

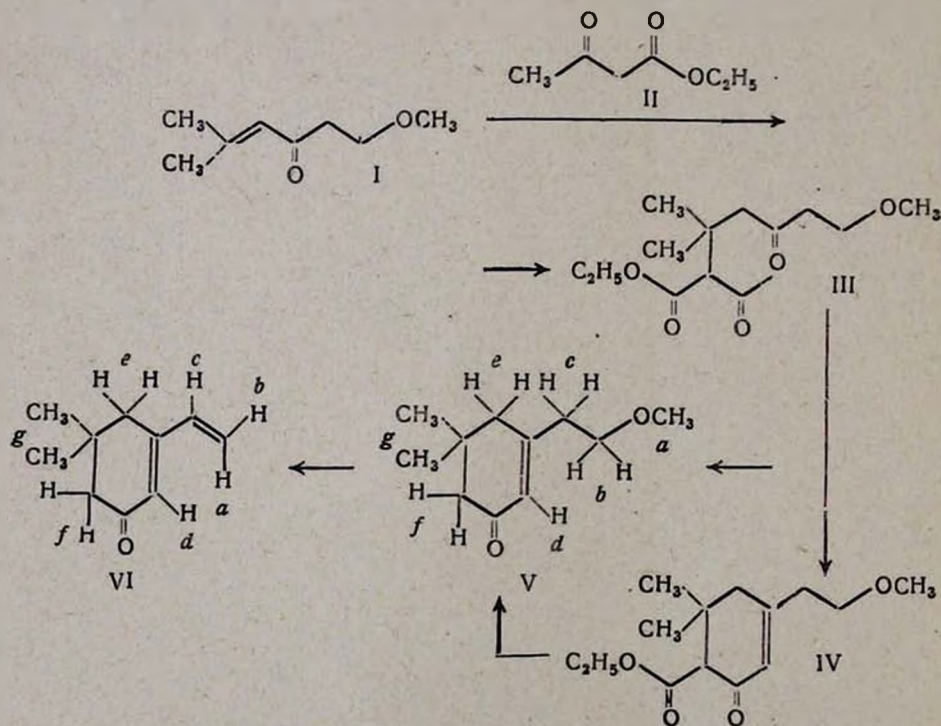
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.38+547.594

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ β' -АЛКОКСИ-
 ЭТИЛКЕТОНОВ С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Известно, что дивинилкетоны в присутствии оснований конденсируются с соединениями, содержащими подвижный водород, по терминальной винильной группе с образованием производных алкенкарбоновых кислот [1]. Аналогичным образом алкилируются и α,β -непредельные β' -алкоксикетоны: реакция опять-таки протекает по потенциальной винильной группе [2].

Нами обнаружено, что β,β -диметилвинил- β' -метоксипропилкетон (I) в присутствии углекислого калия циклоалкилируется ацетоуксусным эфиром с образованием производного циклогексенона (V). Строение полученного продукта доказано ПМР и ИК спектрами, а также превращением его в 5,5-диметил-3-винил-2-циклогексенон (VI) путем нагревания в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты и сравнением последнего (по ГЖХ) с известным образцом [3].



5,5-Диметил-3-(2'-метоксиэтил)-2-циклогексен-1-он (V). Смесь 35,5 г (0,25 моля) I [4], 32,5 г (0,25 моля) ацетоуксусного эфира и 2 г сухого углекислого калия нагревалась при 130° в течение 3 час. Затем смесь обработана 5% раствором соляной кислоты, экстрагирована эфиром, высушена над сернистым магнием. Получено 15 г (33%) V, т. кип. 102°/3 мм, d_4^{20} 0,9724, n_D^{20} 0,4890, M_{RD} 54,01, выч. 52,51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 1630 (-CH=C), 1120 (C-O-CH₃). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,00 с [6H, (CH₃)₂C, g], 2,10 с (2H, CH₂, e), 2,23 с (2H, CH₂, f), 2,40 т (2H, CH₂, c), 3,25 с (3H, OCH₃, a), 3,50 т (2H, CH₂, b), 5,75 с (1H, =CH, d). Найдено %: C 72,92; H 10,01. C₁₁H₁₈O₂. Вычислено %: C 72,53; H 9,90.

5,5-Диметил-3-винил-2-циклогексен-1-он (VI). 10 г V нагревалось в присутствии 0,01 г *n*-толуолсульфокислоты при 100° в течение часа под уменьшенным давлением (40—50 мм рт. ст.). Получено 5 г (60%) VI, т. кип. 81—82°/3 мм, d_4^{20} 0,9800, n_D^{20} 1,5230, M_{RD} 46,75, выч. 45,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 3100, 1595, 990, 910 (-C=CH₂), 1630 (-CH=C в цикле). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,06 с [6H, (CH₃)₂C, g], 2,16 с (2H, CH₂, e), 2,31 с (2H, CH₂, f), 5,39 д (1H, =CH₂, a), 5,79 (1H, =CH₂, b), 5,83 с (1H, =CH, d), 6,50 кв (1H, =CH, c). Найдено %: C 79,78; H 9,88. C₁₀H₁₄O. Вычислено %: C 80,00; H 9,33. По лит. данным, т. кип. 83°/4 мм, n_D^{20} 1,5220 [3].

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, спектры ПМР (в CDCl₃)—на спектрометре «Perkin-Elmer», внутренний эталон ТМС. Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе «Цвет-104» с катарометром, подвижная фаза—хроматон с 15% апиезона (длина колонки 2 м). Расход газа-носителя (гелий) 10 л/час, температура колонки 140—170°.

Аналогичным образом с ацетоуксусным эфиром реагируют и другие α,β -непредельные кетоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 201.
2. С. А. Варганян, Ш. Л. Шахбатьян, Изв. АН АрмССР, ОХН, 14, 43 (1961).
3. H. J. Loth, E. Langer, Archiv. Pharm., 301, 707 (1968).
4. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 453.

Н. М. МОРЛЯН,
Д. С. ХАЧАТРЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Поступило 18 X 1978