

β, γ -不饱和仲烷基乙酰乙酸乙酯的皂化 及芳樟醇衍生物的合成*

郭文松**

蔡 昆

张永敏

(贵州省化工研究所, 贵阳)

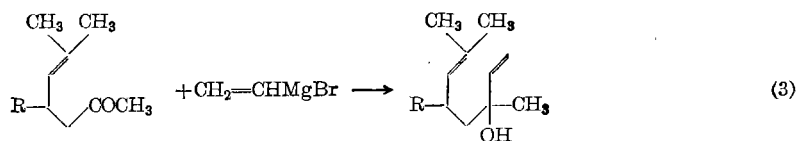
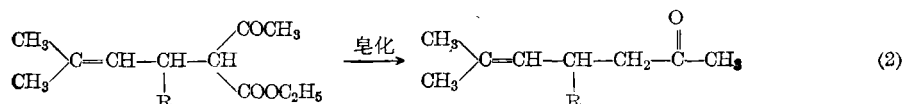
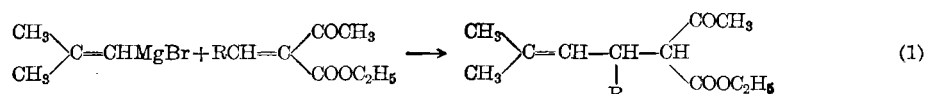
(新乡师范学院化学系, 河南)

(杭州大学化学系)

本文作者^[1]曾从乙烯基类溴化镁与亚烷基乙酰乙酸乙酯的共轭加成反应得到了一系列的 β, γ -不饱和仲烷基乙酰乙酸乙酯。

作者之一^[2]曾报道过取代烃基对于丙二酸酯皂化速度的影响, 因此研究取代烃基对于乙酰乙酸乙酯皂化反应的影响是有意义的。

关于芳樟醇及其衍生物的各种合成方法, 文献上曾有记载^[3~6]。我们参考 Normant 等^[6, 7]的工作, 从 β, γ -不饱和仲烷基乙酰乙酸乙酯的皂化得到一系列新化合物: 4-烷基-6-甲基-庚烯-[5]-酮-[2]类, 后者与乙烯基溴化镁反应合成了数种相应的 5-烷基取代的芳樟醇衍生物, 其反应式如下:



(R = *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, C₆H₅, C₄H₉O, C₈H₁₅)

各种 β, γ -不饱和仲烷基乙酰乙酸乙酯的制备

按我们在前文中所述方法^[1], 以 0.5 克分子的 2, 2-二甲基-1-乙烯基溴化镁和 0.45 克分子的各种亚烷基乙酰乙酸乙酯进行 1, 4-加成, 制得 1-正丙基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯(1); 1-异丁基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯(2); 1-苯基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯(3); 1-呋喃基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯(4) 和 1-(2'-甲基丙基)-[1']-3, 7-二甲基辛二烯-[2, 6]-乙酰乙酸乙酯(5)。产品未经精制, 直接皂化。

各种 β, γ -不饱和仲烷基乙酰乙酸乙酯的皂化

(1) 1-正丙基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯(1)的皂化 按一般方法, 在一圆底烧

* 1978 年 12 月 21 日收到。

本文曾在中国化学会一九七八年年会宣读。

** 郑州工学院王兆勤曾参加部分实验工作。

瓶中称入 28 克氢氧化钾, 加 900 毫升水, 60 毫升乙醇使溶匀。将制得的 **1** 加入, 回流 3 小时至酯层消失, 生成白色有机酸盐的沉淀。稍冷后用稀硫酸中和至微酸性, 再回流 20 分钟。冷却后分出油状物, 水层以 150 毫升乙醚分三次提取, 醚液并入油层, 用水洗至中性, 以无水碳酸钾干燥, 常压蒸去溶剂后减压蒸馏收集产物 6-甲基-4-正丙基庚烯-[5]-酮-[2] (**6**)。

(2) 1-异丁基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯 (**2**) 的皂化 同(1)法, 将 **2** 与氢氧化钾溶液回流 3 小时后, 酯层消失, 得到产物 6-甲基-4-异丁基庚烯-[5]-酮-[2] (**7**)。

(3) 1-苯基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯 (**3**) 的皂化 同(1)法, 将 **3** 与氢氧化钾溶液回流 7 小时后, 酯层消失。得到产物 6-甲基-4-苯基庚烯-[5]-酮-[2] (**8**)。

(4) 1-呋喃基-3-甲基丁烯-[2]-乙酰乙酸乙酯 (**4**) 的皂化 同(1)法, 将 **4** 与氢氧化钾溶液回流 8 小时后, 酯层消失。得到产物 6-甲基-4-呋喃基庚烯-[5]-酮-[2] (**9**)。

(5) 1-(2'-甲基丙烯基-[1'])-3, 7-二甲基辛二烯-[2, 6]-乙酰乙酸乙酯 (**5**) 的皂化按(1)法, 但回流 12 小时后酯层仍不消失。另将蒸馏过的 42 克 **5** (0.13 克分子) 溶于 600 毫升甲醇加 34 克氢氧化钾的溶液中。在 0°C 放置过夜, 蒸出甲醇 450~500 毫升, 将残留液冷却后倾入 150~200 毫升冰水中摇匀, 酸化, 以 250 毫升乙醚分五次提取。合并醚液, 用水洗醚液至中性, 以无水碳酸钾干燥。常压蒸去溶剂后, 减压蒸馏得到产物 (**10**)。

芳樟醇衍生物的合成

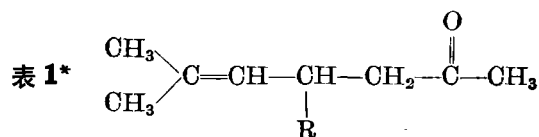
这几个化合物的合成方法相似, 以 3, 7-二甲基-5-苯基辛二烯-[1, 6]-醇-[3] (**13**) 的制备为例。



在装有搅拌器, 回流冷凝器及气体导入管的 500 毫升三颈瓶中, 加入 3 克镁屑 (0.125 克分子), 一小片碘, 40 毫升干燥四氢呋喃及 0.5 毫升溴乙烷。反应引发后, 在搅拌下通入溴乙烯气体, 反应液逐渐变成绿褐色并发热, 控制温度在 40~50°C 之间, 待通入约 20 克溴乙烯后, 若仍有少量镁屑尚未作用完, 可在水浴上回流 0.5 小时, 使其反应完全。在继续搅拌下, 用冰盐浴冷却至 -5~-10°C, 使格氏试剂变为细粒浆状。称取 20.2 克 **8** (0.1 克分子) 溶于 50 毫升无水乙醚中, 在强烈搅拌下, 从滴液漏斗逐滴加入到乙烯基溴化镁中。在室温下搅拌 2 小时、50°C 水浴中搅拌 0.5 小时, 及再在室温下放置 2~3 小时后, 以 20 克氯化铵的饱和冰水溶液水解。分出醚层, 水层用 150 毫升乙醚分三次提取。合并醚液, 用水洗三次 (每次 40 毫升), 以无水硫酸钠干燥, 常压蒸去溶剂后, 减压蒸馏收集产物。

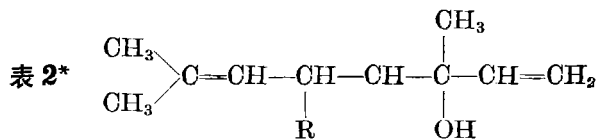
用相似的方法制得 3, 7-二甲基-5-正丙基辛二烯-[1, 6]-醇-[3] (**11**); 3, 7-二甲基-5-异丁基辛二烯-[1, 6]-醇-[3] (**12**) 及 3, 7-二甲基-5-呋喃基辛二烯-[1, 6]-醇-[3] (**14**)。兹将所得 4-取代庚烯酮类及数种 5-取代芳樟醇衍生物的物理常数及产率列于表 1、表 2。



本工作为 4-取代-6-甲基庚烯-[5]-酮-[2] 类和 5-取代芳樟醇类提供了合成方法。表 1 和表 2 所列均为第一次合成的新化合物。

实验结果表明, 含低级烷基的 β , γ -不饱和仲烷基乙酰乙酸乙酯的皂化反应比含芳基者易于进行, 而含烯属萜基者较难皂化, 主要由于取代基空间阻碍的影响。至于取代基



编 号	经验式	R-	沸 点 °C/毫米	折 射 率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	MR _D		元 素 分 析 (%)				产 率 %
						计 算 值	实 验 值	计 算 值		实 验 值		
								C	H	C	H	
6	C ₁₁ H ₂₀ O	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	108~ 114/12	1.4691	0.8964	52.59	52.19	78.51	11.98	78.48	11.58	35.2
7	C ₁₂ H ₂₂ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	82~ 86/8	1.4521	0.8747	57.22	56.44	79.06	12.16	78.86	11.84	30.5
8	C ₁₄ H ₁₈ O		122~ 124/5	1.5324	0.9886	63.09	63.21	83.12	8.97	82.87	8.72	49.5
9	C ₁₂ H ₁₆ O ₂		104~ 108/4	1.4964	1.0016	55.92	55.80	74.97	8.39	74.68	8.32	47.8
10	C ₁₇ H ₂₈ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	138~ 140/4	1.5325	0.9604	79.43	79.64	82.20	11.36	82.44	10.97	31.1



编 号	经 验 式	R—	沸 点 °C/毫米	折 射 率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	MR _D		元 素 分 析 (%)				产 率 %
						计算值	实验值	计 算 值		实 验 值		
								C	H	C	H	
11	C ₁₃ H ₂₄ O	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	74~ 78/4	1.4729	0.8774	63.00	62.64	79.53	12.32	79.82	11.96	35.7
12	C ₁₄ H ₂₆ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78~ 82/4	1.4631	0.8720	67.63	66.33	79.94	12.46	79.82	12.01	47.6
13	C ₁₆ H ₂₂ O		119~ 121/4	1.5287	0.9685	73.53	73.22	83.43	9.63	83.17	9.39	62.1
14	C ₁₄ H ₂₀ O ₂		136~ 138/16	1.5025	0.9846	66.33	66.33	76.33	9.15	76.32	9.01	64.9

* 物理常数数值均未经校正。

对乙酰乙酸乙酯皂化速度的影响的定量关系,尚待进一步研究。

在本文工作结束以后,曾注意到 Свищев 等^[8]重复了 Normant^[6]的工作,从 6-甲基庚烯-[5]-酮-[2]与乙烯基溴化镁作用制得芳樟醇。

参 考 文 献

- [1] 张永敏、蔡昆、郭文松, 高等学校自然科学学报(化学化工版), 第五期, 419(1965).
[2] Чай Кунь, *ЖОХ* **31**, 1554(1961).
[3] И. Н. Назаров, В. П. Гусев, В. И. Гунар, *Изв. АН СССР, ОХН*, **10**, 1267(1957).
[4] W. Kimel, J. D. Surmatis, J. Weber, G. O. Chase, N. W. Sax, A. Ofner, *J. Org. Chem.* **22**, 1611(1957).
[5] J. D. Surmatis, A. Ofner, *J. Org. Chem.* **28**, 2735(1963).
[6] H. Normant, *Compt. Rend.* **240**, 631(1955).
[7] T. Cuvigny, H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, 2423(1961).
[8] А. А. Свищук, Н. Н. Высоцкий, Ф. Д. Гринберг, *Украинский Хим. Жур.* **41** 846(1975).

**SAPONIFICATION OF β , γ -UNSATURATED *SEC*-ALKYL
ACETOACETIC ACID ESTERS AND THE SYNTHESIS
OF LINALOOL DERIVATIVES**

GUO WEN-SONG

(Guizhou Institute of Chemical
Engineering, Guiyang)

CAI KUN

(Department of Chemistry, Xingxiang
Normal College, Henan)

ZHANG YONG-MIN

(Department of Chemistry,
Hangzhou University)

ABSTRACT

According to the Grignard's method modified by Normant, the corresponding vinyl magnesium bromide was prepared by treating the 2, 2-dimethyl vinyl bromide (isobutenyl bromide) with metallic magnesium in tetrahydrofuran. With this Grignard-Normant reagent and alkylidene acetoacetic acid esters (at the temperature of -10 to -5°C), we had obtained a series of unsaturated *sec*-alkyl acetoacetic acid esters which were then saponified to give 4-alkyl-6-methyl-5-heptene-2-ones. 5-substituted linalools were thus obtained by the reactions of these heptenones with vinyl magnesium bromide in fair yield.