

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.11>

УДК 547.32 : 547.315.2 : 547.371

К. ЛЭАТС, Т. КААЛ, Малле ШМИДТ

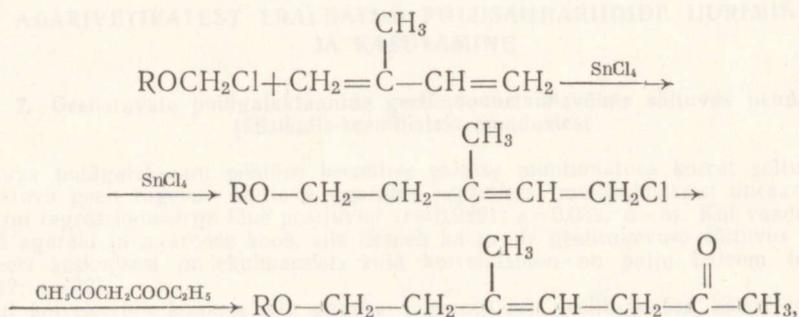
РЕАКЦИЯ АЛЛИЛЬНЫХ АЛКОКСИХЛОРИДОВ
С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

(Представил О. Эйзен)

K. LAATS, T. KAAL, Malte SCHMIDT. ALLÜULSETE ALKOKSUKLORIIDIDE REAKTSIOON
ATSEETAADIKHAPPE-ESTRIGAK. LAATS, T. KAAL, Malte SCHMIDT. REACTION OF ALLYLIC ALCOXYCHLORIDES WITH
ACETOACETIC ESTER

Аллильные алкоксихлориды 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-пентены образуются в результате реакции теломеризации изопрена с α -хлорметилалкиловыми эфирами [1]. Представляет интерес их дальнейшая реакция с ацетоуксусным эфиром, приводящая к образованию 1-алкокси-3-метил-3-октен-7-онов. Последние — полупродукты синтеза ювеноидов — производных 3,7-диметил-9-алкокси-2,6-нонадиеновых кислот [2]. В указанной работе эти кетоны получены 5-стадийным синтезом, включающим реакцию алифатического спирта с метилвинилкетеном, превращение продукта в эфир ненасыщенной алкоксикислоты, восстановление последнего в алкоксиспирт, получение из него бромиды и, наконец, превращение в целевой продукт при помощи реакции с ацетоуксусным эфиром. Суммарный выход продукта не превышает 10%.

Названные алкоксикетоны получены нами с общим выходом 36—42% по схеме:



где R — первичный или вторичный алкил.

В реакции теломеризации с изопреном применяли α -хлорметилизопропиловый и α -хлорметилизобутиловый эфиры [3]. Реакцию проводили по методике, описанной в работе [4]. Получены соответственно 1-хлор-3-метил-5-изопропокси-2-пентен (I) и 1-хлор-3-метил-5-изобутокси-2-пентен (II). I: т. кип. 69—75°C (5 мм), d_4^{20} 0,9491 и n_D^{20} 1,4544. Содержание Cl 19,8% (вычислено 20,1%), выход 70% теоретического. II: т. кип. 72—80°C (2 мм), d_4^{20} 0,9414 и n_D^{20} 1,4531. Содержание Cl 18,1% (вычислено 18,6%), выход 67% теоретического.

45 г 1-хлор-3-метил-5-изопропокси-2-пентена в течение 0,5 ч добавляли в раствор натрий-ацетоуксусного эфира, приготовленного из 6 г натрия и 34 г ацетоуксусного эфира в 100 мл абсолютного метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем в слабом вакууме отгоняли метанол и в остаток доливали 200 мл 10%-ного раствора NaOH. Перемешивали в течение 6 ч при 60°C. По охлаждении реакционную смесь подкисляли HCl. Затем отделяли слой кетона, водный слой экстрагировали эфиром и промывали раствором NaHCO₃ и водой и высушивали на MgSO₄. Разгонкой в вакууме получили 30,6 г (60,5% теоретического) 1-изопропокси-3-метил-3-октен-7-она с т. кип. 97—98°C (4 мм), d_4^{20} 0,9021 и n_D^{20} 1,4480. Вычислено, %: C 72,73, H 11,19. Найдено, %: C 72,7, H 11,2.

Аналогично из соответствующего хлорида с выходом 54% получили 1-изобутокси-3-метил-3-октен-7-он с т. кип. 120—123°C (5 мм), d_4^{20} 0,9007 и n_D^{20} 1,4475. Вычислено, %: C 73,54, H 11,39. Найдено, %: C 73,5, H 11,5. Чистоту алкокситетенов проверяли при помощи ГЖХ. Анализы проводили на капиллярной колонке длиной 65 м и диаметром 0,6 мм (хроматограф «Цвет 6-69 А») при 100°C и давлении газа-носителя (аргона) 0,8 ат. Жидкая фаза — полидиэтиленгликольсукцинат. Оба алкокситетона представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении ~1:2,5.

В ИК-спектрах имеется сильная полоса поглощения при 1720 см⁻¹, характерная карбонильной группе кетенов. Полосы, принадлежащие трехзамещенной двойной связи, слабы и малохарактерны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пудовик А. Н., Алтунина Н. Присоединение α -галондоэфиров к изопрену. — Ж. общей химии, 1956, т. 26, № 6, с. 1635—1639.
2. Jarolim, V., Šorm, F. Synthesis of some 9-oxa and 10-oxa analogues of acyclic juvenoids. — Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 1975, v. 40, N 4, p. 1059—1069.
3. Henze, H. R., Duff, V. B., Matthews, W. H., Melton, J. W., Forman, E. O. Propoxymethyl alkyl (or phenyl) ketones. — J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 1222—1223.
4. Лээтс К., Каал Т., Шмидт М., Кудрявцева К. Влияние природы катализатора на теломеризацию изопрена с α -хлорметилизопропиловым эфиром. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 3, с. 232—234.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/V 1981