

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXIII

1964

Вып. 7

УДК 547.518 : 668.54

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

B. N. Белов и H. I. Скворцова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Душистые вещества макроциклического строения	785
II. Мускусные препараты ароматического ряда — полиалкилиниданы 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 пентадеканолид $\text{--}(\text{CH}_2)_{14}\text{--C=O} \quad | \quad | \quad \text{--O--}$, 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.

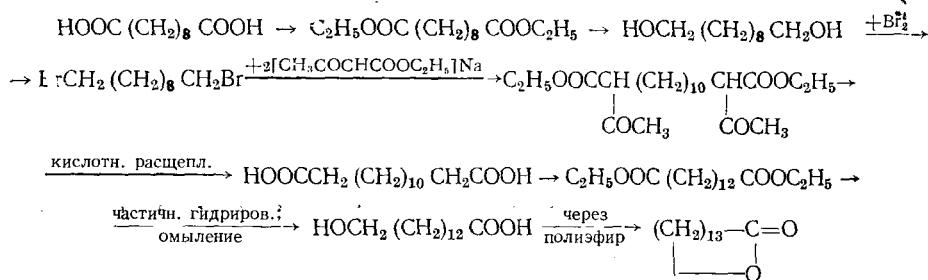
Уже отмечались работы, описывающие очень простые, удобные способы лактонизации ω -оксикислот в макроциклические лактоны¹. Основная задача в разработке промышленного способа получения пентадеканолида и других подобных макроциклических лактонов сводилась теперь к изысканию наиболее рационального пути получения необходимых ω -оксикислот. Решению этого вопроса и был посвящен ряд исследований последних лет. В серии работ, выполненных во ВНИИСНДВ*, разработано несколько вариантов синтеза ω -оксиалкановых кислот. По одному из них для построения углеродного скелета ω -оксикарбоновой кислоты использована реакция конденсации α,ω -

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

дигалоидопроизводного с двумя молекулами ацетоуксусного эфира. Кислотное расщепление продукта конденсации приводило к α , ω -дикарбоновой кислоте, содержащей на четыре атома углерода больше, чем исходное дигалоидопроизводное.

После того, как был разработан удобный метод получения алкил-ацитоуксусных эфиров непосредственным алкилированием натрия-ацитоуксусного эфира, получаемого при сложноэфирной конденсации этилацетата натрия², который готовится из спирта и щелочи², осуществление этой стадии в производстве не представляет принципиальных затруднений.

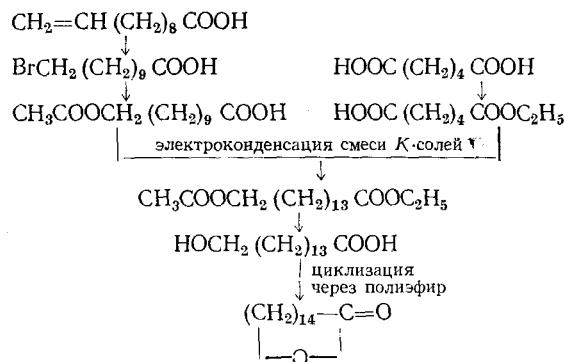
Такой путь синтеза использован для получения тетрадеканолида — ближайшего низшего гомолога тибетолида:



Полученный тетрадеканолид обладает стойким запахом мускуса и сантала³.

В других разработанных во ВНИИСНДВ схемах для наращивания углеродного скелета использована реакция соединения радикаловmonoэфиров дикарбоновых кислот при электролизе их солей. Работы, в которых электрохонденсации подвергались два остатка «одноименной» кислоты, рассмотрены в предыдущем обзоре¹; этот путь применен для получения гексадеканолида — ближайшего высшего гомолога тибетолида. Гексадеканолид обладает мускусным запахом, несколько более слабым, чем у тибетолида, но более «мягким»³.

Другой электрохимический способ удлинения углеродной цепи состоит в «перекрестной» конденсации — соединении радикалов двух разноименных кислот. Этот способ послужил основой разработанного во ВНИИСНДВ³⁻⁵ метода синтеза пентадеканолида, общая схема которого выражается следующим образом:



Осуществление процесса электрохимической конденсации в одной из последних стадий синтеза (по сравнению, например, с возможным методом конденсации ундекиленовой кислоты и моноэфира адипиновой кислоты) значительно уменьшает количество сырья, которое должно подвергаться электролизу. Разработка⁶ удачной конструкции эле-

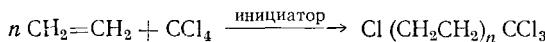
ктролизера сделала этот метод приемлемым для производственного использования. Все стадии синтеза тщательно отработаны и проверены выпуском тибетолида на промышленных предприятиях (см. ⁷⁻⁹).

Однако в приведенных выше схемах, при изящном и легком способе циклизации, получение исходных ω -оксикислот все еще довольно затруднительно и осуществимо лишь со сравнительно небольшими выходами; при получении тибетолида 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 ω -окси-пентадекановой кислоты при «перекрестной» электролитической конденсации ω -ацетоксиундекановой кислоты иmonoэтилового эфира ади-пиновой кислоты, обстоятельно изучен ¹⁰.

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

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

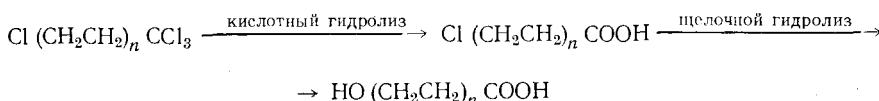


В последние годы этот процесс, а также многообразные химические превращения тетрахлоралканов детально изучены в лаборатории элементоорганического синтеза ИНЭОС АН СССР. Эти исследования привели к разработке удобных методов получения различных дифункциональных соединений, в том числе и ω -оксикислот.

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.

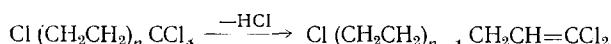
Установлено ¹⁴, что повышение давления и относительной концентрации этилена в рассматриваемой реакции способствует образованию высших продуктов теломеризации; подобраны условия, при которых получаемый теломеризат содержит до 20% фракции тетрахлоралканов C_{13} — C_{17} . Описана проточная установка для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

Превращение α , α , α , ω -тетрахлоралканов в ω -оксикислоты осуществляется по очень простой схеме:



Эти превращения детально изучены на примере различных теломеров ¹⁶.

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^{17, 18}. Выделение из теломеризата фракции высших тетрахлоралканов для использования в больших производственных масштабах затрудняется тем обстоятельством, что α,α,ω -тетрахлоралканы не выдерживают воздействия высокой температуры, если присутствуют хотя бы незначительные количества солей тяжелых металлов. В этих условиях происходит дегидрохлорирование, приводящее к образованию легкоосмоляющихся трихлоралканов:

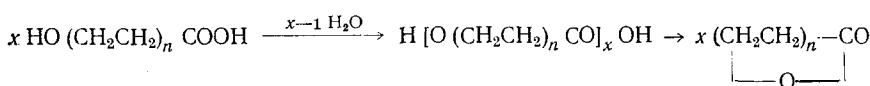


Найдено несколько вариантов решения этой задачи. Хорошие результаты дает, например, предварительное разделение смесей тетрахлоралканов экстракцией полярными растворителями, а также отгонкой легких фракций на обычном колонном аппарате с последующим выделением высших фракций гидровакуумной дистилляцией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

Превращение α,α,ω -тетрахлоралканов в ω -хлоркислоты может быть осуществлено действием концентрированных серной¹⁹, азотной^{20, 21} или хлорной²² 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 $\sim 89\%$, считая на кислоту C_{15} ¹⁷.

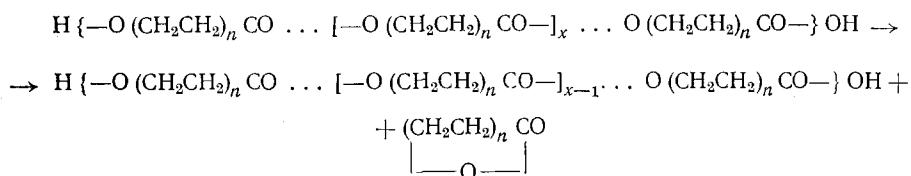
Превращение ω -хлоркислот в ω -оксикислоты осуществляется с выходом смеси 83% действием раствора щелочи при 6 — 7 atm¹⁷.

Оксикислоты успешно лактонизируются через промежуточный полиэфир, который подвергается затем термической деполимеризации в присутствии щелочного катализатора²³:



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,

по-видимому, с переэтерификацией полиэфира глицерином, что приводит к образованию глициридов различного молекулярного веса, которые, в свою очередь, расщепляются с образованием лактона. Добавка щелочного реагента, очевидно, способствует переэтерификации²³. Выход лактонов составляет 70—75% от исходной смеси оксикислот.

Превращение ω -хлоралкановых кислот в лактоны можно осуществить также минуя стадию превращения хлоркислот в оксикислоты. Для этого ω -хлоралкановые кислоты обработкой щелочью переводят непосредственно в полиэфир строения $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CO}-\text{---}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CO}]_x\text{OK}$ ^{24, 25}, который затем превращают в лактон (или смесь лактонов, если исходили из смеси хлоркислот) тем же методом, который описан выше для лактонизации полиэфира, получаемого из ω -оксикислоты.

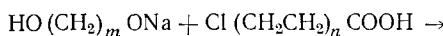
Производство макроциклических лактонов становится еще более эффективным при рациональном использовании и других (кроме C_{13} — C_{17}) теломеров, образующихся при взаимодействии этилена и четыреххлористого углерода. Одним из наиболее перспективных путей использования тетрахлоралканов является производство на их основе многозвездных оксалактонов. Некоторые из макроциклических оксалактонов, отличающихся от макроциклических лактонов заменой одного $-\text{CH}_2-$ звена на $-\text{O}-$ звено, представляют несомненный интерес для парфюмерии как мускусные препараты со своеобразным оттенком запаха.

Макроциклические оксалактоны почти не синтезировались в заводских масштабах до настоящего времени вследствие недоступности исходных ω -галоидкислот. Имеются указания о применении в парфюмерной практике лишь тех оксалактонов, которые могут быть получены из галоидопроизводного ундециленовой кислоты; например, 12-оксатетрадеканолида, синтезируемого взаимодействием 11-бромундекановой кислоты с этиленгликолем и 12-оксагексадеканолида, получаемого из бромундекановой кислоты и бутиленгликоля.

Теперь, когда разнообразные ω -галоидкислоты становятся вполне доступными, производство душистых веществ из группы оксалактонов

общей формулы $(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{C=O}$ получает самые широкие возможности.

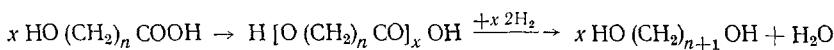
Синтезирован ряд оксалактонов реакцией хлоркислот C_5 , C_7 , C_9 и C_{11} с этиленгликолем¹⁷, бутандиолом²⁶, пентандиолом²⁶, гександиолом¹⁷, нонандиолом¹⁷ и декандиолом¹⁷, с последующим превращением образующихся оксаоксикислот через полиэфиры в оксалактоны:



Сделаны предварительные выводы о зависимости запаха от строения в этой группе душистых веществ^{17, 26}. Запах оксалактонов, содержащих в цикле 15 атомов углерода, близок к запаху пентадеканолида, а у оксалактонов C_{16} —аналогичен запаху гексадеканолида. Введение окса-звена в молекулу макроциклического лактона приводит к некоторому ослаблению запаха, а введение двух окса-звеньев—к почти полному его исчезновению. Окса-лактоны с положением окса-звена вблизи карбоксильной группы обладают менее интенсивным запахом, чем при более удаленном.

Ряд оксалактонов подвергнут испытанию на стойкость по скорости испарения. Особенно ценны своими качествами 12-оксагексадеканолид и 10-оксагексадеканолид, которые, обладая мускусным запахом, близким по оттенку к запаху тибетолида, превосходят его по стойкости^{26, 27}. Указания о высоких свойствах 12-оксагексадеканолида имеются и в иностранных публикациях^{28, 29}. В американском патенте³⁰ приведен метод получения 12-оксатетрадеканолида из ундцепленовой кислоты и этиленгликоля.

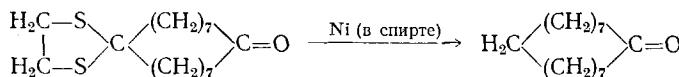
Предложенный недавно³¹ метод получения высших α , ω -диолов деструктивным гидрированием полиэфиров соответствующих ω -оксикислот по схеме:



значительно расширяет возможности производства разнообразных оксалактонов.

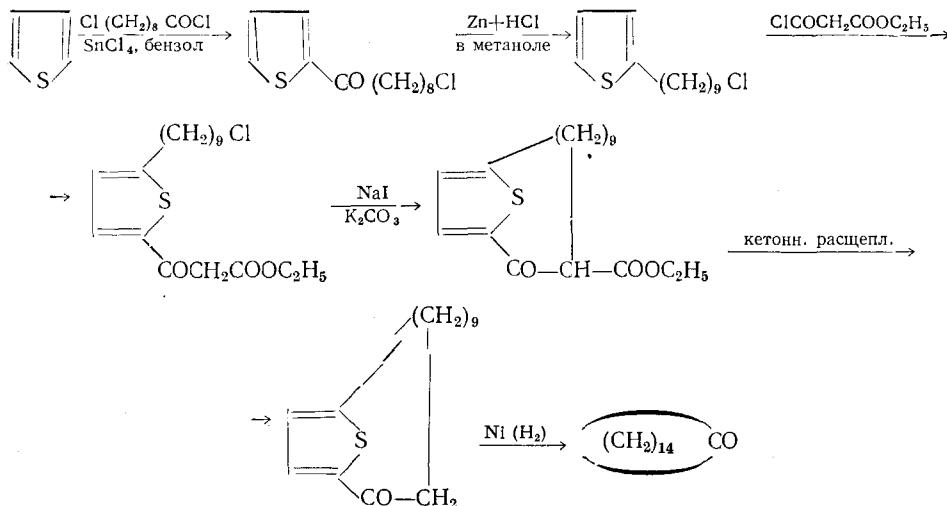
Некоторые работы по синтезу макроциклических соединений носят поисковый характер и пока не получили практического применения.

Синтез макроциклических мускусных препаратов — циклогексадеканона и циклооктадеканона осуществили Бломквист и его сотрудники³² нагреванием в этаноле тиоэтиленовых монокеталей соответствующих дикетонов с никелем Ренея, например:

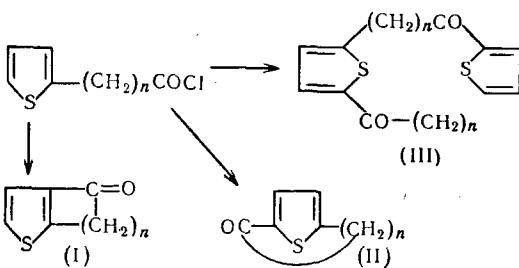


Аналогичную реакцию описал Крам³³.

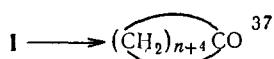
Интересен метод^{34, 35} получения циклопентадеканона — основного носителя мускусного запаха продукта, выделяемого из желез ондатры («мускусной крысы») и известного под названием экзальтона. Синтез осуществлен по схеме:



Большой интерес представляют работы Гольдфарба, Тайца и Беленьского^{36—40}, изучивших условия образования продуктов внутримолекулярного ацилирования (I), (II), и межмолекулярной циклизации (III) хлорангидридов ω -(тиенил-2) алкановых кислот по схемам:



Детальная разработка методов получения не описанных ранее кетонов типа (I), включающих тиофеновое кольцо^{37-39, 41, 42}, а также методов их восстановительной десульфуризации:



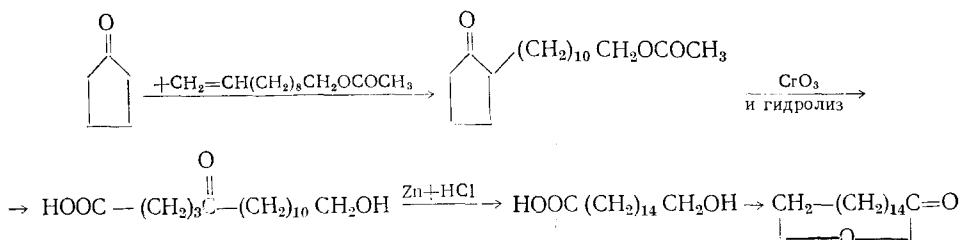
позволила синтезировать сравнительно просто и с хорошими выходами ряд ценных макроциклических кетонов с мускусным запахом, в том числе циклотетрадеканон, циклопентадеканон (экзальтон), циклогексадеканон, циклогептадеканон (дигидроцибетон).

Реакция обессеривания тиофеновых систем для получения полу-продуктов синтеза макроциклических соединений применялась и в некоторых других работах⁴³⁻⁴⁷.

В качестве одного из возможных дополнительных источников получения душистых веществ с запахом мускуса указаны⁴⁸ отходы переработки пробкового дуба и амурского бархатного дерева, содержащие флоионовую кислоту HOOC—(CH₂)₇—CHON—CHON—(CH₂)₇—COOH, которая может быть превращена в макроциклические соединения.

Многостадийный синтез 3-метилгексадекандиовой-1,16-кислоты — промежуточного продукта получения мускона — осуществлен Преображенским и его сотрудниками⁴⁹; предложены некоторые новые схемы синтеза экзальтолида (тибетолида)^{50, 51}, амбреттолида⁵², экзальтона^{50, 51, 53}, цибетона⁵⁴, дигидроцибетона^{51, 53, 54}.

Новые методы синтеза дикарбоновых кислот⁵⁵ и оксикислот⁵⁶, которые могут быть превращены далее в макроциклические соединения, основаны на реакции присоединения циклопентанона и циклогексанона к ундециленовой кислоте⁵⁵ или ацетату ундеценола⁵⁶ в присутствии перекиси трет.-бутила. Так, дигидроамбреттолид был получен следующим образом⁵⁶:

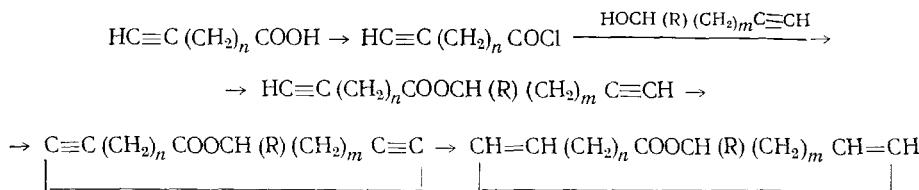


Значение изучения соединений с большими и средними циклами подчеркнуто в обзоре Гольдфарба и Беленького⁵⁷.

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

ческие ядра⁵⁸ и обладающих сопряженными двойными⁵⁹, а также двойными и тройными^{60, 61} связями; недавно опубликован обзор о полиметиленовых циклах с ацетиленовой связью⁶².

Разработан метод получения диновых и диеновых макроциклических лактонов по схеме 63-65:



Гидрированием непредельных макроциклических лактонов, практически лишенных запаха, были синтезированы соответствующие насыщенные циклические лактоны.

Аналогичным образом, через диацетиленовые кетоны, получены насыщенные макроциклические кетоны⁶⁶.

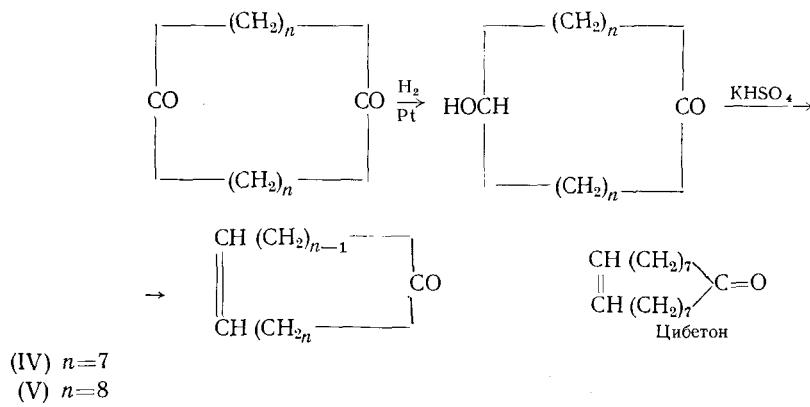
Исходные для этих новых синтезов ω -ацетиленовые кислоты были приготовлены из доступных ω -хлоркарбоновых кислот⁶⁴:



Ниже приведены некоторые исследования по синтезу гомологов и аналогов ранее известных мускусных препаратов.

аналогов ранее известных мускусных препаратов. Синтезированные недавно 2-метил-2-азациклогексадеканон
 $\text{CH}_3-\text{N} \left[\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right] \text{C=O}$, N-метилмакроциклические амиды и N-метилмакроциклические уретаны, имеющие азот в составе многочленного цикла, описаны как соединения с мускусоподобным запахом^{67, 68}. Эти примеры лишний раз подтверждают, что характер запаха вещества обусловливается не только наличием определенных групп атомов, но и построением молекулы в целом.

Гомологи цибетона циклогексадецен-8-он-І (IV) и циклооктадецен-9-он-І (V), обладающие интенсивным мускусным запахом, были синтезированы^{69, 70} частичным гидрированием циклогексадекандиона-1,9 и циклооктадекандиона-1,10, соответственно, и последующей дегидратацией полученных оксикетонов:

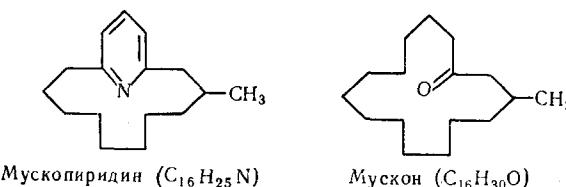


B_{WW}

РУЖ

⁷² Недавно определено его строение, подтвержденное синтезом. Интересно, что вещество состава C₁₆H₂₅N, названное им мускопиридином.

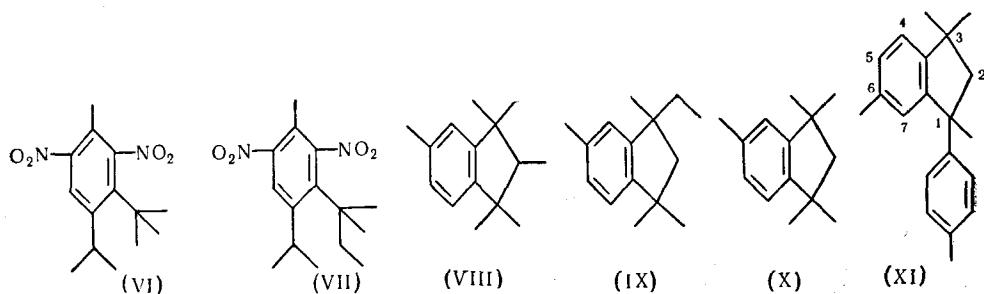
реко отмечено некоторую структурную аналогию этого соединения с известным макроциклическим кетоном мусконом, также содержащимся в железах некоторых мускусных животных:



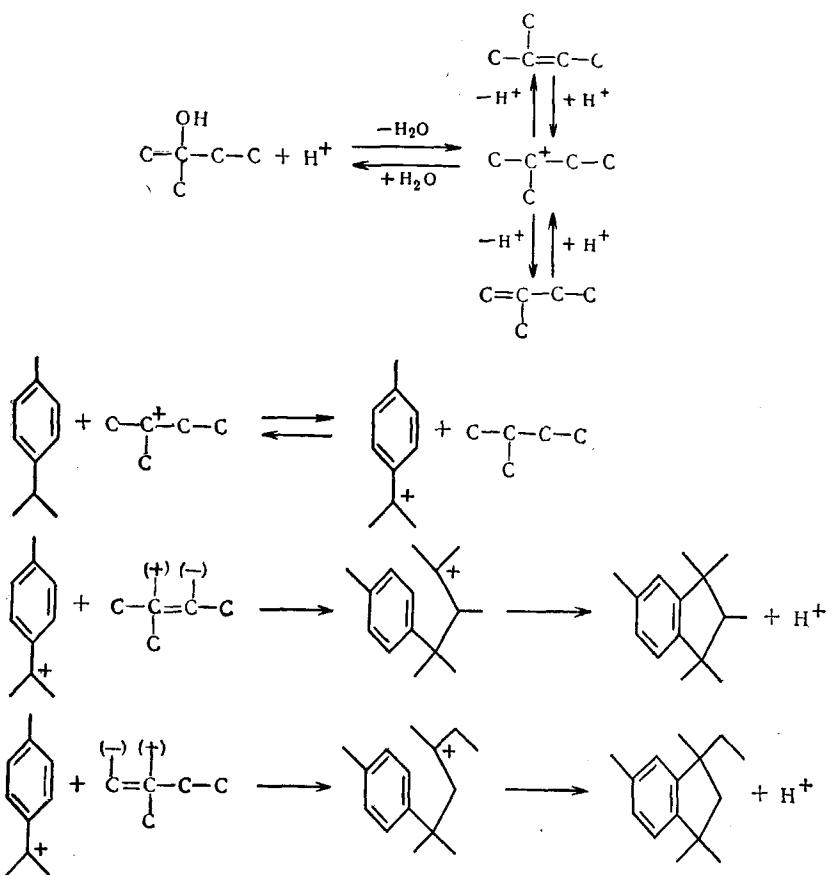
II. Мускусные препараты ароматического ряда — полиалкилинданы и другие

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*-цимол⁷³⁻⁷⁷. Так, душистое вещество, приготовленное взаимодействием трет.-бутилового спирта с *p*-цимолом и последующим нитрованием алкилированного продукта, было описано как динитротрет.-бутил-*p*-цимол (VI)^{76,77}. Его гомологу, синтезированному несколько позже на основе реакции алкилирования *p*-цимола трет.-амиловым спиртом, придано строение (VII)⁷⁴.

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 строения⁷⁸⁻⁸². 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)⁷⁸. 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^{73, 79}.

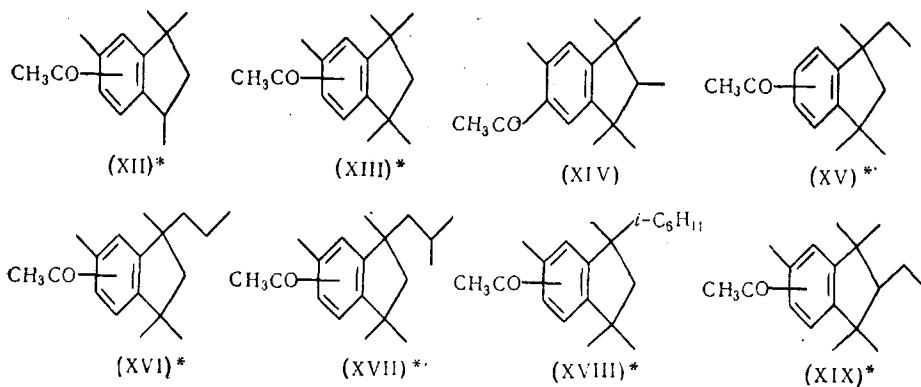


Побочные реакции, проходящие с отщеплением и перемещением метильной группы, дают C_{14} - и C_{16} -инданы.

К образованию индановых производных в аналогичных случаях алкилирования имеют склонность также *p*-этилкумол и *p*-трет.-бутилкумол⁷⁹.

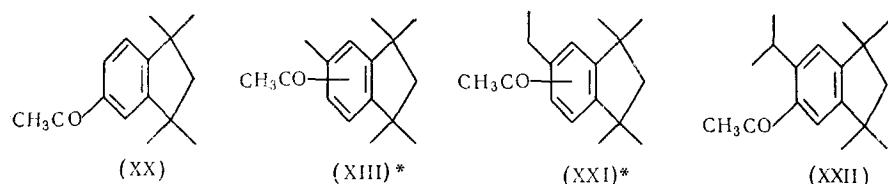
Из полученных полиалкилинданов синтезировано большое число разнообразных производных, выявлены некоторые закономерности в отношении связи между их строением и запахом. Так, по наблюдениям Вебера и др.^{78, 79, 83}, ацетилполиалкилинданы обладают мускусным запахом при наличии двух пар геминальных метильных 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 сотрудников⁸⁴, 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 запаха⁷⁸, **XIII** — по одним данным⁸⁰ имеет очень слабый мускусный запах, по характеристике других химиков^{78, 82} — обладает мускусно-древесным запахом, более слабым, чем у **XIV**; **XIV** имеет сильный мускусный запах^{78–82}, при переходе к **XV** характер запаха не меняется, но сила его значительно ослабевает^{78, 82}, соединения же **XVI**—**XVIII** совершенно лишены запаха⁵⁹. Мускусный запах отмечен у **XIX**⁷⁹.

В ряду соединений **XX**—**XIII**—**XXI**—**XXII**, имеющих одинаковое неароматическое кольцо, первые два члена обладают слабым мускусным запахом^{78–80, 82, 84}. **XXI** описан как соединение с мускусным запахом⁷⁹, его гомолог **XXII** с изопропильной группой в бензольном кольце не имеет запаха⁷⁹.

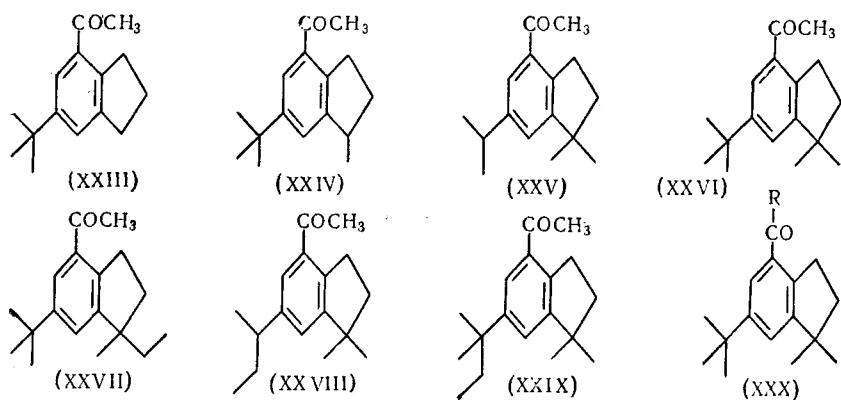


Среди соединений **XXIII**—**XXIX**, имеющих ацетильную группу при одном и том же атоме углерода бензольного кольца, отмечено отсутствие запаха у **XXIII**⁸⁴ его гомолог **XXIV** обладает очень слабым запахом мускусного характера⁸⁴, кетоны **XXV**—**XXVII** описаны как соединения с сильным мускусным запахом^{84, 86–88}, слабый мускусный запах имеют **XXVIII** и **XXIX**⁸⁴.

Из синтезированных соединений общей формулы **XXX** альдегид ($R=H$) обладает очень сильным мускусным запахом⁸⁴; ацетильное производное ($R=CH_3$) имеет сильный запах мускуса (см. выше), который постепенно ослабевает при переходе к более высокомолекулярным кетонам ($R=C_2H_5$; $R=C_3H_7$)^{84, 86}.

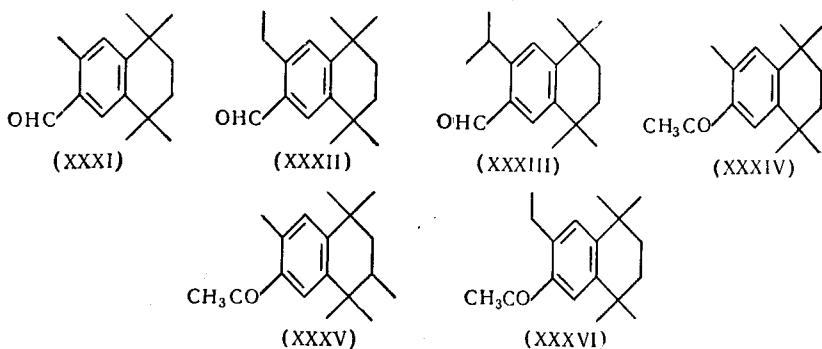
Отметим, что как в вышеприведенном примере, так и в других описанных случаях, альдегиды полиалкилиданового ряда обладают более сильным мускусным запахом, чем соответствующие метилкетоны^{83, 84}.

* 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 доказано⁸⁵.



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»^{82, 89, 90}; в парфюмерных журналах особо отмечается высокое качество запаха индановых производных **XXVI**, **XXIX** и **XXX** при $R=C_2H_5$ ^{86, 87, 91, 92} и рекомендуется их применение в композициях для духов, одеколонов, для отдушивания мыла, пудры и т. д.

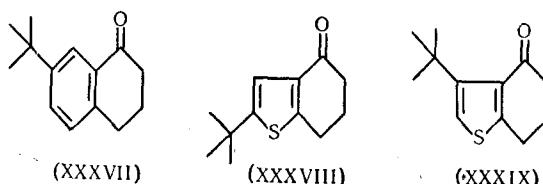
В ряде сообщений, главным образом патентного характера, описаны производные полиалкилтетралина с запахом мускуса, строение которых сходно с описанными выше соединениями инданового ряда. Так, сильным мускусным запахом обладают 7-формил-1,1,4,4,6-пентаметил-1,2,3,4-тетрагидрофталини (XXXI) и 7-формил-1,1,4,4-тетраметил-6-этил-1,2,3,4-тетрагидрофталини (XXXII); запах мускусного характера, но более слабый, отнесен к 7-формил-1,1,4,4-тетраметил-6-изопропил-1,2,3,4-тетрагидрофталини (XXXIII)^{93, 94}.



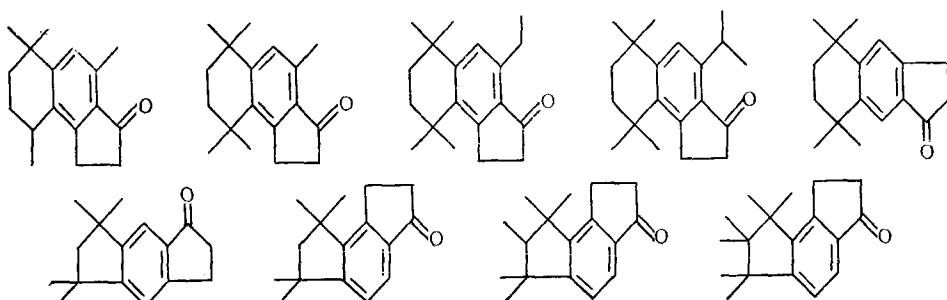
Среди кетонов, относящихся к группе замещенных алкилтетралинов, описаны как соединения с мускусным запахом 7-ацетил-1,1,4,4,6-пентаметил-1,2,3,4-тетрагидрофталини (XXXIV)⁹⁵ и его гомологи: 7-ацетил-1,1,2,4,4,6-гексаметил-1,2,3,4-тетрагидрофталини (XXXV)⁹⁶ и 7-ацетил-1,1,4,4-тетраметил-6-этил-1,2,3,4-тетрагидрофталини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

Бы-Хой и другие химики описали 7-трет.-бутилтетрагидрон-1 (XXXVII) как вещество, обладающее запахом тлеющего сандалового дерева^{99, 100}. Для сравнения были синтезированы его изологи 2- и 3-трет.-бутил-4,5,6,7-тетрагидро-4-оксотионафтены (XXXVIII) и (XXXIX)¹⁰¹; оказа-

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

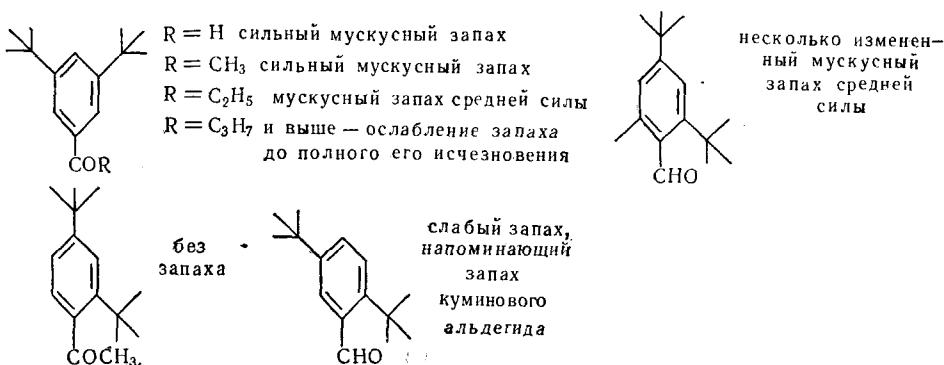


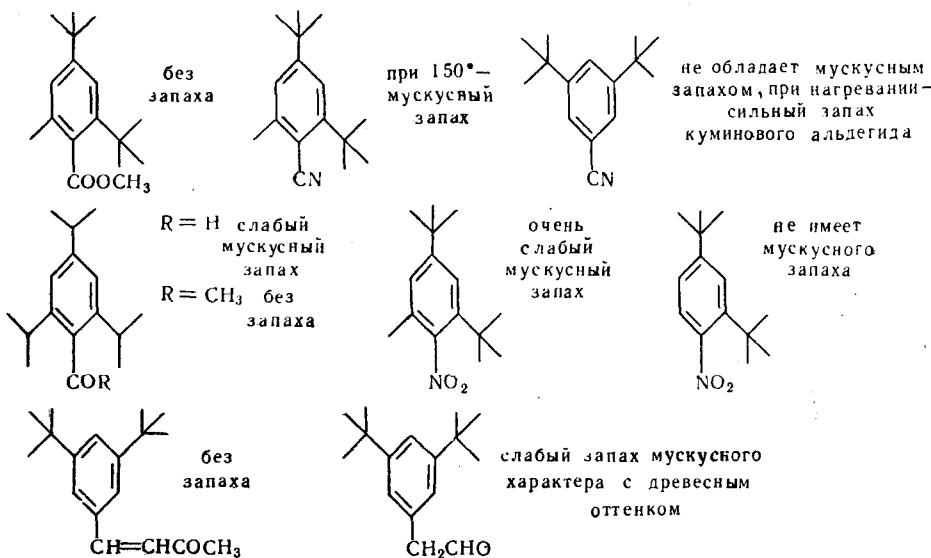
За последние годы стали известными вещества с запахом мускуса, относящиеся к более сложным конденсированным системам. Так, взяты патенты на ряд полиалкилтетрагидрофуранановых¹⁰² и полиалкилгидринаценовых¹⁰³ производных, формулы которых приведены ниже. Сам по себе факт наличия запаха у подобных соединений, 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.



Проведено¹⁰⁴ 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^{1, 105}.

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.

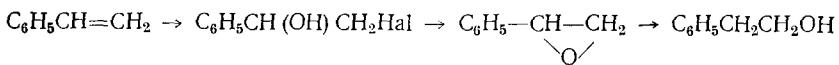
Из работ, относящихся к химии «нитромускусов», отметим исследования отдельных стадий получения мускуса — ксиолола¹⁰⁶ и новый вариант синтеза 4-бром-5-трет.-бутил-2,6-динитро-*m*-ксиолола¹⁰⁷, описанного несколько ранее Карпентером.

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 эфира¹⁰⁸. В другой работе рекомендуется осуществлять этерификацию бензилового спирта карбоновыми кислотами (муравьиной, уксусной и некоторыми другими) в хлороформе с применением хлорсульфоновой кислоты в качестве катализатора¹⁰⁹. Достигнут хороший выход эфира (86%) при этерификации бензилового спирта уксусной кислотой с одновременной отгонкой образующейся воды с парами толуола¹¹⁰. Опубликована также новая работа по получению бензилацетата из хлористого бензила и ацетата натрия¹¹¹.

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

изучению отдельных стадий синтеза его из стирола, через галоидгидрин и окись:



Помимо ряда патентов, заявленных в различных странах и касающихся преимущественно каталитического гидрирования окиси стирола^{112—115}, весь процесс в целом обстоятельно рассмотрен в работе Бетса¹¹⁶, 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 химиками¹¹⁷. Описано восстановление ряда окисей, в том числе и окиси стирола, действием алюмогидрида лития¹¹⁸.

Получение β-фенилэтилового спирта из эфира фенилуксусной кислоты описано в двух новых работах: Даневский¹¹⁹ несколько видоизменил хорошо известный метод восстановления эфира фенилуксусной кислоты по Буво-Блану*; Баг и Близняк¹²¹ достигли хороших результатов при каталитическом гидрировании этого эфира в присутствии медно-кальциевого 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 этилена¹²³. Описаны результаты исследования по очистке фенилэтилового спирта от примесей парными растворителями в инжекторной колонке¹²⁴.

Шутиковой и Черкаевым¹²⁵ 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 толуоле¹²⁶. Эти методы, однако, менее удобны для промышленного осуществления, чем разработанный несколько лет назад во ВНИИСНДВ способ получения γ-фенилпропилового спирта из стирола¹²⁷.

В ряде работ описано получение коричного спирта восстановлением коричного альдегида. Разработаны¹²⁸ два варианта восстановления этого альдегида изопропилатом алюминия и изучено влияние добавок галоидалюминиев алюминия в этой реакции¹²⁹. 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 коричного альдегида уменьшенным, по сравнению с обычно применяемым, количеством бензилата алюминия¹³⁰.

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

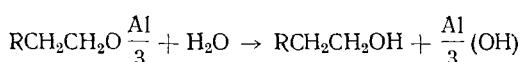
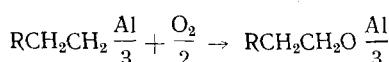
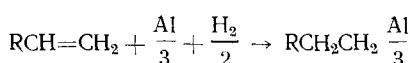
* Фелипеску и Мэншор¹²⁰ рекомендуют проводить восстановление сложных эфиров по Буво-Блану в ароматических углеводородах действием натрия и таких спиртов, как циклогексанол, метилциклогексанол, амиловые спирты и т. п.

** По данным патента¹²², высокие выходы ароматических спиртов (до 95% и более) получаются при гидрировании сложных эфиров под давлением в присутствии Cu-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 групп¹³¹.

Новый метод получения коричного спирта из стирола, через циннамилхлорид и соответствующий ацетат, предложен польскими исследователями¹³².

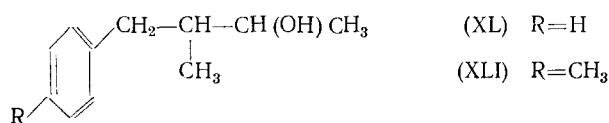
Из других работ по получению спиртов, представляющих интерес для промышленности душистых веществ, отметим следующие. Японские химики¹³³ описали гидрирование жирных кислот, выделенных из кокосового масла, в присутствии смешанного катализатора CuSO₄, Na₂Cr₂O₇ и водного раствора аммиака до соответствующих 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 количествами¹³⁴. Сладковым, Маркевичем и сотрудниками¹³⁵ на примере 2-метилпентена-1 и 2-этилгексена-1 проведено интересное исследование реакции Циглера по превращению олефинов в спирты через алюминийорганические соединения:



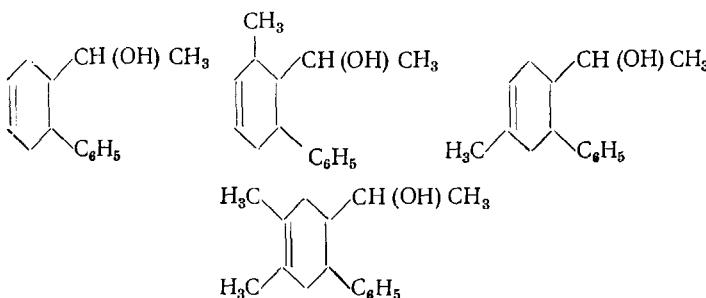
Они отмечают сравнительную простоту этого метода и хороший выход спиртов (60—65 % от теоретического). Эта реакция использована и для получения гидратропового спирта (2-фенилпропанола), выход которого составил 55 %, считая на исходный метилстирол¹³⁶.

Получение гидратропового спирта взаимодействием α-метилстирола с изобутилалюминием и последующим окислением воздухом образовавшегося (2-фенилпропил)-алюминия описано группой советских химиков¹³⁷.

По данным Вейссенборна¹³⁸, 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 метилэтилкетоном в кислой среде, с последующим восстановлением образующегося непредельного кетона.

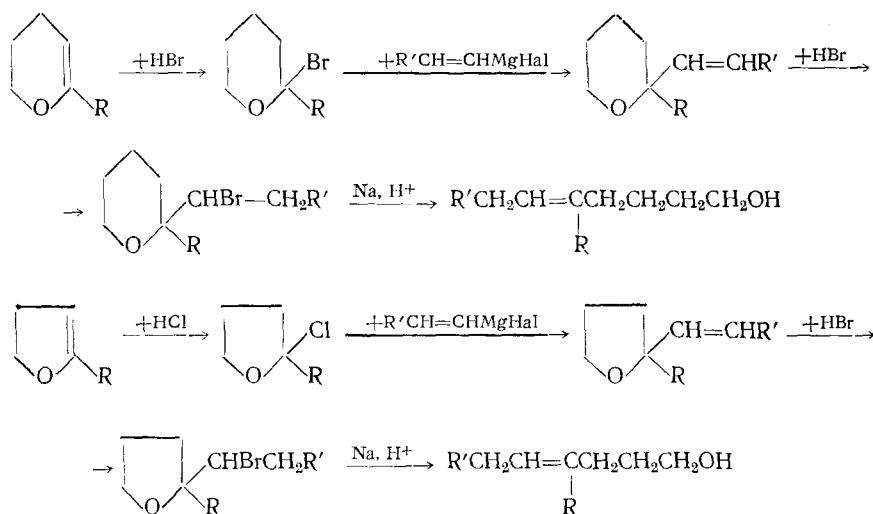


Отмечен¹³⁹ цветочный запах у вторичных спиртов, полученных взаимодействием метилмагнийиода с 2-фенилтетрагидробензальдегидом и его гомологами, которые, в свою очередь, получаются диеновым синтезом из коричного альдегида и соответствующих диеновых углеводородов:



Запах, близкий к метиловому эфиру гептинкарбоновой кислоты (т. наз. фолиону), отмечен у октин-2-ола-1, полученного конденсацией гептина-1 с формальдегидом¹⁴⁰.

Широкие возможности для синтеза разнообразных непредельных спиртов открылись благодаря разработанному Норманом методу проведения гриньяровских синтезов с магнийорганическими соединениями, содержащими радикал винильного типа¹⁴¹. Так, например, взаимодействием винилмагнийбромида, а так же его алкилзамещенных с предельными алифатическими альдегидами и кетонами получены разнообразные этиленовые вторичные и третичные спирты жирного ряда^{142, 143}. Аналогичные реакции с непредельными карбонильными соединениями и сложными эфирами привели к диэтиленовым и полиэтиленовым спиртам^{144, 145}. Конденсацией винилмагнийгалогенидов и их замещенных с гидробромидами дигидропирана и соответственно дигидрофурана получены 2-алкенилтетрагидропираны и 2-алкенилтетрагидрофураны, которые затем были превращены в δ - или соответственно γ -непредельные первичные спирты¹⁴⁶.



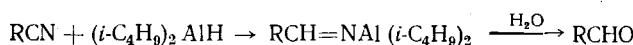
Осуществлен синтез гептенолов и октенолов из олефинов C_6 и C_7 изостроения (получаемых полимеризацией простейших олефинов) путем конденсации последних с формальдегидом (реакция Принса). При определенных условиях выход первичных непредельных спиртов достигает 80 вес. %¹⁴⁷.

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

Для известного ранее превращения окиси стирола в фенилуксусный альдегид предложено применять окислы алюминия или железа¹⁴⁸, активированную окись алюминия¹⁴⁹, при проведении изомеризации в инертном газе при 170° отмечается почти количественный выход продукта¹⁴⁹. Стирол¹⁵⁰ в качестве исходного соединения был применен для синтеза коричного альдегида: хлорметилированием стирола получен циннамилхлорид, который далее вводили в реакцию Соммле; однако при этом не удалось получить коричный альдегид с хорошим выходом. Здесь уместно отметить, что реакция Соммле недавно использована¹⁵¹ для превращения 2,4,5-триизопропилбензилхлорида в соответствующий альдегид, описанный ранее как соединение с запахом мускусного характера¹⁰⁵. Недавно коричный альдегид¹⁵² и триизопропилбензальдегид¹⁵³ получены из соответствующих галоидопроизводных по Кренке.

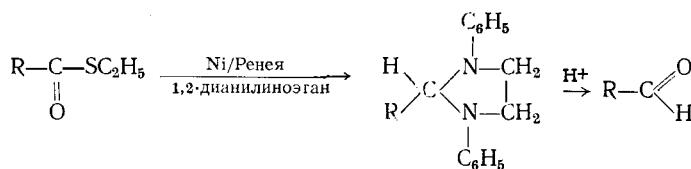
Упомянем, что электролитическое окисление циклооктатетраена дает возможность получать фенилуксусный альдегид с выходом до 90%¹⁵⁴,¹⁵⁵. О получении исходного циклооктатетраена см.¹⁵⁶—¹⁵⁹.

Захаркин и Хорлина¹⁶⁰ использовали для получения фенилуксусного, анисового и некоторых других альдегидов восстановление нитрилов дизобутилалюминийгидридом:



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

Описан¹⁶¹ 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.

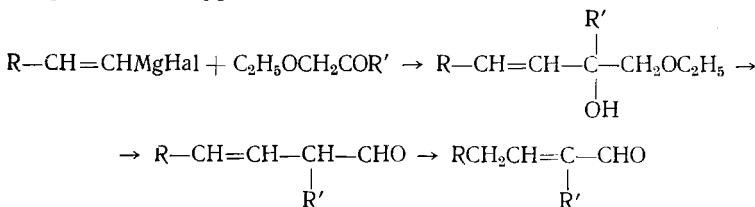
Заявлены новые патенты на способ стабилизации фенилуксусного альдегида в виде его тримера¹⁶²,¹⁶³, который может быть вновь разложен с выделением свободного альдегида¹⁶⁴.

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 Пирса (пиролиз кальциевых солей); выходы же альдегидов, как правило, низки, но альдегиды C₇, C₈ могут быть получены с удовлетворительными результатами¹⁶⁵.

Описан способ получения альдегидов C₁₀, C₁₂ и C₁₄ нормального строения окислением спиртов двуокисью селена¹⁶⁶, лауринового альдегида — дегидрированием додецилового спирта над медно-хромитным катализатором¹⁶⁷ и синтез ундецилового и додецилового альдегидов из соответствующих бромидов и 2-нитропропана в присутствии спиртового раствора щелочи¹⁶⁸.

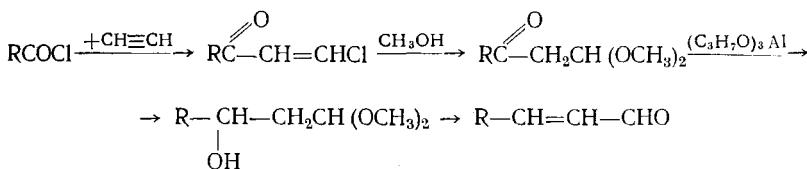
В патенте¹⁶⁹ указаны условия, позволяющие повысить выход энантового альдегида и ундекиленовой кислоты при пиролизе касторового масла.

Для получения α , β -непредельных алифатических альдегидов Норман¹⁷⁰ предложил метод, заключающийся во взаимодействии этоксикетонов типа $\text{RCOCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ с замещенными вторичными винилмагний-галогенидами и последующем разложении образующихся этоксиметил-алкенилкарбинолов муравьиной кислотой:



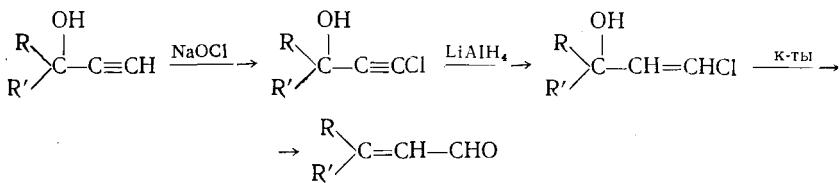
Среди полученных по этой схеме альдегидов описаны 2-пропилененсаналь ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{C}_7\text{H}_{15}$), обладающий цветочным запахом, и 2-этилиденнональ ($\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{C}_7\text{H}_{15}$) с запахом лимона.

Упомянем еще о двух новых методах синтеза α, β -ненасыщенных альдегидов. Децен-2-аль, октадецен-2-аль и некоторые другие альдегиды подобного строения получены по следующей схеме¹⁷¹:



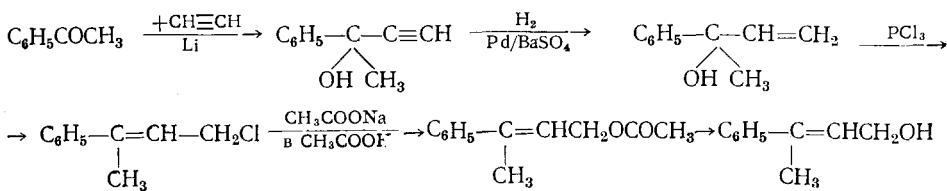
Характеристика запаха этих соединений в статье не приведена.

По другому методу¹⁷² в качестве исходных продуктов были применены замещенные этинилкарбинолы:



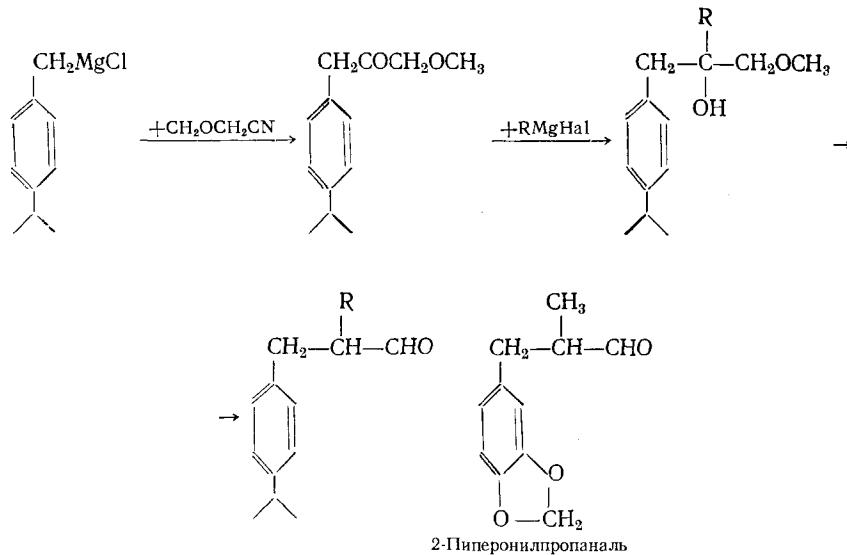
Полученные этим способом альдегиды не были выделены в чистом состоянии, и характеризованы в виде семикарбазонов.

В ряде других работ описаны гомологи и аналоги широко известных душистых веществ. Так, восстановлением этилового эфира β -метилкоричной кислоты до соответствующего спирта с последующим окислением последнего получен β -метилкоричный альдегид, обладающий запахом, подобным запаху коричного альдегида¹⁷³. Годом позже β -метилкоричный спирт, от которого легко перейти к альдегиду, был синтезирован из ацетофенона по схеме¹⁷⁴:



Ближайший гомолог жасминальдегида, с метильной группой в ядре,— *p*-метил- α -амилкоричный альдегид¹⁷⁵, по запаху близок к жасминальдегиду, но имеет более грубый оттенок запаха.

По новой схеме^{176, 177} синтезированы цикламенальдегид (*p*-изопропил- α -метилгидрокоричный альдегид) и ряд его гомологов и аналогов, имеющих различные алкильные группы в α -положении к карбонильной группе:



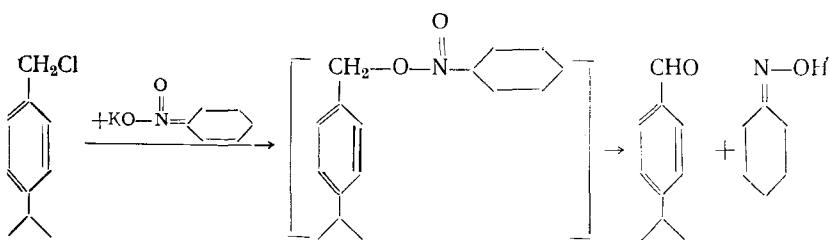
где $R = \text{CH}_3$ (цикламенальдегид), C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

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

Метод синтеза нового душистого вещества 2-пиперонилпропаналя, являющегося аналогом цикламенальдегида, запатентован в 1960 г.¹⁷⁸ и затем детально разработан Ласкиной и Девицкой¹⁷⁹; отмечены его высокие парфюмерные свойства.

Среди других синтезированных в последнее время изомеров и гомологов цикламенальдегида отмечен сильный запах лилии у *p*-трет.-бутилгидрокоричного альдегида¹⁸⁰, приятный запах у *p*-изопропил- β -метилгидрокоричного альдегида¹⁸¹, запах, напоминающий запах цикламенальдегида, у *p*-метил- α -этилгидрокоричного альдегида¹⁸². Ряд гомологов цикламенальдегида, отличающихся от него алкильным радикалом в α -положении к альдегидной группе и алкильным радикалом в *p*-положении к пропильной цепочке, запатентован японскими химиками¹⁸³. В одном из американских патентов¹⁸⁴ рекомендуется для применения в парфюмерии диметилацеталь α -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, восстановляемую в альдегид^{185, 186}. Рекомендовано¹⁸⁷ осуществлять превращение куминилхлорида в альдегид действием щелочного водноспиртового раствора нитроциклогексана:

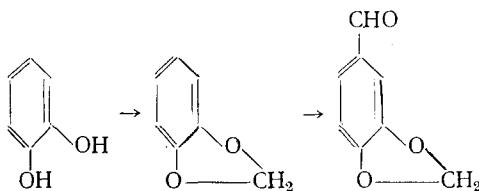


Совмещение окисления куминилхлорида с последующей конденсацией образующегося куминового альдегида с пропионовым альдегидом дает возможность получать *p*-изопропил-*a*-метилкоричный альдегид с выходом до 58%, считая на исходный куминилхлорид.

Методами ИК спектрографии и газовой хроматографии изучено восстановление *p*-изопропил-*a*-метилкоричного альдегида до цикламенальдегида в присутствии скелетного Ni — W-5 (из сплава Ni — Al) в метиловом спирте¹⁸⁸. Установлено, что смесь, получаемая в этих условиях, содержит ~53% цикламенальдегида. В качестве побочных продуктов образуются *p*-изопропил-*a*-метилкоричный и *p*-изопропил-*a*-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 мм¹⁸⁹.

Высказано мнение, что при получении цикламенальдегида целесообразно вести гидрирование *p*-изопропил-*a*-метилкоричного альдегида до *p*-изопропил-*a*-метилгидрокоричного спирта, а затем от него переходить к альдегиду¹⁹⁰.

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



Стадия метилирования до последнего времени осуществлялась нагреванием пирокатехина с хлористым метиленом в щелочной среде под давлением, что сопровождалось значительным смелообразованием. Показано, что метилирование можно с успехом проводить при обычном давлении в присутствии иодистого натрия в среде бензилового спирта^{192, 193}. 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^{194—196}.

По другой схеме альдегидную группу вводили непосредственно в молекулу пирокатехина, после чего проводили метилирование образующегося протокатехового альдегида¹⁹⁷.

При использовании метода производства гелиотропина переработкой сассафрасового эфирного масла указана возможность электролитического окисления изосафрола, получаемого изомеризацией содержащегося в масле сафрола¹⁹⁸.

Естественно, что внимание химиков привлечено и к вопросам разработки новых путей синтеза ванилина и усовершенствования существующих промышленных методов. Недавно¹⁹⁹ 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.

Внесены²⁰⁰ усовершенствования в так называемый хлоральный метод получения ванилина и ванилаля. 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 гвяякол (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 гвяякол.

Сравнительные данные по получению ванилина из гвяякола и формальдегида с применением нитрозодиметиланилина (так называемый нитрозный метод) или *t*-нитробензольсульфокислоты приведены в одной из работ 1963 г.²⁰¹.

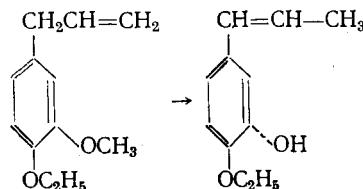
С целью получения ванилинового спирта, являющегося предполагаемым промежуточным продуктом при синтезе ванилина из гвяякола, исследованы²⁰² продукты конденсации гвяякола с формальдегидом; из реакционной смеси не удалось выделить в чистом виде ванилиновый спирт.

Разработка удобных методов получения гвяякола и гуэтола из пирокатехина и пирокатехинсодержащих смесей^{203—205} дает возможность расширить сырьевую базу синтеза ванилина и ванилаля.

Продолжались работы, посвященные нахождению лучших условий получения ванилина из лигнина, его производных или лигнинсодержащих материалов; большинство этих исследований опубликовано в патентной литературе (см. обзор²⁰⁶).

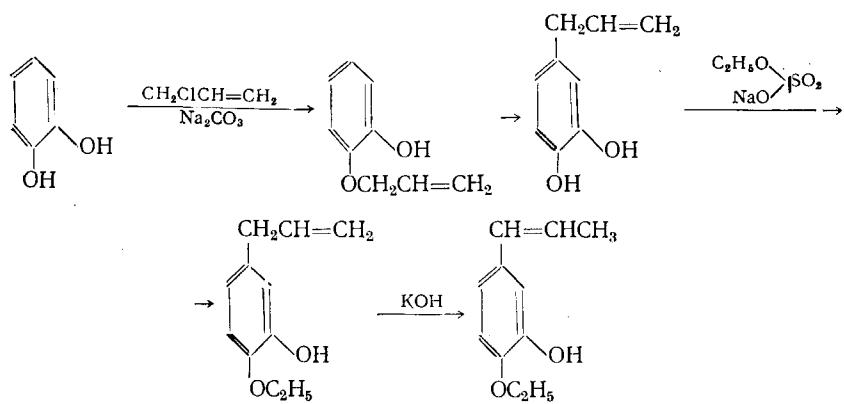
Достигнуты положительные результаты в работе по получению ванилина щелочным окислением лигносульфонатов, содержащихся в послеспиртовой барде — отходе сульфитно-спиртового производства^{207—209}.

Охарактеризован запах ряда синтезированных недавно ароматических альдегидов — аналогов ванилина, ванилаля и гелиотропина²¹⁰. Взяты патенты^{211, 212} 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:

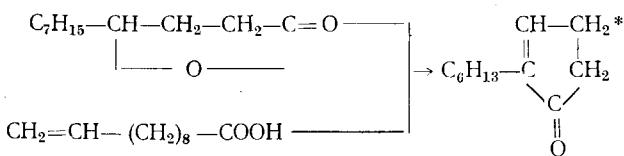


Синтез ванитропа, исходя из пирокатехина, разработан недавно Ласкиной, Девицкой и Беловым²¹⁴ по схеме:

* Выпускается американской фирмой «Schulton» под названием ванитроп²¹³.



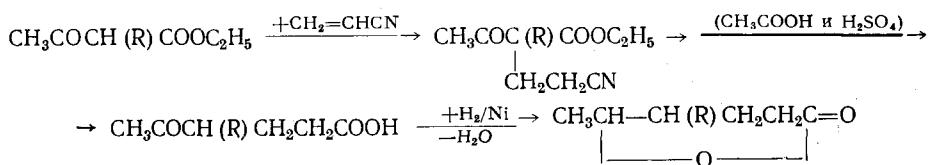
Несколько новых работ посвящено вопросам получения замещенных циклопентенонов. Как известно, к этой группе соединений относится интересное душистое вещество жасмон (3-метил-2²-пентенилциклогептен-2-он), входящий в состав эфирного масла жасмина. В промышленности нашел применение 2-гексилциклогептенон,— так называемый дигидрожасмон, получаемый циклодегидратацией γ-ундеканолида или ундециленовой кислоты:



В последнее время для превращения γ -лактонов^{215, 216}, δ -лактона²¹⁷, а также непредельных кислот^{218, 219} в алкилциклогептеноны 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 данным²²⁰, приводит к образованию целевого продукта с хорошим выходом; по сведениям же, опубликованным в других работах²¹⁹, в этом процессе образуется смесь изомерных кетонов и выходы дигидрожасмона невелики. Сравнительные данные по получению дигидрожасмона из унделакалктона и из ундециленовой кислоты при действии полифосфорной кислоты приведены в работе²²¹. Описан также новый синтез дигидрожасмона²²².

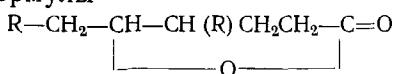
Среди исследований последних лет по разработке новых методов получения алкилзамещенных γ - и δ -лактонов следует отметить перспективный путь синтеза γ , δ -диалкилзамещенных δ -лактонов, предложенный Беловым и Дильманом²²³, и получивший дальнейшее развитие в работах Белова и Войцеховской^{224, 225}.



Применение в этом синтезе эфиров кетокислот RCH₂COCH(R)COOC₂H₅, получаемых сложноэфирной конденсацией

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

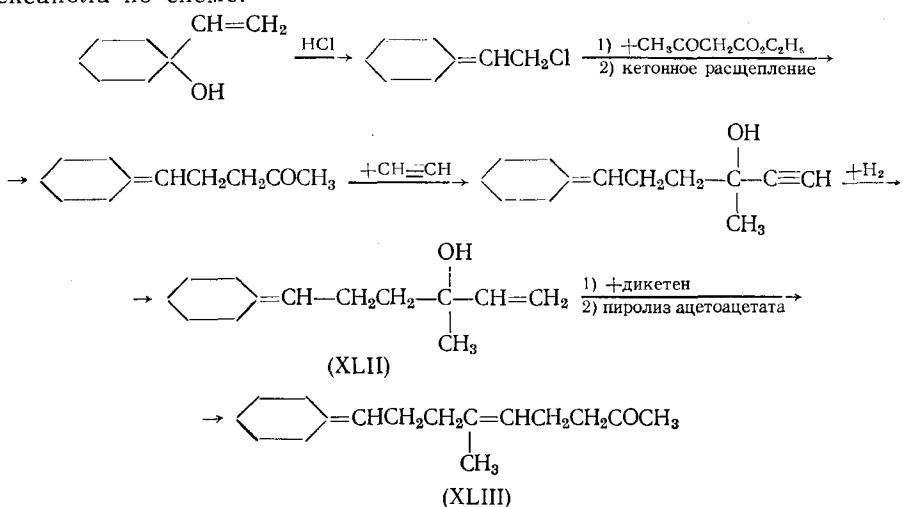
эфиров жирных кислот, позволит сравнительно просто синтезировать δ -лактоны общей формулы



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

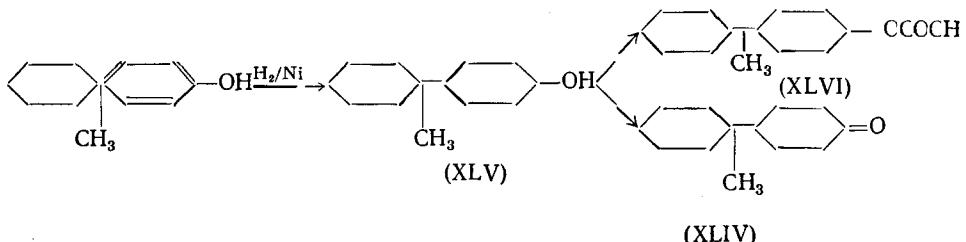
Обстоятельные работы по получению разнообразных алкил- γ - и δ -лактонов провели недавно Петров, Никишин и их сотрудники^{226—228}. Ряд синтезированных ими лактонов могут представить интерес для парфюмерии.

Сурматис^{229, 230} и Каймел²³¹ описали получение 3-метил-6-циклогексиленгексен-1-ола-3 (XLII), обладающего запахом, напоминающим запах земли и грибов (рекомендуется в цветочные композиции для придания им запаха земли), и 6-метил-9-циклогексилиденнонен-5-она-2 (XLIII), охарактеризованного как вещество, имеющее запах розы с фруктовым оттенком. Эти соединения синтезированы из 1-винилциклогексанола по схеме:

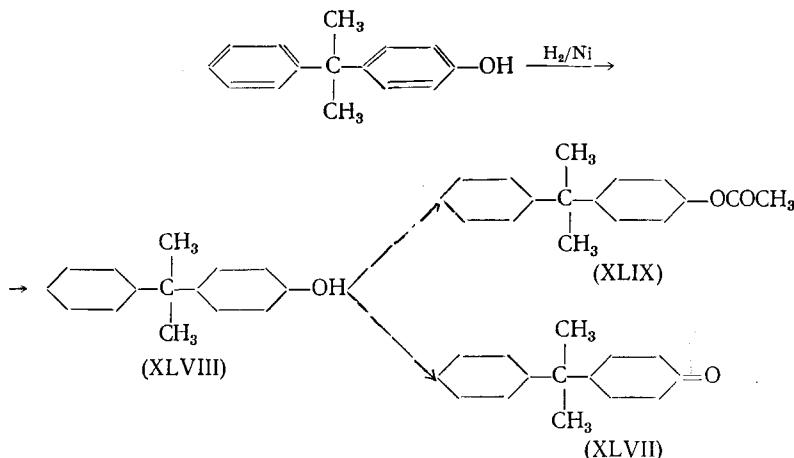


Отмечено сильное различие в запахе ацетатов, пропионатов, бутиратов и изобутиратов *цис*- и *транс*-изомеров 4-трет.-бутилциклогексанола, по силе запаха *цис*-изомеры в 2—5 раз превосходят соответствующие *транс*-изомеры, и их запах имеет более тонкий оттенок²³².

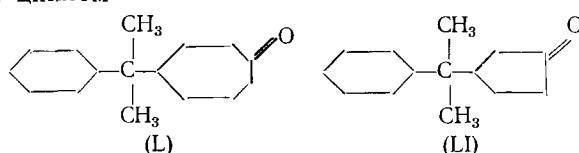
Белов с сотрудниками²³³ обнаружили интересный запах у кетона XLIV (напоминает запах ветиверового масла), соответствующего спирту XLV (сильный своеобразный запах) и у его ацетата XLVI (близок по запаху к мустерону). Эти соединения легко получаются из 4-(1-ментилциклогексил)-фенола:



Кетон (XLVII), спирт (XLVIII) и его ацетат (XLIX) обладают лишь слабым нехарактерным запахом, который несколько сильнее у кетона; эти соединения получены по схеме²³⁴:



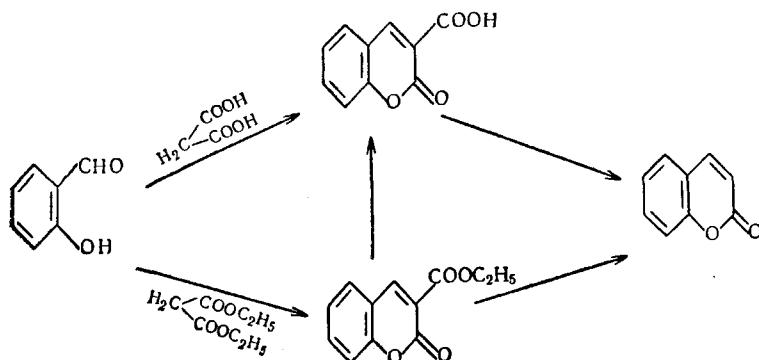
Изменение величины кетонного цикла (от 5- до 7-звенного) не оказывает существенного влияния на запах. Кетоны L и LI имеют тот же характер запаха, что и кетон XLVII; наибольшая сила запаха у кетона с пятизвенным циклом²³⁵



В нескольких публикациях сообщено об усовершенствовании отдельных стадий синтеза изоэвгенола из гвяжакола через его пропионат, превращаемый фризовской перегруппировкой в 4-окси-3-метоксипропионат, который гидрируется далее до соответствующего спирта и дегидратацией переводится в изоэвгенол²³⁶⁻²⁴¹. В развитие работ по непосредственному С-аллилированию гвяжакола в *p*-положение к окси-группе Цуккерваник и Мелькановицкая²⁴²⁻²⁴⁴ разработали метод получения эвгенола взаимодействием гвяжакола с хлористым аллилом в присутствии меди в качестве катализатора; выход смеси аллилгвяжаколов составляет ~29%, считая на взятый хлористый аллил, или 39%, считая на израсходованный гвяжакол; содержание эвгенола в этой смеси, определенное методом ИК спектроскопии²⁴⁵, составляет 59%²⁴⁴.

Метод аллилирования в присутствии медного катализатора был применен также для получения сафнора из метилендиоксибензола²⁴⁶.

Братус и Воронин²⁴⁷⁻²⁴⁹ изучили отдельные стадии синтеза кумарина по реакции Кновенагеля конденсацией салицилового альдегида с малоновой кислотой или ее эфиром и последующим декарбоксилированием полученной кумаринкарбоновой-3 кислоты:

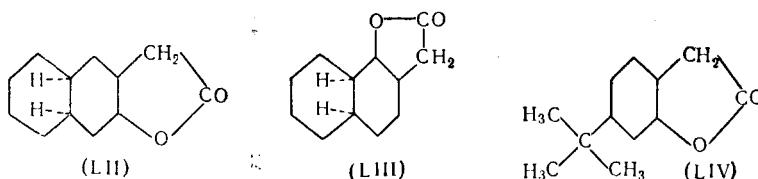


С целью поисков более удобного метода синтеза кумарина недавно изучен процесс получения кумаринкарбоновой-3-кислоты взаимодействием салицилового альдегида с цианацетатом натрия — полупродуктом производства малонового эфира²⁵⁰.

Предложенный в 1958 г.²⁵¹ 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 использования²⁵².

Рассмотрены некоторые вопросы получения кумарина взаимодействием салицилового альдегида и уксусного ангидрида^{253, 254}. Об усовершенствовании метода синтеза салицилового альдегида по Тиману—Реймеру сообщено в работе Белова, Братус, Филатовой и Воронина²⁵⁵.

В развитие работ по установлению зависимости запаха органических соединений от их строения^{256, 257} 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. Vgelej, M. Sompagaga, 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. Hartop, 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. Войтекевич, 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. Sprague, 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. Gram, M. Cordon, Там же, 77, 1810 (1955).
 34. С. З. Тайц, Я. Л. Гольдфарб, Авт. свид. СССР 132221 (1960); РЖХим., 1961, 16Н482.
 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, 4Н88.
 43. M. Sy, N. Vuong-Hoi, N. Huong, J. Chem. Soc., 1955, 21.
 44. N. Vuong-Hoi, M. Sy, N. Huong, Bull. Soc. Chim. France, 1955, 1583.
 45. M. Vuong-Hoi, M. Sy, N. Huong, 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. Саутий, 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. Ghate, U. Nayak, K. Chakravarti, S. Bhattacharyya, Chem. and Ind., 1960, № 43, 1334.
 51. V. Dhekne, B. Ghate, 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. Eglington, 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. Gaon, 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, 9Р335.

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. Kleipoool, 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. Kleipoool, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **76**, 205 (1957).
 84. M. Beets, H. Essen, W. Meerburg, Там же, **77**, 854 (1958).
 85. S. Weber, R. Kleipoool, 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**, 17H380.
 97. Ind. Parf. et Cosm., **1956**, 514.
 98. R. Classen, Parfümerie und Kosmetik, **39**, 270 (1958).
 99. N. Виу-Нои, P. Cagniant, С. т., **214**, 115 (1942).
 100. P. Cagniant, N. Виу-Нои, Bull. Soc. Chim. France, **1942**, 111.
 101. M. Sy, N. Виу-Нои, 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. Коре, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1952, вып. 1, 27.
 106. Хоригути, Коре, **1955**, № 34, 24; РЖХим., **1958**, 4544.
 107. E. Burgouze, 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. spożywcz., **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, Кумамото, 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. folyóirat, **62**, 155 (1956); РЖХим., **1957**, 66053.
130. Кагаку көгө сире. 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**, 16H333.
133. Мануда Тоёла, Юси кагаку 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. Weissenbogen, Пат. ГДР 4560 (1955); РЖХим., **1956**, 66471.
139. Н. П. Солов, М. Л. Конвер, 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. Černý, Chem. listy, **49**, 1038, (1955).
151. С. А. Корэ, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 41.
152. M. Chaco, B. Iueg, 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. Мурасаки, Харихара, Уэно, Осака дайгаку сангё кагаку кэнкюсё-ме, Япон. пат. 4922 (1954); РЖХим., **1957**, 20907.
155. Я. Уэпо, Т. Кобаяси, Д. Фурукава, Н. Хагикара, С. Мурасаки, Юки госей кагаку 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. Reppre, W. Pfab, N. Kutterow, W. Büche, Пат. ФРГ 1029369 (1958), РЖХим., **1960**, 53766.
158. T. Matsuda, Кагаку, то когё, Chem. and Chem. Ind., **12**, 434 (1959); РЖХим., **1960**, 4951.
159. K. Wintersberger, G. Zirkel, 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. Young, Ам. пат. 2649462 (1953); РЖХим., **1955**, 12659.
163. J. Erickson, G. Grammer, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5466 (1958).
164. W. Tappar, Ам. пат. 2770654 (1956); РЖХим., **1958**, 68633.
165. P. Mastaglio, P. Lambert, Ch. Hirigoyen, С. р., **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 кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Part Chem. Sec., **78**, 1525 (1957); РЖХим., **1958**, 57345.
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, С. р., **242**, 1486 (1956).
175. К. А. Богданов, К. А. Антонова, Труды ВНИИСНДВ, вып. 5, 16, Пищепромиздат, 1961.
176. M. Mousseron-Cane, M. Mousseron, L. Benetet, G. Igolen, France et parfums, **1**, 28 (1958).
177. M. Mousseron-Cane, M. Mousseron, L. Benetet, G. Igolen, Parfümerie und Kosmetik, **40**, № 2, 71 (1959).

178. M. Beets, H. Essel, 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. Kumatata, A. Yoshikoshi, B. Okazaki, Сого сикэнсэ 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. Agend, Perfum. anw Essent. Oil Rec., 49, № 1, 21 (1958).
 199. P. Stefanescu, Revista de Chemie, 1956, 726.
 200. Р. Ю. Шагалова, Н. А. Даве, Н. И. Гельперин, М. П. Кузнецова, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1958, вып. 4, 34.
 201. К. И. Богачева, Там же, 1963, 6, 59.
 202. М. Ривел, 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. Joffre, Ам. пат. 2663741 (1953); РЖХим., 1955, 22473.
 212. S. Joffre, 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, С. г., 247, 1016 (1958).
 219. M. Ansell, S. Brown, J. Chem. Soc., 1958, 2955.
 220. J. Dominguez, G. Diaz, 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. Amín, R. Razden, S. Bhattacharyya, Perfum. Essent. Oil Rec., 49, 502 (1958).
 223. В. Н. Белов, Т. А. Дильтман, 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. Огабин, А. Д. Петров, ДАН, 138, 393 (1961).
229. J. Sigmatis, Ам. пат. 28122361 (1957); РЖХим., 1959, 54703.
230. J. Sigmatis, Ам. пат. 2847479 (1958); РЖХим., 1960, 10647.
231. W. Kimele, 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.-жир. 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. Рацкес, ЖОХ, 32, 2232 (1962).
245. Я. В. Рацкес, 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. Dapiewski, 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.-жир. 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
