

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 24. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA, 1975, NR. 2ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 24
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ, 1975, № 2

УДК 547.384; 542.953

К. ЛЭАТС, А. КОГЕРМАН, Кадри АММОН

УПРОЩЕННЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ФАРНЕЗИЛАЦЕТОНА

K. LÄÄTS, A. KOGERMAN, Kadri AMMON. FARNESUOLATSETOONI LIHTSUSTATUD SONTEESI-MENETLUS

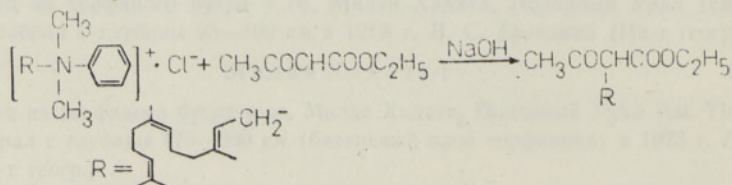
K. LÄÄTS, A. KOGERMAN, Kadri AMMON. AN IMPROVED SYNTHESIS OF FARNESYLACETONE

Как было показано ранее [1], четвертичные аммониевые соли, содержащие замещенные аллильные радикалы у аммониевого азота, способны алкилировать натриевое производное ацетоуксусного эфира, образуя соответствующие С-аллилзамещенные ацетоуксусные эфиры. Кетонным расщеплением последних соединений легко получить С-аллилзамещенные кетоны, например геранилацетон и фарнезилацетон. В работе [1] мы использовали для получения изобутилата натрия, необходимого для превращения ацетоуксусного эфира в ее натриевое производное, методику, которая основывалась на действии едкого натра на изобутанол. Однако, такая методика имеет некоторые неудобства, как например, значительная продолжительность процесса, большая влагочувствительность изобутилата, а при проведении реакции в больших масштабах необходимость регенерации значительных количеств изобутанола.

Наши работы по изучению химических превращений четвертичных аммониевых солей, содержащих терпеноидные радикалы, показали, что они являются прекрасными алкилирующими агентами и способны алкилировать под каталитическим действием едких щелочей кетоны, например ацетон [2].

Представлял интерес испытать в аналогичных экспериментальных условиях возможность алкилирования ацетоуксусного эфира хлористым фарнезилдиметилфениламмонием, так как предполагалось, что эта реакция, по всей вероятности, протекает по такому же механизму.

Проведенными опытами удалось показать, что прямым взаимодействием хлористого фарнезилдиметилфениламмония с ацетоуксусным эфиром в присутствии эквивалентного количества безводного едкого натра или едкого калия реакция протекает в желаемом направлении



и получается фарнезилацетон с выходом и чистотой не ниже, чем по ранее испытанной методике.

Любопытно отметить, что в литературе не описано алкилирование ацетоуксусного эфира галоидными алкилами в таких экспериментальных условиях. Это указывает, по всей вероятности, на большую алкилирующую способность четвертичных аммониевых солей указанного типа по сравнению с галоидными алкилами.

Новая методика значительно упрощает проведение этой реакции — особенно в крупных масштабах.

Экспериментальная часть

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 300 г хлористого фарнезилдиметилфениламмония (полученной по ранее описанной методике [3] из фракции C_{15} теломера изопрена с его гидрохлоридами) и 95 г ацетоуксусного эфира. Включают мешалку и перемешивают 10 мин. Затем добавляют 46,5 г едкого калия и при перемешивании постепенно поднимают температуру реакционной массы до 60°C , и выдерживают эту температуру 3 ч. Затем повышают температуру до 110°C и нагревают при этой температуре еще один час. После охлаждения реакционной массы к ней добавляют 400 мл петролейного эфира и реакционную смесь дважды промывают 10%-ной соляной кислотой (по 600 мл). Эфирный слой промывают 5%-ным раствором соды, затем водой до нейтральной реакции и сушат над MgSO_4 . Отгоняют бензин в небольшом вакууме. К остатку добавляют 900 мл 10%-ного раствора едкого натра и нагревают при 100° с обратным холодильником и при перемешивании в течение 4 ч. После охлаждения добавляют 300 мл воды и экстрагируют петролейным эфиром (дважды по 400 мл). После промывки петролейно-эфирной вытяжки до нейтральной реакции и сушки над MgSO_4 отогнанный петролейный эфир. Остаток был перегнан в вакууме. Получено 101 г фарнезилацетона (выход 65%) т. кип. $145-153^{\circ}$ (2 мм); $n_D^{20} - 1,4805$; $d_4^{20} - 0,8770$. Газовая хроматограмма полученного фарнезилацетона полностью идентична с хроматограммой образца фарнезил-ацетона, полученной по прежней методике [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К., Когерман А., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 18, 33 (1969).
2. Лээтс К., Когерман А., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 18, 242 (1969).
3. Лээтс К., ЖОХ 27, 1869 (1961).

Институт химии

Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию

30/I, 1974