

В. ЧЕРНЫШЕВ, А. КОГЕРМАН, Х. РАНГ, К. ЛЭЭТС

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОФЕНОНА 2-МЕТИЛ-2-БУТЕНИЛ-ДИМЕТИЛФЕНИЛАММОНИЕМ ХЛОРИСТЫМ

V. TSEBNOSEB, A. KOGEBMAN, H. RANG, K. LAATS. ATSETOFENOONI ALKOOLIMINE
2-METOÜL-2-BUTENOÜLDIMETOÜLFENÜÜLAMMOONIUMKLORIIDIGA

V. CHERNYSHEV, A. KOGEBMAN, H. RANG, K. LÄÄTS. ALKYLATION OF ACETOPHENONE WITH
2-METHYL-2-BUTENYLDIMETHYLPHENYL AMMONIUMCHLORIDE

Ранее [1] показано алкилирование ацетона 2-метил-2-бутенил-диметил-фениламмонием хлористым (I) с целью получения метилгептонона — полупродукта для синтеза терпенов, линалоола, цитраля и других веществ. Также известно [2, 3], что при алкилировании ацетофенона 1-хлор-3-метил-2-буеном (II) образуется 5-метил-1-фенил-4-гексен-1-он (III) с выходом 24—30%, с гераниевым запахом. Кроме того, нами [4] из продукта теломеризации II со стиролом получен III с выходом 48%, в пересчете на телоген II. С целью получения III нами изучено алкилирование ацетофенона с I.

Установлено, что при алкилировании ацетофенона 2-метил-2-бутенил-диметилфениламмонием хлористым образуется III с большим выходом, чем при алкилировании II [2, 3], но меньшим, чем выход из продукта теломеризации [4]. Методика алкилирования приведена в [1]. Результаты алкилирования приведены в таблице.

Зависимость выхода 5-метил-1-фенил-4-гексен-1-она (III) от условий реакции

Ацетофенон, г-моли	NaOH, г-моли	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход III от теорети- ческого, %
1	0,5	110	4,0	12,1
3	0,4	110	4,5	22,2
5	0,5	110	4,0	30,7
5	0,5	110	4,5	38,1
5	0,5	110	6,0	26,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К., Когерман А. Алкилирование ацетона четвертичными аммониевыми солями, содержащими терпеноидные радикалы. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1969, т. 18, № 3, с. 242—246.
2. Бибичева А. И., Андреев В. М. Душистые вещества из продуктов алкилирования кетонов пренилхлоридом. I. 2-Метил-6-фенил-2-гексен-6-он и продукты его гидрохлорирования. — ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 1389—1392.
3. Андреев В. М., Бибичева А. И., Журавлева М. Н. Душистые вещества из продуктов алкилирования кетонов пренилхлоридом. II. Алкилирование кетонов по методу Манкош. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1470—1473.
4. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Ранг Х. А. Способ получения ароматических кетонов. Авт. свид. СССР № 574 434.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/X 1981

В. ЧЕРНЫШЕВ, Х. РАНГ, К. ЛЭЭС

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОФЕНОНА 4-ХЛОР-2-ПЕНТЕНОМ

V. TERNÕSEV, H. RANG, K. LAATS. ATSETOFENOONI ALKÜULIMINE 4-KLORO-2-PENTEE-NIGA

V. CHERNYSHEV, H. RANG, K. LAATS. ALKYLATION OF ACETOPHENONE WITH 4-CHLORO-2-PENTENE

Ранее [1,2] показано, что при алкилировании ацетофенона 1-хлор-3-метил-2-бутеном образуется 2-метил-6-фенил-2-гексен-6-он с гераниевым запахом. Кроме того, из продукта теломеризации 4-хлор-2-пентена со стиролом нами [3] получен 3-метил-1-фенил-4-гексен-1-он (I) с выходом 71% в пересчете на телоген, обладающий запахом зелени. С целью получения I нами изучено алкилирование ацетофенона 4-хлор-2-пентеном в присутствии аминовых солей и аминов.

Результаты алкилирования ацетофенона 4-хлор-2-пентеном,
время реакции 3 ч, температура 25°C

4-Хлор- 2-пентен, г-моли	Ацето- фенон, г-моли	NaOH, г-моли	Катализатор, г-моли	Выход 3-метил- 1-фенил-4-гек- сен-1-она от теоретического, %
1,0	4,0	1,0	0,04 Триэтилбензиламмоний хлористый	13,3
2,0	4,0	1,5	0,04 Триэтилбензиламмоний хлористый	16,1
1,0	4,0	1,5	0,03 Диметиламин солянокислый	8,0
1,0	4,0	1,5	0,03 Гидроксиламин солянокислый	6,2
1,5	3,0	1,5	0,03 Пиперидин	8,9
1,5	3,0	1,5	0,04 Триэтаноламин	11,3
1,5	3,0	1,5	0,04 Диэтаноламин	10,1
1,5	3,0	1,5	0,04 Моноэтаноламин	8,4
1,5	4,0	1,5	0,04 Триэтиламин	4,0
1,5	4,0	1,5	0,04 Диэтиламин	5,2
1,5	4,0	1,5	0,04 Дибутиламин	3,0
1,5	4,0	1,5	0,04 Пропиламин	2,1
1,5	4,0	1,5	0,04 Бутиламин	3,0
1,5	4,0	1,5	0,04 Пентиламин	3,6

В отличие от [3] при алкилировании ацетофенона 4-хлор-2-пентеном в присутствии аминовых солей и аминов мы получили 3-метил-1-фенил-4-гексен-1-он с более низким выходом. Результаты алкилирования приведены в таблице, методика — в [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бибичева А. И., Андреев В. М. Душистые вещества из продуктов алкилирования кетонов пренилхлоридом. 1. 2-Метил-6-фенил-2-гексен-6-он и продукты его гидрохлорирования. — ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 1389—1392.

2. Андреев В. М., Бибичева А. И., Журавлева М. Н. Душистые вещества из продуктов алкилирования кетонов пренилхлоридом. II. Алкилирование кетонов по методу Манкойш. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1470—1473.
3. Чернышев В. О., Ранг Х. А., Лээтс К. В. 3-Метил-1-фенил-4-гексен-1-оны в качестве душистых веществ. Авт. свид. СССР № 721 402.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/X 1981

УДК 543.422.25+577.15

Спектроскопия ^{13}C -ЯМР простагландинов. Пехк Т., Вялимяе Т., Самель Н., Лопп М., Лилле Ю., Липпмаа Э. — Изв. АН ЭстССР. Химия, 1982, т. 31, № 2, с. 85—90 (рез. эст., англ.)

Анализом химических сдвигов ядер ^{13}C простагландинов показано, что спектроскопия ^{13}C -ЯМР — эффективный метод определения пространственного строения простагландинов. Приведены закономерности, позволяющие определить *E, Z*-конфигурацию двойных связей в боковых цепях, взаимную ориентацию заместителей в пятичленном цикле, а также конфигурацию в асимметричном центре. № 2, с. 85—90 (рез. эст., англ.)

УДК 547.514.472 : 66.095.253

Алкилирование 2-алкил-3-хлорциклопент-2-ен-1-она реактивом Гриньяра и алкилкупратами лития и магния. Лопп М., Грубер Л., Лилле Ю. — Изв. АН ЭстССР. Химия, 1982, т. 31, № 2, с. 91—96 (англ.; рез. эст., рус.)

Изучена реакция алкилирования 2-метил-3-хлорциклопент-2-ен-1-она бромистым этил- и бутилмагнием в присутствии растворимых в эфире комплексов одновалентной меди и без них, а также — дибутилкупратом лития. Показано, что без медных катализаторов в ходе реакции 1,2-присоединения образуются нестабильные купраты, которые легко полимеризуются. В присутствии медных катализаторов в ходе реакции сопряженного 1,4-присоединения отщепляется хлористый водород и образуется 2,3-диалкилциклопент-2-ен-1-он. Это же соединение было получено при использовании диалкилкупратов лития. Рис. 2. Библ. 17 назв.