

УДК 547.518:668.54

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
И ДРУГИХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВВ. Н. Белов и Н. И. Скворцова

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Душистые вещества макроциклического строения	785
II. Мускусные препараты ароматического ряда — полиалкилинданы и другие	793
III. Прочие душистые вещества	798

## I. Душистые вещества макроциклического строения

Душистые вещества, относящиеся к группе макроциклических соединений, очень ценятся в парфюмерной промышленности. Естественно поэтому, что разработка методов получения, а также изучение свойств этих соединений продолжают привлекать внимание химиков. Помимо работ, описывающих новые синтезы макроциклических соединений, появляется все больше исследований и патентов, в которых дается удачное решение практических вопросов, открывающих широкие возможности для производства их в больших промышленных масштабах. Именно с этих работ нами и будет начат обзор новых достижений в области химии душистых веществ группы макроциклических соединений.

Наибольшее практическое значение среди макроциклических соединений получил пентадеканолдид  $(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}=\text{O}$   
 $\begin{array}{c} | \\ -\text{O}- \end{array}$ , выпускаемый под рядом торговых названий: экзальтолид, тибетолид и некоторые другие. Это обусловлено как исключительными его парфюмерными качествами (красота и стойкость запаха, способность «облагораживать» характер всей композиции), так и тем обстоятельством, что удалось разработать наиболее удобные методы получения макроциклических лактонов по сравнению с другими классами макроциклических соединений.

Уже отмечались работы, описывающие очень простые, удобные способы лактонизации  $\omega$ -оксикислот в макроциклические лактоны<sup>1</sup>. Основная задача в разработке промышленного способа получения пентадеканолдида и других подобных макроциклических лактонов сводилась теперь к изысканию наиболее рационального пути получения необходимых  $\omega$ -оксикислот. Решению этого вопроса и был посвящен ряд исследований последних лет. В серии работ, выполненных во ВНИИСНДВ\*, разработано несколько вариантов синтеза  $\omega$ -оксисалкановых кислот. По одному из них для построения углеродного скелета  $\omega$ -оксикарбоновой кислоты использована реакция конденсации  $\alpha,\omega$ -

\* Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических и натуральных душистых веществ.



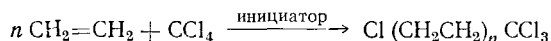
ктролизера сделала этот метод приемлемым для производственного использования. Все стадии синтеза тщательно отработаны и проверены выпуском тибетоида на промышленных предприятиях (см. 7-9).

Однако в приведенных выше схемах, при изящном и легком способе циклизации, получение исходных  $\omega$ -оксикислот все еще довольно затруднительно и осуществимо лишь со сравнительно небольшими выходами; при получении тибетоида это обусловлено прежде всего тем, что при «перекрестной» электрохимической конденсации соединяются не только остатки разноименных, но и остатки одноименных кислот.

Состав смеси продуктов, образующихся наряду с эфиром  $\omega$ -оксипентадекановой кислоты при «перекрестной» электролитической конденсации  $\omega$ -ацетоксипентадекановой кислоты и моноэтилового эфира адипиновой кислоты, обстоятельно изучен<sup>10</sup>.

В лаборатории ВНИИСНДВ испробованы и некоторые пути перехода от  $\alpha$ ,  $\omega$ -дикарбоновых кислот (через их диэфиры или полиангидриды) к  $\omega$ -оксиалкановым кислотам. При частичном каталитическом гидрировании диэфиров  $\alpha$ ,  $\omega$ -дикарбоновых кислот наряду с эфиром  $\omega$ -оксикарбоновой кислоты образуется также в примерно равном количестве соответствующий диол<sup>11</sup>. Условия образования гликолей и оксикислот при гидрировании алифатических дикарбоновых кислот и их эфиров изучали и другие химики<sup>12</sup>. Исследование каталитического дегидрирования  $\alpha$ ,  $\omega$ -диолов в присутствии медноникелевого и меднохромовокислого катализатора описано в работе<sup>13</sup>.

Совершенно новые возможности синтеза  $\omega$ -оксикислот и многих других продуктов, необходимых для получения макроциклических соединений, открывает использование тетрахлоралканов, образующихся при теломеризации этилена и четыреххлористого углерода по схеме:

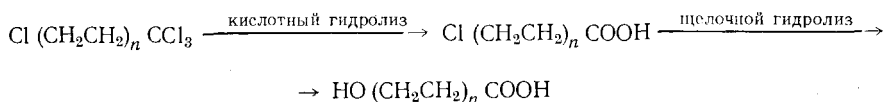


В последние годы этот процесс, а также многообразные химические превращения тетрахлоралканов детально изучены в лаборатории элементоорганического синтеза ИНЭОС АН СССР. Эти исследования привели к разработке удобных методов получения различных дифункциональных соединений, в том числе и  $\omega$ -оксикислот.

Одной из задач, разрешение которой было необходимо для разработки метода получения макроциклических лактонов на основе тетрахлоралканов, являлось изучение условий образования в процессе теломеризации высших тетрахлоралканов, содержащих 13—17 атомов углерода в молекуле.

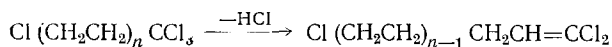
Установлено<sup>14</sup>, что повышение давления и относительной концентрации этилена в рассматриваемой реакции способствует образованию высших продуктов теломеризации; подобраны условия, при которых получаемый теломеризат содержит до 20% фракции тетрахлоралканов  $\text{C}_{13}$  —  $\text{C}_{17}$ . Описана проточная установка для непрерывного получения высших тетрахлоралканов, устойчиво воспроизводящая процесс синтеза высших тетрахлоралканов при давлении ниже 150 атм в условиях повышенных концентраций этилена и инициатора<sup>15</sup>.

Превращение  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$ -тетрахлоралканов в  $\omega$ -оксикислоты осуществляется по очень простой схеме:



Эти превращения детально изучены на примере различных теломеров<sup>16</sup>.

При разработке производственного метода получения макроциклических лактонов из тетрахлоралканов наиболее целесообразной оказалась следующая последовательность операций: выделение широкой фракции теломеров  $C_{13}$  —  $C_{17}$  и превращение этой фракции через смеси хлоркислот и оксикислот — в смесь лактонов, ректификация которой позволяет довольно легко получить индивидуальные макроциклические лактоны <sup>17, 18</sup>. Выделение из теломеризата фракции высших тетрахлоралканов для использования в больших производственных масштабах затрудняется тем обстоятельством, что  $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканы не выдерживают воздействия высокой температуры, если присутствуют хотя бы незначительные количества солей тяжелых металлов. В этих условиях происходит дегидрохлорирование, приводящее к образованию легкоосмоляющихся трихлоралкенов:

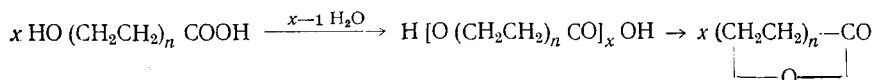


Найдено несколько вариантов решения этой задачи. Хорошие результаты дает, например, предварительное разделение смесей тетрахлоралканов экстракцией полярными растворителями, а также отгонкой легких фракций на обычном колонном аппарате с последующим выделением высших фракций гидровакуумной дистилляцией или фракционированной отгонкой в вакууме с парами глицерина или этиленгликоля.

Превращение  $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканов в  $\omega$ -хлоркислоты может быть осуществлено действием концентрированных серной <sup>19</sup>, азотной <sup>20, 21</sup> или хлорной <sup>22</sup> кислот. Гидролиз теломеров  $C_{13}$  —  $C_{17}$  наиболее целесообразно проводить азотной кислотой при нагревании сначала до 40—45°, а затем при 70°. Выход смеси хлоркислот составляет ~89%, считая на кислоту  $C_{15}$  <sup>17</sup>.

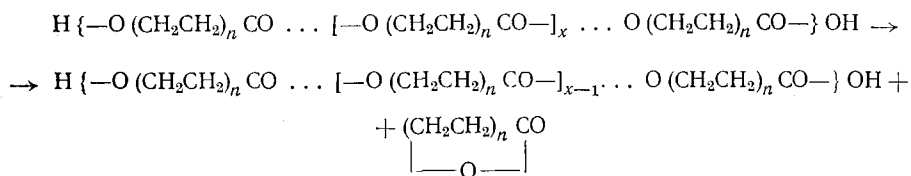
Превращение  $\omega$ -хлоркислот в  $\omega$ -оксикислоты осуществляется с выходом смеси 83% действием раствора щелочи при 6—7 атм <sup>17</sup>.

Оксикислоты успешно лактонизируются через промежуточный полиэфир, который подвергается затем термической деполимеризации в присутствии щелочного катализатора <sup>23</sup>:



Полиэфир легко получается с количественным выходом нагреванием оксикислоты (или смеси оксикислот) при 200—220° в небольшом вакууме, без очистки идет на лактонизацию, которую проводят в присутствии глицерина при нагревании. Образующийся лактон отгоняется с парами глицерина.

Образование лактона из полиэфира можно рассматривать как своеобразную внутримолекулярную переэтерификацию:

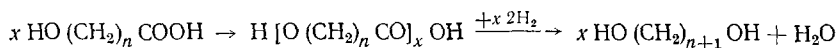


Наличие в реакционной среде глицерина создает благоприятные условия для удаления образующегося лактона и способствует процессу лактонизации. Внутримолекулярная переэтерификация сочетается,



Ряд оксалактонов подвергнут испытанию на стойкость по скорости испарения. Особенно ценны своими качествами 12-оксагексадеканолд и 10-оксагексадеканолд, которые, обладая мускусным запахом, близким по оттенку к запаху тибетолда, превосходят его по стойкости<sup>26, 27</sup>. Указания о высоких свойствах 12-оксагексадеканолда имеются и в иностранных публикациях<sup>28, 29</sup>. В американском патенте<sup>30</sup> приведен метод получения 12-оксатетрадеканолда из ундециленовой кислоты и этиленгликоля.

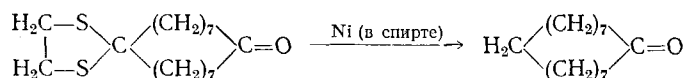
Предложенный недавно<sup>31</sup> метод получения высших  $\alpha$ ,  $\omega$ -диолов де-структивным гидрированием полиэфиров соответствующих  $\omega$ -оксикислот по схеме:



значительно расширяет возможности производства разнообразных оксалактонов.

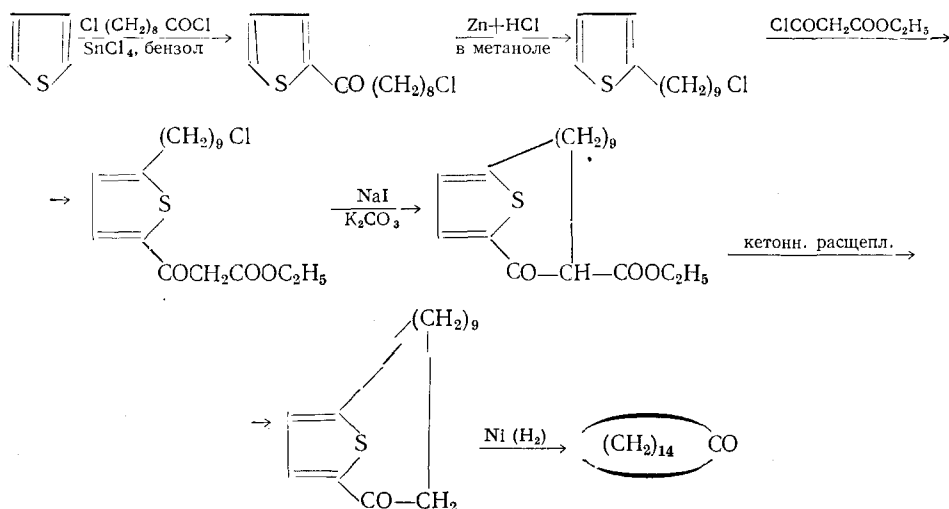
Некоторые работы по синтезу макроциклических соединений носят поисковый характер и пока не получили практического применения.

Синтез макроциклических мускусных препаратов — циклогексадеканола и циклооктадеканола осуществили Бломквист и его сотрудники<sup>32</sup> нагреванием в этаноле тиоэтиленовых монокеталей соответствующих дикетонов с никелем Ренея, например:

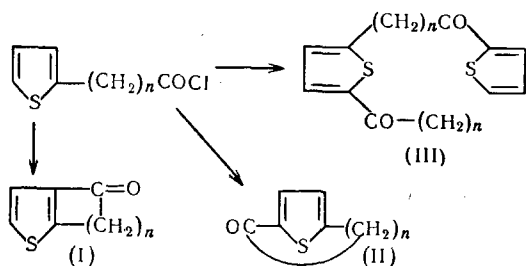


Аналогичную реакцию описал Крам<sup>33</sup>.

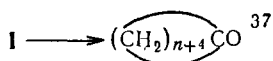
Интересен метод<sup>34, 35</sup> получения циклопентадеканола — основного носителя мускусного запаха продукта, выделяемого из желез ондатры («мускусной крысы») и известного под названием экзальтона. Синтез осуществлен по схеме:



Большой интерес представляют работы Гольдфарба, Тайца и Бельского<sup>36-40</sup>, изучивших условия образования продуктов внутримолекулярного ацилирования (I), (II), и межмолекулярной циклизации (III) хлорангидридов  $\omega$ -(тиенил-2) алкановых кислот по схемам:



Детальная разработка методов получения не описанных ранее кетонов типа (I), включающих тиофеновое кольцо <sup>37-39, 41, 42</sup>, а также методов их восстановительной десульфуризации:



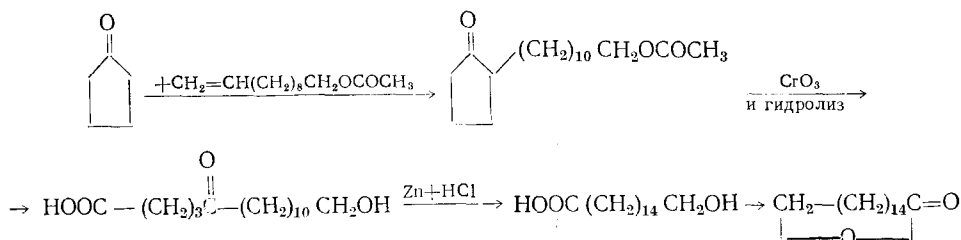
позволила синтезировать сравнительно просто и с хорошими выходами ряд ценных макроциклических кетонов с мускусным запахом, в том числе циклотетрадеканон, циклопентадеканон (экзальтон), циклогексадеканон, циклогептадеканон (дигидроцибетон).

Реакция обессеривания тиофеновых систем для получения полупродуктов синтеза макроциклических соединений применялась и в некоторых других работах <sup>43-47</sup>.

В качестве одного из возможных дополнительных источников получения душистых веществ с запахом мускуса указаны <sup>48</sup> отходы переработки пробкового дуба и амурского бархатного дерева, содержащие флюионовую кислоту  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CHON}-\text{CHON}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ , которая может быть превращена в макроциклические соединения.

Многостадийный синтез 3-метилгексадекандиовой-1,16-кислоты — промежуточного продукта получения мускона — осуществлен Преображенским и его сотрудниками <sup>49</sup>; предложены некоторые новые схемы синтеза экзальтолида (тибеттолида) <sup>50, 51</sup>, амбреттолида <sup>52</sup>, экзальтона <sup>50, 51, 53</sup>, цибетона <sup>54</sup>, дигидроцибетона <sup>51, 53, 54</sup>.

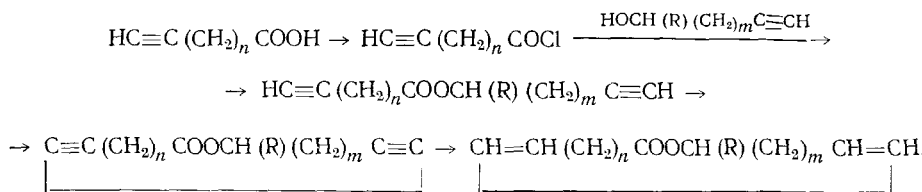
Новые методы синтеза дикарбоновых кислот <sup>55</sup> и оксикислот <sup>56</sup>, которые могут быть превращены далее в макроциклические соединения, основаны на реакции присоединения циклопентанона и циклогексанона к ундециленовой кислоте <sup>55</sup> или ацетату ундеценола <sup>56</sup> в присутствии перекиси трет.-бутила. Так, дигидроамбреттолид был получен следующим образом <sup>56</sup>:



Значение изучения соединений с большими и средними циклами подчеркнуто в обзоре Гольдфарба и Беленького <sup>57</sup>.

Весьма интересные работы последнего времени по получению и изучению свойств макроциклических соединений, включающих аромати-

Разработан метод получения диновых и диновых макроциклических лактонов по схеме<sup>63-65</sup>.



Аналогичным образом, через диацетиленовые кетоны, получены насыщенные макроциклические кетоны<sup>66</sup>.

Исходные для этих новых синтезов  $\omega$ -ацетиленовые кислоты были приготовлены из доступных  $\omega$ -хлоркарбоновых кислот<sup>64</sup>:



Синтезированные недавно 2-метил-2-азициклогексадеканон

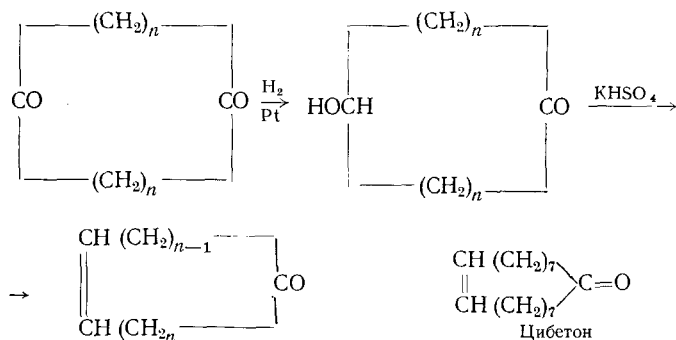
$\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}=\text{O}$

|  
—(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>—

, N-метилмакроциклические амиды и N-метилмак-

роциклические уретаны, имеющие азот в составе многочленного цикла, описаны как соединения с мускусоподобным запахом<sup>67, 68</sup>. Эти примеры лишний раз подтверждают, что характер запаха вещества обуславливается не только наличием определенных групп атомов, но и построением молекулы в целом.

Гомологи цибетона циклогексадецен-8-он-I (IV) и циклооктадецен-9-он-I (V), обладающие интенсивным мускусным запахом, были синтезированы<sup>69, 70</sup> частичным гидрированием циклогексадекандиона-1,9 и циклооктадекандиона-1,10, соответственно, и последующей дегидратацией полученных оксикетонов:



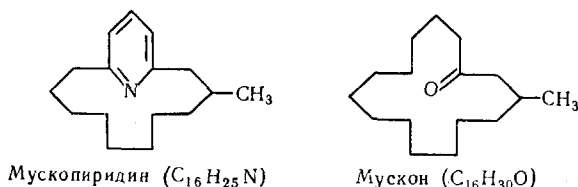
(IV)  $n=7$

(V)  $n=8$

Ружичка<sup>71</sup> выделил из желез мускусного оленя (*Moschus moschiferus*) вещество состава  $C_{16}H_{25}N$ , названное им мускопиридином. Недавно определено его строение, подтвержденное синтезом<sup>72</sup>. Инте-



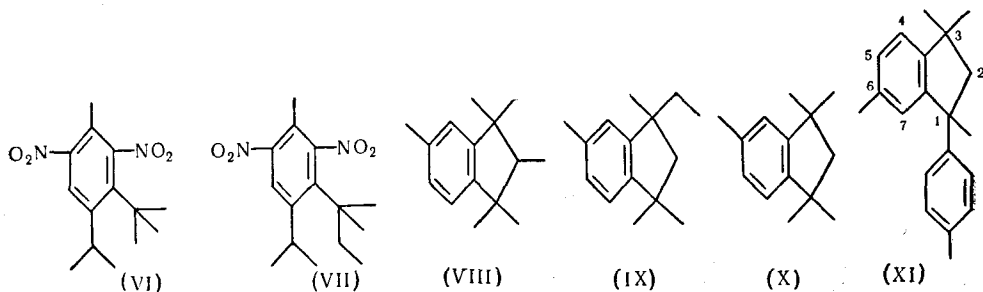
ресно отметить некоторую структурную аналогию этого соединения с известным макроциклическим кетоном мусконом, также содержащимся в железах некоторых мускусных животных:



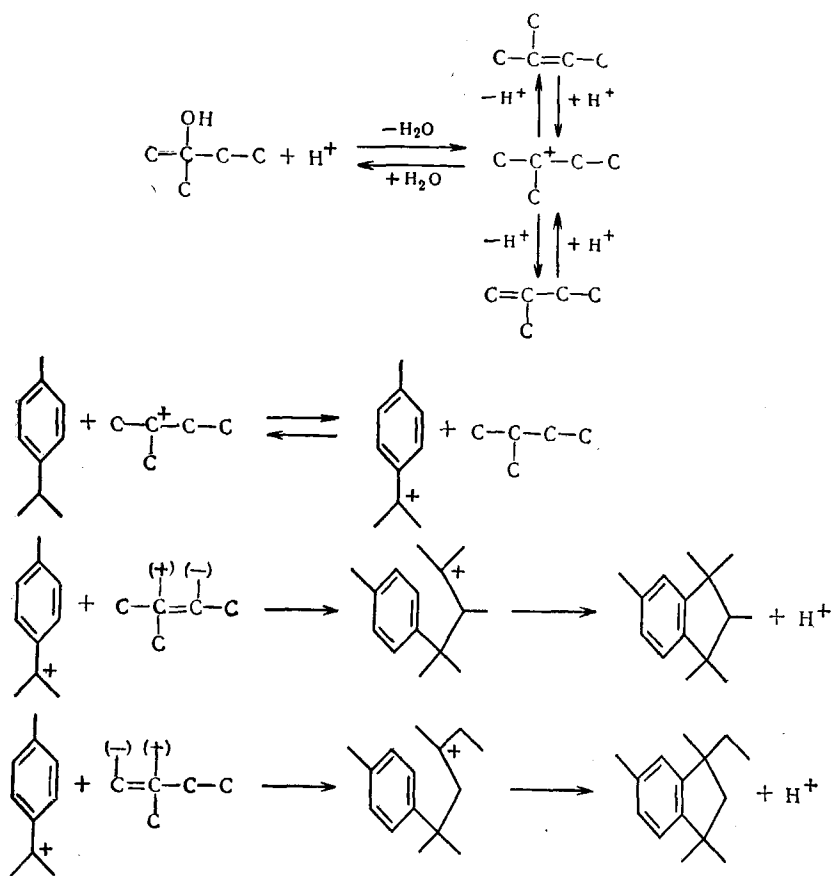
## II. Мускусные препараты ароматического ряда — полиалкилинданы и другие

Изучение реакции алкилирования *p*-цимола привело к открытию, по существу нового класса душистых веществ, обладающих мускусным запахом. До последних лет считалось, что главным продуктом, образующимся при действии третичного спирта, а также разветвленного олефина на *p*-цимол в присутствии катализатора, является алкилированный в ядро *p*-цимол<sup>73-77</sup>. Так, душистое вещество, приготовленное взаимодействием трет.-бутилового спирта с *p*-цимолем и последующим нитрованием алкилированного продукта, было описано как динитро-трет.-бутил-*p*-цимол (VI)<sup>76,77</sup>. Его гомологу, синтезированному несколько позже на основе реакции алкилирования *p*-цимола трет.-амиловым спиртом, придано строение (VII)<sup>74</sup>.

Установлено особое поведение *p*-цимола в этих процессах, по сравнению с другими ароматическими углеводородами: при взаимодействии с третичными или вторичными спиртами, имеющими третичный атом углерода, в присутствии концентрированной серной кислоты образуются в основном не продукты алкилирования в ароматическое ядро, а смеси углеводородов инданового строения<sup>78-82</sup>. Так, при алкилировании *p*-цимола трет.-амиловым спиртом образуются 1,1,2,3,3,5-гексаметилиндан (VIII), 41%; 1,1,3,5-тетраметил-3-этилиндан (IX) 23%; 1,1,3,3,5-пентаметилиндан (X) 12%; замещенный индан  $C_{16}H_{24}$  (строение ближе не устанавливалось) и 1, 3, 3, 6-тетраметил-1-(*p*-толил)-индан (XI)<sup>78</sup>. Стехиометрическое уравнение главной реакции может быть выражено следующим образом: 1 моль *p*-цимола + 2 моля трет.-амилового спирта = 1 моль  $C_{15}$ -инданов + 1 моль изопентана + 2 моля  $H_2O$ .



Предложен следующий механизм образования основных продуктов этой реакции<sup>73, 79</sup>.

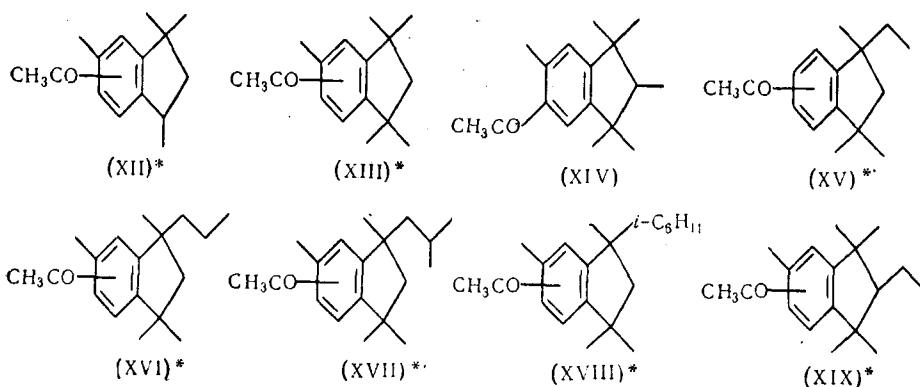


Побочные реакции, проходящие с отщеплением и перемещением метильной группы, дают  $\text{C}_{14}$ - и  $\text{C}_{16}$ -инданы.

К образованию индановых производных в аналогичных случаях алкилирования имеют склонность также *p*-этилкумол и *p*-трет.-бутилкумол<sup>79</sup>.

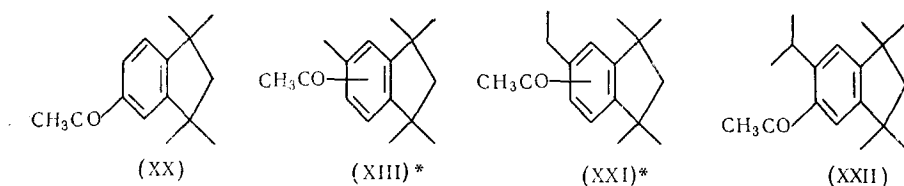
Из полученных полиалкилинданов синтезировано большое число разнообразных производных, выявлены некоторые закономерности в отношении связи между их строением и запахом. Так, по наблюдениям Вебера и др.<sup>78, 79, 83</sup>, ацетилполиалкилинданы обладают мускусным запахом при наличии двух пар геминальных метильных групп у углеродных атомов, соседних с бензольным кольцом. Большинство этих инданов обладают от одной до трех алкильных групп в бензольном ядре, дополнительная метильная группа в 6-положении понижает силу мускусного запаха. По мнению Бетса и его сотрудников<sup>84</sup>, в производных индана присутствие ацильной группы и двух третичных или четвертичных атомов углерода, связанных с бензольным ядром, является минимальным условием для возникновения мускусного запаха. Эти третичные или четвертичные атомы углерода могут находиться в неароматическом кольце или один из них может быть введен как самостоятельная алкильная группа. Сильным мускусным запахом обладают соединения, в которых присутствует ацильная группа и два четвертичных атома углерода.

Некоторые частные закономерности, касающиеся зависимости между строением производных полиалкилинданового ряда и их запахом, можно проследить на следующих соединениях:



Соединение XII, лишено запаха<sup>78</sup>, XIII — по одним данным<sup>80</sup> имеет очень слабый мускусный запах, по характеристике других химиков<sup>78, 82</sup>, — обладает мускусно-древесным запахом, более слабым, чем у XIV; XIV имеет сильный мускусный запах<sup>78–82</sup>, при переходе к XV характер запаха не меняется, но сила его значительно ослабевает<sup>78, 82</sup>, соединения же XVI—XVIII совершенно лишены запаха<sup>59</sup>. Мускусный запах отмечен у XIX<sup>79</sup>.

В ряду соединений XX—XIII—XXI—XXII, имеющих одинаковое неароматическое кольцо, первые два члена обладают слабым мускусным запахом<sup>78–80, 82, 84</sup>. XXI описан как соединение с мускусным запахом<sup>79</sup>, его гомолог XXII с изопропильной группой в бензольном кольце не имеет запаха<sup>79</sup>.

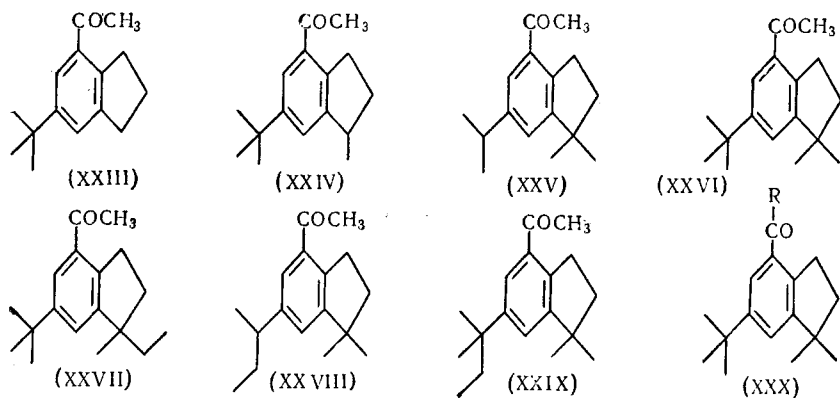


Среди соединений XXIII—XXIX, имеющих ацетильную группу при одном и том же атоме углерода бензольного кольца, отмечено отсутствие запаха у XXIII<sup>84</sup> его гомолог XXIV обладает очень слабым запахом мускусного характера<sup>84</sup>, кетоны XXV—XXVII описаны как соединения с сильным мускусным запахом<sup>84, 86–88</sup>, слабый мускусный запах имеют XXVIII и XXIX<sup>84</sup>.

Из синтезированных соединений общей формулы XXX альдегид (R=H) обладает очень сильным мускусным запахом<sup>84</sup>; ацетильное производное (R=CH<sub>3</sub>) имеет сильный запах мускуса (см. выше), который постепенно ослабевает при переходе к более высокомолекулярным кетонам (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>84, 86</sup>.

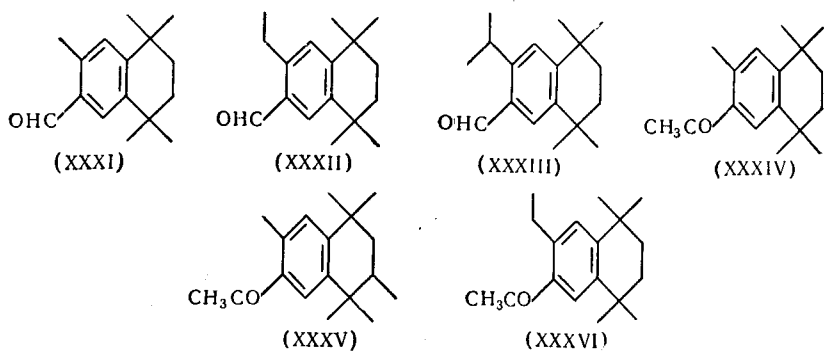
Отметим, что как в вышеприведенном примере, так и в других описанных случаях, альдегиды полиалкилинданового ряда обладают более сильным мускусным запахом, чем соответствующие метилкетоны<sup>83, 84</sup>.

\* На основании исследований, выполненных позже описываемых работ, можно считать, что во всех этих соединениях ацетильная группа находится в том же положении, что и у XIV, строение которого доказано<sup>85</sup>.



Некоторые из новых производных полиалкилинданов нашли применение в парфюмерной промышленности. Так, стал известным в качестве душистого вещества со стойким мускусным запахом 6-ацетокси-1,1,2,3,5-гексаметилиндан (XIV), получивший условное название «фантолид»<sup>82, 89, 90</sup>; в парфюмерных журналах особо отмечается высокое качество запаха индановых производных **XXVI**, **XXIX** и **XXX** при  $R = C_2H_5$ <sup>86, 87, 91, 92</sup> и рекомендуется их применение в композициях для духов, одеколонов, для отдушивания мыла, пудры и т. д.

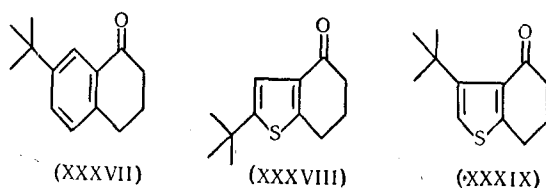
В ряде сообщений, главным образом патентного характера, описаны производные полиалкилтетралина с запахом мускуса, строение которых сходно с описанными выше соединениями инданового ряда. Так, сильным мускусным запахом обладают 7-формил-1,1,4,4,6-пентаметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**XXXI**) и 7-формил-1,1,4,4-тетраметил-6-этил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**XXXII**); запах мускусного характера, но более слабый, отмечен у 7-формил-1,1,4,4-тетраметил-6-изопропил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**XXXIII**)<sup>93, 94</sup>.



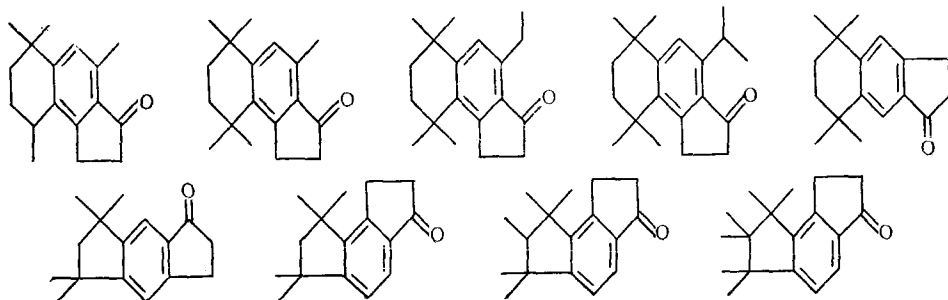
Среди кетонов, относящихся к группе замещенных алкилтетралинов, описаны как соединения с мускусным запахом 7-ацетил-1,1,4,4,6-пентаметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**XXXIV**)<sup>95</sup> и его гомологи: 7-ацетил-1,1,2,4,4,6-гексаметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**XXXV**)<sup>96</sup> и 7-ацетил-1,1,4,4-тетраметил-6-этил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**XXXVI**), применяемый в парфюмерии под названием «версалид»<sup>97, 98</sup>.

Быу-Хой и другие химики описали 7-трет-бутилтетралон-1 (**XXXVII**) как вещество, обладающее запахом тлеющего санталового дерева<sup>99, 100</sup>. Для сравнения были синтезированы его изомеры 2- и 3-трет-бутил-4,5,6,7-тетрагидро-4-оксотетралины (**XXXVIII**) и (**XXXIX**)<sup>101</sup>; оказа-

лось, что **XXXVIII** обладает характерным запахом горящего санталового дерева, запах же **XXXIX** менее интересен.

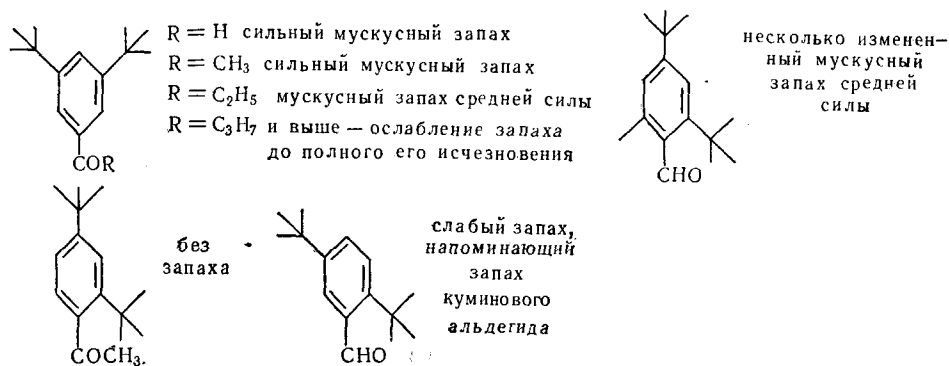


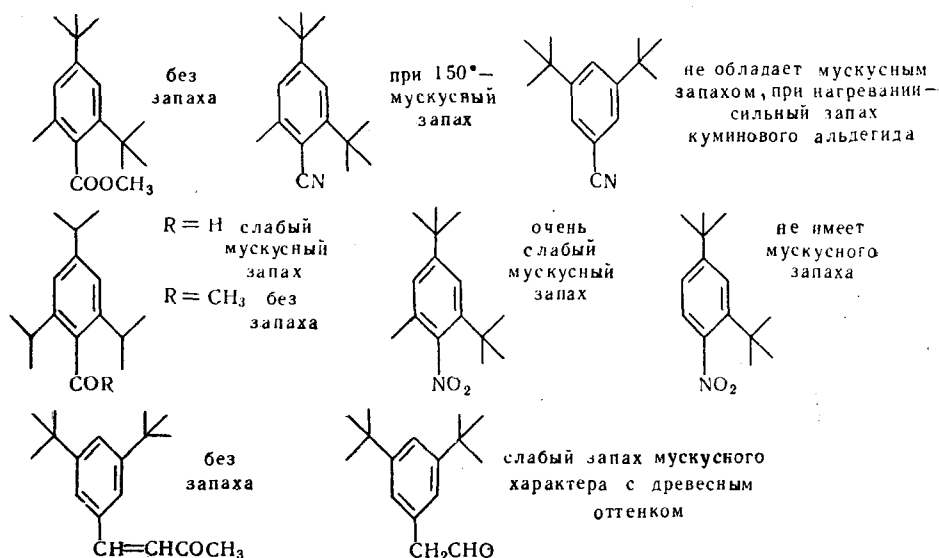
За последние годы стали известными вещества с запахом мускуса, относящиеся к более сложным конденсированным системам. Так, взяты патенты на ряд полиалкилтетрагидронафтиндановых<sup>102</sup> и полиалкилгидриндаценовых<sup>103</sup> производных, формулы которых приведены ниже. Сам по себе факт наличия запаха у подобных соединений, обладающих значительным молекулярным весом (в состав молекулы входит до 18, 19 и даже 20 атомов углерода), должен быть особо отмечен: пожалуй, эти продукты являются наиболее «тяжелыми» из известных до настоящего времени душистых веществ.



Проведено<sup>104</sup> исследование, имевшее целью выяснить роль неароматического кольца индановой системы в возникновении мускусного запаха. Синтезированы разнообразные производные бензольного ряда и установлены некоторые закономерности о влиянии их строения на характер и силу запаха. Среди этих продуктов следует отметить обладающие запахом мускуса бензольные соединения, не имеющие нитро-групп. До настоящего времени группа мускусных препаратов подобного типа насчитывала лишь несколько представителей<sup>1, 105</sup>.

Ниже приведены формулы и характеристика запаха веществ, полученных в этой работе:





Сопоставляя запахи этих бензольных производных с запахом соединений инданового ряда, Бетс пришел к заключению, что в последних неароматическое ядро не играет существенной роли в возникновении запаха. Носителем мускусного запаха, по его мнению, является бензольное ядро, несущее объемные группы (например, трет.-бутильные) при наличии также альдегидной или кетонной группировки, предпочтительно в стерически незакрытой позиции. По наблюдениям Бетса, соединения, в которых карбонильная группа стерически затруднена до такой степени, что не реагирует с реактивами на карбонильную группу, не обладают мускусным запахом, в то время как их изомеры с более «доступной» карбонильной группой имеют запах мускусного характера.

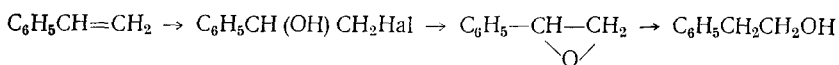
Из работ, относящихся к химии «нитромускусов», отметим исследования отдельных стадий получения мускуса — ксилола<sup>106</sup> и новый вариант синтеза 4-бром-5-трет.-бутил-2,6-динитро-*m*-ксилола<sup>107</sup>, описанного несколько ранее Карпентером.

### III. Прочие душистые вещества

Вопросы усовершенствования методов получения бензилового и β-фенилэтилового спиртов и их производных продолжают привлекать внимание химиков. Описан производственный метод получения бензилового спирта омылением хлористого бензила раствором соды и способ этерификации бензилового спирта уксусной кислотой в присутствии серной кислоты, обеспечивающий высокое парфюмерное качество эфира<sup>108</sup>. В другой работе рекомендуется осуществлять этерификацию бензилового спирта карбоновыми кислотами (муравьиной, уксусной и некоторыми другими) в хлороформе с применением хлорсульфоновой кислоты в качестве катализатора<sup>109</sup>. Достигнут хороший выход эфира (86%) при этерификации бензилового спирта уксусной кислотой с одновременной отгонкой образующейся воды с парами толуола<sup>110</sup>. Опубликована также новая работа по получению бензилацетата из хлористого бензила и ацетата натрия<sup>111</sup>.

Значительная часть исследований, имеющих целью разработку промышленных методов получения β-фенилэтилового спирта, посвящена

изучению отдельных стадий синтеза его из стирола, через галоид-гидрин и окись:



Помимо ряда патентов, заявленных в различных странах и касающихся преимущественно каталитического гидрирования окиси стирола<sup>112–115</sup>, весь процесс в целом обстоятельно рассмотрен в работе Бетса<sup>116</sup>, который отмечает, что этот метод, позволяющий получать β-фенилэтиловый спирт высокой степени чистоты, по-видимому, уже освоен в промышленных масштабах в США. Высокое качество β-фенилэтилового спирта, получаемого из стирола, подтверждено недавно советскими химиками<sup>117</sup>. Описано восстановление ряда окисей, в том числе и окиси стирола, действием алюмогидрида лития<sup>118</sup>.

Получение β-фенилэтилового спирта из эфира фенилуксусной кислоты описано в двух новых работах: Даневский<sup>119</sup> несколько видоизменил хорошо известный метод восстановления эфира фенилуксусной кислоты по Буво-Блану\*; Баг и Близняк<sup>121</sup> достигли хороших результатов при каталитическом гидрировании этого эфира в присутствии медно-кальцевого катализатора\*\* (температура 165–170°, начальное давление 200 атм) — выход спирта высокой степени чистоты составил 60% от прореагировавшего сложного эфира.

Опубликованы данные по получению β-фенилэтилового спирта по Фриделю — Крафтсу из бензола и окиси этилена<sup>123</sup>. Описаны результаты исследования по очистке фенилэтилового спирта от примесей парными растворителями в инжекторной колонке<sup>124</sup>.

Шутиковой и Черкаевым<sup>125</sup> описана реакция β-метилирования β-фенилэтилового спирта и β-циклогексилэтилового спирта и приведены данные о парфюмерных свойствах полученных гидратропового (2-фенилпропанола) и 2-метил-2-циклогексилэтилового спиртов, а также соответствующих альдегидов.

Получение γ-фенилпропилового спирта осуществлено двумя способами: взаимодействием бензилмагнийхлорида с окисью этилена в эфире и восстановлением этилового эфира коричной кислоты натрием и амиловым спиртом в толуоле<sup>126</sup>. Эти методы, однако, менее удобны для промышленного осуществления, чем разработанный несколько лет назад во ВНИИСНДВ способ получения γ-фенилпропилового спирта из стирола<sup>127</sup>.

В ряде работ описано получение коричневого спирта восстановлением коричневого альдегида. Разработаны<sup>128</sup> два варианта восстановления этого альдегида изопропилатом алюминия и изучено влияние добавок галоидалкоголятов алюминия в этой реакции<sup>129</sup>. Ряд карбонильных соединений, в том числе и коричный альдегид, восстановлен смесью изопропилата алюминия и  $\text{ClAl}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ , при этом коричный спирт получен с выходом 92%. С тем же выходом коричный спирт (90–92%) получен при восстановлении коричневого альдегида уменьшенным, по сравнению с обычно применяемым, количеством бензилата алюминия<sup>130</sup>.

Восстановление ряда непредельных карбонильных соединений, в том числе и коричневого альдегида, на цинковых катализаторах, полу-

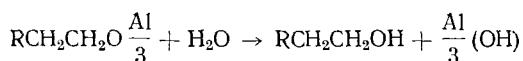
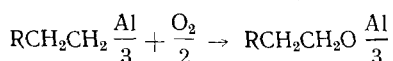
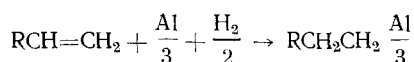
\* Фелипеску и Мэнишор<sup>120</sup> рекомендуют проводить восстановление сложных эфиров по Буво-Блану в ароматических углеводородах действием натрия и таких спиртов, как циклогексанол, метилциклогексанол, амиловые спирты и т. п.

\*\* По данным патента<sup>122</sup>, высокие выходы ароматических спиртов (до 95% и более) получают при гидрировании сложных эфиров под давлением в присутствии Си-хромита.

чаемых выщелачиванием сплавов Zn—Al и Zn—Cu—Al, всесторонне изучено Горшковым и Фрейдлиным. Ими установлена зависимость селективности восстановления этиленовой связи или карбонильной группы в зависимости от взаимного расположения этих групп<sup>131</sup>.

Новый метод получения коричневого спирта из стирола, через циннамилхлорид и соответствующий ацетат, предложен польскими исследователями<sup>132</sup>.

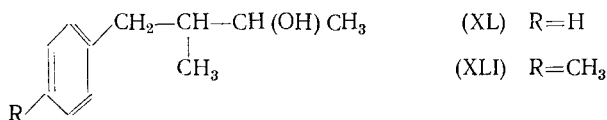
Из других работ по получению спиртов, представляющих интерес для промышленности душистых веществ, отметим следующие. Японские химики<sup>133</sup> описали гидрирование жирных кислот, выделенных из кокосового масла, в присутствии смешанного катализатора CuSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и водного раствора аммиака до соответствующих спиртов. Они считают, что гидрирование самой кислоты происходит лишь в начальный период, а в дальнейшем образующийся спирт этерифицирует кислоту и уже сложный эфир подвергается гидрированию в спирт. Индийские исследователи предложили проводить восстановление сложных эфиров до соответствующих спиртов действием амальгамы алюминия в спирте и высказали мнение о преимуществах этого метода перед другими при работе с небольшими количествами<sup>134</sup>. Сладковым, Маркевичем и сотрудниками<sup>135</sup> на примере 2-метилпентена-1 и 2-этилгексена-1 проведено интересное исследование реакции Циглера по превращению олефинов в спирты через алюминийорганические соединения:



Они отмечают сравнительную простоту этого метода и хороший выход спиртов (60—65% от теоретического). Эта реакция использована и для получения гидратропового спирта (2-фенилпропанола), выход которого составил 55%, считая на исходный метилстирол<sup>136</sup>.

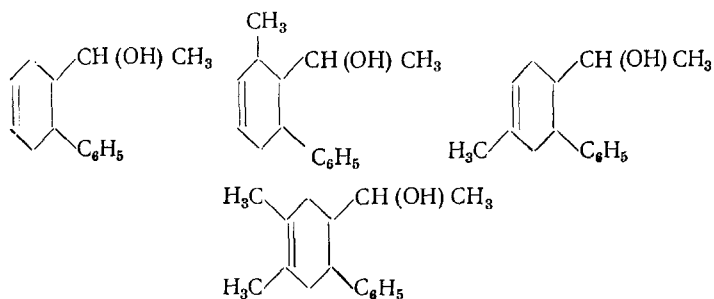
Получение гидратропового спирта взаимодействием  $\alpha$ -метилстирола с изобутилкальминием и последующим окислением воздухом образовавшегося (2-фенилпропил)-алюминия описано группой советских химиков<sup>137</sup>.

По данным Вейссенборна<sup>138</sup>, запахом, подобным линалоолу, обладают 2-окси-3-метил-4-фенилбутан (XL), 2-окси-3-метил-4-*p*-толилбутан (XLI), получаемые конденсацией бензальдегида и *p*-толуилового альдегида с метилэтилкетонам в кислой среде, с последующим восстановлением образующегося непредельного кетона.



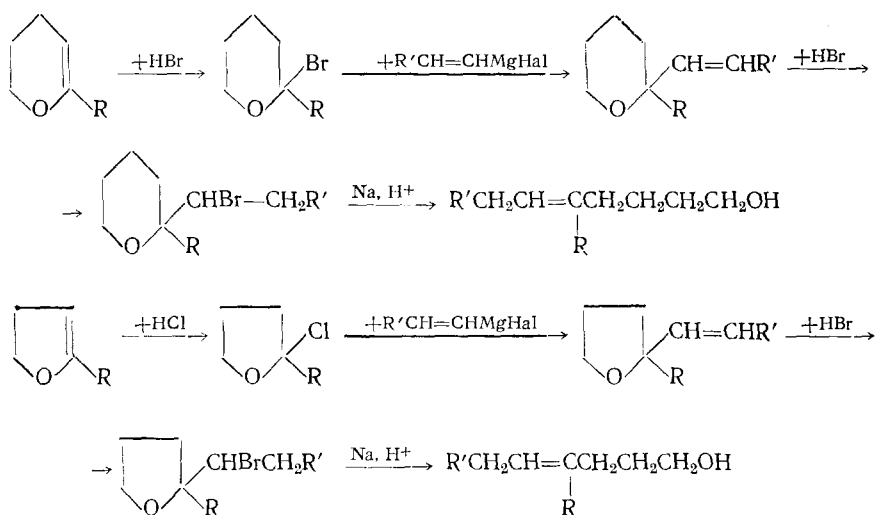
Отмечен<sup>139</sup> цветочный запах у вторичных спиртов, полученных взаимодействием метилмагниийодида с 2-фенилтетрагидробензальдегидом и его гомологами, которые, в свою очередь, получают диеновым синтезом из коричневого альдегида и соответствующих диеновых углеводов:





Запах, близкий к метиловому эфиру гептинкарбоновой кислоты (т. наз. фолиону), отмечен у октин-2-ола-1, полученного конденсацией гептина-1 с формальдегидом <sup>140</sup>.

Широкие возможности для синтеза разнообразных непредельных спиртов открылись благодаря разработанному Норманом методу проведения гриньяровских синтезов с магнийорганическими соединениями, содержащими радикал винильного типа <sup>141</sup>. Так, например, взаимодействием винилмагнийбромида, а так же его алкилзамещенных с предельными алифатическими альдегидами и кетонами получены разнообразные этиленовые вторичные и третичные спирты жирного ряда <sup>142, 143</sup>. Аналогичные реакции с непредельными карбонильными соединениями и сложными эфирами привели к диэтиленовым и полиэтиленовым спиртам <sup>144, 145</sup>. Конденсацией винилмагнийгалогенидов и их замещенных с гидробромидами дигидропирана и соответственно дигидрофурана получены 2-алкенилтетрагидропираны и 2-алкенилтетрагидрофураны, которые затем были превращены в  $\delta$ - или соответственно  $\gamma$ -непредельные первичные спирты <sup>146</sup>.



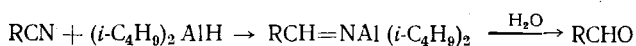
Осуществлен синтез гептенолов и октенолов из олефинов  $C_6$  и  $C_7$  изостроения (получаемых полимеризацией простейших олефинов) путем конденсации последних с формальдегидом (реакция Принса). При определенных условиях выход первичных непредельных спиртов достигает 80 вес. % <sup>147</sup>.

Значительное количество работ последнего времени посвящено поискам новых и улучшению старых методов получения фенилуксусного, коричного, *p*-изопропил- $\alpha$ -метилгидрокориčního альдегидов и их гомологов и аналогов.

Для известного ранее превращения окиси стирола в фенилуксусный альдегид предложено применять окислы алюминия или железа<sup>148</sup>, активированную окись алюминия<sup>149</sup>, при проведении изомеризации в инертном газе при 170° отмечается почти количественный выход продукта<sup>149</sup>. Стирол<sup>150</sup> в качестве исходного соединения был применен для синтеза коричневого альдегида: хлорметилированием стирола получен циннамилхлорид, который далее вводили в реакцию Соммле; однако при этом не удалось получить коричневый альдегид с хорошим выходом. Здесь уместно отметить, что реакция Соммле недавно использована<sup>151</sup> для превращения 2,4,5-триизопропилбензилхлорида в соответствующий альдегид, описанный ранее как соединение с запахом мускусного характера<sup>105</sup>. Недавно коричневый альдегид<sup>152</sup> и триизопропилбензальдегид<sup>153</sup> получены из соответствующих галоидопроизводных по Крёнке.

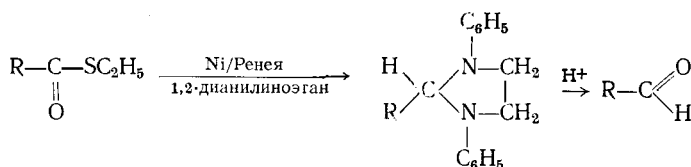
Упомянем, что электролитическое окисление циклооктатетраена дает возможность получать фенилуксусный альдегид с выходом до 90%<sup>154</sup>.<sup>155</sup> О получении исходного циклооктатетраена см.<sup>156–159</sup>.

Захаркин и Хорлина<sup>160</sup> использовали для получения фенилуксусного, анисового и некоторых других альдегидов восстановление нитрилов диизобутилалюминийгидридом:



Выход фенилуксусного альдегида достигает 86%, обепина (анисового альдегида) — 88%.

Описан<sup>161</sup> новый вариант получения фенилуксусного, гидрокоричного и других ароматических, а также жирных альдегидов восстановлением эфиров тиолкарбоновых кислот никелем Ренея; для предотвращения более глубокого восстановления образующийся альдегид предложено связывать в виде соединения с 1,2-дианилиноэтаном, которое затем легко разлагается минеральными кислотами.



По этому методу выходы альдегидов фенилуксусного, гидрокоричного и бензойного достигают 79, 84 и 80% соответственно, считая на исходные эфиры тиолкарбоновых кислот.

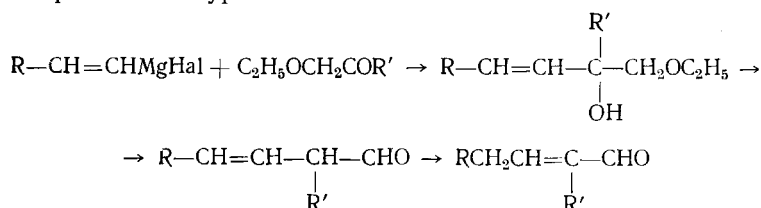
Заявлены новые патенты на способ стабилизации фенилуксусного альдегида в виде его тримера<sup>162, 163</sup>, который может быть вновь разложен с выделением свободного альдегида<sup>164</sup>.

Изучалось получение алифатических кетонов пиролизом марганцевых солей кислот и альдегидов — пиролизом смеси формиата марганца и марганцевой соли карбоновой кислоты. Отмечено, что в синтезах кетонов этот метод имеет преимущества по сравнению с классической реакцией Пириа (пиролиз кальциевых солей); выходы же альдегидов, как правило, низки, но альдегиды C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> могут быть получены с удовлетворительными результатами<sup>165</sup>.

Описан способ получения альдегидов C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> и C<sub>14</sub> нормального строения окислением спиртов двуокисью селена<sup>166</sup>, лауринового альдегида — дегидрированием додецилового спирта над медно-хромитным катализатором<sup>167</sup> и синтез ундецилового и додецилового альдегидов из соответствующих бромидов и 2-нитропропана в присутствии спиртового раствора щелочи<sup>168</sup>.

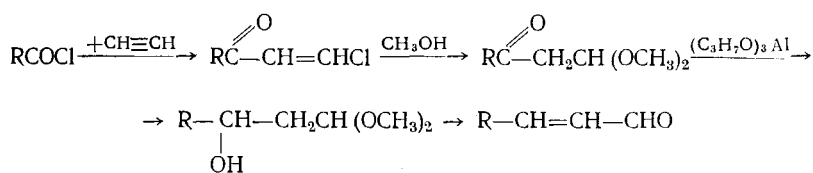
В патенте <sup>169</sup> указаны условия, позволяющие повысить выход энантового альдегида и ундециленовой кислоты при пиролизе касторового масла.

Для получения  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных алифатических альдегидов Норман <sup>170</sup> предложил метод, заключающийся во взаимодействии этоксикетонов типа  $\text{RCOCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  с замещенными вторичными винилмагнийгалогенидами и последующем разложении образующихся этоксиметилалкенилкарбинолов муравьиной кислотой:



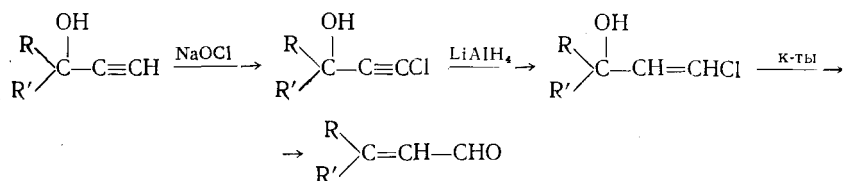
Среди полученных по этой схеме альдегидов описаны 2-пропилиденнонаналь ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}'=\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), обладающий цветочным запахом, и 2-этилиденнонаналь ( $\text{R}=\text{H}$ ;  $\text{R}'=\text{C}_7\text{H}_{15}$ ) с запахом лимона.

Упомянем еще о двух новых методах синтеза  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов. Децен-2-аль, октадецен-2-аль и некоторые другие альдегиды подобного строения получены по следующей схеме <sup>171</sup>:



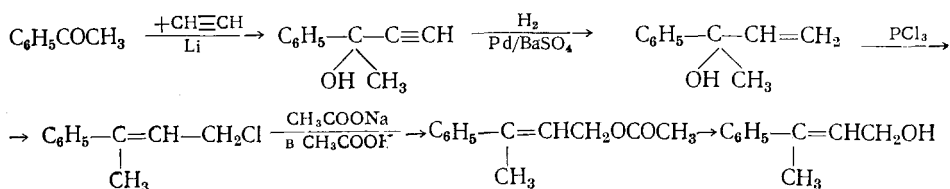
Характеристика запаха этих соединений в статье не приведена.

По другому методу <sup>172</sup> в качестве исходных продуктов были применены замещенные этилкарбинолы:



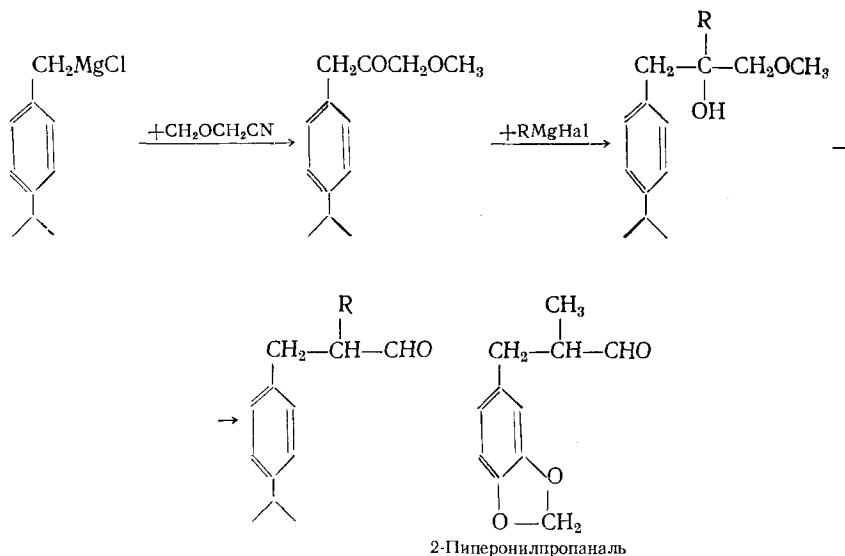
Полученные этим способом альдегиды не были выделены в чистом состоянии, и характеризованы в виде семикарбазонов.

В ряде других работ описаны гомологи и аналоги широко известных душистых веществ. Так, восстановлением этилового эфира  $\beta$ -метилкоричной кислоты до соответствующего спирта с последующим окислением последнего получен  $\beta$ -метилкоричный альдегид, обладающий запахом, подобным запаху коричного альдегида <sup>173</sup>. Голом позже  $\beta$ -метилкоричный спирт, от которого легко перейти к альдегиду, был синтезирован из ацетофенона по схеме <sup>174</sup>:



Ближайший гомолог жасминальдегида, с метильной группой в ядре,— *p*-метил- $\alpha$ -амилкоричный альдегид<sup>175</sup>, по запаху близок к жасминальдегиду, но имеет более грубый оттенок запаха.

По новой схеме<sup>176, 177</sup> синтезированы цикламенальдегид (*p*-изопропил- $\alpha$ -метилгидрокоричный альдегид) и ряд его гомологов и аналогов, имеющих различные алкильные группы в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе:



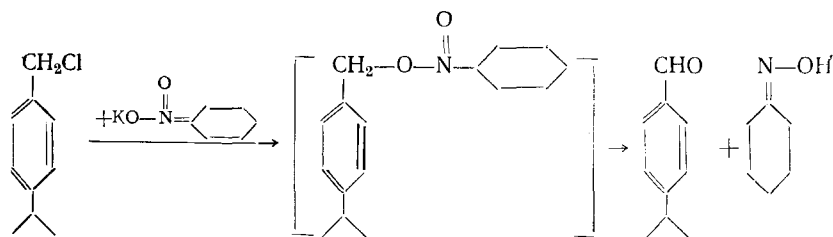
где  $R = \text{CH}_3$  (цикламенальдегид),  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ ,  $-\langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle$ .

Эти соединения уступают самому цикламенальдегиду по силе и качеству запаха: только *p*-изопропил- $\alpha$ -изоамилгидрокоричный альдегид ( $R = i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ) охарактеризован как вещество с оригинальным запахом мускусного направления.

Метод синтеза нового душистого вещества 2-пиперонилпропаналь, являющегося аналогом цикламенальдегида, запатентован в 1960 г.<sup>178</sup> и затем детально разработан Ласкиной и Девицкой<sup>179</sup>; отмечены его высокие парфюмерные свойства.

Среди других синтезированных в последнее время изомеров и гомологов цикламенальдегида отмечен сильный запах лилии у *p*-трет-бутилгидрокоричного альдегида<sup>180</sup>, приятный запах у *p*-изопропил- $\beta$ -метилгидрокоричного альдегида<sup>181</sup>, запах, напоминающий запах цикламенальдегида, у *p*-метил- $\alpha$ -этилгидрокоричного альдегида<sup>182</sup>. Ряд гомологов цикламенальдегида, отличающихся от него алкильным радикалом в  $\alpha$ -положении к альдегидной группе и алкильным радикалом в *p*-положении к пропильной цепочке, запатентован японскими химиками<sup>183</sup>. В одном из американских патентов<sup>184</sup> рекомендуется для применения в парфюмерии диметилацеталь  $\alpha$ -метилгидрокоричного альдегида, являющегося низшим гомологом цикламенальдегида.

Несколько исследований посвящено получению самого цикламенальдегида. Опубликован синтез цикламенальдегида через замещенный ацетоуксусный эфир,  $p\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , из которого кислотным расщеплением получают *p*-изопропилгидрокоричную кислоту, восстанавливаемую в альдегид<sup>185, 186</sup>. Рекомендовано<sup>187</sup> осуществлять превращение куминилхлорида в альдегид действием щелочного водноспиртового раствора нитроциклогексана:

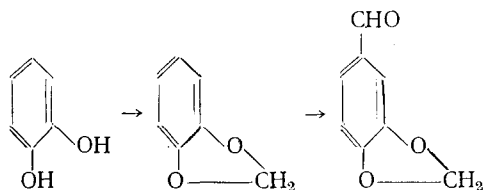


Совмещение окисления куминилхлорида с последующей конденсацией образующегося куминового альдегида с пропионовым альдегидом дает возможность получать *p*-изопропил- $\alpha$ -метилкоричный альдегид с выходом до 58%, считая на исходный куминилхлорид.

Методами ИК спектрографии и газовой хроматографии изучено восстановление *p*-изопропил- $\alpha$ -метилкоричного альдегида до цикламенальдегида в присутствии скелетного Ni — W-5 (из сплава Ni — Al) в метиловом спирте<sup>188</sup>. Установлено, что смесь, получаемая в этих условиях, содержит ~53% цикламенальдегида. В качестве побочных продуктов образуются *p*-изопропил- $\alpha$ -метилкоричный и *p*-изопропил- $\alpha$ -метилгидрокоричный спирты. Последний может быть превращен в цикламенальдегид с выходом 60% дегидрированием в присутствии медно-хромового окисного катализатора с добавкой окиси бария при 230—240° и остаточном давлении 28—30 мм<sup>189</sup>.

Высказано мнение, что при получении цикламенальдегида целесообразно вести гидрирование *p*-изопропил- $\alpha$ -метилкоричного альдегида до *p*-изопропил- $\alpha$ -метилгидрокоричного спирта, а затем от него переходить к альдегиду<sup>190</sup>.

Сотрудниками ВНИИСНДВ продолжалась разработка метода синтеза гелиотропина (3,4-метилendioксибензальдегида) из пирокатехина. Внесены упрощения в отдельные стадии синтеза, предложенного еще в 1958 г.<sup>119</sup>:



Стадия метиленирования до последнего времени осуществлялась нагреванием пирокатехина с хлористым метиленом в щелочной среде под давлением, что сопровождалось значительным смолообразованием. Показано, что метиленирование можно с успехом проводить при обычном давлении в присутствии иодистого натрия в среде бензилового спирта<sup>192, 193</sup>. Для введения альдегидной группы в молекулу метиленового эфира пирокатехина применены различные варианты метода, известного ранее для получения оксиальдегидов со свободной фенольной группой, например, широко используемого в синтезе ванилина<sup>194—196</sup>.

По другой схеме альдегидную группу вводили непосредственно в молекулу пирокатехина, после чего проводили метиленирование образующегося протокатехового альдегида<sup>197</sup>.

При использовании метода производства гелиотропина переработкой сассафрасового эфирного масла указана возможность электролитического окисления изосафрола, получаемого изомеризацией содержащегося в масле сафрала<sup>198</sup>.

Естественно, что внимание химиков привлечено и к вопросам разработки новых путей синтеза ванилина и усовершенствования существующих промышленных методов. Недавно<sup>199</sup> появилось сообщение о синтезе ванилина из салициловой кислоты в две стадии. Однако до получения подтверждения приведенных в этой статье данных затруднительно дать этому способу какую-нибудь оценку.

Внесены<sup>200</sup> усовершенствования в так называемый хлоральный метод получения ванилина и ваниляля. Применение дихлорэтана в качестве растворителя при образовании 4-окси-3-метокси- (а также 4-окси-3-этокси)-фенилгликолевой кислоты дало возможность проводить этот процесс с выходом 80—85%, считая на взятый гваякол (или соответственно гуэтол), применяя для конденсации технический хлоралгидрат. Окисление продукта конденсации в следующей стадии синтеза было предложено проводить распыленным воздухом в присутствии перманганата в качестве катализатора. Общий выход ванилина составил 50—55%, считая на взятый гваякол.

Сравнительные данные по получению ванилина из гваякола и формальдегида с применением нитрозодиметиланилина (так называемый нитрозный метод) или *m*-нитробензолсульфонокислоты приведены в одной из работ 1963 г.<sup>201</sup>

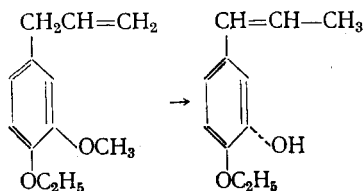
С целью получения ванилинового спирта, являющегося предполагаемым промежуточным продуктом при синтезе ванилина из гваякола, исследованы<sup>202</sup> продукты конденсации гваякола с формальдегидом; из реакционной смеси не удалось выделить в чистом виде ванилиновый спирт.

Разработка удобных методов получения гваякола и гуэтола из пирокатехина и пирокатехинсодержащих смесей<sup>203—205</sup> дает возможность расширить сырьевую базу синтеза ванилина и ваниляля.

Продолжались работы, посвященные нахождению лучших условий получения ванилина из лигнина, его производных или лигнинсодержащих материалов; большинство этих исследований опубликовано в патентной литературе (см. обзор<sup>206</sup>).

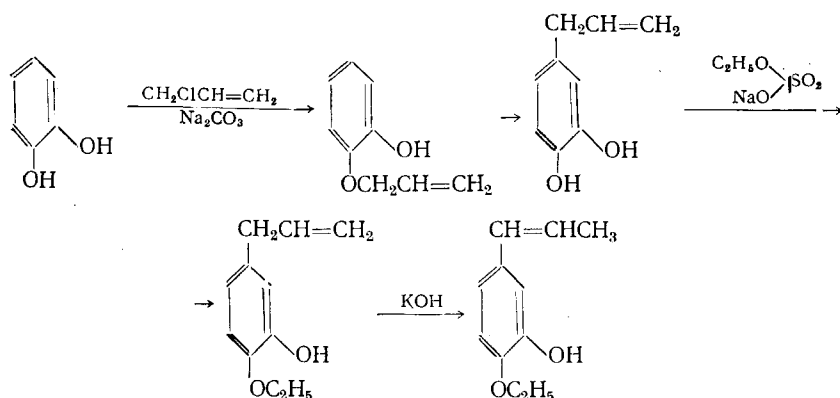
Достигнуты положительные результаты в работе по получению ванилина щелочным окислением лигносульфонатов, содержащихся в послеспиртовой барде — отходе сульфитно-спиртового производства<sup>207—209</sup>.

Охарактеризован запах ряда синтезированных недавно ароматических альдегидов — аналогов ванилина, ваниляля и гелиотропина<sup>210</sup>. Взяты патенты<sup>211, 212</sup> на получение 3-окси-4-этокси-пропенилбензола (интересного душистого вещества с запахом ванили\*) и из этилового эфира эвгенола, который подвергается деметилированию, сопровождающемуся изомеризацией аллильной группы в пропенильную:

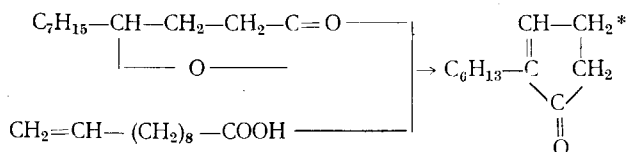


Синтез ванитропа, исходя из пирокатехина, разработан недавно Ласкиной, Девицкой и Беловым<sup>214</sup> по схеме:

\* Выпускается американской фирмой «Schulton» под названием ванитроп<sup>213</sup>.



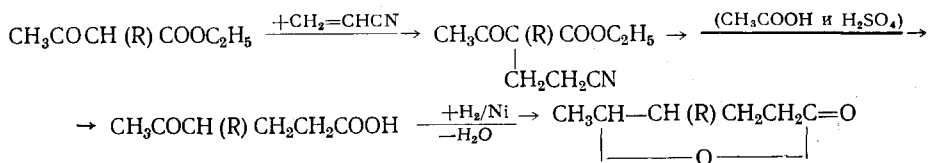
Несколько новых работ посвящено вопросам получения замещенных цикlopентенонов. Как известно, к этой группе соединений относится интересное душистое вещество жасмон (3-метил-2<sup>п</sup>-пентенилциклопентен-2-он), входящий в состав эфирного масла жасмина. В промышленности нашел применение 2-гексилциклопентенон, — так называемый дигидрожасмон, получаемый циклодегидратацией  $\gamma$ -ундеканонида или ундециленовой кислоты:



В последнее время для превращения  $\gamma$ -лактонов<sup>215, 216</sup>,  $\delta$ -лактонов<sup>217</sup>, а также непредельных кислот<sup>218, 219</sup> в алкилциклопентеноны предложено применять полифосфорную кислоту. Отмечены высокие выходы получаемых при этом продуктов; высказаны новые представления о механизме подобных процессов.

Применение полифосфорной кислоты для получения самого дигидрожасмона из ундециленовой кислоты, по одним данным<sup>220</sup>, приводит к образованию целевого продукта с хорошим выходом; по сведениям же, опубликованным в других работах<sup>219</sup>, в этом процессе образуется смесь изомерных кетонов и выходы дигидрожасмона невелики. Сравнительные данные по получению дигидрожасмона из ундекалактона и из ундециленовой кислоты при действии полифосфорной кислоты приведены в работе<sup>221</sup>. Описан также новый синтез дигидрожасмона<sup>222</sup>.

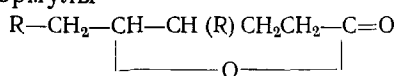
Среди исследований последних лет по разработке новых методов получения алкилзамещенных  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов следует отметить перспективный путь синтеза  $\gamma$ ,  $\delta$ -диалкилзамещенных  $\delta$ -лактонов, предложенный Беловым и Дильман<sup>223</sup>, и получивший дальнейшее развитие в работах Белова и Войцеховской<sup>224, 225</sup>:



Применение в этом синтезе эфиров кетокислот  $\text{RCH}_2\text{COCH(R)COOC}_2\text{H}_5$ , получаемых сложноэфирной конденсацией

\* Показан один из изомеров, различающихся положением двойной связи в цикле.

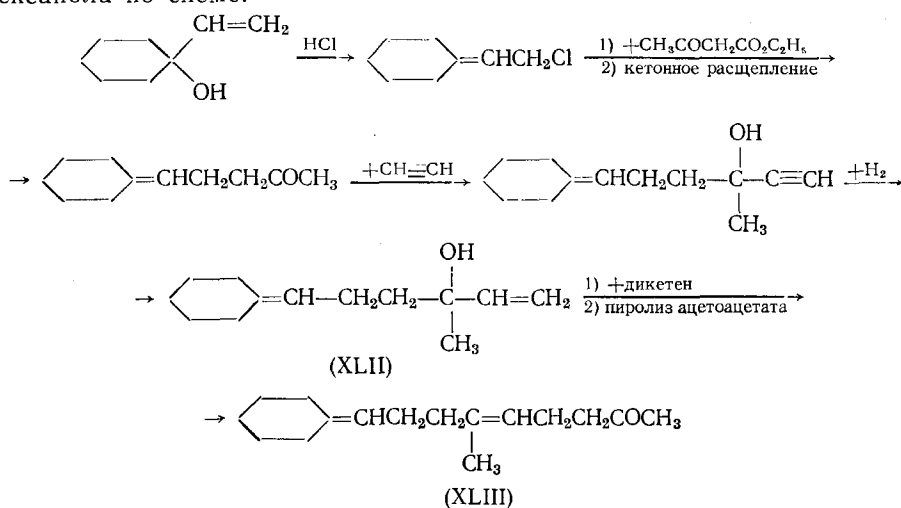
эфиров жирных кислот, позволит сравнительно просто синтезировать  $\delta$ -лактоны общей формулы



из которых путем циклодегидратации можно будет получить новые представители замещенных цикленонов — аналогов дигидрожасмона.

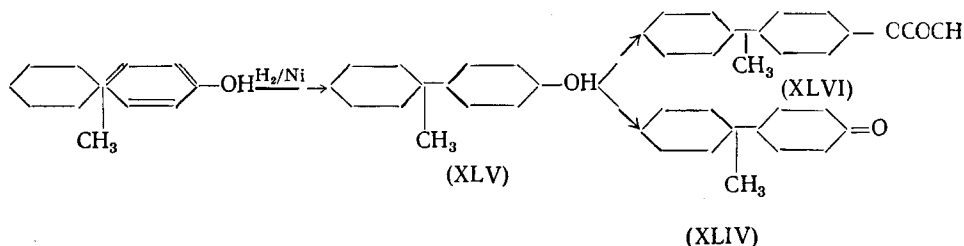
Обстоятельные работы по получению разнообразных алкил- $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов провели недавно Петров, Никишин и их сотрудники<sup>226-228</sup>. Ряд синтезированных ими лактонов могут представить интерес для парфюмерии.

Сурматис<sup>229, 230</sup> и Каймел<sup>231</sup> описали получение 3-метил-6-циклогексильденгексен-1-ола-3 (XLII), обладающего запахом, напоминающим запах земли и грибов (рекомендуется в цветочные композиции для придания им запаха земли), и 6-метил-9-циклогексильденнонен-5-ола-2 (XLIII), охарактеризованного как вещество, имеющее запах розы с фруктовым оттенком. Эти соединения синтезированы из 1-винилциклогексанола по схеме:



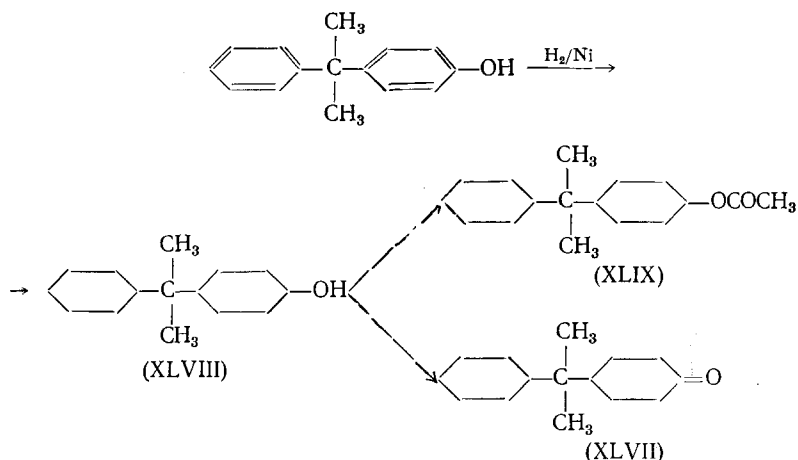
Отмечено сильное различие в запахе ацетатов, пропионатов, бутиратов и изобутиратов *цис*- и *транс*-изомеров 4-трет.-бутилциклогексанола, по силе запаха *цис*-изомеры в 2—5 раз превосходят соответствующие *транс*-изомеры, и их запах имеет более тонкий оттенок<sup>232</sup>.

Белов с сотрудниками<sup>233</sup> обнаружили интересный запах у кетона XLIV (напоминает запах ветиверового масла), соответствующего спирта XLV (сильный своеобразный запах) и у его ацетата XLVI (близок по запаху к мустерону). Эти соединения легко получают из 4-(1-метилциклогексил)-фенола:

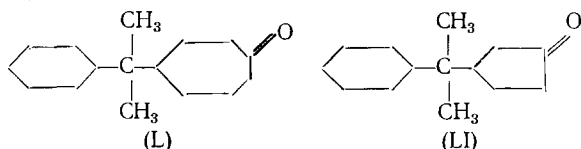


Кетон (XLVII), спирт (XLVIII) и его ацетат (XLIX) обладают лишь слабым нехарактерным запахом, который несколько сильнее у кетона; эти соединения получены по схеме<sup>234</sup>:





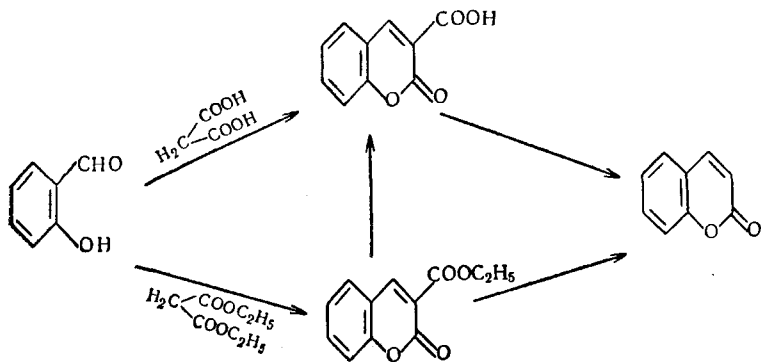
Изменение величины кетонного цикла (от 5- до 7-звенного) не оказывает существенного влияния на запах. Кетоны **L** и **LI** имеют тот же характер запаха, что и кетон **XLVII**; наибольшая сила запаха у кетона с пятизвенным циклом<sup>235</sup>



В нескольких публикациях сообщено об усовершенствовании отдельных стадий синтеза изоэвгенола из гваякола через его пропионат, превращаемый фризовой перегруппировкой в 4-окси-3-метоксипропиофенон, который гидрируется далее до соответствующего спирта и дегидратацией переводится в изоэвгенол<sup>236-241</sup>. В развитие работ по непосредственному С-аллилированию гваякола в *p*-положение к окси-группе Цукерваник и Мелькановицкая<sup>242-244</sup> разработали метод получения эвгенола взаимодействием гваякола с хлористым аллилом в присутствии меди в качестве катализатора; выход смеси аллилгваяколов составляет ~29%, считая на взятый хлористый аллил, или 39%, считая на израсходованный гваякол; содержание эвгенола в этой смеси, определенное методом ИК спектроскопии<sup>245</sup>, составляет 59%<sup>244</sup>.

Метод аллилирования в присутствии медного катализатора был применен также для получения сафрола из метилendioксибензола<sup>246</sup>.

Братус и Воронин<sup>247-249</sup> изучили отдельные стадии синтеза кумарина по реакции Кновенагеля конденсацией салицилового альдегида с малоновой кислотой или ее эфиром и последующим декарбоксилированием полученной кумаринкарбоновой-3 кислоты:

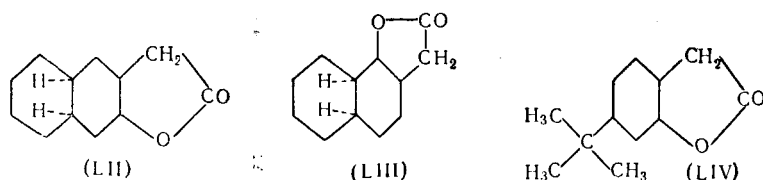


С целью поисков более удобного метода синтеза кумарина недавно изучен процесс получения кумаринкарбоновой-3-кислоты взаимодействием салицилового альдегида с цианацетатом натрия — полупродуктом производства малонового эфира<sup>250</sup>.

Предложенный в 1958 г.<sup>251</sup> метод превращения кумаринкарбоновой-3 кислоты в кумарин, основанный на присоединении бисульфита по двойной связи пиранового кольца с одновременным отщеплением углекислоты, с успехом распространен на эфир кумаринкарбоновой-3 кислоты. Высокие выходы кумарина дали основание рекомендовать метод для промышленного использования<sup>252</sup>.

Рассмотрены некоторые вопросы получения кумарина взаимодействием салицилового альдегида и уксусного ангидрида<sup>253, 254</sup>. Об усовершенствовании метода синтеза салицилового альдегида по Тиману — Реймеру сообщено в работе Белова, Братус, Филатовой и Воронина<sup>255</sup>.

В развитие работ по установлению зависимости запаха органических соединений от их строения<sup>256, 257</sup> синтезирован лактон окталинового ряда предположительного строения **LII** или **LIII** и его аналог **LIV**, имеющий трет.-бутильную группу вместо одного из циклогексановых колец. Оба эти лактона обладают приятным санталовым запахом, более сильным у первого из них.



#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Белов, Н. А. Даев, Н. И. Скворцова, Е. К. Смольянинова, Усп. химии, **26**, 96 (1957).
2. В. М. Родионов, В. Н. Белов, Е. А. Огородникова, Н. Н. Шевякова, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1952, вып. 1, 5.
3. В. Н. Белов, Е. К. Смольянинова, Е. А. Огородникова, В. М. Родионов, Н. П. Соловьева, Г. Э. Свадковская, Н. Н. Шевякова, Там же, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 3.
4. Г. Э. Свадковская, С. А. Войткевич, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, ЖОХ, **27**, 2146 (1957).
5. В. М. Родионов, В. Н. Белов, Е. К. Смольянинова, Е. А. Огородникова, Н. П. Соловьева, Н. Н. Шевякова, Г. Э. Свадковская, Авт. свид. СССР 93680 (1952).
6. С. А. Войткевич, Г. Э. Свадковская, О. К. Сладкова, Авт. свид. СССР 101078 (1955).
7. В. Н. Белов, Н. А. Даев, Н. И. Скворцова, Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, **5**, 362 (1960).
8. И. М. Лебедев, С. З. Ганкин, Авт. свид. СССР 149401 (1962); РЖХим, **1963**, 10Н49.
9. М. Я. Фиошин, И. М. Лебедев, Л. И. Казакова, С. З. Ганкин, О. М. Хольмер, Г. И. Гуревич, Е. Я. Нейман, Химич. пром., **1962**, № 1, 41.
10. Г. Э. Свадковская, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, ЖОХ, **28**, 2268 (1958).
11. В. М. Родионов, Н. П. Соловьева, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, **1954**, вып. 2, 29.
12. A. Guyer, A. Breleg, M. Sommaraga, Helv. Chim. Acta, **38**, 976 (1955).
13. Н. П. Соловьева, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 22.
14. А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **109**, 791 (1956).
15. Ш. А. Карапетян, Л. А. Пичугин, ДАН, **114**, 549 (1957).
16. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Т. А. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 211.

17. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Белов, Ш. А. Карапетян, Е. К. Смольянинова, Н. П. Соловьева, Е. А. Огородникова, Е. И. Васильева Л. И. Захаркин, Н. Н. Шевякова, Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **5**, 371 (1960).
18. З. Н. Бычкова, З. И. Агарышева, Н. М. Шварев, В. П. Семенов, Масл.-жиров. пром., **1961**, № 9, 27.
19. R. Joyce, W. Hanford, I. Harmon, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2529 (1948).
20. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, ДАН, **100**, 85 (1955).
21. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 35.
22. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Авт. свид. СССР 105135.
23. Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, Авт. свид. СССР 94159 (1952).
24. В. Н. Белов, С. Г. Полякова, Авт. свид. СССР 135483 (1960).
25. В. Н. Белов, С. Г. Полякова, Масл.-жиров. пром., **1963**, № 8, 18.
26. Н. П. Соловьева, В. П. Осипова, С. А. Войткевич, В. Н. Белов, Там же, **1961**, № 5, 34.
27. Е. С. Кабошина, А. Г. Лифшиц, В. П. Осипова, П. В. Иванов, К. И. Агафонова, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, **1963**, вып. 6, 85.
28. Soap, Perf., Cosm., **32**, 911 (1959).
29. Amer. Perfum. and Aromatics, **73**, 40 (1959).
30. E. Spranagel, Ам. пат. 2163109; Perf. Essent. Oil Rec., **48**, 28 (1957).
31. С. Г. Полякова, В. Н. Белов, Журн. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **7**, 578 (1962), ЖОХ, **34**, 565 (1964).
32. A. Blomquist, J. Prager, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1804 (1955).
33. D. Cram, M. Gordon, Там же, **77**, 1810 (1955).
34. С. З. Тайц, Я. Л. Гольдфарб, Авт. свид. СССР 132221 (1960); РЖХим., **1961**, 16H482.
35. С. З. Тайц, Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1698.
36. Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц, Л. И. Беленький, Там же, **1957**, 1262.
37. Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц, Л. И. Беленький, ЖОХ, **29**, 3564 (1959).
38. Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц, Л. И. Беленький, Авт. свид. СССР 120841 (1958).
39. Л. И. Беленький, С. З. Тайц, Я. Л. Гольдфарб, ДАН, **139**, 1356 (1961).
40. Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц, Л. И. Беленький, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1451.
41. С. З. Тайц, Л. И. Беленький, Я. Л. Гольдфарб, Там же, **1963**, 1460.
42. Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц, Л. И. Беленький, Авт. свид. 140432 (1961); РЖХим., **1963**, 4H88.
43. M. Sy, N. Bui-Hoi, N. Xuong, J. Chem. Soc., **1955**, 21.
44. N. Bui-Hoi, M. Sy, N. Xuong, Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 1583.
45. M. Bui-Hoi, M. Sy, N. Xuong, С. г., **240**, 785 (1955).
46. Я. Л. Гольдфарб, М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 570.
47. G. Badger, H. Rodda, W. Sasse, J. Chem. Soc., **1954**, 4162.
48. В. М. Саутин, Масл.-жиров. пром., **1957**, № 1, 32.
49. И. К. Сарычева, Г. А. Шатенштейн, М. Г. Плешаков, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **30**, 2539 (1960).
50. B. Ghatge, U. Nayak, K. Chakravarti, S. Bhattacharyya, Chem. and Ind., **1960**, № 43, 1334.
51. V. Dhekne, B. Ghatge, U. Nayak, K. Chakravarti, S. Bhattacharyya, J. Chem. Soc., **1962**, 2348.
52. S. Sabnis, H. Mathur, S. Bhattacharyya, Там же, **1963**, 2477.
53. S. Bhattacharyya, K. Chakravarti, U. Nayak, Chem. and Ind., **1960**, 588.
54. S. Bhattacharyya, H. Mathur, Там же, **1960**, 1087.
55. Г. И. Никишин, Г. В. Сомов, А. Д. Петров, ДАН, **136**, 1099 (1961).
56. Г. И. Никишин, Г. В. Сомов, А. Д. Петров, ДАН, **144**, 579 (1962).
57. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Усп. химии, **26**, 362 (1957).
58. G. Eglinton, A. Galbraith, Proceedings of the Chemical Soc., **1957**, December, 350.
59. F. Sondheimer, R. Wolovsky, Tetrahedron letters, **1959**, No, 3, 3.
60. F. Sondheimer, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1771 (1959).
61. F. Sondheimer, Y. Amiel, Y. Gaoni, Там же, **81**, 1771 (1959).
62. Р. Колинский, Усп. химии, **30**, 701 (1961).
63. Л. Д. Бергельсон, Ю. Г. Молотковский, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1139.
64. Л. Д. Бергельсон, Ю. Г. Молотковский, М. М. Шемякин, ЖОХ, **32**, 58 (1962).
65. Z. D. Bergelson, Jul. G. Molotkovsky, M. M. Shemyakin, Chem. a. Ind., **1960**, 558.
66. Л. Д. Бергельсон, Ю. Г. Молотковский, Л. И. Илюхина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2099.
67. J. Iwakura, K. Uno, J. Org. Chem., **25**, 1227 (1960).
68. J. Iwakura, K. Uno, Bull. Tokyo Inst. Technol., **1961**, № 42, 89; РЖХим., **1963**, 9P335.

69. A. Blomquist, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc., 77, 5423 (1955).
70. A. Blomquist, J. Wolinsky, Ам. пат. 2790005 (1957); РЖХим., 1959, 54702.
71. H. Schinz, L. Ružicka, U. Geyer, V. Prelog, Helv. Chim. Acta, 29, 1524 (1946).
72. K. Biemann, G. Büchi, B. Walker, J. Am. Chem. Soc., 79, 5558 (1957).
73. V. N. Ipatieff, H. Pines, R. Olberg, Там же, 70, 2123 (1948).
74. M. Carpenter, M. Easter, J. Org. Chem., 16, 618 (1951).
75. Пат. ФРГ 918747 (1954); РЖХим., 1957, 2380.
76. H. Barbier, Helv. Chim. Acta, 15, 592 (1932).
77. H. Barbier, Там же, 19, 1345 (1936).
78. S. Weber, D. Spoelstra, E. Polak, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, 74, 1179 (1955).
79. S. Weber, J. Stofberg, D. Spoelstra, R. Kleipool, Там же, 75, 1433 (1956).
80. A. Grampoloff, Parfümerie und Kosmetik, 1956, 178.
81. A. Grampoloff, Helv. Chim. Acta, 38, 1263 (1955).
82. A. Post, Amer. Perf. and Aromatics, 71, № 3, 46 (1958).
83. D. Spoelstra, S. Weber, R. Kleipool, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 76, 205 (1957).
84. M. Beets, H. Essen, W. Meerburg, Там же, 77, 854 (1958).
85. S. Weber, R. Kleipool, D. Spoelstra, Там же, 76, 193 (1957).
86. J. Pickthall, Soap. Perf., Cosm., 32, 889 (1959).
87. Soap, Perf., Cosm., 33, 416, (1960).
88. Cl. Ferrero, R. Helg, Helv. Chim. Acta, 42, 2111 (1959).
89. Parfümerie und Kosmetik, 37, 36 (1956).
90. A. Post, Amer. Perf. Aromatics, 71, № 3, 46 (1958).
91. Amer. Perf. Aromatics, 73, № 6, 55 (1959).
92. Parfümerie und Kosmetik, 40, 521 (1959).
93. M. Carpenter, W. Easter, Ам. пат. 2800511 (1957); С. А. 52, 1256 (1958).
94. M. Carpenter, W. Easter, T. Wood, Пат. ФРГ 951267 (1956); С. А., 53, 3178 (1959).
95. M. Carpenter, Англ. пат. 760667 (1956); С. А., 51, 9697 (1957).
96. M. Carpenter, W. Easter, T. Wood, Ам. пат. 2997503 (1961); РЖХим., 1962, 17Н380.
97. Ind. Parf. et Cosm., 1956, 514.
98. R. Classen, Parfümerie und Kosmetik, 39, 270 (1958).
99. N. Buu-Hoi, P. Cagniant, С. т., 214, 115 (1942).
100. P. Cagniant, N. Buu-Hoi, Bull. Soc. Chim. France, 1942, 111.
101. M. Sy, N. Buu-Hoi, N. Xuong, J. Chem. Soc., 1955, 21.
102. M. Carpenter, W. Easter, T. Wood, Ам. пат. 2815382 (1957); РЖХим., 1960, 2314.
103. M. Carpenter, Ам. пат. 2815381 (1957); С. А., 52, 5475 (1958).
104. M. Beets, W. Meerburg, H. van Essen, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 78, 570 (1959).
105. В. М. Родионов, В. Н. Белов, С. А. Корэ, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1952, вып. 1, 27.
106. Хоригути, Корэ, 1955, № 34, 24; РЖХим., 1958, 4544.
107. E. Burgoyne, T. Klose, D. Watson, J. Org. Chem., 20, 1508 (1955).
108. F. Schmitt, Parfümerie und Kosmetik, 36 312 (1955).
109. J. Erdos, M. Salazar, Ciencia, 12, 228 (1953); РЖХим., 1955, 34417.
110. К. А. Богданов, Е. Ф. Якушева, В. П. Агарышев, Л. М. Гольденштейн, Масл.-жиров. пром., 1959, № 11, 38.
111. D. Joshi, J. Merchant, J. Scient and Industr. Res., 14, № 9, В 482; РЖХим., 1956, 43111.
112. Англ. пат. 699062 (1953); РЖХим., 1955, 53482.
113. H. Frisch, Канадск. пат. 512236 (1955); РЖХим., 1956, 62777.
114. Англ. пат. 760768 (1956); С. А. 51, 9691 (1957).
115. Франц. пат. 1116792 (1956); РЖХим., 1958, 55050.
116. M. Beets, Soap, Perf., Cosm., 29, 665 (1956).
117. Г. В. Воробьева, Ю. А. Киреев, И. Н. Братус, В. Г. Воронин, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1963, вып. 6, 48.
118. E. Eliel, D. Delmonte, J. Am. Chem. Soc., 78, 3226 (1956).
119. W. Daniewski, Przem. spożywczy, 10, 348 (1956).
120. M. Filipescu, E. Mănisor, Rev. chim., 4, № 9, 9 (1953); РЖХим., 1956, 44363.
121. А. А. Баг, Н. В. Близняк, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 63.
122. Такао, Кумао, Япон. пат. 6566 (1954); РЖХим., 1957, 52339.
123. Бэйцзин дасюэ сюэбао, Beijing daxue xuebao. Ziran kexue, Acta scient. natur. Univ. pekinensis, 5, № 1, 71; РЖХим., 1960, 42663.
124. Е. Н. Киселева, Н. И. Гельперин, В. А. Шестакова, ЖПХ, 34, 167 (1961).
125. Л. А. Шутикова, В. Г. Черкаев, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1963, вып. 6, 37.
126. Миядзаки, Тэракава, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 74, 310 (1954); РЖХим., 1956, 64872.

127. А. А. Баг, Н. В. Шорыгина, Н. В. Близняк, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1954, вып. 2, 57.
128. K. Chakravarti, S. Bhattacharyya, J. Indian Chem. Soc. Industr. and News, Ed., **18**, 31 (1955); РЖХим., **1957**, 17135.
129. G. Gál, I. Krasznai, Magyar Kém. fővőirat. **62**, 155 (1956); РЖХим., **1957**, 66053.
130. Kagaу kоgё sирё. Chem. Engr's Digest, **27**, 25 (1959); РЖХим., **1960**, 54069.
131. В. И. Горшков, Л. Х. Фрейдлин, Доклад на VIII Мендел. съезде, реферат — Секция орг. химии и технологии, стр. 9, Изд. АН СССР, М., 1959.
132. W. Daniewski, T. Strojny, Przem. chem., **41**, 68 (1962); РЖХим., **1962**, 16Н333.
133. Мануда Тоёла, Юси кагау кёкайси, J. Oil Chemist's Soc. Japan, **4**, 10 (1955); РЖХим., **1956**, 32364.
134. J. Ray, Mukherji, N. Gupta, J. Indian Chem. Soc., **38**, 705 (1961); РЖХим., **1962**, 15Ж109.
135. А. М. Сладков, В. А. Маркевич, И. А. Явич, Л. К. Лунева, В. Н. Чернов, ДАН, **119**, 1159 (1958).
136. А. М. Сладков, Л. К. Лунева, ЖОХ, **28**, 2894 (1958).
137. Б. И. Голованенко, А. М. Сладков, Л. Л. Иванов, З. С. Калашникова А. Т. Меняйло. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **5**, 594 (1960).
138. A. Weissenborn, Пат. ГДР 4560 (1955); РЖХим., **1956**, 66471.
139. Н. П. Сопов, М. Л. Ковнер, ЖОХ, **28**, 2145 (1958).
140. В. Е. Сибирцева, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 50.
141. В. Н. Белов, Н. И. Скворцова, Усп. химии, **32**, 265 (1963).
142. H. Normant, C. r., **240**, 314 (1955).
143. V. Lévy, H. Normant, C. r., **244**, 202 (1957).
144. H. Normant, C. r., **240**, 1435 (1955).
145. H. Normant, Maitte, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 951.
146. J. Ficini, Там же, **1956**, 119.
147. П. Г. Сергеев, Л. А. Иванова, Синтез спиртов и орг. продуктов из нефтяных углеводородов, Госхимиздат, М., 1960, стр. 239.
148. Англ. пат. 761040 (1956); С. А., **51**, 12141 (1957).
149. Франц. пат. 1111933 (1956); РЖХим., **1958**, 5778.
150. O. Wichterle, J. Cerný, Chem. listy, **49**, 1038, (1955).
151. С. А. Корэ, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 41.
152. M. Chaco, B. Iyer, J. Indian Inst. Sci., **A36**, 160 (1954); РЖХим., **1955**, 42944.
153. С. А. Корэ, С. Д. Кустова, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 39.
154. Мурахаси, Харихара, Уэно, Осака дайгаку сангё кагау кэнкюсё-ме, Япон. пат. 4922 (1954); РЖХим., **1957**, 20907.
155. Я. Уэно, Т. Кобаяси, Д. Фурукава, Н. Хагикара, С. Мурахаси, Юки госэй кагау кёкайси, J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan, **20**, 555 (1962); РЖХим., **1963**, 13Ж130.
156. С. Н. Ушаков, О. Ф. Соломон, Авт. свид. СССР 105651 (1953).
157. W. Reppe, W. Pfab, N. Kuterow, W. Büche, Пат. ФРГ 1029369 (1958), РЖХим., **1960**, 53766.
158. T. Matsuda, Кагау, то корё, Chem. and Chem. Ind., **12**, 434 (1959); РЖХим., **1960**, 4951.
159. K. Wintersberger, G. Zirker, Пат. ФРГ 1025870 (1958); РЖХим., **1960**, 10302.
160. Л. И. Захаркина, И. М. Хорлина, ДАН, **116**, 422 (1957).
161. H. Bestmann, H. Schulz, Ber., **92**, 530 (1959).
162. D. Joung, Ам. пат. 2649462 (1953); РЖХим., **1955**, 12659.
163. J. Erickson, G. Grammer, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5466 (1958).
164. W. Trapp, Ам. пат. 2770654 (1956); РЖХим., **1958**, 68633.
165. P. Mastagli, P. Lambert, Ch. Hirigoyen, C. r., **248**, 1830 (1959).
166. H. Kaufmann, D. Spannuth, Ber., **91**, 2127 (1958).
167. A. Halasz, Canad. J. Chem., **31**, 297 (1953); РЖХим., **1955**, 11574.
168. S. Lieberman, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1114 (1955).
169. Франц. пат. 1120247 (1956); РЖХим., **1958**, 62100.
170. H. Normant, C. r., **240**, 1435 (1955).
171. S. Wakayama, S. Itoh, S. Yui, H. Maekawa, Нихон кагау дзассэн, J. Chem. Soc. Japan, Part Chem. Sec., **78**, 1525 (1957); РЖХим., **1958**, 5734Е.
172. M. Julia, J.-M. Surzur, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 1615.
173. E. Royals, E. Covington, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1697 (1955).
174. H. Martin, C. r., **242**, 1486 (1956).
175. К. А. Богданов, К. А. Антонова, Труды ВНИИСНДВ, вып. 5, 16, Пищепромиздат, 1961.
176. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, L. Benezet, G. Igolen, France et parfums, **1**, 28 (1958).
177. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, L. Benezet, G. Igolen, Parfümerie und Kosmetik, **40**, № 2, 71 (1959).

178. M. Beets, H. Essen, Англ. пат. 841921 (1960); С. А., 55, 4434 (1961).
179. Е. Д. Ласкина, Т. А. Девицкая, Масл.-жиров. пром., 1963, № 5, 23.
180. J. Dorsky, W. Easter, Ам. пат. 2976321 (1961); РЖХим., 1962, 9Н445.
181. Suzuki Shiro, Muroshima Kazuko, Takeshima Tatsuo, Scient. Paper Inst. Phys. and Chem. Res., 55, № 2, 83 (1961); РЖХим., 1962, 10Ж147.
182. Англ. пат. 850360 (1960); С. А., 55, 14385 (1961).
183. Ц. Кувада, К. Ясукава, С. Абэ, Япон. пат. 13627 (1961); РЖХим., 1963, 9Н60.
184. J. Dorsky, W. Easter, Ам. пат. 2976327 (1961); РЖХим., 1962, 9Н444.
185. S. Shin'ya, Нихон ногей кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 29, 91 (1955); РЖХим., 1956, 15998.
186. S. Shin'ya, Нихон ногей кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 29, 94 (1955); РЖХим., 1956, 15999.
187. И. М. Лебедев, И. А. Горкер, В. Б. Мочалин, Масл.-жиров. пром., 1961, № 2, 33.
188. S. Shin'ya, Нихон ногей кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 33, 261 (1959); РЖХим., 1960, 73546.
189. В. Н. Красева, А. А. Баг, Л. Л. Малкина, О. М. Хольмер, Масл.-жиров. пром., 1958, № 12, 23.
190. T. Kumata, A. Yoshikoshi, B. Okazaki, Сого сикэнсё пэмпо, Annual Rept Engng Res. Inst. Fac. Engng Univ. Tokyo, 18, № 2, 50 (1960).
191. П. П. Шорыгин, А. А. Симановская, А. В. Богданова, ЖОХ, 8, 975 (1938).
192. Е. Д. Ласкина, Авт. свид. СССР 106564 (1957).
193. Е. Д. Ласкина, ЖПХ, 32, 878 (1959).
194. В. Н. Елисеева, Т. А. Девицкая, ЖПХ, 29, 1894 (1956).
195. Е. Д. Ласкина, Т. А. Девицкая, З. Н. Бычкова, Р. Ф. Шилина, Т. В. Сухорукова, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1961, вып. 5, 21.
196. Е. Д. Ласкина, Т. А. Девицкая, Р. Ф. Шилина, Т. В. Сухорукова, З. Н. Бычкова, Авт. свид. СССР 142302 (1961).
197. В. Н. Елисеева, Т. А. Девицкая, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 31.
198. A. Arend, Parfum. anw Essent. Oil Rec., 49, № 1, 21 (1958).
199. P. Stefănescu, Revista de Chemie, 1956, 726.
200. Р. Ю. Шагалова, Н. А. Даев, Н. И. Гельперин, М. П. Кузнецова, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 34.
201. К. И. Богачева, Там же, 1963, 6, 59.
202. M. Rubel, Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1958, вып. 55, 51; РЖХим., 1959, 53377.
203. Е. Д. Ласкина, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 27.
204. Л. Х. Фрейдлин, В. З. Шарф, О. М. Хольмер, Л. Л. Малкина, И. М. Лебедев, Масл.-жиров. пром., 1960, № 10, 24.
205. Е. Д. Ласкина, Э. А. Симановская, В. Н. Белов, З. Н. Бычкова, Р. Ф. Шилина, З. Т. Емельяненко, З. В. Михайлова, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1961, вып. 5, 25.
206. Н. Н. Шорыгина, Т. В. Изумрудова, Хим. наука и пром., 4, 754 (1959).
207. А. И. Козлов, И. И. Горшков, Медиц. пром. СССР, 1958, № 2, 31.
208. С. А. Сапотницкий, О. Д. Камалдина, Я. А. Массов, Гидролизная и лесохим. пром., 1956, № 7, 14.
209. О. Д. Камалдина, Хим. наука и пром., 2, 462 (1957).
210. В. Н. Елисеева, Т. А. Девицкая, Е. Д. Ласкина, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1961, вып. 5, 18.
211. S. Joffe, Ам. пат. 2663741 (1953); РЖХим., 1955, 22473.
212. S. Joffe, Канадск. пат. 517423 (1955); РЖХим., 1957, 72789.
213. The Condensed Chemical Dictionary, S. ed., N. Y.—London, 1956, 1146.
214. Е. Д. Ласкина, Т. А. Девицкая, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1963, вып. 6, 31.
215. C. Rai, S. Dev, Experientia, 11, 114 (1953).
216. C. Rai, S. Dev, J. Indian Chem. Soc., 34, 178 (1957).
217. C. Rai, S. Dev, Там же, 34, 266 (1957).
218. O. Riobé, C. r., 247, 1016 (1958).
219. M. Ansell, S. Brown, J. Chem. Soc., 1958, 2955.
220. J. Domínguez, G. Díaz, J. Slim, Ciencia (Mexico), 16, № 7—8, 151 (1956—1957).
221. И. В. Мачинская, А. С. Подберезина, Масл.-жиров. пром., 1961, № 12, 23.
222. J. Amin, R. Razden, S. Bhattacharya, Parfum. Essent. Oil Rec., 49, 502 (1958).
223. В. Н. Белов, Т. А. Дильман, Хим. наука и пром., 2, 135 (1957).
224. А. Л. Войцеховская, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1963, вып. 6, 62.
225. А. Л. Войцеховская, В. Н. Белов, Там же, 1963, вып. 6, 66.
226. Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев, А. Д. Петров, ДАН, 136, 360 (1961).
227. Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев, Авт. свид. СССР 137911 (1961); РЖХим., 1962, 20Н273.

228. Г. И. Никишин, Ю. Н. Огибин, А. Д. Петров, ДАН, 138, 393 (1961).
229. J. Surmatis, Ам. пат. 28122361 (1957); РЖХим., 1959, 54703.
230. J. Surmatis, Ам. пат. 2847479 (1958); РЖХим., 1960, 10647.
231. W. Kimmel, Ам. пат. 2789130 (1957); РЖХим., 1959, 36235.
232. W. Somerville, E. Theimer, Ам. пат. 2840599 (1958); РЖХим., 1960, 6345.
233. Л. А. Хейфиц, Г. И. Молдованская, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1961, вып. 5, 6.
234. Л. А. Хейфиц, Г. И. Молдованская, В. Н. Белов, Л. Н. Николенко, Хим. наука и пром., 2, 658 (1957).
235. Л. А. Хейфиц, Г. И. Молдованская, В. Н. Белов, ЖОХ, 30, 1367 (1960).
236. И. М. Лебедев, В. Д. Горчаков, О. М. Хольмер, С. Г. Полякова, Авт. свид. СССР 103727 (1955).
237. С. Г. Полякова, Н. А. Даев, О. М. Хольмер, И. М. Лебедев, Авт. свид. 126879 (1958).
238. С. Г. Полякова, Л. Л. Малкина, О. М. Хольмер, И. М. Лебедев, В. Д. Горчаков, Е. Д. Ласкина, Авт. свид. СССР 114197 (1958).
239. О. М. Хольмер, С. Г. Полякова, Е. Д. Ласкина, Масл.-жиров. пром., 1958, № 9, 31.
240. С. Г. Полякова, О. М. Хольмер, И. М. Лебедев, Там же, 1959, № 8, 23.
241. О. М. Хольмер, С. Г. Полякова, Там же, 1959, № 4, 26.
242. И. П. Цукерваник, С. Г. Мелькановицкая, Авт. свид. СССР 117492 (1958).
243. С. Г. Мелькановицкая, И. П. Цукерваник, Докл. АН Уз. ССР, 1959, № 11, 40.
244. С. Г. Мелькановицкая, Я. В. Рашкес, ЖОХ, 32, 2232 (1962).
245. Я. В. Рашкес, С. Г. Мелькановицкая, Ж. анал. химии, 17, 751 (1962).
246. С. Г. Мелькановицкая, И. П. Цукерваник, ДАН Уз. ССР, 1961, № 8, 50.
247. И. Н. Братус, В. Г. Воронин, Авт. свид. СССР 130518 (1959).
248. И. Н. Братус, В. Г. Воронин, Авт. свид. СССР 132235 (1960).
249. И. Н. Братус, В. Г. Воронин, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1961, вып. 5, 34.
250. И. Н. Братус, В. Г. Воронин, В. Н. Белов, Там же, 1963, вып. 6, 81.
251. W. Daniewski, Roch. Chem., 32, 667 (1958).
252. И. Н. Братус, Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 5, 410 (1960).
253. К. А. Богданов, Авт. свид. СССР 101027 (1954).
254. В. Г. Воронин, И. Н. Братус, Е. И. Краевская, И. А. Филатова, А. В. Соболевская, В. Н. Белов, Масл.-жиров. пром., 1963, № 4, 37.
255. И. Н. Братус, И. А. Филатова, В. Г. Воронин, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1963, вып. 6, 45.
256. Е. В. Шевлягина, Е. И. Гущина, В. Н. Белов, Там же, 1958, вып. 4, 44.
257. Е. В. Шевлягина, Е. И. Гущина, В. Н. Белов, Там же, 1958, вып. 4, 47.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических и  
натуральных душистых веществ

---