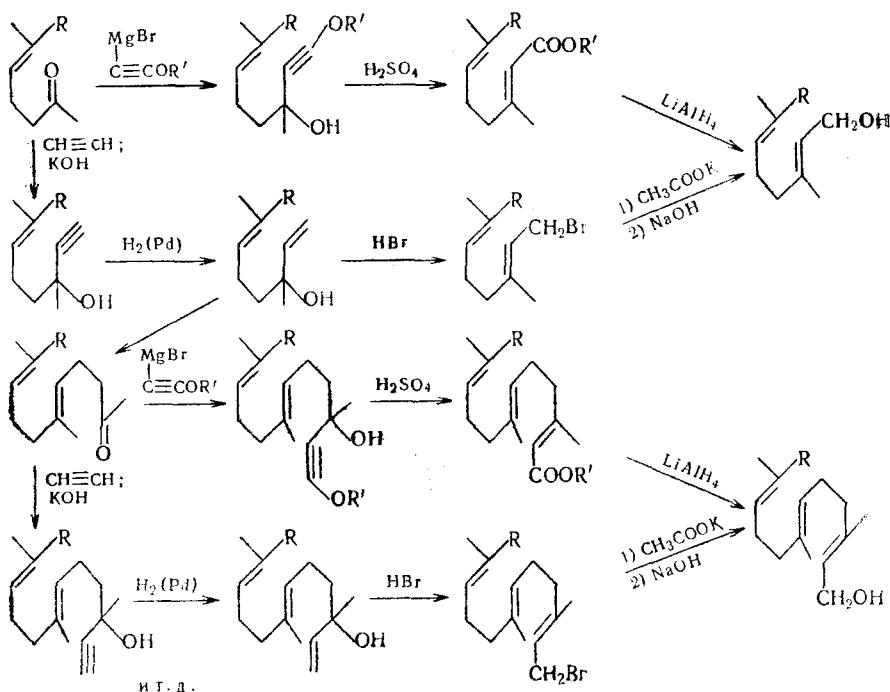
В некоторых других работах Назаров с сотрудниками при построении изопреноидных цепей стадию конденсации кетона с ацетиленом заменяли конденсацией с этоксиацетиленом. Этот метод перехода от кетона к непредельному альдегиду с наращиванием углеродной цепочки на два C-атома, применявшийся в синтезах терпеноидных соединений и ранее ^{36, 72-76}, был осуществлен Назаровым и его сотрудниками в двух вариантах. По одному из них этоксиацетилен применяли в виде его магнийбромпроизводного, по другому — проводили конденсацию с этоксиацетиленом под влиянием едкого кали. Полученные этоксиэтилкарбинолы подвергали гидрированию до этоксивинилкарбинолов.

которые затем были превращены в α , β -ненасыщенные альдегиды, по-видимому, через промежуточное образование полуацеталей в результате аллильной перегруппировки⁷⁷:



При применении метилгептенона (I) в качестве исходного соединения был получен цитраль с высоким выходом; этим же путем синтезирован ряд его гомологов и аналогов. Эта реакция была использована и для синтеза аналогов гераниола, фарнезола и некоторых других спиртов изопренOIDного строения^{50, 78} (см. схему 3).

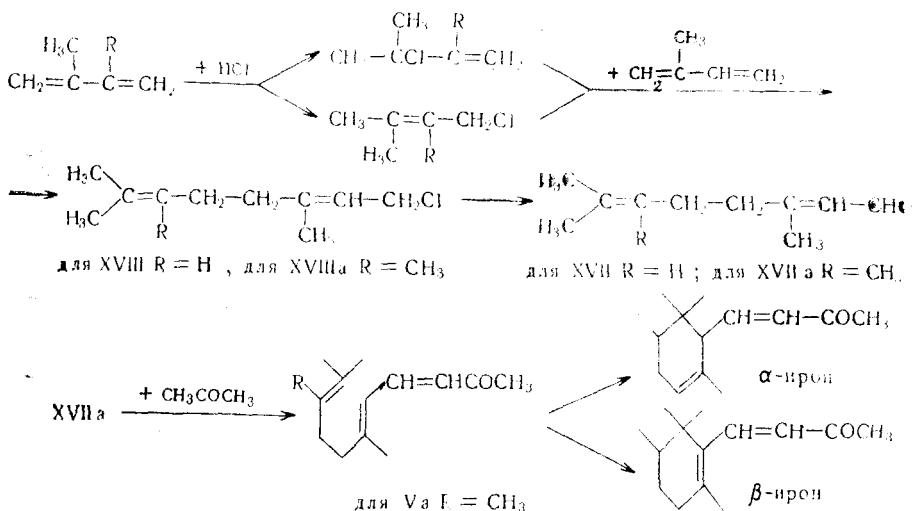
СХЕМА 3



Принципиально новый путь синтеза цитрала (XVII)⁷⁹⁻⁸² и метилцитрала (XVIIa)^{83, 84} основан на построении терпенового скелета взаимодействием гидрохлоридов изопрена и соответственно диметилбутидиена с изопреном в присутствии катализатора; полученные геранилхлорид (XVII) и соответственно метилгеранилхлорид (XVIIa) были превращены далее в альдегиды по реакции Соммле*. В случае метил-

* Швейцарскими химиками⁸⁵ предложена недавно новая, заслуживающая внимания возможность превращения аллилгалонодопроизводных в соответствующие ненасыщенные альдегиды, заключающаяся в действии нитропарафинов; в числе прочих примеров ими приведено получение цитрала из геранилбромида; при использовании калиевой соли 2-нитропропана выход цитрала достиг 75%. Назаров и сотрудники⁸⁶ с этой же целью применили калиевую соль нитроциклогексана.

цитраля (XVIIa) далее проводили конденсацию с ацетоном и последующую циклизацию псевдоирона (Va) в смесь α - и β -иронов, со значительным преобладанием первого^{83, 84}:

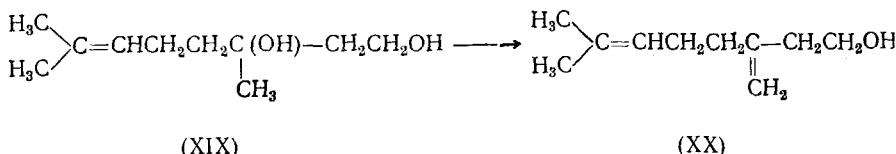


Изучение зависимости выхода геранилхлорида, а также других попутно образующихся терпеновых хлоридов от природы катализатора и растворителя, температуры проведения процесса, глубины превращения и других условий послужило предметом ряда специальных работ⁸⁷⁻⁹⁰.

Петров и сотрудники^{91, 92}, изучая ИК-спектры образцов цитраля полученных по реакции Соммле из смесей терпеновых хлоридов, образующихся при взаимодействии изопрена с его 1,2- и 1,4-гидрохлоридами, установили, что эти образцы состоят из смеси гераниала и нерала причем содержание последнего выше, чем в природном цитрале⁹². Эта схема синтеза цитраля и метилцитраля привлекательна тем, что по строение углеродного скелета терпенового соединения осуществляется в одну стадию — непосредственным соединением изопрена с его гидрохлоридом (или, в случае получения метилцитраля, с гидрохлоридом диметилбутадиена), легко доступными в настоящее время продуктами. Весьма ценно также, что получаемое таким образом соединение содержит активный атом хлора, легко вступающий в реакции, приводящие к образованию соответствующих кислородных производных (спирта при гидролизе и альдегида при окислительном превращении). Все это выгодно отличает метод от других известных. Следует отметить, что процессы, положенные в основу этой схемы построения изопренонидной цепочки, были детально разработаны в серии исследований Петрова и Лээтса с сотрудниками⁹³⁻⁹⁵.

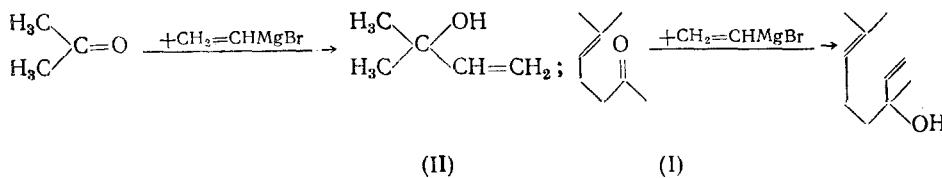
Процесс образования алифатических терпеновых спиртов при действии кислых агентов на диметилвинилкарбинол (II) изучали Лебедева и Алмаш⁹⁶. Ими было исследовано влияние pH среды на состав образующейся смеси продуктов; общий выход линалоола и гераниола не превышал 13—14% при небольшом возврате исходного диметилвинилкарбинола. В последующей работе⁹⁷ установлено, что при действии на II водного раствора KHSO₄, кроме ряда других процессов, проходит гидратация образующегося гераниола с образованием геранилгид

рата (XIX), отщепление воды от которого в присутствии KHSO_4 приводит к спирту (XX), изомерному гераниолу:



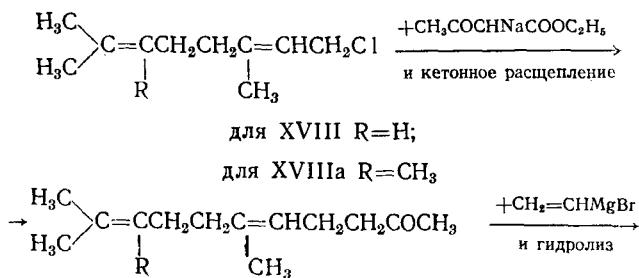
Заслуживают внимание и работы по синтезу терпеноидных соединений с применением недавно разработанного Норманом^{98, 99} метода получения и использования в конденсации с карбонильными соединениями магнийорганических соединений винильного типа. Простота осуществления (реакция проводится в среде тетрагидрофурана или тетрагидропирана) и хорошие выходы продуктов реакции делают этот метод весьма привлекательным, что и обусловило быстрое внедрение его в лабораторную практику*.

Переход от ацетона к диметилвинилкарбинолу и от метилгептенона к линалоолу (выход 83%) были осуществлены Норманом взаимодействием этих кетонов с винилмагнийбромидом¹⁰¹⁻¹⁰³.

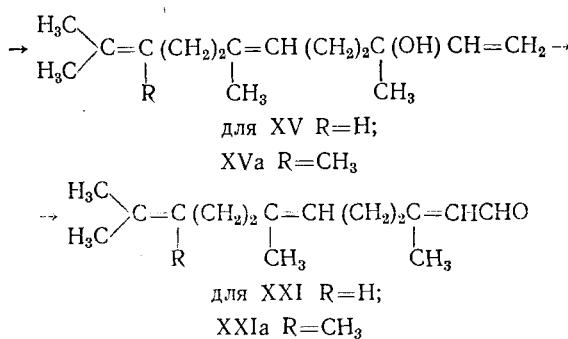


Несколько позже другими химиками описано получение линалоола приблизительно с таким же выходом при взаимодействии метилгептенона с винилмагнийхлоридом¹⁰⁴.

В работе Скворцовой, Токаревой и Белова^{84, 105} введение винилмагнийхлорида в реакцию Гриньара использовано для синтеза неролидола (XV), метилнеролидола (XVa), фарнезала (XXI) и метилфарнезала (XXIa). Необходимые для этого геранилацетон и метилгеранилацетон были получены взаимодействием соответствующих хлоридов — геранилхлорида (XVIII) и метилгеранилхлорида (XVIIIa) с натрийацитоуксусным эфиrom. Следует отметить, что в этих синтезах были использованы хлориды, получаемые в качестве промежуточных продуктов синтеза цитрала и ирона по схемам, рассмотренным ранее (см. стр. 273).



* Обширная литература по этой реакции приведена в обзоре Иоффе¹⁰⁰.

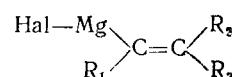


Переход от третичных спиртов (XV) и (XVa) к альдегидам XXI и XXIa осуществлялся аллильной перегруппировкой и окислением под действием хромовой смеси по методу, обычному для подобного рода превращений.

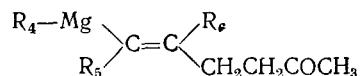
Впоследствии, в развитие работ по применению терпеновых хлоридов для получения ценных душистых веществ сесквитерпенового ряда неролидол и метилнеролидол были превращены по известной ранее методике⁶⁴ в соответствующие первичные спирты: фарнезол и метилфарнезол действием трехбромистого фосфора, получением ацетатов из образовавшихся первичных бромидов и омылением этих ацетатов¹⁰⁶. Получение неролидола взаимодействием геранилацетона с винилмагнийгалогенидом описано также и другими химиками¹⁰⁷.

Метод Нормана был с успехом использован и в синтезах многих других разнообразных соединений, некоторые из которых, судя по строению, могут представлять интерес в качестве душистых веществ. К сожалению, далеко не во всех случаях в статьях указан запах полученных соединений.

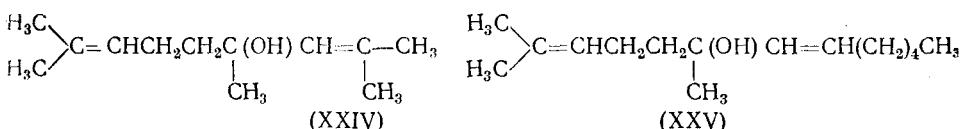
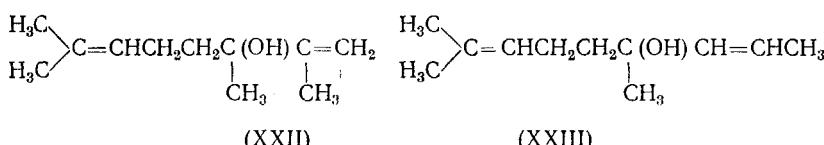
Взаимодействие магнийгалоидопроизводных типа



с непредельными кетонами общей формулы

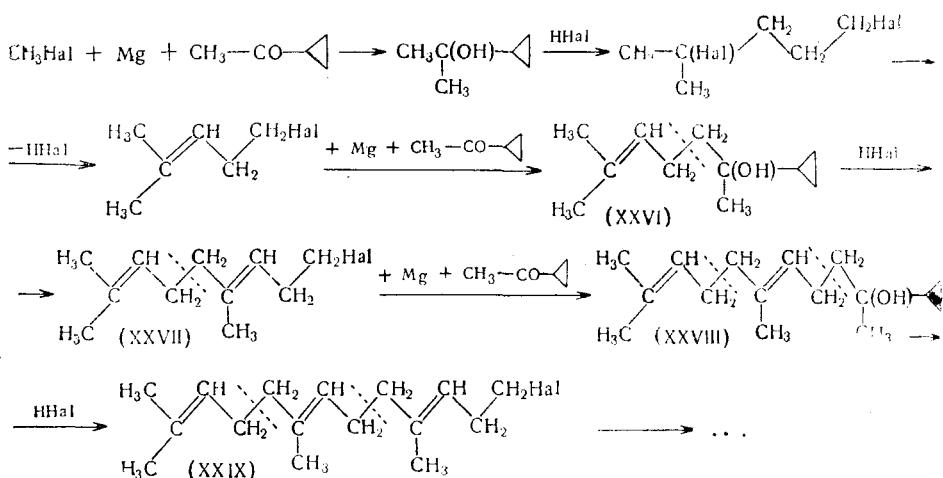


привело к диеновым третичным спиртам (XXII) — (XXV)¹⁰³, обладающим запахом бергамота и лаванды.



Весьма оригинальный новый метод последовательного построения изопреноидных цепей был недавно предложен французскими исследователями¹⁰⁸, которые использовали с этой целью реакцию Гриньара с циклопропановыми кетонами. Образующиеся при этом циклопропановые карбинолы под действием галоидоводородных кислот превраща-

ются с размыканием трехчленного кольца в дигалоидопроизводное, которое путем частичного дегидрохлорирования и взаимодействия с Mg переводится в Mg-органическое соединение, дающее с исходным цикло пропановым кетоном циклопропановый карбинол, имеющий на 5 атомов углерода больше. Четыре из этих углеродных атомов образуют прямую цепь, а пятый присоединен ко второму атому углерода. Повторение этих процессов приводит к образованию цепи изопреновых группировок с включением одной двойной связи на каждое «изопреновое» звено:

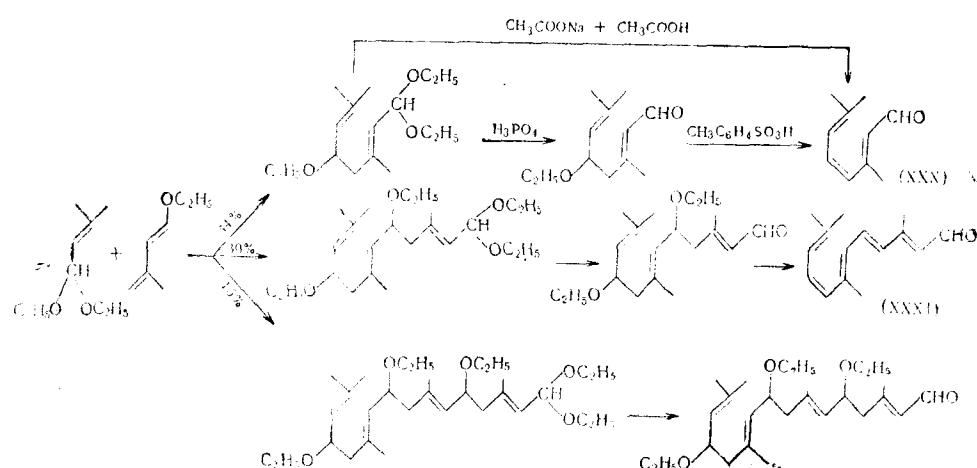


Этим методом были получены циклопропановые третичные спирты XXVI и XXVIII, отличающиеся от линалоола и неролидола наличием трехчленного цикла вместо винильной группы, а взаимодействием XXVII и соответственно XXIX с ацетатом натрия и последующим омылением — первичные спирты, представляющие собой ближайшие гомологи гераниола и фарнезола. Отмечен очень приятный запах карбонильных соединений XXVI и XXVIII.

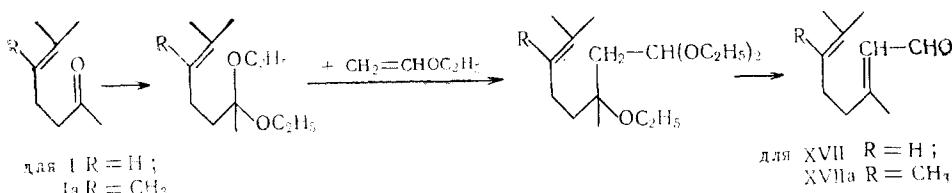
Для синтеза душистых веществ терпеноидного строения с успехом был применен также новый, недавно разработанный метод перехода от карбонильного соединения, через ацеталь к α , β -непредельному альдегиду, с наращиванием углеродной цепи на два С-атома^{109–113}. Этот метод, основанный на открытой Мюллером — Конради¹¹⁴ еще в 1939 г. реакции между ацетальми и виниловыми эфирами (см. также¹¹⁵), получил в последние годы развитие в работах советских химиков^{116–129}. Нами будут отмечены лишь те из работ, которые имеют наиболее близкое отношение к синтезу душистых веществ*.

Назаров и Красная^{123, 125} изучали взаимодействие ацеталей с этокси изопреном (о получении последнего см.¹³¹). Под влиянием хлористого цинка или трехфтористого бора происходит взаимодействие ацеталей с одной, двумя или более молекулами этоксизопрена с образованием α , β -непредельных эфироацеталей, которые затем могут быть легко превращены в эфироальдегиды и полиеновые альдегиды. При применении ацетала диметилакрилового альдегида были получены в качестве основных продуктов синтеза дегидроцигналь (XXX) и фарнезиналь (XXXI):

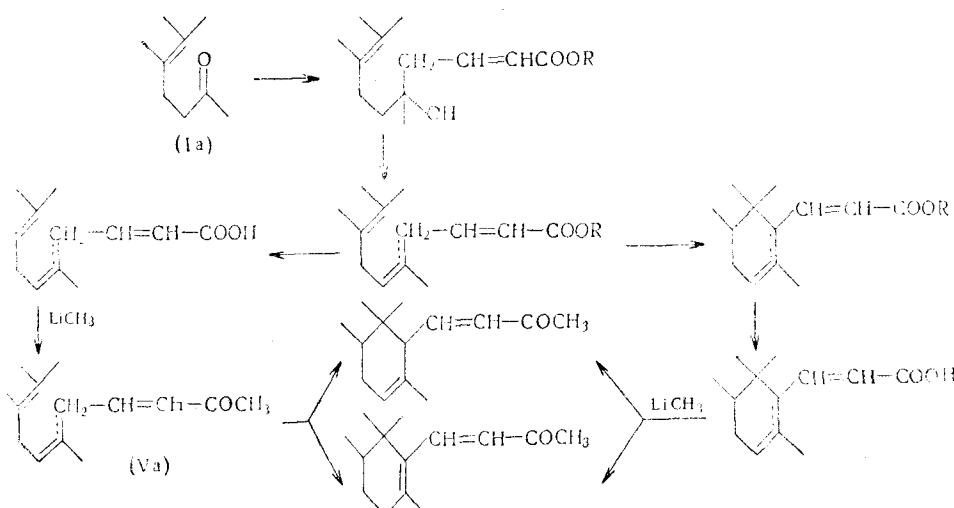
* Подробный обзор работ по этой реакции недавно опубликован Яновской¹³⁰.



Преображенским, Самохваловым и сотрудниками эта реакция применена для перехода от метилгептенона (I) к цитралю (XVII)^{126, 127}; Назаровой и Торговым — для перехода от диметилгептенона (Ia) к метилцитралю (XVIIa)¹²⁴:

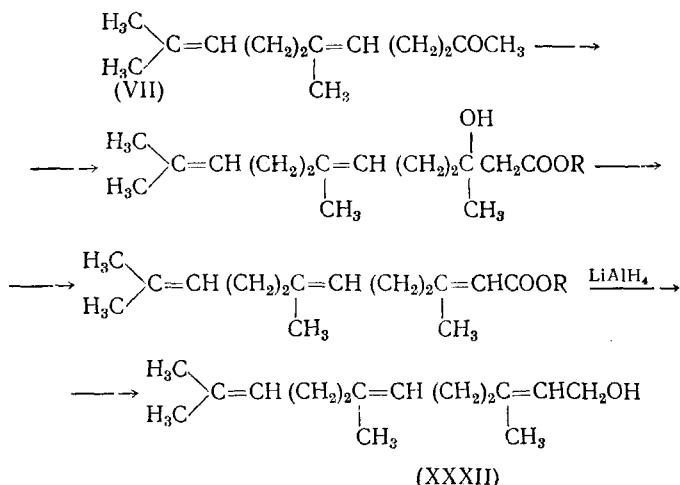


В ряде работ Преображенского с сотрудниками при построении углеродного скелета душистых веществ терпеноидного строения использована известная реакция С. Реформатского. В предыдущем нашем обзоре¹³² были отмечены осуществленные ими синтезы псевдоионона (V) из метилгептенона (I) через продукты конденсации его с эфирами галоидкислот^{133, 134}. В последние годы Преображенским, Самохвало-



вым и их сотрудниками изучались отдельные стадии этих синтезов^{135, 136}, а также аналогичный переход от диметилгептенона (Ia) к псевдоирону (Va), который циклизацией превращался в смесь изомерных иронов. По другому варианту циклизации подвергали эфир метилгераниевой кислоты, а затем осуществляли омыление и превращение кислоты в ирон действием литийметила в сухом эфире^{137, 138} (см. схему, стр. 277).

Сесквитерпеновый спирт фарнезол (XXXII) синтезирован в лаборатории Преображенского взаимодействием геранилацетона (VII) с эфиром хлоруксусной кислоты, с последующей дегидратацией образовавшегося оксиэфира и восстановлением алюмогидридом лития⁶⁹:

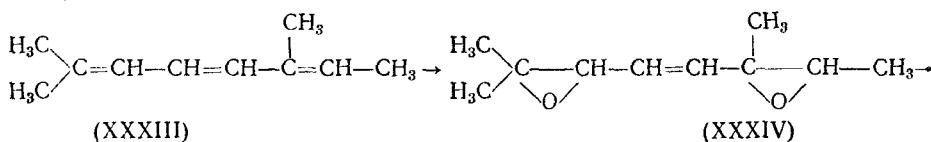


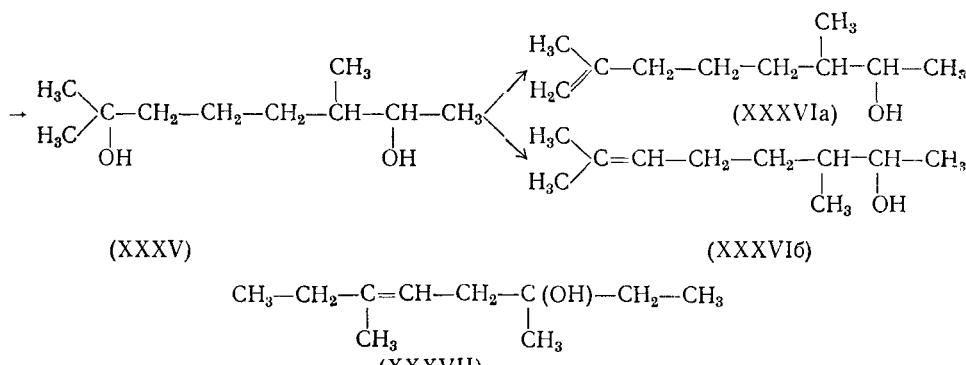
Недостатком этой схемы синтеза является ее громоздкость при низких выходах на некоторых стадиях, например, при переходе от геранилацетона через оксиэфир к непредельному эфиру выход составляет лишь 8,5%.

Способ получения эфиров полиенкарбоновых кислот конденсацией α , β -непредельных кетонов с эфирами γ -галоидкрутононовых кислот улучшен Дорпом, Аренсом и Ингоффеном, предложившими перед омылением осуществлять обработку неочищенной смеси эфиров дегидратирующими агентами (PBr_3 , P_2O_5 и некоторыми другими)¹³⁹.

Помимо новых соединений, рассмотренных выше, в последние годы был получен и ряд других, являющихся гомологами или аналогами терпеновых и сесквитерпеновых. Некоторые из них обладают приятным запахом и могут получить применение в качестве душистых веществ. Получение других представляет интерес для выявления закономерностей в отношении связи запаха и строения.

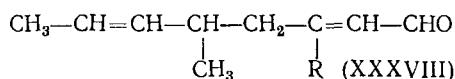
Некоторые новые соединения этой группы с интересным запахом синтезированы Навом и его сотрудниками¹⁴⁰ при применении аллоцимена (XXXIII) в качестве исходного вещества. Окисление XXXIII привело к диоксиду XXXIV, гидрированием которого получен предельный диол XXXV; при дегидратации последнего образовались непредельные спирты, являющиеся изомерами цитронеллола и названные α -эльженолом (XXXVI a) и β -эльженолом (XXXVI b):





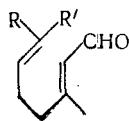
Имеются указания о возможности применения в парфюмерии также другого изомера цитронеллола — 3,6-диметилоктен-3-ола-6 (XXXVII)¹⁴¹.

Альдегид (XXXVIII), изомерный цитралю, получен Петровым, Рazuмовой и Генусовым¹⁴² и описан ими как соединение с запахом, напоминающим запах цитрала. Таким же направлением запаха обладает синтезированный этими же химиками аналог цитрала (XXXIX), имеющий в составе молекулы хлор¹⁴³.



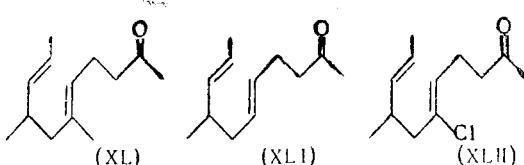
для XXXVIII R=CH₃; XXXIX R=Cl.

Ряд гомологов и аналогов цитрала получен из соответствующих бромидов или хлоридов Назаровым и его сотрудниками^{50, 86}. Эти соединения обладают следующим запахом:

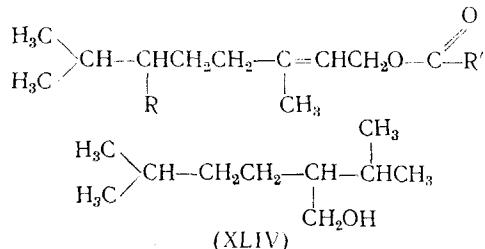


R=R'=CH₃ (цитраль) — запах лимона; R=CH₃; R'=H — неприятный запах, не напоминающий запах цитрала; R=CH₃; R'=Cl — запах похож на запах цитрала; R=CH₃; R'=C₂H₅ — характеристика запаха отсутствует; R=CH₃; R'=изо-C₃H₇; R=CH₃; R'=C₄H₉; R=R'=изо-C₃H₇ — появляется неприятный жирный оттенок запаха.

Изомер геранилацетона (XL) (метильная группа в положении 4 вместо 2), а также его низший гомолог (XLI) (отсутствие метильной группы в положении 2) и аналог (XLII) описаны как вещества, обладающие своеобразным приятным запахом¹⁴⁴:



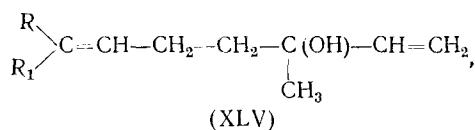
В патентах 1958 года описано получение эфиров дигидрогераниола (XLIII)¹⁴⁵ и дигидрометилгераниола (XLIIIa)¹⁴⁶; некоторые из них, например, имеющие R' не выше C₈, обладают цветочным запахом и представляют интерес для парфюмерии:



для XLIII R = H; XLIIIa R = CH₃:

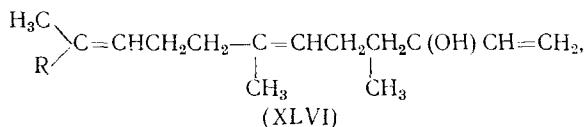
В немецком парфюмерном журнале отмечается ценный запах ряда эфиров тетрагидролавандула (XLIV) и высказывается мнение о целесообразности их применения в парфюмерии^{147, 148}.

Отметим также синтезированные Назаровым с сотрудниками гомологи и аналоги линалоола (XLV)³⁰ и неролидола (XLVI)³³:



· Где

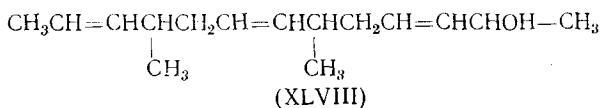
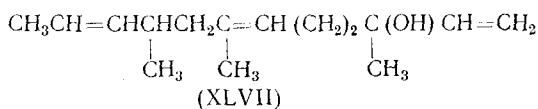
R	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	изо-C ₃ H ₇
R ₁	H	H	Cl	C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	трет.-C ₄ H ₉	изо-C ₃ H ₇

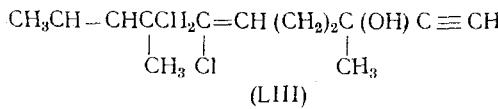
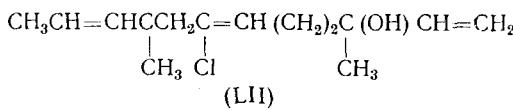
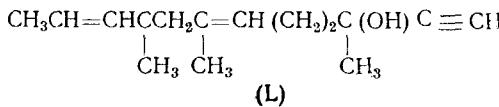
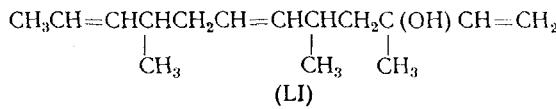
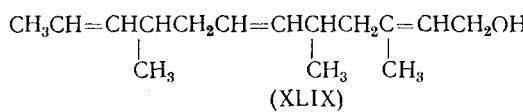


где: R = H; Cl; C₂H₅; изо-C₃H₇; трет.-C₄H₉.

К сожалению, характеристика запаха этих соединений не приведена.

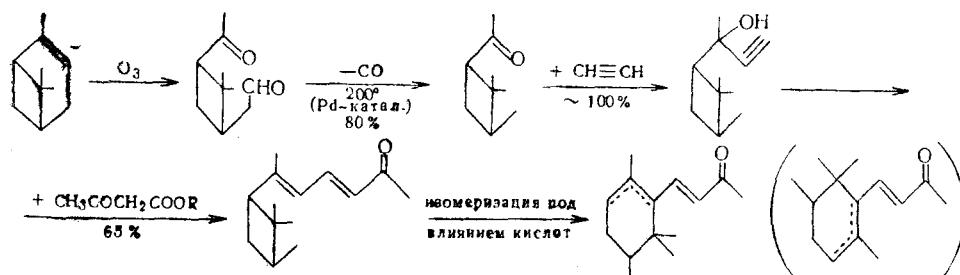
Полученные Шварц и Петровым^{70, 93} на основе теломеризации непредельных хлоридов с диеновыми углеводородами (об этой реакции см. стр. 273) спирты XLVII, XLVIII, XLIX и L, являющиеся изомерами неролидола и фарнезола, а также изомер дегидронеролидола LI, аналог неролидола LII и аналог дегидронеролидола LIII описаны как жидкости с приятным запахом, в разбавлении напоминающим запах неролидола и фарнезола:





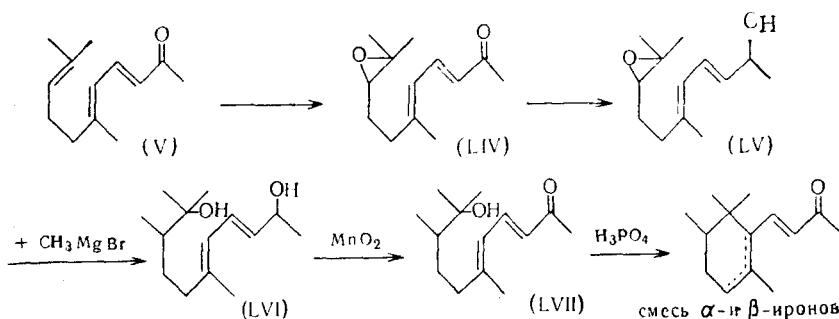
Большие успехи достигнуты за последние годы в химии иононных препаратов — одной из интереснейших групп душистых веществ терпеноидного строения. Получен ряд новых гомологов ионона, детально изучена важнейшая стадия их синтеза — циклизация (переход от псевдоиононов к самим иононам), выявлены новые зависимости образования отдельных изомеров от условий проведения этой реакции, уточнено строение некоторых изомеров и т. д. и т. п.

Часть этих исследований относится к вопросам синтеза ирона (6-метилионона), душистого начала ирисового масла. Некоторые пути получения ирона, предложенные в последнее время, были приведены выше при рассмотрении общих схем построения изопренOIDных соединений. Описаны также и некоторые другие синтезы этого ценного душистого вещества. В одной из работ в качестве исходного продукта применен α -пинен, который превращался в ирон следующими реакциями¹⁴⁹:



По другой схеме, предложенной недавно Бэртоном и Муссерон-Кане¹⁵⁰, осуществлен синтез ирона из псевдоионона (V), который был превращен действием надфталевой кислоты в эпоксид (LIV), последний при восстановлении натрийборгидридом в среде метанола дал эпоксид псевдоионола (LV); далее реакцией Гриньяра (с магнийбромметилом) была введена метильная группа в положение 3 с образованием диола (LVI), переведенного окислением в оксикетон (LVII), от которого уже

нетрудно было перейти к ирону:



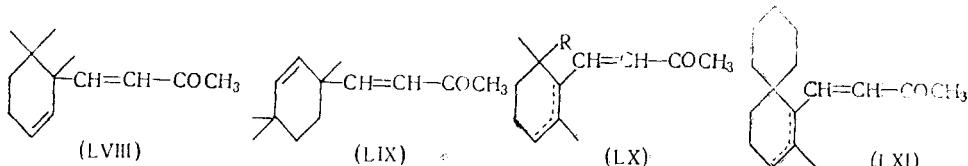
Значение этих двух методов синтеза ирона, по-видимому, ограничивается рамками лабораторных исследований. Весьма заманчивым представляется указанная в одном из патентов Верлея¹⁵¹ возможность С-метилирования цитрала или гераниола действием диметилсульфата с образованием 3-алкильного производного. Если данные этого патента подтверждятся, открывается хорошая перспектива для получения ирона из цитрала или гераниола, так как дальнейшее превращение образующихся 3-метилцитала или соответственно 3-метилгераниола в ирон не представляет трудности.

Возможность С-алкилирования терпеноидных соединений отмечена также венгерским химиком Сабо¹⁵² в его работе по исследованию механизма циклизации псевдоионона под влиянием кислотных катализаторов. Согласно его данным, псевдоионон при действии AlCl_3 и CH_3Cl превращается в γ -ирон; следовательно, наряду с циклизацией в этом случае происходит и метилирование. Образование ирона наблюдалось им и при обработке псевдоионона раствором HCl в метиловом спирте. Подобным же образом при действии на псевдоионон изопропилхлорида и AlCl_3 происходит образование 6-изопропилионона, а взаимодействие псевдоионона с дихлорэтиленом и AlCl_3 приводит к 6-оксиэтилзамещенному, которое при дегидратации дает 6-венилионон. Однако выходы продуктов алкилирования не высоки.

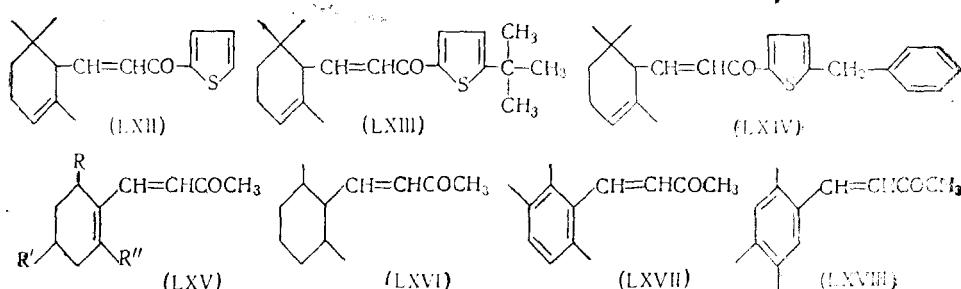
Значительное число исследований посвящено также получению других гомологов и аналогов ионона. Описан изомер α -ионона LVIII, имеющий в отличие от него метильную группу не у третьего, а у второго атома углерода циклогексенового кольца¹⁵³. Этот кетон обладает запахом фиалки несколько другого оттенка, чем α -ионон и α -ирон. Другой кетон (LIX), изомерный ионону и имеющий иное расположение как метильных групп, так и двойной связи в циклогексеновом кольце, описан как соединение со слабым запахом, мало напоминающим запах фиалки¹⁵⁴. Получены α - и β -формы гомолога ионона, имеющего метильную и этильную группы у первого атома углерода циклогексенового кольца (LX, $R = \text{C}_2\text{H}_5$). Отмечается, что запах α -изомера похож на запах α -ионона¹⁵⁵, β изомер характеризован как соединение, обладающее ароматом фиалки с кедровым оттенком¹⁵⁶. Более высокие гомологии ионона, содержащие $R = \text{изо-C}_4\text{H}_9$ в формуле (LX), имеют древесный запах, проявляющийся наиболее отчетливо у α -изомера¹⁵⁷.

Ряд подобных гомологов и аналогов ионона (LX , $R = \text{H}$; $R = \text{Cl}$; $R = \text{C}_2\text{H}_5$; $R = \text{изо-}C_3H_7$; $R = \text{трет.-}C_4H_9$) синтезированы Макинам, Мочалиным и Назаровым¹⁵⁸, однако характеристика их запаха не приведена.

В работе Нава и Ардицино¹⁵⁹ получены структурные аналоги α - и β -иононов (LXI), в которых гем-диметильная группировка заменена группировкой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; отмечается, что эти спиралевые соединения имеют слабый, но устойчивый запах кедрового дерева с ирисовым оттенком:



Интересные работы были проведены по синтезу аналогов ионона, являющихся производными тиофена^{160, 161}. Оказалось, что введение тиофенового кольца в молекулу иононного препарата не меняет существенным образом его запах: кетоны LXII, LXIII и даже LXIV, имеющий молекулу значительно более тяжелую по сравнению с иононом (мол. вес LXIV 350, мол. вес ионона 192), обладают явно выраженным запахом фиалки, без оттенка запаха сернистых соединений. Следует отметить, что до настоящего времени известно лишь сравнительно небольшое число серусодержащих органических соединений, имеющих приятный запах:



Ряд аналогов β -ионона общей формулы LXV получен недавно Назаровым, Кугатовой и их сотрудниками^{162, 163}; к сожалению, характеристика запаха дана лишь для циклогексанового кетона LXVI — отмечен его приятный цветочный запах¹⁶².

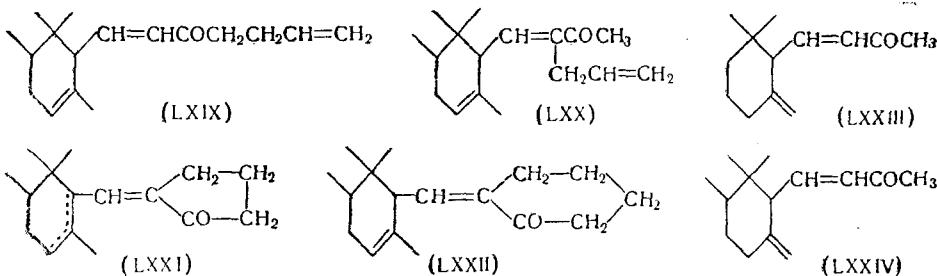
В описании недавно полученных ароматических аналогов ионона LXVII и LXVIII¹⁶⁴ сведения об их парфюмерных свойствах также отсутствуют.

В работах Нава получены некоторые новые аналоги ирона. Так, синтезированы 2_4 -аллил- α -ирон (LXIX) и 2_2 -аллил- α -ирон (LXX)¹⁶⁵; последний характеризован как соединение со стойким запахом, напоминающим запах изоветивона*. В другой статье Нава¹⁶⁶ описаны α - и β -изомеры 6-метилциклоцитрилиденциклопентанона (LXXI) и 6-метил- α -циклоцитрилиденциклогексанона (LXXII); интересно, что в отличие от соответствующих аналогов ионона, обладающих ароматом фиалки^{167, 168}, эти кетоны имеют слабый, но устойчивый запах, напоминающий запах свежеочищенной от коры дубовой древесины.

Заслуживают внимания попытки Шинца с сотрудниками синтезировать γ -ионон (LXXIII)¹⁶⁹ и γ -ирон (LXXIV)¹⁷⁰, исходя из соединений,

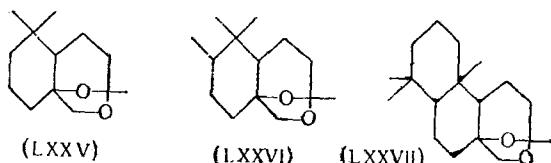
* Изоветивоном условно названа смесь кетонов, выделяемых из ветиверового масла и имеющих специфический запах последнего.

уже имеющих семициклическую метиленовую группу (условия, необходимые для образования γ -изомеров при циклизации соответствующих псевдопродуктов пока не известны).



Получение синтетического γ -ирона представляло бы тем более значительный интерес, что именно этот структурный изомер, как известно, является главной составной частью смеси иронов, содержащихся в масле из корневищ ириса. В приведенных работах не удалось, однако, получить желаемых чистых препаратов: были выделены только кристаллические производные, обогащенные производными соответствующих γ -изомеров.

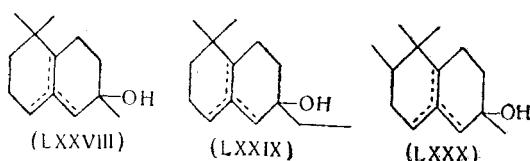
Ряд новых интересных продуктов был получен из гидрированных по двойной связи боковой цепи иононов и иронов. Так, из запатентованных Ружичкой и Егером¹⁷¹ внутренних полициклических кеталей (LXXV); (LXXVI) и (LXXVII), рекомендованных для применения в составе парфюмерных композиций, первые два могут быть получены из дигидро- γ -ионона и соответственно дигидро- γ -ирона окислением их до гликолей с последующей дегидратацией*.



Штоллем и его сотрудниками^{172, 173} изучена циклизация дигидро- γ -ионона под влиянием кислых реагентов. Предположено образование в этом процессе трех изомерных 1,1,6- trimетил-6-окси-октагидрофталинов (LXXVIII), отличающихся различным положением двойной связи и получивших название α - , β - и γ -амбринолов; α - и γ -изомеры были выделены из реакционной смеси и охарактеризованы, строение γ -амбринола подтверждено встречным синтезом. По предполагаемому механизму^{172, 173}, реакция циклизации дигидро- γ -ионона проходит с промежуточным образованием карбониевого иона. Смесь амбринолов обладает ценным для парфюмерии запахом, имеющим сходство с запахом амбры и цибетты^{172, 173}; этиловый эфир амбринола имеет слабый и мало интересный запах¹⁷³.

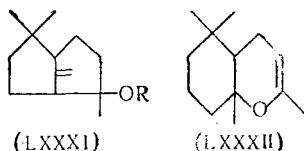
В другой работе Штолля¹⁷⁴ описаны оксиокталины (LXXIX) и (LXXX), полученные циклизацией соответственно 2₄-метил-дигидро- γ -ионона (дигидро- γ -норм.-метилионона) и 2,6-транс-дигидро- γ -ирона; эти гомологи амбринола оказались неинтересными по запаху.

* Кеталь LXXVII получается подобным же образом из 5,5,9- trimетил-2-метилен-декалил-1-бутан-1³-она.



Однако сами дигидро- γ -иононы труднодоступны. Выше уже упоминалось, что до настоящего времени неизвестны условия образования γ -изомеров иононных препаратов при циклизации псевдоисоединений. Не описаны методы превращения псевдоирона в γ -ирон, последний найден в смесях после циклизации лишь в очень незначительных количествах; поэтому единственным источником получения γ -ирона и дигидро- γ -ирона до сих пор является природное ирисовое масло. Для получения дигидро- γ -ионона* были предложены лишь довольно сложные и многостадийные синтезы: например, схема Штолля¹⁷⁷, использующая дигидро- α -ионон в качестве исходного соединения. В связи с этим заслуживает внимания швейцарский патент 1959 года¹⁷⁸, по данным которого дигидро- γ -ионон образуется из дигидро- α -ионона при действии фосфорной кислоты с добавкой пиридина.

Штолль и его сотрудники^{179–182} изучали также кислотную циклизацию дигидро- α -ионона. Они установили некоторое различие в характере образующихся в этой реакции продуктов в зависимости от природы примененного растворителя. Так, циклизация дигидро- α -ионона под действием HCl или BF₃ в среде первичного спирта приводит к образованию бициклического эфира (LXXXI; R=Alk, соответствующий радикалу первичного спирта), тогда как в растворе вторичного спирта образуется бициклический спирт (LXXXI; R=H). При действии BF₃ в среде бензола происходит образование ненасыщенной окиси (LXXXII). Спирт и его эфиры (например, при R=C₂H₅) обладают амброво-древесным запахом с камфарным оттенком; последний приписан примесям, которые могут образоваться в качестве побочных продуктов циклизации дигидро- α -ионона:



Исключительно важное значение процессов циклизации терпеноидных соединений для химии и технологий душистых веществ определило большой интерес химиков к всестороннему исследованию этих реакций. Наличие опубликованных в последние годы обстоятельных обзоров работ по изучению механизма процессов циклизации терпеновых соединений^{183, 184} позволяет не останавливаться здесь на этом вопросе, а ограничиться лишь теми исследованиями, которые имеют непосредственное отношение к получению или изучению отдельных изомеров, образующихся в процессе циклизации. Некоторые из подобных работ мы уже приводили выше, в связи с рассмотрением синтеза отдельных душистых веществ терпеноидного строения.

В ряде других работ изучалось влияние различных циклизующих агентов и условий проведения процесса циклизации псевдоионона на состав образующихся изомеров ионона. Этот вопрос, представляющий

* Дигидро- γ -ионон найден в незначительных количествах в продуктах окисления амбрена^{175, 176}.

очень большое значение для промышленности душистых веществ, далеко не в полной мере еще выяснен, несмотря на то, что изучение его ведет свое начало с конца прошлого столетия. В работе Кришна и Джонни¹⁸⁵ уточнены условия, необходимые для преимущественного образования β -ионона; эти химики подчеркивают важное значение методов спектрального анализа для определения содержания изомеров в смеси иононов.

Обстоятельная работа по изучению зависимости состава изомерных иононов от температуры, продолжительности действия и количества серной кислоты, примененной в качестве циклизующего агента, была проведена Кучеровым, Смитом, Семеновским и Медведевой^{186, 187}. Ими установлено, что благоприятными условиями для образования α -ионона являются: применение низких (порядка -60 , -40°) температур, малые количества серной кислоты и небольшая продолжительность проведения реакции циклизации.

Вопросу циклизации псевдоионона с целью получения α -ионона в качестве основного продукта реакции посвящена также статья Хун Лу-мина¹⁸⁸. В работе Кучерова и сотрудников¹⁸⁹ подтверждены данные Шинца¹⁹⁰ об образовании одинаковых по содержанию α - и β -иононов смесей при циклизации *цикло*- и *транс*-изомеров (геометрическая изомерия, обусловленная наличием двойной связи между 6 и 7 атомами углерода) псевдоионона. Ими предложена схема механизма этого процесса.

Циклизацию ряда гомологов и аналогов псевдоионона с различными гем-заместителями в положении 1 (а также в форме шиффовых оснований) изучали Макин, Мочалин и Назарова^{50, 158}.

Дюлу и Клеман²⁰ в своем исследовании по циклизации псевдоирона действием серной кислоты, фосфорной кислоты и трехфтористого бора приводят сравнительные данные результатов их опытов с данными, опубликованными несколько ранее по этому вопросу Навом* (псевдоирон получался взаимодействием 3-метилдегидролиналоола с ацетоуксусным эфиром; определение стереоизомеров по характеристике кристаллических производных дигидроиронов** и данным УФ- и ИК-спектров дигидроиронов). Совпадение результатов очень хорошее; утверждение Нава о стереоспецифичности действия трехфтористого бора в этой реакции подтверждено. Преимущество этого циклизующего агента, заключающееся в образовании наиболее ценных в отношении запаха стереоизомеров, нашло отражение в ряде заявленных в последние годы патентов^{191–194}. Имеются, однако, указания, что смеси изомеров, получаемые при циклизации псевдоирона в присутствии серной кислоты¹⁹⁵, или смеси серная кислота — уксусная кислота¹⁹⁶, также могут быть применены в парфюмерии (ср. цитированную выше работу¹⁸⁶ по циклизации псевдоионона).

Опубликованы также новые данные по характеристике и выяснению строения отдельных изомеров ионона и его гомологов. В статье Леконта и Нава¹⁹⁷ приведена подробная спектральная характеристика некоторых изомеров ионона, метилионона и ирона; описаны¹⁹⁸ новые кристаллические производные α -изометилионона и изомерных иронов.

В связи с вопросом о получении α -изометилионона следует здесь отметить работу Бетса и Ван-Эссена¹⁹⁹, проведших тщательное исследование влияния условий конденсации цитраля с метилэтилкетоном с целью выявления факторов, благоприятствующих преимущественному

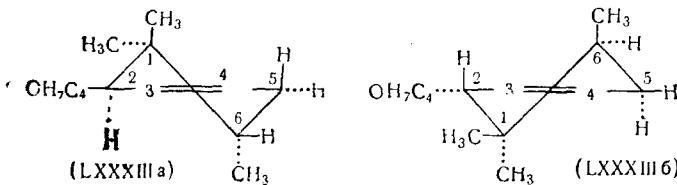
* Об этих работах Нава см. наш предыдущий обзор¹³².

** Для устранения стереоизомерии, обусловленной двойной связью в боковой цепи (при 2_1 — 2_2 С-атомах).

образованию в этой реакции псевдоизометиленона (при циклизации дающего изометиленон*). Авторы принимают, что конденсация цитраля с метилэтилкетоном происходит по двум конкурирующим направлениям, первое из которых — классическая конденсация, катализируемая анионами, второе — конденсация, катализируемая анионами и катионами одновременно; при последнем направлении реакции, в большей степени зависящем от гиперконъюгационного, чем от пространственного эффекта, повышается вероятность конденсации по метиленовой группе. Они рекомендуют проводить эту конденсацию в присутствии четвертичных аммониевых оснований в среде низших алифатических спиртов.

Новые данные, полученные Навом, заставили его изменить прежнее мнение о структуре изомера ирона, 4-фенилсемикарбазон которого имеет т. пл. 174,5—175,5°. Ранее этому изомеру приписывали строение изо- α -ирона** (*транс* (2,6), *цис* (2₁, 2₂)- α -ирона)²⁰⁰. Изучение спектров показало, что этот изомер имеет *транс*-расположение заместителей при 2₁, 2₂ С-атомах и является, таким образом, нео-изо- α -ироном (*транс* (2,6), *транс* (2₁, 2₂)- α -ироном)^{201—203}. Ему же фракционированной перекристаллизацией смеси семикарбазонов изомерных иронов, последующим гидролизом и ректификацией на высокоэффективной колонке удалось выделить изомер, являющийся изо- α -ироном^{201—203}. Восстановлением изо- α -ирона и нео-изо- α -ирона при помощи алюмогидрида лития были получены соответствующие спирты — изо- α -ирол и нео-изо- α -ирол²⁰³.

Несколько ранее Навом²⁰⁴ был установлен интересный случай стереоизомерии неполностью гидрированных 2²-метиличленов и показано, что при гидрировании 2,6-*транс*-2²-метил- α -ирона образуется два дигидрокетона (LXXXIIIa) и (LXXXIIIb), дальнейшее гидрирование которых приводит к двум 2,6-*транс*-тетрагидро-2²-метиличленам, стереоизомерным у атомов углерода 2 и 3. Нав принимает для LXXXIIIa и LXXXIIIb форму «полукресел», где C₂, C₃, C₄ и C₅ лежат приблизительно в одной плоскости, а положение C₁ и C₆ относительно этой плоскости различно. Нав отмечает, что переход одной конфигурации в другую, легко осуществимый в случае 2,6-*транс*-2²-метил- α -ирона, затруднен для дигидропроизводных.



Несколько новых работ посвящены вопросу стереоизомерии иононов. Триболе и Шинцем^{205, 206} установлено, что α -ионон, получаемый циклизацией псевдоионона, обладает *транс*-конфигурацией по двойной связи боковой цепи; ими предположена также *транс*-конфигурация для α -ионона и его производных. Бюхи и Янгом^{207—209} осуществлены стереоизомерные превращения иононов путем облучения их УФ-светом. Из *транс*- α -ионона они получили таким образом *цис*- α -ионон; отмечается,

* Изометиленоны обладают более приятным запахом, чем их изомеры с боковой цепочкой нормального строения. α -Изометиленон (точнее, смесь, обогащенная этим изомером), находит широкое применение в парфюмерии под торговым названием «Ириадия».

** Об обозначениях, принятых для стереоизомерных иронов, см. предыдущий наш обзор¹³².

что его запах отличен от запаха фиалок, которым обладают *транс*-изомеры ионона, и напоминает запах кедрового дерева. Облучение β -ионона не привело к получению *цис*-изомера, так как происходила циклизация с образованием соединения пиранового строения. Из последнего удалось получить семикарбазон *цис*- β -ионона, при попытках гидролиза которого наблюдалось обратное образование пиранового соединения.

Новые большие возможности для тонкого анализа сложных смесей, образующихся при синтезах иононных препаратов, открывает применение метода распределительной газо-жидкостной хроматографии. Этот метод исследования, уже нашедший широкое применение при изучении самых разнообразных органических соединений, в последние годы с успехом использован для разделения и определения отдельных изомеров иононов и иронов. В работе Нава сообщены результаты обширного исследования по применению газо-жидкостной хроматографии к анализу смесей цитраля и некоторых родственных ему соединений²¹⁰. Им проведено определение геометрических изомеров цитраля (гераниаль, нераль), 3-метилцитраля, гераниола (гераниол, нерол) в различных образцах этих продуктов и отмечено преимущество метода газо-жидкостной хроматографии по сравнению с методом ИК-спектроскопии. Подтверждено, что из четырех возможных стереоизомеров псевдоионона (а также псевдоирона) существуют только два, соответственно изомерии гераниол — нерол. Определено содержание изомерных псевдоиононов в смесях, получаемых при пиролизе ацетоацетата дегидролиналоола, и содержание изомерных псевдоиронов в смесях, получаемых при пиролизе ацетоацетата дегидро-3-метиллиналоола. Показано, что методом газо-жидкостной хроматографии можно надежно осуществить анализ смесей изомерных иронов. В смесях α -иронов определяются: изо- α -ирон, нео-изо- α -ирон, общее содержание α -ирона и нео- α -ирона, нео- β -ирон. Кроме того, такой метод анализа способен отметить возможное присутствие примесей, а именно побочно образующихся при циклизации окисей, изомерных иронам, и не подвергшихся циклизации псевдоиронов.

В той же работе Нава методом газо-жидкостной хроматографии осуществлен анализ изомерного состава неролидолов, полученных действием ацетилена на геранилацетон (VII) с последующим частичным восстановлением (см. стр. 268), в сравнении с образцами неролидола, выделенного из природных эфирных масел. Определено соотношение изомерных фарнезолов, полученных из образцов синтетического и природного неролидола.

Крайслер и Бендорф²¹¹ применили этот метод анализа для определения содержания в смесях отдельных изомеров ионона, а также метилионона.

Имеются новые интересные публикации и по вопросам изучения строения и стереохимии других душистых веществ группы тэреноидных соединений. Получен новый экспериментальный материал относительно содержания в природных продуктах изопропилиденовой (β -) и изопропенильной (α -) форм цитронеллола, гераниола, нерола, линалоола, неролидола, фарнезола, цитраля, цитронеллаля и других родственных веществ^{212—214}.

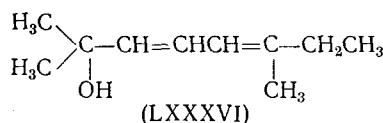
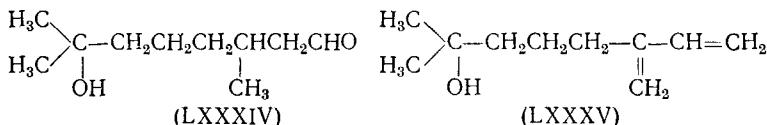
Установлена абсолютная конфигурация (+)-цитронелловый кислоты и (+)-цитронеллола²¹⁵; на основании рассмотрения абсолютной конфигурации оптически активных линалоолов Прелогом и Ватабэ²¹⁶ дано объяснение давно известному факту²¹⁷ образования при циклизации линалоола терпинеола, обладающего знаком вращения, противоположным знаку вращения исходного линалоола.

Выше были рассмотрены новые работы, касающиеся общих вопросов синтеза душистых веществ терпеноидного строения, а также изучения отдельных стадий синтеза важнейших соединений этой группы — иононных препаратов, усовершенствования методов их анализа и некоторые примыкающие сюда исследования. В заключение этого раздела остается кратко рассмотреть небольшое число опубликованных в последние годы работ, относящихся к вопросам получения и исследования некоторых других душистых веществ терпеноидного строения и имеющих несколько более частный характер.

Джофром²¹⁸ запатентован способ изомеризации цитронеллола в родинол действием УФ-света при $\sim 20^\circ$. Предложен новый метод получения цитронеллола, основанный на озонировании Δ^3 -*n*-ментена, восстановлении озона ид алюмогидридом лития и дегидратации образовавшегося 3,7-диметилоктандиола-1,6 нагреванием с серной кислотой²¹⁹. В работах Бага, Красевой и др.^{220, 221} разработан метод превращения гераниола в цитронеллаль (дегидрирование с одновременным селективным присоединением водорода по одной из двойных связей) в присутствии медно-хромового катализатора с добавкой окиси бария при $220-230^\circ$ и остаточном давлении 100 м.м. Выход альдегида составляет 65% (считая на гераниол). Баг, Черкаев и Перепелкина²²² нашли условия избирательного каталитического гидрирования цитраля, дающие возможность получать смеси, значительно обогащенные неролом.

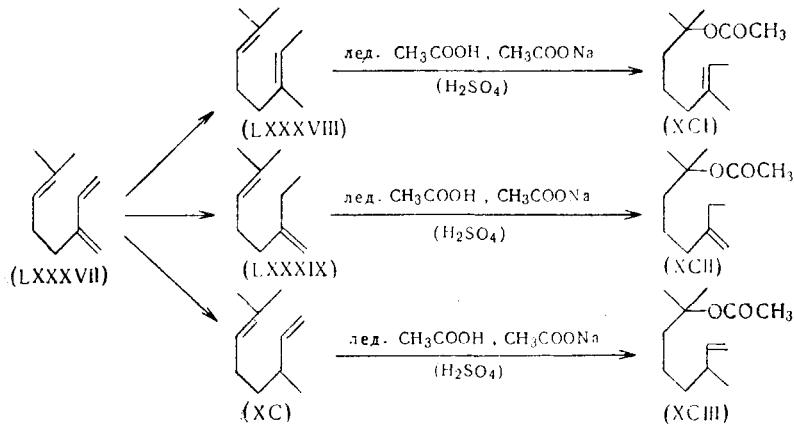
В работе Полякова²²³ отмечено положительное влияние добавления пиненовой фракции скапидара на выход цитраля при окислении чистого линалоола или кориандрового масла, содержащего линалоол.

Превращением оксицитронеллаля (LXXXV) в 2,6-диметилоктанол-2 и изучением ИК-спектра подтверждено давно уже принятное для этого ценного душистого вещества строение 3,7-диметил-7-оксиоктана-2²²⁴. Установлена возможность гидратации мирцена по изолированной двойной связи с образованием третичного спирта (LXXXIV) при действии на мирцен уксусной кислоты в присутствии небольшого количества серной кислоты, с последующим омылением полученного ацетата^{225, 226}. Сам спирт, «мирценол», обладает приятным запахом, напоминающим запах линалоола и терpineола-4, его ацетат описан как соединение с сильным запахом, имеющим фруктовый и бергамотовый оттенок²²⁶. По данным американского патента²²⁷, изомерный мирценолу третичный спирт (LXXXVI), имеющий иное положение двойных связей (получен из аллоцимени гидрохлорированием и последующим гидролизом), можно применять в парфюмерных композициях с запахом ландыша и розы. В другом патенте²²⁸ описан способ получения линалилацетата присоединением хлористого водорода к мирцену и последующим ацетилированием: образующаяся смесь состоит из 80% линалилацетата и 20% геранилацетата.



По патентным же данным, интересным запахом обладают некоторые новые ацетаты, также полученные недавно на основе использования мирцена²²⁹. В зависимости от условий неполного гидрирования мир-

цен (LXXXVII) может быть превращен в диолефиновые углеводороды (LXXXVIII), (LXXXIX) или (XC); присоединение уксусной кислоты к которым приводит соответственно к XCI, XCII, XCIII; из них первые два имеют очень приятный парфюмерный запах.



Итальянскими химиками исследована изомеризация линалоола в гераниол действием уксусного ангидрида. Кипячение в течение 10 часов смеси линалоола с 1,5 молями уксусного ангидрида приводит к образованию геранилацетата (34 %) и смеси (40 %), состоящей из лимонена, мирцена и оцимена. Эти углеводороды разделены методом газовой хроматографии и идентифицированы УФ- и ИК-спектрами. Изучена кинетика процесса изомеризации линалоола²³⁰.

Ряд усовершенствований предложен для процесса превращения α -пинена в терpineол и в терпингидрат. Так, при известной реакции гидратации α -пинена серной кислотой рекомендовано проводить процесс при температуре не выше 3°²³¹; хорошие результаты получены при добавлении небольших количеств цетилпиридинийхlorida²³¹, монолаурага полиэтиленгликоля²³¹ или жёлатина²³² в качестве эмульгаторов, что значительно увеличивает скорость реакции; отмечено также положительное действие доступа воздуха²³².

При изучении влияния полярности среды на направление и скорость взаимодействия пинена с кислотами²³³ установлено, что в сильнополярной среде (CH_3COOH с водой, CH_3COOH с формамидом или N-метилформамидом) образуются соответственно α -терpineол с примесью ацетата и лимонен с примесью α -терпинена; выход терpineола увеличивается с увеличением продолжительности реакции и с уменьшением концентрации кислоты.

В отсутствие катализатора α -терpineол в смеси с его ацетатом может быть получен кипячением α -пинена с водным раствором уксусной кислоты²³⁴.

Превращение терпингидрата в α -терpineол рекомендовано проводить в присутствии 5%ной серной кислоты в среде органического растворителя²³²; отмечается хорошее качество терpineола, получаемого при применении 0,5% шавелевой кислоты в качестве дегидратирующего средства²³².

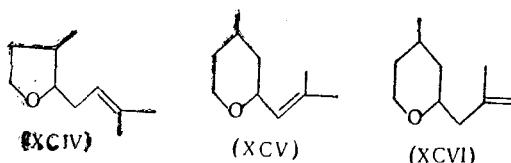
В работе японских химиков²³⁵ выявлено, что 8-часовое воздействие на терпингидрат тетраацетатом свинца в среде уксусного ангидрида при 65° приводит к *d,l*-терpineолу и моноацетату терпина, при обработке же терпингидрата смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты в отсутствие тетраацетата свинца образуются *d,l*-терpineол, его ацетат

и моноацетат терпина, причем выход этих продуктов выше, чем в первом случае. На основании этих наблюдений сделан вывод, что превращения терпингидрата в присутствии смеси тетраацетата свинца с уксусным ангидридом происходят в результате дегидратации и ацетилирования под действием уксусного ангидрида.

В одном из патентов²³⁶ отмечаются высокие выходы терпинеола, не содержащего углеводородов, при дегидратации терпина или терпингидрата в присутствии твердых слабокислых катализаторов, таких, как силикагель, активированный фосфорной кислотой, гидрат оксида титана, активированный уксусной кислотой, кислые катионообменные смолы и др.

Условия превращения α -терпинеола, лимонена и некоторых других родственных соединений в *цис*- и *транс*-терпин под влиянием серной кислоты изучены в работе Ломбара и Гейгера²³⁷.

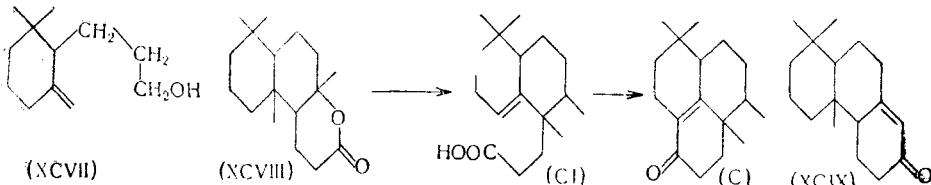
К интересным результатам привело тщательное изучение вещества состава $C_{10}H_{18}O$, выделенного впервые Зайделем и Шинцем²³⁸ из высококипящих фракций болгарского розового масла и получившего название «розеноксид». Установлено, что это соединение не является производным тетрагидрофурана формулы (XCIV), как это предполагали вначале, в соответствии с чем были проведены первые попытки синтеза²³⁹, а представляет собой производное тетрагидропирана строения (XCV)^{240–243}. В ряде работ было затем осуществлено синтетическое получение стереоизомеров «розеноксида»^{240, 244–246}, а также его структурного изомера (XCVI)²⁴⁶.



3. ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ СЕРОЙ АМБРЫ И ИЗ СКЛАРЕОЛА

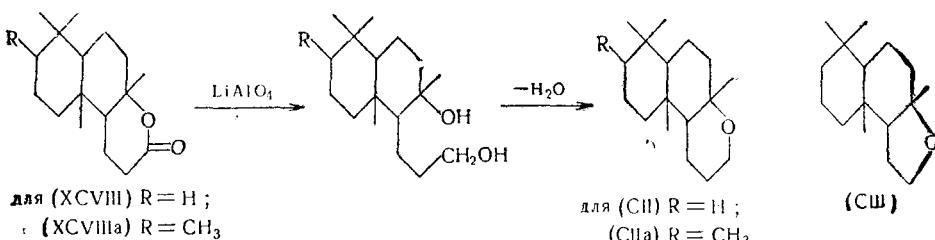
В нашем обзоре¹³² были изложены результаты исследований, выполненных преимущественно швейцарскими химиками, которые установили природу душистых веществ серой амбры. За истекший период опубликован ряд новых работ, уточняющих полученные ранее результаты, а также намечающих новые пути синтеза веществ с запахом амбры.

Из некетонной части серой амбры Зайдлем и Штоллем выделен спирт, являющийся гомологом γ -циклогераниола и представляющий собой жидкость с запахом амбрового направления. Строение γ -циклогомогераниола (XCVII) подтверждено синтезом²⁴⁷. Сообщение о синтезе этого спирта было сделано также другими исследователями²⁴⁸, однако без характеристики его запаха.



Ранее были описаны различные продукты, получаемые на основе химических превращений амбреинолида (XCVIII) — лактона, образующегося наряду с другими продуктами при окислении амбреина, содержит-

жение которого в серой амбре составляет $\sim 25\text{--}45\%$. Одним из продуктов действия кислых реагентов на амбреинолид является трициклический непредельный кетон $C_{17}H_{26}O$, обладающий сильным амбровомускусным запахом; этому кетону ранее было придано строение (ХСІХ) ²⁴⁹. Недавно установлено несколько иное строение этого соединения, выражаемое формулой (С); образование его из лактона (ХСVІІІ) объяснено перегруппировкой Вагнера — Меервейна, приводящей к ненасыщенной бициклической кислоте (СІ), дегидратация которой дает (С) ²⁵⁰. В 1950 году ²⁵¹ было описано получение из амбреинолида (ХСVІІІ) окиси (СІІ), обладающей запахом серой амбры. Несколько позже по аналогичной схеме из 2-метил-амбреинолида (ХСVІІІа) была получена соответствующая окись (СІІа), которая охарактеризована как соединение с фруктовым запахом ^{252, 253}.

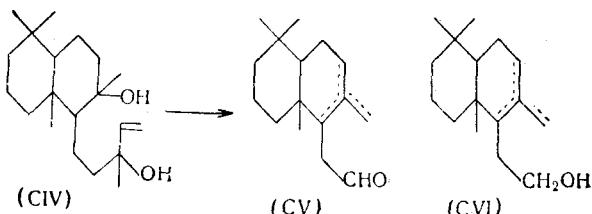


В развитие этих работ из лактона, имеющего меньшее число членов в лактонном цикле по сравнению с ХСVІІІ и ХСVІІІа и являющегося, таким образом, их низшим гомологом, восстановлением с последующей дегидратацией была получена окись СІІІ, обладающая, так же как и СІІ амбровым запахом ²⁵⁴.

Из этой же серии исследований упомянем статьи по синтезу ХСVІІІ и ХСVІІІа соответственно из дигидро- α -ионона ²⁵⁵ и дигидроизо- α -ирона ^{252, 253}. Эти работы лишний раз подчеркивают близкую генетическую связь между душистыми веществами серой амбры и производными группы иононных препаратов; их практический интерес заключается в том, что они намечают новые пути синтеза соединений, имеющих скелет амбреинолида и родственных ему продуктов.

Другим, на наш взгляд, перспективным направлением работ в этой области является получение ценных продуктов из склареола (СІV) — бициклического тритерпенового гликоля, содержащегося в отходах растения *Sabvia sclarea* L. (мускатный шалфей), остающихся после отгонки эфирного масла. Еще несколько лет назад было описано получение обладающих запахом серой амбры бициклогофарнезала (СV) и бициклогофарнезола (СVI) в несколько стадий из продуктов окислительной деградации склареола (описание этих работ см., например, в нашем обзоре ¹³²).

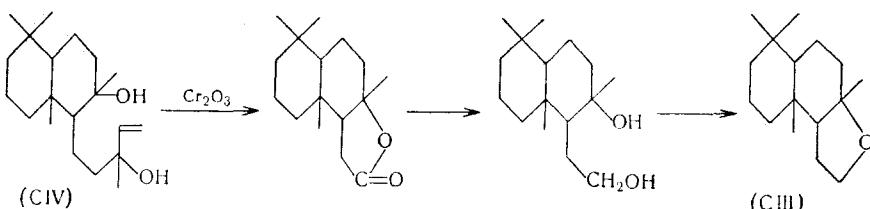
В настоящее время стал известен метод непосредственного превращения СІV в СV при действии хромовой смеси или хромового ангидрида в ледяной уксусной кислоте ^{256—259}.



Изучен состав получаемых продуктов в зависимости от условий реакции и предложена схема их образования²⁵⁹; метод получения бициклогомофарнезала, известного также под названием амбриаль, проверен в укрупненном масштабе в нашем институте²⁵⁸.

Применение бициклогомофарнезала и бициклогомофарнезола в парфюмерных композициях описано в одном из последних патентов ФРГ²⁶⁰.

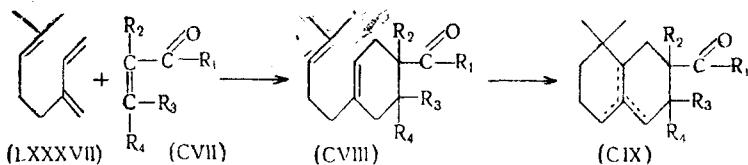
В работах советских химиков^{259, 261} повторено и несколько усовершенствовано ранее осуществленное Ружичкой с сотрудниками²⁶² и позже Штоллем и Хиндером^{263, 264} превращение склареола (CIV) через ряд промежуточных продуктов в окись CIII, получившую название «амброксид». Применявшийся ранее для восстановления лактона в гликолю алюмогидрид лития с успехом заменен в этой работе натрий-боргидридом^{259, 265}; попытка же осуществить этот процесс каталитическим путем оказалась безуспешной²⁶⁶:



Таким образом, новые исследования в этой области химии душистых веществ привели к нахождению сравнительно простых методов получения соединений, обладающих запахом серой амбры.

4. ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКИЛОКТАЛИНОВ

Весьма интересный новый класс душистых веществ описан недавно в ряде работ Олоффа^{267–272}. Им детально изучена реакция диенового синтеза с применением в качестве исходных соединений мирцена (LXXXVII)* и различных диенофилов (CVII). Циклизация полученных аддуктов (CVIII) привела к серии различных производных 1,1-диметилокталина. Установлено, что склонность CVII к диеновому синтезу в значительной мере зависит от степени замещенности и положения заместителей: так, α -замещенные CVII более реакционноспособны, чем β -замещенные.



При проведении циклизации CVIII в присутствии серной или фосфорной кислоты, а также смеси муравьиной и серной кислот процесс проходит тем труднее, чем сильнее замещено циклогексеновое кольцо; весьма любопытна одинаковая скорость циклизации, независимо от

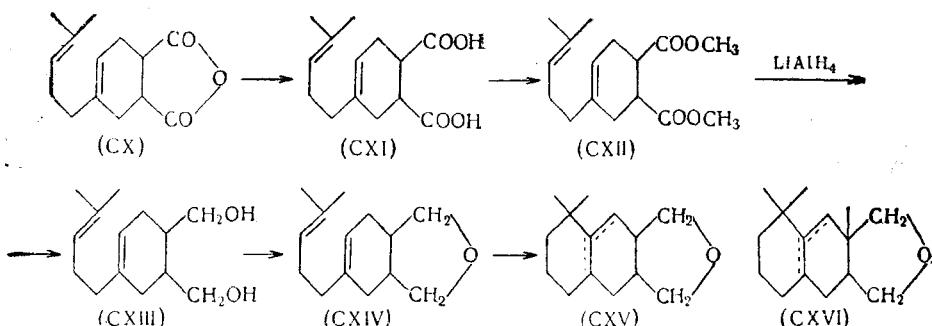
* В качестве диенового компонента в реакциях с некоторыми диенофилами были изучены также 3-метилмирцен²⁷³, изомерный ему 3,6-диметилен-7-метил-октен-1²⁷³, а также гомолог мирцена 6-метилен-2-метил-нонадиен-2,7²⁷⁴.

степени замещенности CVIII, при применении трехфтористого бора в качестве циклизующего агента *²⁷⁰.

По мнению Олоффа^{268, 271}, образование изомеров (α -, β - и γ - с различным положением двойной связи (в формуле CIX пунктирные линии), так же как и в случае циклизации псевдоионона, может быть объяснено промежуточным образованием карбониевого иона **.

Получение по приведенной выше схеме самых разнообразных производных 1,1-диметилокталина позволило установить некоторые закономерности в отношении зависимости запаха этих соединений от их строения^{268, 269, 271, 272}. Так, отмечено, что CIX при $R_1=CH_3$ или C_2H_5 ; $R_2=R_3=R_4=H$ обладают ионным запахом, который ослабевает с увеличением R_1 и совершенно исчезает при $R_1=n-C_4H_9$ или $—C(CH_3)_3$. Особый интерес представляют производные ненасыщенных 1,1,7-триметилокталинов, содержащие кроме функциональной группы метильный радикал у того же атома углерода. Так, сложные эфиры этой группы ($R_1=OR$; $R_2=CH_3$; $R_3=R_4=H$) обладают очень стойким запахом животного мускуса, который особенно усиливается, если COOR-группу переэтерифицировать высшими изо-спиртами. При $R_1=H$ или Alk производные 1,1,7-триметилокталинов имеют древесное или амбровое направление запаха. Например, CIX, у которого $R_1=R_3=R_4=CH_3$; $R_2=H$, описано как соединение, обладающее древесно-амбровым запахом²⁷⁵.

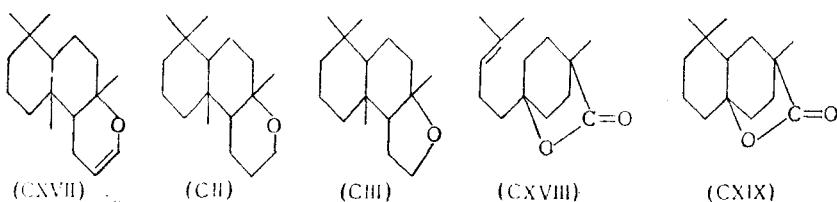
Интересная работа опубликована недавно группой французских химиков²⁷⁶, которые использовали для синтеза новых душистых веществ давно известную реакцию взаимодействия мирцена с малеиновым ангидридом. Легко получаемая из аддукта CX дикислота (CXI) была превращена в сложный эфир (CXII), который при восстановлении алюмогидридом лития дал соответствующий диол (CXIII). Дегидратация последнего привела к бициклической окиси (CXIV), которая затем была изомеризована в трициклическую непредельную окись (CXV). Аналогичными превращениями из аддукта мирцена с цитраконовым ангидридом была синтезирована трициклическая непредельная окись (CXVI). Отмечается, что эти трициклические окиси обладают очень интересным запахом амбрового направления:



* Здесь, как и в ряде других ранее известных случаях, проявляется специфичность катализитического действия трехфтористого бора. Другим примером этому является детально рассмотренная нами¹³² и упомянутая в настоящем обзоре (стр. 286) стереонаправленная циклизация псевдоионона под влиянием трехфтористого бора.

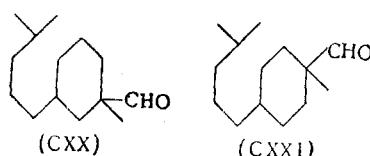
** Более подробно процесс циклизации CVIII рассмотрен в обзоре Смита и Кучерова¹⁸¹.

Здесь интересно отметить некоторую аналогию в строении этих окисей с полученными ранее²⁷⁷ и обладающими также запахом амбры непредельной окисью CXVII, образующейся при окислении амбреина (трициклический тритерпеновый спирт, содержащийся в серой амбре), а также с упомянутыми нами в настоящем обзоре (см. стр. 292) предельными окисями СII и СIII (так называемый амброксид, получаемый из склареола).



Среди других интересных соединений, синтезированных на основе использования мирцена в качестве диенового компонента, упоминаются лактоны CXVIII и CXIX; отмечено, что последний обладает сильным запахом фекально-животного направления. Экспериментальные подробности его получения сообщены недавно Олоффом в патенте ФРГ²⁷⁸. Парфюмерная ценность этого лактона была подтверждена в работе советских химиков²⁷⁹.

Некоторые аддукты мирцена с непредельными альдегидами, а также соединения, получаемые после их гидрирования, тоже заслуживают внимания как душистые вещества. Так, например, аддукт мирцена с кротоновым альдегидом (CVIII, R₁=R₂=R₃=R₄=H) обладает запахом обепина (*p*-метоксибензальдегида), а соответствующий спирт описан как соединение с приятным тонким запахом²⁸⁰; смесь изомерных альдегидов CXX и CXXI, полученная конденсацией мирцена с метакроleinом и последующим гидрированием, имеет сильный цветочный запах²⁸¹.



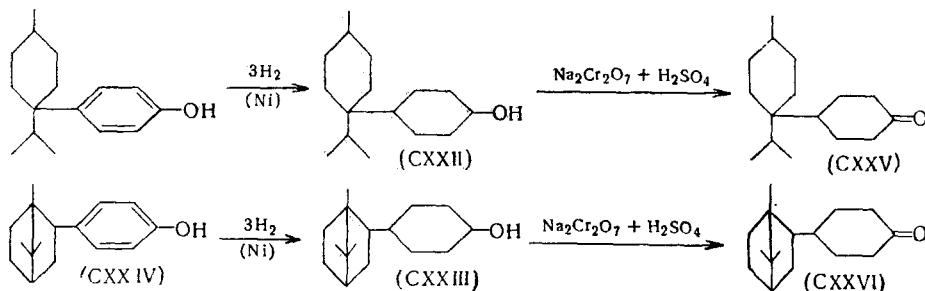
Следует отметить, что к группе окталиновых производных относятся и рассмотренные выше амбринолы (формулы LXXVIII на стр. 285), а также бициклогомофарнезаль, или амбриаль (CV) и бициклогомофарнезол (CVI на стр. 292) — соединения, обладающие весьма ценным запахом.

5. ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧАЕМЫЕ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ

Основываясь на имеющихся кратких информациих, главным образом в патентной литературе^{281—286}, советскими химиками синтезирован ряд новых соединений, являющихся кислородсодержащими производными циклогексана с терпеновым радикалом. Ввиду высокой ценности некоторых из полученных продуктов синтез был распространен на самые различные производные, отличающиеся друг от друга функциональной группой или строением терпенового радикала.

Белов и Хейфиц²⁷⁸ описали соединения, полученные на основе продуктов конденсации ментилхлорида с фенолом, а также конденсации

смеси борнил- и изоборнилхлоридов с фенолом *, *m*-крезолом и *o*-крезолом соответственно. Полученные продукты конденсации подвергались гидрированию. Установлено, что ментилциклогексанол (CXXII) обладает слабым кедровым запахом, спирты же, содержащие борнильный радикал, имеют более сильный запах. Сам борнилциклогексанол (CXXIII) обладает не сильным, но очень стойким запахом кедрового оттенка.



При переходе к борнил-3-метилциклогексанолу запах становится более слабым, а у борнил-2-метилциклогексанола усиливается, что обусловлено, по мнению авторов статьи, наличием рядом со спиртовой группой третичного атома углерода, связанного с метилом. Кроме того, у борнил-2-метилциклогексанола запах приобретает санталовый оттенок. Ацетаты их были почти лишены запаха. Окислением спиртов хромовой смесью получены неописанные ранее кетоны. Отмечается, что переход к кетонам приводит к значительному усилению запаха, притом терпеноциклогексаноны, содержащие борнильный радикал, обладают приятным запахом, ментилциклогенсанон (CXXV) имеет неприятный навязчивый запах.

При переходе от борнилциклогексанона (CXXVI) к его гомологам наблюдается такое же изменение запаха, как и в случае соответствующих спиртов: у борнил-3-метилциклогексанона характер запаха не меняется, но запах становится слабее, тогда как у изоборнил-2-метилциклогексанона запах резко усиливается и приобретает иной, мускусно-бальзамический оттенок.

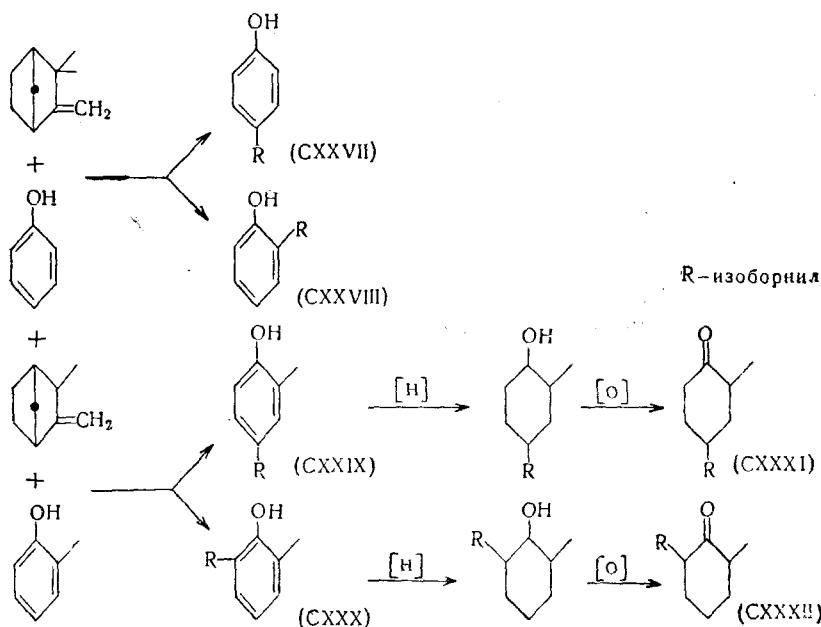
С целью упрощения метода синтеза ценных для парфюмерии изоборнил-2-метилциклогексанола и изоборнил-2-метилциклогексанона, для получения изоборнил-2-метилфенола, являющегося промежуточным продуктом этого синтеза, в качестве алкилирующего соединения был применен камфен — дешевый и доступный продукт, который может быть введен в реакцию с *o*-крезолом без предварительного превращения в хлорид²⁸⁹. Продукт, образующийся в результате конденсации камфена с *o*-крезолом, с последующим гидрированием, и представляющий собой, очевидно, изоборнил-2-метилциклогексанон, получил применение в парфюмерной промышленности под названием «мустерон»; недавно были опубликованы некоторые подробности производственного метода его синтеза²⁹⁰.

Процесс конденсации камфена с фенолами подробно изучал Хейфиц на примере получения изоборнилфенола: установлено, что при алкили-

* Позже реакция взаимодействия борнилхлорида с фенолом явила предметом специального изучения болгарскими химиками²⁸⁸, которые проводили этот процесс в присутствии хлористого алюминия для полученного борнилфенола они считают наиболее вероятной формулу (CXXIV).

ровании в присутствии трехфтористого бора соотношение образующихся орто- и пара-изомеров составляет 3,5 : 1; разработан простой и удобный метод разделения изомерных изоборнилфенолов из их смесей²⁹¹.

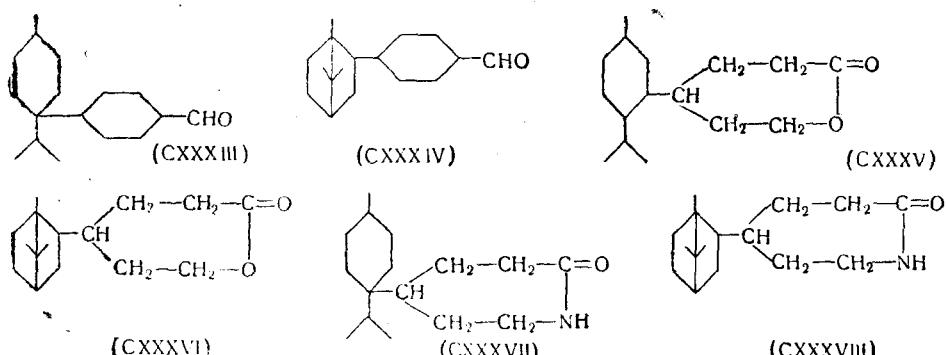
В последнее время Хейфиц, Белов с сотрудниками опубликовали ряд работ по установлению строения и состава продуктов конденсации камфена с фенолами, *o*- и *p*-крезолами. Предполагается, что в условиях кислотного катализа камfen претерпевает перегруппировку Вагнера — Мейервейна и входит в ароматическое ядро в виде изоборнильного радикала. Основываясь на различной кислотности отдельных изомеров, обусловленной сильным экранированием OH-группы в соединениях с изоборнильным радикалом в *o*-положении, разработан изящный метод разделения *o*- и *p*-изомеров, получаемых при этом в достаточно чистом виде, обработкой недостаточным количеством водно-спиртовой щелочи^{291, 292}. Проведено определение констант диссоциации соединений CXXVII—CXXX в различных водных органических растворителях²⁹³, причем показано, что кислотность у *p*-изомеров значительно выше. Строение CXXVII—CXXX строго установлено при помощи ИК-спектров^{291, 292} и измерения дипольных моментов их бромпроизводных²⁹⁴. Количественный анализ при помощи ИК-спектров показал, что при алкилировании камфеном фенола соотношение *o*- и *p*-изомеров составляет 3,5 : 1²⁹¹, тогда как при алкилировании *o*-крезола — 1,9 : 1²⁹² (по-видимому, за счет занятости одного *o*-положения). Разработан метод идентификации отдельных изоборнилфенолов и изоборнилциклогексанонов при помощи хроматографирования на пластинках^{295, 296}. CXXIX и CXXX гидрированием и окислением превращены в соответствующие циклогексаноны CXXXI и CXXXII, причем установлено, что CXXXI обладает сильным мускусным запахом, в то время как CXXXII



имеет очень слабый запах того же направления, но более приятного оттенка²⁹⁵. В мустероне содержится ~30% CXXI и ~70% CXXXII²⁹⁵. Полученный аналогично 2-изоборнил-4-метилциклогексанон²⁹⁶ обладает слабым своеобразным оттенком.

Влияние на запах перехода от терпеноциклогексанонов к неописанным ранее родственным соединениям, имеющим иные функциональные группы, изучено Беловым и Хейфицем²⁹⁷. Установлено, что полученные из CXXV и CXXVI альдегиды CXXXIII, соответственно, CXXXIV имеют жирный оттенок запаха и интереса для парфюмерии не представляют. Из синтезированных ϵ -капролактонов CXXXV вовсе лишен запаха, CXXXVI обладает запахом, похожим на запах исходного CXXVI, но более слабым. Эти наблюдения согласуются с приведенными ранее сведениями²⁹⁸ о запахе других ϵ -капролактонов; очевидно, превращение замещенных циклогексанонов в ϵ -капролактоны сопровождается исчезновением или ослаблением запаха.

Кетоны CXXV и CXXVI были превращены также в соответствующие ϵ -капролактамы, из них CXXXVII описан как соединение без запаха, CXXXVIII обладает своеобразным запахом, несколько напоминающим запах лактона CXXXVI, но еще более ослабленным по сравнению с кетоном.



Весьма интересный продукт, обладающий санталовым запахом и высокими фиксирующими свойствами, образуется при гидрировании изоборнилгвайакола (изоборнил-2-метоксифенола). Группой сотрудников ВНИИСНДВ и работников промышленности был разработан и опубликован производственный метод синтеза этого ценнейшего продукта, получившего условное название санталидол²⁹⁹. Приготовление изоборнил-2-метоксифенола осуществляли конденсацией камфена с гвайаколом в присутствии трехфтористого бора, последующее гидрирование бензольного кольца в циклогексановое проводили в присутствии скелетного никелевого катализатора. Химическое строение получаемого продукта окончательно не выяснено, по предположению авторов статьи, он представляет собой смесь различных спиртов близкого строения.

Так же в виде смеси спиртов был получен очень близкий по запаху с санталидолом продукт гидрирования изоборнил-2-этоксифенола, синтезированного, в свою очередь, из камфена и гутеля²⁸⁹. Окисление спиртов хромовой смесью привело к смеси кетонов, обладающих более сильным, чем исходные спирты, запахом санталового характера.

Таким образом, проведенные за последние годы исследования в области терпенофенолов привели к получению ряда весьма ценных в парфюмерном отношении продуктов и дали новый материал в изучении вопроса о влиянии строения органических соединений на их запах. Уже сам факт наличия сильного и стойкого запаха у терпеноциклогексанолов и терпеноциклогексанонов, имеющих довольно громоздкую молекулу с тяжелым радикалом, представляет несомненный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Carroll, J. Chem. Soc., **1940**, 704.
2. M. Carroll, Там же, **1940**, 1266.
3. W. Kimel, A. Соре, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1992 (1943).
4. Y. Naves, C. r., **240**, 1437 (1955).
5. W. Kimel, Ам. пат. 2658911, 2662920 (1953); С. А., **49**, 1099 (1955).
6. W. Kimel, J. Surmatis, J. Weber, G. Chase, N. Sax, A. Ofner, J. Org. Chem., **22**, 1611 (1957).
7. J. Dreux, J. Colonge, Bull. Soc. Chib. France, **1955**, 1312.
8. И. К. Сарычева, Г. А. Воробьева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **27**, 2662 (1957).
9. И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. С. Юфит, В. И. Гунар, В. А. Смит, ДАН, **114**, 331 (1957).
10. И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, Д. В. Назарова, В. П. Виноградов, Б. К. Крупцов, И. И. Назарова, О. А. Шаврыгина, ДАН, **114**, 1242 (1957).
11. И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. М. Макин, И. И. Назарова, ДАН **114**, 1029 (1957).
12. P. Teisseire, R. Bergnard, B. Corbier, Recherches, **1956**, 30; С. А., **51**, 2565 (1957).
13. P. Teisseire, Франц. пат. 1132659 (1957); РЖХим., **1959**, 5911.
14. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, В. И. Гунар, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1267.
15. W. Kimel, N. Sax, Ам. пат. 2661368 (1953); РЖХим., **1955**, 32816.
16. R. Lacey, J. Chem. Soc., **1954**, 897.
17. R. Lacey, Англ. пат. 741047 (1955); С. А., **50**, 16839 (1956).
18. P. Teisseire, Recherches, **1955**, 3; С. А., **49**, 14645 (1955).
19. P. Teisseire, Франц. пат. 1132659 (1957); РЖХим., **1959**, 5911.
20. R. Dulou, G. Clement, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **1955**, 595.
21. Y. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 1479.
22. Y. Naves, P. Ardizio, Там же, **1956**, 672.
23. M. Carroll, Англ. пат. 762656 (1956); РЖХим., **1959**, 35895.
24. L. Givaudan, Англ. пат. 802534 (1958); С. А., **53**, 11434 (1959).
25. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Н. А. Преображенский, Авт. свид. СССР 103777 (1955).
26. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Н. А. Преображенский, ДАН, **107**, 103 (1956).
27. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Л. В. Лукьянова, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **27**, 2501 (1957).
28. А. Е. Фаворский, Скосаревский, ЖРФХО, **32**, 652 (1900).
29. А. Е. Фаворский, Скосаревский, Bull. Soc. Chim. France, **26**, 284 (1901).
30. И. Н. Назаров, В. П. Гусев, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, И. И. Назарова, В. П. Виноградов, Б. К. Крупцов, О. А. Шаврыгина, Д. В. Назарова, ДАН **114**, 796 (1957).
31. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Ф. Рябченко, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 960.
32. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ, **23**, 1900 (1953).
33. И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, О. А. Шаврыгина, Д. В. Назарова, ЖОХ, **29**, 1176 (1959).
34. S. Kambara, S. Tajima, N. Sato, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., **62**, 295, A 17 (1959); РЖХим., **1960**, 31742.
35. R. Laceu, H. Jowitt, Англ. пат. 813490 (1959); РЖХим., **1960**, 31767.
36. O. Isler, M. Montavon, R. Rueegg, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, **39**, 259 (1956).
37. H. Lindlar, Там же, **35**, 446 (1952).
38. C. Garbers, C. Engster, P. Kaggeler, Там же, **35**, 1850 (1952).
39. B. Elsner, P. Paul, J. Chem. Soc., **1953**, 3156.
40. K. Hofmann, S. Sax, J. Biol. Chem., **205**, 55 (1953).
41. B. Baker, R. Lindstead, B. Weedon, J. Chem. Soc., **1955**, 2218.
42. L. Crombie, Там же, **1955**, 3510.
43. O. Isler, R. Rueegg, L. Chopard-dit-Jean, H. Wagner, K. Bernhard, Helv. Chim. Acta, **39**, 897 (1956).
44. J. Kalish, Drug and Cosm. Ind., **80**, 739 (1957).
45. Chemical Engineering, **1957**, 148.
46. Ph. Chaleye, Perf. Essent. Oil. Rec., **49**, № 1, 17 (1958).
47. О. В. Леонович, Новости пищевой пром., **1959**, № 7, 37.
48. Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Вопросы теории строения орг. соед., Л., Лен. ун-т, сборник, 1960, 135.

49. И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, О. А. Шаврыгина, Д. В. Назарова, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **29**, 744 (1959).
50. В. Б. Мочалин, О. А. Шаврыгина, Д. В. Назарова, С. М. Макин, Вопросы химии терпенов и терпеноидов (Труды Всес. совещ. по вопросам химии терпенов и терпеноидов, состоявшегося в Вильнюсе 4—6/VI — 1959), стр. 225, Гос. изд. полит. и научн. литер. Лит. ССР, Вильнюс, 1960.
51. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, С. Я. Мельник, Там же, стр. 179.
52. Y. Naves, P. Ardizio, B. Wolf, Bull. Soc. Chim. France, **1957**, 1213.
53. Y. Naves, P. Ardizio, B. Wolf, C. r., **244**, 2393 (1957).
54. O. Isler, L. Chopard-dit-Jean, W. Guex, G. Ryser, G. Saucy, Chimia, **11**, 103 (1957).
55. G. Saucy, L. Chopard-dit-Jean, W. Guex, G. Ryser, O. Isler, Helv. Chim. Acta, **41**, 160 (1958).
56. W. Kimel, N. Sax, S. Keiser, G. Eichmann, G. Chase, A. Ofner, J. Org. Chem., **23**, 153 (1958).
57. Г. И. Самохвалов, Обмен опытом работы парфюмерно-косметических фабрик, предприятий синтетических душистых веществ и эфиро-масличной пром., сборник, стр. 106, Госиздат, Москва, 1960 г.
58. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 870.
59. Н. А. Даев, В. М. Даушунин, Хим. наука и пром., **2**, 667 (1957).
60. Н. А. Даев, В. М. Даушунин, Там же, **3**, 127 (1958).
61. G. Saucy, R. Magbet, H. Lindlar, O. Isler, Chimia, **12**, 326 (1958).
62. G. Saucy, R. Magbet, H. Lindlar, O. Isler, Angew. Chem., **71**, 81 (1959).
63. G. Saucy, R. Magbet, H. Lindlar, O. Isler, Helv. Chim. Acta, **42**, 1945 (1959).
64. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, В. И. Гунар, ЖОХ, **28**, 1444 (1958).
65. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Л. А. Вакурова, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **25**, 545 (1955).
66. Б. П. Гусев, И. Н. Назаров, Авт. свид. СССР 112578 (1957).
67. Y. Naves, Ам. пат. 2740817 (1956); РЖХим., **1958**, 47941.
68. A. Mondon, Belg., **88**, 724 (1955).
69. И. К. Сарычева, Н. Г. Морозова, В. А. Абрамович, С. А. Брэйтбурт, Л. Ф. Сергиенко, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **25**, 2001 (1955).
70. О. Ю. Шварц, А. А. Петров, ЖОХ, **30**, 3598 (1960).
71. И. Н. Назаров, С. М. Макин, О. А. Шаврыгина, В. А. Смирнягин, ЖОХ, **30**, 443 (1960).
72. J. Arends, D. Dogr, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **67**, 973 (1948).
73. A. Rouve, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, **33**, 2019 (1950).
74. Y. Naves, Там же, **34**, 411 (1951).
75. Y. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. Chim. France, **1951**, 374.
76. M. Stoll, B. Willhalm, Helv. Chim. Acta, **35**, 775 (1952).
77. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, В. П. Виноградов, ЖОХ, **28**, 460 (1958).
78. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Д. В. Назарова, В. Б. Мочалин, О. А. Шаврыгина, ЖОХ, **30**, 1168 (1960).
79. К. В. Лээтс, Авт. свид. СССР 105428 (1955).
80. К. В. Лээтс, А. К. Шумейко, А. А. Розеноэр, Н. В. Кудряшева, А. И. Пилявская, ЖОХ, **27**, 1510 (1957).
81. К. В. Лээтс, Я. Е. Качанов, А. К. Шумейко, Маслобойно-жиров. пром., 1957, № 8, 33.
82. К. В. Лээтс, Я. Е. Качанов, А. К. Шумейко, см. ⁵⁷, стр. 97.
83. В. Н. Белов, Н. А. Даев, С. Д. Кустова, К. В. Лээтс, С. С. Поддубная, Н. И. Скворцова, Е. И. Шепеленкова, А. К. Шумейко, ЖОХ, **27**, 1384 (1957).
84. В. Н. Белов, Н. А. Даев, С. Д. Кустова, К. В. Лээтс, Г. В. Мелешкина, С. С. Поддубная, Н. И. Скворцова, В. Я. Токарева, Е. И. Шепеленкова, А. К. Шумейко, см. ⁵⁰, стр. 21.
85. M. Montavon, H. Lindlar, R. Magbet, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saucy, P. Zeller, O. Isler, Helv. Chim. Acta, **40**, 1250 (1957).
86. И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, Д. В. Назарова, ЖОХ, **29**, 3965 (1959).
87. А. А. Петров, Х. В. Бальян, Ю. И. Херузе, Е. Ю. Шварц, Л. Л. Чепенкова, ЖОХ, **28**, 1435 (1958).
88. К. В. Лээтс, ЖОХ, **28**, 1823 (1958).
89. К. В. Лээтс, ЖОХ, **28**, 3096 (1958).
90. А. А. Петров, Х. В. Бальян, Ю. И. Херузе, Е. Ю. Шварц, Л. Л. Чепенкова, ЖОХ, **29**, 1876 (1959).
91. А. А. Петров, Х. В. Бальян, Ю. И. Херузе, Е. Ю. Шварц, Т. В. Яковлева, ЖОХ, **29**, 445 (1959).

92. А. А. Петров, Т. В. Яковлева, Изв. АН СССР, сер. физич., **23**, 1217 (1959).
93. Е. Ю. Шварц, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 433 (1961).
94. А. А. Петров, З. Н. Коляскина, ЖОХ, **30**, 1450 (1960).
95. К. В. Лээтс, Канд. диссертация, Ленингр. технологич. ин-т им. Ленсовета, 1954.
96. А. И. Лебедева, Л. А. Алмази, ЖОХ, **28**, 904 (1958).
97. А. И. Лебедева, Л. В. Кухарева, ЖОХ, **28**, 2782 (1958).
98. Н. Нормант, С. г., **239**, 1510 (1954).
99. Н. Нормант, Bull. Soc. Chim. France, **1957**, 728.
100. С. Т. Иоффе, Усп. химии, **27**, 1010 (1958).
101. Н. Нормант, Inds. parfum., **11**, № 5, 172 (1956).
102. Н. Нормант, С. г., **240**, 631 (1955).
103. Н. Нормант, Франц. пат. 1136255 (1957); РЖХим., **1958**, 68634.
104. Н. Ramsden, J. Leebbrick, S. Rosenberg, E. Miller, J. Walburn, A. Balint, R. Clegg, J. Org. Chem., **22**, 1602 (1957).
105. Н. И. Скворцова, В. Я. Токарева, В. Н. Белов, ЖОХ, **29**, 3113 (1959).
106. Н. И. Скворцова, В. Я. Токарева, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, вып. 5, стр. 37, Пищепромиздат, 1961.
107. А. Офнер, W. Kime, A. Holmgren, F. Forrester, Helv. Chim. Acta, **42**, 2577 (1959).
108. М. Julia, S. Julia, R. Guégan, С. г., **248**, 820 (1959).
109. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller, Angew. Chem., **67**, 758 (1955).
110. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, **39**, 249 (1956).
111. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Там же, **39**, 259 (1956).
112. O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeller, Там же, **39**, 463 (1956).
113. W. Surber, V. Theus, L. Colombi, H. Schinz, Там же, **39**, 1299 (1956).
114. M. Müller-Supradji, K. Pieroh, Ам. пат. 2165962; С. А., **33**, 8210 (1939).
115. R. Hoaglin, D. Hirsh, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949).
116. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1239.
117. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, **29**, 1642 (1959).
118. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, ЖОХ, **29**, 2079 (1959).
119. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, **29**, 2560 (1959).
120. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **118**, 716 (1958).
121. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **121**, 1034 (1958).
122. И. Н. Назаров, И. Н. Назарова, И. В. Торгов, ДАН, **122**, 82 (1958).
123. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ЖОХ, **28**, 2440 (1958).
124. И. И. Назарова, И. В. Торгов, См. ⁵⁰, стр. 93.
125. Ж. А. Красная, И. Н. Назаров, См. ⁵⁰, стр. 51.
126. Г. И. Самохвалов, Л. А. Вакулова, Л. Т. Жихарева, Г. В. Серебрякова, Н. А. Преображенский, Авт. свид. СССР 118496 (1958).
127. Г. И. Самохвалов, Л. А. Вакулова, Т. В. Мен, Л. Т. Жихарева, В. И. Колтунова, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **29**, 2575 (1959).
128. Г. П. Кугатова, В. С. Веса, См. ⁵⁰, стр. 73.
129. Г. П. Кугатова, В. С. Веса, ЖОХ, **30**, 3731 (1960).
130. Л. А. Яновская, в сборнике «Реакции и методы исследования органических соединений», кн. II, стр. 231, Гос. научно-технич. изд. хим. лит., Москва, 1962.
131. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ДАН, **117**, 823 (1957).
132. В. Н. Белов, Н. А. Даев, Н. И. Скворцова, Е. К. Смольянинова, Усп. химии, **26**, 96 (1957).
133. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Л. А. Вакулова, Н. А. Преображенский, ДАН, **84**, 1179 (1952).
134. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Л. А. Вакулова, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **25**, 545 (1955).
135. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **26**, 2793 (1956).
136. Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **26**, 54 (1956).
137. И. К. Сарычева, Г. А. Воробьевая, А. С. Василенко, Г. Г. Винокурова, С. А. Елкина, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **25**, 1775 (1955).
138. И. К. Сарычева, Г. А. Воробьевая, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **27**, 2653 (1957).
139. D. Dörg, J. Arends, H. Inhoffen, Пат. ФРГ 893051 (1953); РЖХим., **1957**, 72591.
140. Y. Naves, L. Désalbres, P. Ardizio, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 1768.
141. H. Riegel, H. Kröger, Пат. ФРГ, 927946 (1955); РЖХим., **1958**, 2408.
142. А. А. Петров, Н. А. Разумова, М. Л. Генусов, ЖОХ, **28**, 1128 (1958).

143. А. А. Петров, Н. А. Разумова, М. Л. Генусов, Научн. докл. высшей школы, Химия и хим. технол., **1958**, 530.
144. А. А. Петров, Л. И. Бунина-Криворукова, ЖОХ, **30**, 1165 (1960).
145. J. Surmatis, Ам. пат. 2833811 (1958); РЖХим., **1959**, 69002.
146. J. Surmatis, Ам. пат. 2833812 (1958); РЖХим., **1959**, 69001.
147. R. Panradl, Riechstoffe und Aromen, **1955**, 304, 335.
148. R. Panradl, Там же, **1956**, 129.
149. H. Eschinazi, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2905 (1959).
150. D. Barton, M. Mousseron-Caret, J. Chem. Soc., **1960**, 271.
151. A. Verley, Ам. пат. 2837569 (1958); C. A., **52**, 18513 (1958).
152. D. Szabo, Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., **12**, 343 (1959).
153. C. Daessle, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, **40**, 2270 (1957).
154. L. Re, H. Schinz, Там же, **41**, 1710 (1958).
155. M. Montavon, Швейц. пат. 337522 (1959); РЖХим., **1962**, I Н 437.
156. J. Surmatis, Ам. пат. 2815379 (1957); РЖХим., **1959**, 50927.
157. J. Surmatis, Ам. пат. 2815386 (1957); РЖХим., **1959**, 43617.
158. C. M. Макин, В. Б. Мочалин, Д. В. Назарова, ЖОХ, **30**, 1471 (1960).
159. Y. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 1409.
160. M. Sy, С. г., **243**, 1772 (1956).
161. M. Sy, Industries de la Parfumerie et de la Cosmétique, **12**, 351 (1957).
162. И. Н. Назаров, Г. П. Кугатова, Г. А. Лауменская, ЖОХ, **27**, 2450 (1957).
163. Г. П. Кугатова, Г. А. Лауменская, В. В. Мозолис, П. И. Степонавичюс, см. ⁵⁰, стр. 57.
164. G. Lowe, F. Torto, B. Weedon, J. Chem. Soc., **1958**, 1855.
165. Y. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 1713.
166. Y. Naves, P. Ardizio, Там же, **1956**, 672.
167. С. И. Лурье, Н. И. Скворцова, Труды ВНИИСНДВ, вып. 1, стр. 82, Пищепромиздат, 1952.
168. M. Bogert, V. Fourman, Amer. Perf. Essent. Oil Rev., **28**, 345 (1933); C., **1934**, I, 472.
169. B. Willhalm, U. Steiner, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, **41**, 1359 (1958).
170. H. Favre, H. Schinz, Там же, **41**, 1368 (1958).
171. L. Ružicka, O. Jeger, Швейц. пат. 338469 (1959); РЖХим., **1960**, 86161.
172. M. Stoll, M. Hinder, Helv. Chim. Acta, **38**, 1593 (1955).
173. M. Stoll, C. Seidel, B. Willhalm, M. Hinder, Там же, **39**, 183 (1956).
174. M. Stoll, M. Hinder, B. Willhalm, Там же, **39**, 200 (1956).
175. L. Ružicka, F. Lardon, Helv. Chem. Acta, **29**, 912 (1946).
176. E. Lederer, F. Margx, D. Mercier, G. Pérot, Там же, **29**, 1354 (1946).
177. M. Stoll, Там же, **38**, 1587 (1955).
178. B. Willhalm, Швейц. пат. 339619 (1959).
179. M. Stoll, B. Willhalm, G. Büchi, Helv. Chim. Acta, **38**, 1573 (1955).
180. M. Stoll, B. Willhalm, G. Büchi, Ind. Parf. et Cosm., **1956**, 158.
181. G. Büchi, K. Biemann, B. Vittimberga, M. Stoll, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2622 (1956).
182. M. Stoll, Ам. пат. 2803662 (1957); C. A., **52**, 3858 (1958).
183. В. А. Смит, В. Ф. Кучеров, Усп. химии, **28**, 272 (1959).
184. L. Ružicka, Химия терпеновых соединений, в сборнике «Перспективы развития органической химии», стр. 197, под ред. А. Тодда, перев. с англ., ИЛ, М., 1959.
185. H. Krishna, B. Joshi, J. Org. Chem., **22**, 224 (1957).
186. В. А. Смит, А. В. Семеновский, В. М. Медведева, В. Ф. Кучеров, ДАН, **124**, 1080 (1959).
187. В. Ф. Кучеров, В. А. Смит, А. В. Семеновский, см. ⁵⁰, стр. 31.
188. Хун Лу-мин, Хуасюэ шицзе, Huaxue shijie, **14**, 439 (1959); РЖХим., **1960**, 58623.
189. А. В. Семеновский, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров, ДАН, **132**, 1107 (1960).
190. H. Kappeler, H. Grütter, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, **36**, 1862 (1953).
191. Франц. пат. 1026061 (1953); РЖХим., **1956**, 5117.
192. Пат. ФРГ 934888 (1955); РЖХим., **1956**, 69829.
193. Пат. ФРГ 933149 (1955); РЖХим., **1957**, 2379.
194. Пат. ФРГ 931351 (1955); РЖХим., **1956**, 27044.
195. Ам. пат. 2801266 (1957); C. A., **52**, 668 (1958).
196. Ам. пат. 2740817 (1956); C. A., **50**, 16861 (1956).
197. J. Lecomte, Y. Naves, J. Chim. phys., **1956**, 462.
198. Y. Naves, A. Grampoloff, Bull. Soc. Chim. France, **1957**, 1220.
199. M. Beets, H. Van Essen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **77**, 1138 (1958).
200. Y. Naves, Helv. Chim. Acta, **32**, 2552 (1949).
201. Y. Naves, С. г., **241**, 1209 (1955).
202. Y. Naves, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 253.

203. Y. Naves, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1123 (1957).
204. Y. Naves, *C. r.*, **240**, 1781 (1955).
205. P. Trbolet, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2184 (1954).
206. P. Trbolet, Diss., techn. Wiss., ETH, Zürich, 1955, Schweiz, Buch, 1955, **B** 55, N 5, 288; РЖХим., **1956**, 43345.
207. G. Büchi, N. Yang, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1338 (1955).
208. G. Büchi, N. Yang, *Chem. a. Ind.*, **1955**, 357.
209. G. Büchi, N. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2318 (1957).
210. Y. Naves, A. Odermatt, *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 377.
211. R. Crisler, Ch. Benford, *Anal. Chem.*, **31**, 1516 (1959).
212. M. Carroll, W. Fordham, *Soap, Perf., Cosm.*, **28**, 178 (1955).
213. J. Knights, E. Waight, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2830.
214. Y. Naves, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 297.
215. R. Lukeš, A. Zobáčová, J. Plešek, *Croat. Chem. Acta*, **29**, 201 (1957); РЖХим., **1958**, 70930.
216. V. Prelog, E. Watanabe, *Ann.*, **603**, 1 (1957).
217. K. Stephan, *J. prakt. Chem.*, **58**, 116 (1898).
218. S. Joffre, *Am. pat.* 2679476 (1954); РЖХим., **1956**, 2128.
219. I. Siemion, *Roczn. Chem.*, **33**, 1183 (1959).
220. В. Н. Красева, А. А. Баг, Труды ВНИИСНДВ, вып. 4, 55, Пищепромиздат, 1958.
221. В. Н. Красева, А. А. Баг, Л. Л. Малкина, О. М. Хольмер, И. М. Лебедев, Авт. свид. СССР 118498 (1958).
222. А. А. Баг, В. Г. Черкаев, С. А. Перепелкин, Труды ВНИИСНДВ, вып. 4, 61, Пищепромиздат, 1958.
223. А. Ф. Поляков, Труды Краснод. ин-та пищ. пром., 1955, вып. II, 83.
224. W. Houlihan, *J. Org. Chem.*, **23**, 689 (1958).
225. W. Houlihan, J. Levy, J. Mayeur, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4692 (1959).
226. H. Farnow, F. Porsch, *Dragoco Berichte*, **1960**, № 7, 149.
227. E. Theimer, *Am. pat.* 2867668 (1959); РЖХим., **1960**, 32134.
228. A. Bell, C. Kibler, Th. Strickland, *Am. pat.* 2794826 (1957); РЖХим., **1959**, 16398.
229. R. Webb, *Am. pat.* 2902510 (1959); РЖХим., **1960**, 89926.
230. F. Ascoli, V. Crescenzi, *Chim. e ind.*, **40**, 724 (1958); РЖХим., **1959**, 19547.
231. J. Makumo, M. Tsuboi, T. Kusano Korē kagaku džassi, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **60**, 440 (1957); РЖХим., **1958**, 14614.
232. S. Prośinski, Z. Adamski, Sylwan, **99**, 180 (1955); РЖХим., **1958**, 2388.
233. A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 1356.
234. A. Kergomard, *Франц. пат.* 1145634 (1957); РЖХим., **1959**, 76003.
235. T. Matsuura, T. Aratani, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **A18**, 439 (1955); РЖХим., **1956**, 75032.
236. H. Hooyer, G. Keicher, H. Schubert, *Пат. ФРГ* 955499 (1957); РЖХим., **1958**, 47940.
237. R. Lombard, E. Geiger, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 1564.
238. C. Seidel, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 11830 (1959).
239. G. Cainelli, R. Mihailovoc, D. Arigoni, O. Jeger, *Там же*, **42**, 1124 (1959).
240. C. Seidel, M. Stoll, *Chimia*, **15**, 311 (1961).
241. C. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Pallny, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 598 (1961).
242. A. Melera, Y. Naves, *C. r.*, **252**, 1937 (1961).
243. Y. Naves, D. Lamparsky, P. Ochsner, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 645.
244. G. Ohloff, E. Klein, G. Schenk, *Angew. Chem.*, **73**, 578 (1961).
245. Y. Naves, P. Tullen, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1867 (1961).
246. Y. Naves, P. Ochsner, *Там же*, **45**, 397 (1962).
247. C. Seidel, M. Stoll, *Там же*, **40**, 1990 (1957).
248. G. Ohloff, G. Schade, *Angew. Chem.*, **70**, 24 (1958).
249. C. Collin-Asselineau, E. Lederer, D. Mercier, J. Polonsky, *Bull. Soc. Chim. France*, **1950**, 720.
250. G. Büchi, W. Saar, A. Eschenmoser, *Experientia*, **12**, 136 (1956).
251. M. Hinder, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1308 (1950).
252. R. Wolff, *C. r.*, **239**, 711 (1954).
253. R. Wolff, E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 772.
254. G. Lucius, *Angew. Chem.*, **68**, 247 (1956).
255. R. Wolff, E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 1466.
256. G. Ohloff, *Пат. ФРГ* 1019031 (1958); РЖХим., **1959**, 43618.
257. В. Е. Сибирцева, С. Д. Кустова, С. И. Вирезуб, М. П. Герасимова, А. С. Калужская, К. Д. Орешкина, Авт. свид. СССР 130897 (1960).
258. В. Е. Сибирцева, С. И. Вирезуб, С. Д. Кустова, См. ⁵⁷, стр. 116.

259. В. Е. Сибирцева, С. И. Вирезуб, С. Д. Кустова, Труды ВНИИСНДВ, вып. 5, 9, Пищепромиздат, 1961.
260. G. Ohloff, Пат. ФРГ 1038681 (1959); РЖХим., 1960, 36111.
261. К. А. Гусева, Р. Я. Рафанова, А. В. Буланова, С. И. Вирезуб, Масл.-жир. пром., 1959, № 3, 29.
262. L. Ružicka, M. Japot, Helv. Chim. Acta, 14, 645 (1931).
263. M. Stoll, M. Hinder, Там же, 33, 1308 (1950).
264. M. Stoll, Riechstoffe u. Aromen, 9, 394 (1959).
265. С. Д. Кустова, С. И. Вирезуб, В. Е. Сибирцева, С. А. Войткович, Авт. свид. СССР 134681 (1961).
266. А. А. Баг, Н. В. Близняк, А. В. Буланова, С. Д. Кустова, В. Г. Черкаев, Труды ВНИИСНДВ, 1961, вып. 5, 14.
267. G. Ohloff, Inds. Parfum., 11, 401 (1956).
268. G. Ohloff, Riechstoffe und Aromen, 7, 38 (1957).
269. G. Ohloff, Drug and Cosm. Industry, 80, 606, 690 (1957).
270. G. Ohloff, Ann., 606, 100 (1957).
271. G. Ohloff, Parf. und Kosm., 38, 431 (1957).
272. G. Ohloff, Parfum., cosmét., savons, 2, 15 (1959).
273. G. Ohloff, Berg., 90, 1554 (1957).
274. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, J. Boch, Bull. Soc. Chim. France, 1959, 601.
275. G. Ohloff, Пат ФРГ 1045393 (1959); РЖХим., 1961, 1 Н 342.
276. M. Mousseron, M. Mousseron-Canet, M. Granier, С. р., 247, 564 (1958).
277. L. Ružicka, C. Seidel, Helv. Chim. Acta, 33, 1285 (1950).
278. G. Ohloff, Пат. ФРГ 1057108 (1959); С. А., 1961, 9366.
279. В. Е. Сибирцева, Г. В. Мелешкина, Н. И. Скворцова, В. Н. Белов, см. ⁵⁰, стр. 209.
280. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, Bull. Chem. Soc. France, 1956, 391.
281. G. Kitchens, P. Lake, Am. пат. 2842598 (1958); РЖХим., 1960, 54083.
282. I. Byers, Amer. Perf. Essent. Oil Rev., 1947, 483.
283. R. Hüttel, G. Keichner, Пат. ФРГ 834593 (1952); С. А., 47, 5446 (1953).
284. A. Weissenbogen, Пат. ГДР 5051 (1954); РЖХим., 1956, 11049.
285. A. Weissenbogen, Пат. ГДР 8201 (1954); РЖХим., 1956, 11050.
286. Пат. ФРГ 903258, 903259 (1954); РЖХим., 1956, 8065.
287. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, ЖОХ, 27, 960 (1957).
288. В. Кабаиванов, М. Михайлов, М. Натов, Л. Попова, Химия и индустрия (болг.), 31, № 4, 107 (1959).
289. Л. А. Хейфиц, Э. А. Симановская, В. Н. Белов, Хим. наука и пром., 3, 284 (1958).
290. Л. А. Хейфиц, Э. А. Симановская, Ж. А. Перегудова, В. Н. Белов, Е. С. Шапиро, П. З. Корецкая, Масл.-жиров. пром., 1959, № 11, 30.
291. Л. А. Хейфиц, Г. И. Молдованская, Э. В. Броун, В. Н. Белов, ЖОХ, 30, 1716 (1960).
292. Л. А. Хейфиц, Л. М. Шулов, Э. В. Броун, В. Н. Белов, ЖОХ, 31, 672 (1961).
293. Л. А. Хейфиц, Л. М. Шулов, И. В. Персианова, В. Н. Белов, ЖОХ, 31, 723 (1961).
294. И. Ю. Кокорева, В. М. Казакова, ЖОХ, 31, 371 (1961).
295. Л. А. Хейфиц, Л. М. Шулов, А. В. Кохманский, В. Н. Белов, ЖОХ, 32, 2717 (1962).
296. Л. А. Хейфиц, Л. М. Шулов, В. Н. Белов, ЖОХ, 32, 1474 (1962).
297. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, ЖОХ, 27, 1377 (1957).
298. В. Н. Белов, Е. И. Шепеленкова, М. М. Певзнер, Труды ВНИИСНДВ, вып. I, 20, Пищепромиздат, 1952.
299. Л. А. Хейфиц, Э. А. Симановская, В. Н. Белов, П. В. Иванов, Е. С. Шапиро, М. Я. Брайнес, Масл.-жиров. пром., 1957, № 6, 35.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических и натуральных
душистых веществ (ВНИИСНДВ)