

$\Delta^{9:10}$ - α -八氫萘酮的合成*

趙 華 明

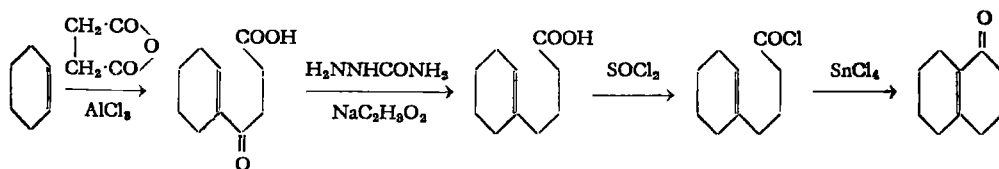
(四川大學化學系)

$\Delta^{9:10}$ - α -八氫萘酮是一個重要的化合物,由它起可以合成一系列的脂環化合物。自從 Darzens^[1]首次以氯化鋁為催化劑,使環己烯與乙酰氯作用而將 Friedel-Crafts 反應導向氫化芳烴以後, Cook 和 Lawrence^[2] 又於 1935 年將 Darzens 的方法應用於環構化反應。後來其他作者^[3,4,5] 也廣泛採用這一方法。

Royals 和 Hendry^[6] 將 Darzens 的反應導向酸酐;由環己烯與酸酐,用四氯化錫為催化劑,得到 50—60% 產率的酮類化合物。本實驗將 Darzens 方法用於丁二酸酐與環己烯間的反應。

氯化錫與氯化鐵都是較氯化鋁為弱的 Lewis 酸^[7,8]。在使丁二酸酐與環己烯作用時,為了避免環己烯不致因聚合或異構化而破壞,這兩種催化劑都經作者試驗過。氯化錫是與二硫化碳合用的,但產率不高。採用昇華的氯化鐵也未收到良好的效果,雖然某些作者宣稱氯化鐵較氯化鋁有某些優點。縮合後的 γ -(Δ^1 -環己烯基)- γ -丁酮酸,用黃鳴龍法還原產量很低,而用 Wolff-Kishner 法還原,則得到 75% 的 γ -(Δ^1 -環己烯基)-丁酸。在最後一步以氯化錫為催化劑而進行環化時,也得到了較高的產率。

合成的全部過程可表示如下:



*1954 年 6 月 23 日收到。本文實驗係於 1950 年在美國 Montana 大學進行。

實 驗

1. γ -(Δ^1 -環己烯基)- γ -丁酮酸的製備

(1) 置 200 毫升硝苯及 39 克丁二酸酐於三頸瓶中，一面攪動，一面將 98.6 克氯化鋁緩緩加入；遂得到一均勻而粘滯的液體。保持溫度於 -8° 左右，再將 30 克環己烯以 39 毫升硝苯沖淡而緩慢（約 2 小時）滴入此混合液中，繼續攪拌 1 小時。將所得的黑褐色粘稠液體傾入 140 毫升用冰冷卻過的 6N 鹽酸溶液中。分去水層，將有機液混以助濾粉（filter cel）並抽氣過濾以除去水解時所析出的浮懸物。將所得綠色濾液以三份 50 毫升的 3N 氫氧化鈉液提取之。鹼液經酸化後所析出的黃色油狀液體則以乙醚提取。乙醚液經水洗滌並以無水硫酸鈉乾燥後，再減壓蒸發；所得紅色油狀液置冰箱中冷卻後，稱得其重量為 43.6 克。減壓蒸餾，所收集的沸點為 $162-165^\circ/2$ 毫米的蒸餾液於室溫固化，其重量為 38.5 克，相當於理論產量的 58.5%。

(2) 將 52.5 克的氯化鋁緩緩加入 100 毫升的硝苯，直到固體完全溶解後，再加入 23 克的丁二酸酐。繼續攪拌直至得到一透明液體為止。將此液體移入滴液漏斗中。

將 18 克的環己烯與 50 毫升的硝苯在三頸瓶中混合。混合液冷卻至 -9° 後，再緩緩滴入以上製備的氯化鋁的複合體。同時保持溫度在 -5° 。在此溫度下繼續攪動 1 小時。將反應混合物傾入 40 毫升的冰冷鹽酸溶液中。加入乙醚使有機液轉入上層。放去水溶液後，以三份 50 毫升的 3N 氫氧化鈉溶液提取此乙醚液，所得鹼液酸化時析出的紅色油狀液則以乙醚提取之。乙醚液經飽和食鹽水洗滌並經無水硫酸鈉乾燥後，再減壓蒸發。所得紅色液體置冰箱中冷卻即固化。減壓蒸餾並收集沸點為 $160-163^\circ/2$ 毫米的蒸餾液即為 γ -(Δ^1 -環己烯基)- γ -丁酮酸，產量為 25 克。相當於理論產量的 62.3%。

產品經苯與石油醚的混合溶劑重結晶後，所得白色粉狀晶體的熔點為 $94-96^\circ$ ，其縮氨脲衍生物的熔點為 211° 。

分析： $C_{10}H_{14}O_3$

計算值%： C, 65.89; H, 7.75

實驗值%： C, 66.2; H, 8.7

茲又在下列情況下進行上述反應：（甲）以氯化錫為催化劑，二硫化碳為溶劑；（乙）以氯化錫為催化劑，硝苯為溶劑；（丙）以氯化鐵及氯化鋁為催化劑，硝苯為

溶劑。產量均不高，其實在情況記錄於下表：

原 料 (克)		催 化 劑 (克)	溶 劑	溫 度 °C	粗 製 品 產 量
環 己 烯	丁二酸酐				
18	23	SnCl ₄ (115)	CS ₂	-8	1 毫升
15	18.6	SnCl ₄ (97.8)	C ₆ H ₅ NO ₂	0	4 克
18	23	{ FeCl ₃ (36.2) AlCl ₃ (31.5)	C ₆ H ₅ NO ₂	-5	7.5 克

2. γ -(Δ^1 -環己烯基)-丁酸的製備

(1) 以黃鳴龍法還原^[9]：將 2 克 γ -(Δ^1 -環己烯基)- γ -丁酮酸、2 毫升的 85% 聯氨水合物及 40 毫升的二聚乙二醇 (diethylene glycol) 混置於裝有迴流冷凝器的圓底燒瓶中。迴流加熱 1 小時，放出冷凝器中的水，使反應混合物的溫度升高達 200°；然後保持溫度在 220° 以下繼續迴流加熱 3 小時。將反應混合物以水沖淡並以鹽酸酸化；然後用苯提取之。苯溶液經無水硫酸鈉乾燥後，再減壓蒸餾以除去苯。剩下的殘渣重 1.1 克。

(2) 以 Wolff-Kishner 法還原：在錐形瓶中溶解 10 克 γ -(Δ^1 -環己烯基)- γ -丁酮酸於 100 毫升的 95% 乙醇中。沖水於此醇溶液，恰至發生混濁，然後滴入乙醇數滴使混濁恰恰消失。加入 8 克氨基脲鹽酸鹽及 10 克醋酸鈉。猛烈搖動至固體完全溶解。將錐形瓶置於盛有沸水的燒杯中；俟完全冷卻，然後將錐形瓶放入冰箱。這樣所得的縮氨脲於乙醇中重結晶二次，得純縮氨脲 6.5 克。

在一大試管上裝一冷凝器，冷凝器的上端接一氯化鈣管。盛 60 毫升甲醇於此大試管中，緩緩加入 4.5 克的鈉，連上冷凝器，加熱至鈉完全溶解為止。然後加入以上製得的酮酸的縮氨脲 6.5 克。

將試管連同其內容物置於壓熱器中，以氮充滿而於 200° 加熱 10 小時。俟冷後取出試管，將其內容物移蒸發皿中蒸去甲醇；並將殘渣以水溶解。水溶液經鹽酸酸化後所析出的油狀液則以乙醚提取。乙醚液經飽和食鹽水洗滌後再以無水硫酸鈉乾燥。蒸去乙醚，得 γ -(Δ^1 -環己烯基)-丁酸 4.8 克。相當於理論產量的 75%。

3. $\Delta^{9:10}$ - α -八氫萘酮的製備

在三頸瓶中將 5 克 γ -(Δ^1 -環己烯基)-丁酸、2.5 克吡啶及 25 毫升的乾乙醚混合而冷至 0°。於此混合物中滴入 4 克的氯化亞硫鹽；加入 5 毫升氯化氫的醚溶液，使吡啶成鹽酸鹽而完全沉澱。濾去此鹽酸鹽，驅去溶劑，並將殘渣在 100° 減壓加熱 20

分鐘以確保完全除去氯化亞硫鹽^[10]。將所得醯氯與 10 毫升的二硫化碳混合；然後滴入 8 克的氯化錫與 20 毫升二硫化碳所成的溶液，不停攪拌並保持溫度於 -7° 至 -9° 。將反應混合物置冰箱中 2 小時，再於室溫放置 4 小時，以冰鹽酸溶液水解後，將有機層分出並以無水硫酸鈉乾燥之。除去溶劑，將殘渣與 4 克二甲基苯胺混合；然後於 185° 加熱 3 小時，反應混合物經冷卻並經乙醚稀釋後再以鹽酸液抽取。乙醚溶液經無水硫酸鈉乾燥後，即減壓蒸發以除去乙醚。繼將殘渣在減壓下蒸餾，收集 $138-142^{\circ}/9$ 毫米的蒸餾液即為 $\Delta^{9,10}$ - α -八氫萘酮，其重量為 1.8 克，相當於理論產量的 40%。其縮氨脲的熔點為 $240-242^{\circ}$ 。

摘 要

在氯化鋁的催化影響下以丁二酸酐作用於環己烯而製得 γ -(Δ^1 -環己烯基)- γ -丁酮酸。其他的 Lewis 酸如氯化鐵及氯化錫都經用作催化劑而進行試驗；但未得滿意的結果。將 γ -(Δ^1 -環己烯基)- γ -丁酮酸還原為 γ -(Δ^1 -環己烯基)丁酸時，Wolff-Kishner 及黃鳴龍的方法都經過了試驗，但僅前法獲得成功。最後將 γ -(Δ^1 -環己烯基)-丁酸環化而成 $\Delta^{9,10}$ - α -八氫萘酮則是以通常的 Darzens 法完成的。

參 考 文 獻

- [1] G. Darzens, *Compt. rend.* **150**, 707 (1910).
- [2] J. W. Cook and C. A. Lawrence, *J. Chem. Soc.* 1637 (1935).
- [3] J. W. Cook and C. A. Lawrence, *ibid.* 817 (1937).
- [4] 莊長恭等, *Ber.* **69B**, 1494 (1936).
- [5] C. D. Neintzescu, E. Cioranescu and V. Prxeinetzky, *ibid.*, **73B**, 313 (1940).
- [6] E. E. Royals and C. M. Hendry, *J. Org. Chem.* **15**, 1147 (1950).
- [7] L. F. Fieser and F. C. Novello, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1855 (1940).
- [8] O. C. Dermer, D. M. Wilson, F. M. Johnson and V. H. Dermer, *ibid.* **63**, 2881 (1941).
- [9] 黃鳴龍, *ibid.* **68**, 2487 (1946).
- [10] L. F. Fieser et al, *ibid.* **59**, 476 (1937).

SYNTHESIS OF $\Delta^{9,10}$ - α -OCTALONE

CHAO HWA-MING

Department of Chemistry, Szechwan University

ABSTRACT

γ -(Δ^1 -Cyclohexenyl)- γ -ketobutyric acid was prepared in an experiment by action of succinic anhydride on cyclohexene with aluminium chloride as catalyst. Meanwhile other catalysts of the Lewis acid type, such as ferric chloride and stannic chloride, were also tried, but the results were not satisfactory. In reducing γ -(Δ^1 -cyclohexenyl)- γ -ketobutyric acid to γ -(Δ^1 -cyclohexenyl) butyric acid, both Wolff-Kishner's method and Huang Minlon's modification were experimentally employed, the result being unexpectedly in favor of the former. The final step of intramolecular cyclization of the γ -(Δ^1 -cyclohexenyl)-butyric acid to $\Delta^{9,10}$ - α -octalone was carried out by the usual method of Darzens.