ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIII, № 4, 1960 Химические науки

С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян

Химия винилацетилена

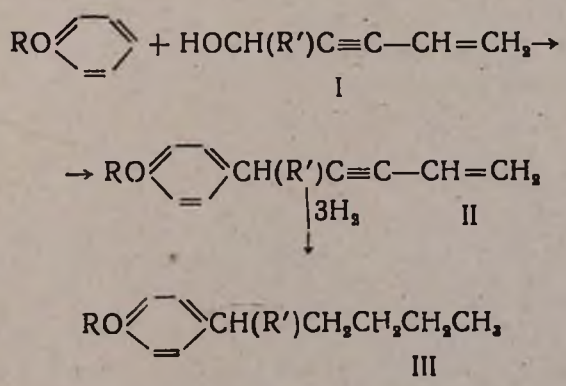
Сообщение XXIII. Синтез винилацетиленовых фенолов и их метиловых эфиров

Ароматические винилацетиленовые соединения, и в частности фенолы, вследствие трудности их синтеза до настоящего времени оставались мало изученными. Однако разработка доступного метода их получения имела бы не только теоретический, но и практический интерес, так как путем гидрирования винилацетиленовых фенолов можно получить целый ряд новых *n*-алкилфенолов, которые могли бы найти свое практическое применение для синтеза как поверхностно-активных веществ [1], так и моющих средств [2].

Назаров и Кузнецова [3] показали, что алкилированием фенола или анизола диметилвинилэтинилкарбинолом и метилэтилвинилэтинилкарбинолом можно получить винилацетиленовые фенолы и их метиловые эфиры.

В настоящей статье мы поставили себе целью получить различные винилацетиленовые фенолы и их эфиры, содержащие алкильные, алициклические и гетероциклические радикалы.

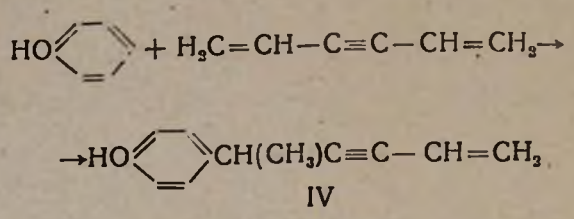
Оказалось, что аналогично третичным винилацетиленовым карбинолам вторичные винилацетиленовые карбинолы (I) при нагревании до 60—65° в течение 40—50 часов в присутствии фосфорной кислоты с фенолом или анизолом образуют соответствующие винилацетиленовые фенолы и их эфиры (II):



II $R'=CH_3$, C_3H_7, изо-C_3H_9; $R=H$, CH_3; III $R'=CH_3$, C_3H_7; $R=H$

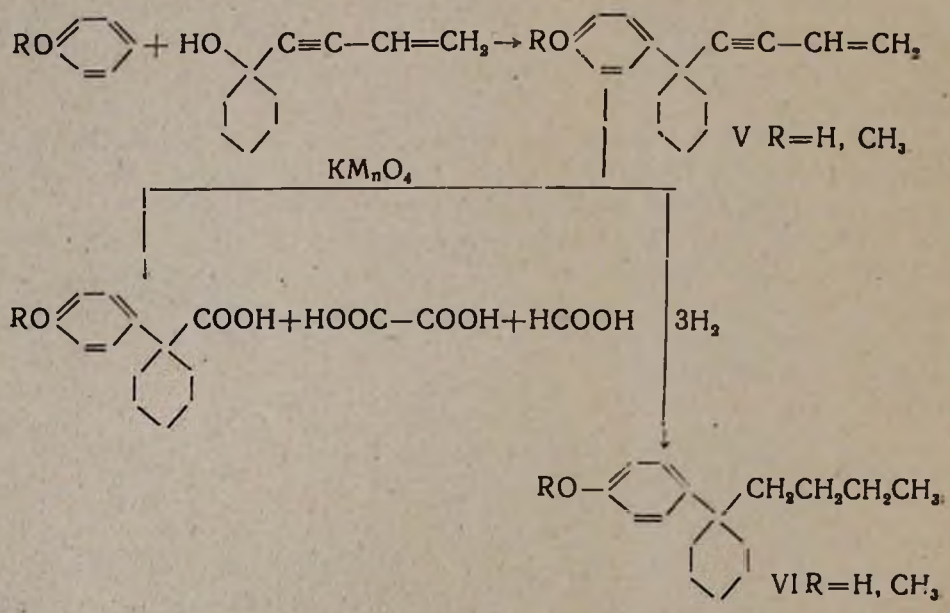
Полученные винилацетиленовые фенолы в присутствии платинового катализатора в среде абсолютного этилового спирта поглощают по три молекулы водорода, образуя насыщенные *п*-алкилфенолы (III).

Интересно отметить, что в аналогичных условиях дивинилацетилен также вступает в реакцию конденсации с фенолом по следующей схеме:



Константы полученного соединения (IV) совпадают с константами продукта, полученного в результате алкилирования фенола метилвинилэтинилкарбинолом.

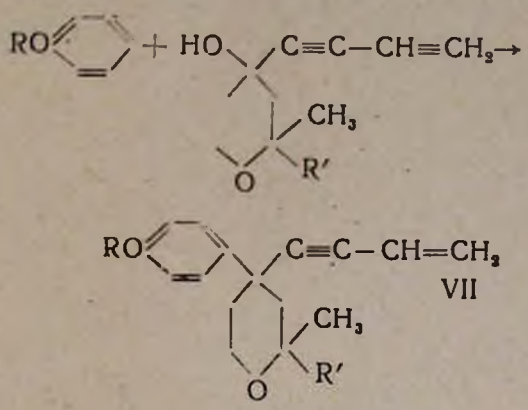
Нами установлено также, что в тех же условиях с фенолом и анизолом легко конденсируется и 1-винилэтинилциклогексанол-1 с образованием 1-винилэтинил-1-*п*-алкокси- или оксифенилциклогексана (V):



которые гидрируются аналогично алкилзамещенным винилацетиленовым фенолам с образованием насыщенного алициклического фенола и его метилового эфира соответственно (VI).

Окислением (V) ($R=CH_3$) нам удалось выделить муравьиную, щавелевую и 1-*п*-метоксифенил-1-циклогексанкарбоновую кислоты, чем и подтверждается приписанная ему структура.

Аналогично протекает и реакция алкилирования фенола и анизола 4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранолами. Так, например, 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-4-винилэтинил-4-пиранолы алкилируют фенол и анизол с образованием соответствующих гетероциклических винилацетиленовых фенолов и их эфиров (VII):



VII

$R'=CH_3$, C_2H_5; $R=H$, CH_3

Экспериментальная часть

Исходные вторичные винилацетиленовые спирты [4], 1-винилэтинилциклогексанол-1 [5], 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол [6], 2-метил-2-этил-4-винилэтинилетатрагидро-4-пиранол [7] были синтезированы известным способом; их константы совпадают с литературными данными.

Все опыты по конденсации проведены в трехгорлой колбе, снабженной термометром, механической мешалкой и обратным холодильником.

Конденсация 1-винилэтинилциклогексанола-1 с фенолом. К 60 г фенола и 20 *мл* фосфорной кислоты (d=1,71) по каплям прибавлено 63 г 1-винилэтинилциклогексанола-1. Реакционная смесь нагревалась в течение 42 часов при температуре 60—65°. По окончании реакции смесь экстрагирована эфиром; эфирный раствор промыт 10%-ным раствором едкого натра для извлечения кислых продуктов непрореагировавшего фенола. Щелочные вытяжки подкислены разбавленной соляной кислотой, продукт реакции экстрагирован эфиром; эфирный экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 78 г продукта реакции. При вторичной перегонке выделено 60 г 1 винилэтинил-1-*п*-оксифенилциклогексана.

Остальные винилацетиленовые фенолы синтезированы тем же способом. Условия реакции и константы полученных соединений приведены в таблице.

Аналогично протекает реакция алкилирования фенола, когда вместо метилвинилэтинилкарбинола берется дивинилацетилен, но в этом случае выход продукта реакции уменьшается.

$R—C\equiv C—CH=CH_2$

R	Количество исходных веществ: винилац. карбинол в г	фенол или анизол в г	фосфорн. кислота в мл	Т. нагревания в° С	Продол. нагревания в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D: найдено	вычислено	Анализ на С, Н: найдено С	найдено Н	вычислено С	вычислено Н
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$HOC_6H_4CH(CH_3)$—	25	24	6	60	45	29	126—127	5	1,5690	1,0338	54,55	53,07	83,78 83,72	6,76 6,97	83,72	6,97
$H_3COC_6H_4CH(CH_3)$—	14	18	4	60	50	17	110—112	4	1,5450	1,0001	58,80	57,80	84,22 84,28	7,69 8,04	83,87	7,53
$HOC_6H_4CH(C_3H_7)$=	53	50	17	60—62	40	30	129—132	2	1,5543	1,9869	65,37	62,31	83,86 84,15	8,13 8,46	84,00	8,00
$H_3COC_6H_4CH(C_3H_7)$—	20	15	5	65—67	55	16	115—118	1	1,5401	0,9862	68,23	67,04	84,15 83,87	8,64 8,70	84,11	8,41
$HOC_6H_4CH(изо\text{-}C_3H_7)$—	40	30	15	65	45	20	140—141	6	1,5560	1,0039	63,40	62,31	83,73 83,64	8,22 8,19	84,00	8,00
$H_3COC_6H_4CH(изо\text{-}C_3H_7)$—	21	18	4	65	60	15	107—109	2	1,5322	0,9745	68,04	67,04	84,36 84,28	8,37 8,37	84,11	8,41
$HOC_6H_4CH(изо\text{-}C_4H_9)$—	30	15	6	60	36	25	137—140	3	1,5452				84,03 84,26	8,48 8,38	84,11	8,41

1	2	3	4	5	6
$H_3CO_6H_4CH-$ (изо-C_4H_9)	12	9	4	65°	60
HOC_6H_4	63	60	20	60—65	42
$H_3COC_6H_4$	30	20	6	60—65	46
HOC_6H_4, $(CH_3)_2$, O	72	36	12	55—57	30
$H_3COC_6H_4$, $(CH_3)_2$, O	15	9	4	60	40
$H_3COC_6H_4$, CH_3, C_2H_5, O	11	8	4	62	36

7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
18	125—126	3	1,5356				83,[illegible]9 83,90	8,96 9,12	84,21	8,77
53	150—152	1	1,5681				85,20 85,03	8,36 8,22	84,95	7,96
25	144—146	3	1,5590	1,0236	75,70	74,08	85,25 85,43	8,38 8,54	85,00	8,33
							80,00 79,66	8,21 8,16	79,68	7,81
21	т. пл. 157	—								
15	168—170	6	1,5530	1,0437	82,79	80,34	80,51 80,77	8,09 8,28	80,00	8,14
12	142—145	1	1,5522	1,0317	87,98	84,96	80,19 80,12	8,25 8,43	80,28	8,45

Конденсация 1-винилэтинилциклогексанола-1 с анизолом. К 20 *г* анизола и 6 *мл* фосфорной кислоты (d=1,71) через капельную воронку в течение одного часа прибавлено 30 *г* 1-винилэтинилциклогексанола-1. Реакционная смесь нагревалась в течение 46 часов при температуре 60—65°. По окончании реакции смесь несколько раз экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 22 *г* продукта реакции. При вторичной перегонке выделено 16,8 *г* 1-винилэтинил-1-*п*-метоксифенилциклогексана.

Остальные винилацетиленовые анизолы синтезированы аналогично. Условия реакции и константы полученных соединений приведены в таблице.

Окисление 1-винилэтинил-1-п-метоксифенилциклогексана. К смеси 6 *г* винилацетиленового анизола и 150 *мл* воды при непрерывном перемешивании в течение 5 часов небольшими порциями прибавлено 28,6 *г* мелкорастертого перманганата калия. Затем реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день она перемешивалась еще 3 часа. Перекись марганца отфильтрована, остаток многократно промыт горячей водой. Водный раствор экстрагирован эфиром. После отгонки эфира в колбе ничего не осталось. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане, остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (11 *мл*). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния, после отгонки эфира выпали белые кристаллы гидрата щавелевой кислоты с т. пл. 99—100°. При стоянии в эксикаторе получена безводная щавелевая кислота с т. пл. 189°. Смешанная проба со щавелевой кислотой не дает депрессии.

Из жидкого остатка выделены муравьиная кислота (доказано по каломельному методу) и третья кислота с т. кип. 210° при 11 *мм*.

Найдено %: C 71,65; 71,44; H 7,55; 7,56
$C_{14}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 71,79; H 7,69.

Это соответствует 1-*п*-метоксифенил-1-циклогексанкарбоновой кислоте.

Гидрирование 1-винилэтинил-1-п-оксифенилциклогексана. 3 *г* замещенного фенола гидрировалось в среде 10 *мл* этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Поглотилось рассчитанное количество водорода. После отгонки спирта остаток перегнан в вакууме. Получено 2,5 *г* 1-бутил-1-*п*-оксифенил-1-циклогексана, т. кип. 149—150 при 3 *мм*; n_D^{20} 1,5338.

Найдено %: C 83,10; 83,40; H 10,28; 10,46
$C_{16}H_{24}O$. Вычислено %: C 82,75; H 10,34.

Гидрирование 1-винилэтинил-1-п-метоксифенилциклогексана. 1 *г* замещенного анизола (V, R=CH_3) гидрировался аналогично вышеописанному. Получено 0,7 *г* 1-бутил-1-*п*-метоксифенил-1-циклогексана, т. кип. 136—138° при 5 *мм*; n_D^{20} 1,5240.

Найдено %: C 82,46; 82,26; H 10,45; 10,33
$C_{17}H_{26}O$. Вычислено %: C 82,92; H 10,57.

Гидрирование 4-п-оксифенилоктен-7-ина-5. Аналогично вышеописанному гидрировалось 4 г винилацетиленового фенола (II $R'=C_3H_7$; R=H). Получено 3,3 г 4-*п*-оксифенилоктана, т. кип. 113—114° при 3 *мм*; n_D^{20} 1,5060; d_D^{20} 0,9421. MR_D найдено 64,96, вычислено 64,78.

Найдено %: C 81,32; 81,26; H 10,25; 10,47
$C_{14}H_{22}O$. Вычислено %: C 81,55; H 10,68.

Гидрирование 2-п-оксифенилгексен-5-ина-3. 3 г замещенного фенола гидрировалось аналогично вышеописанному. Получено 2,5 г 2-*п*-оксифенилгексана, т. кип. 113—114° при 5 *мм*; n_D^{20} 1,5425; d_D^{20} 1,0018. MR_D найдено 55,96, вычислено 55,54.

Найдено %: C 80,90; 80,62; H 9,50; 9,68
$C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C 80,89; H 10,11.

Выводы

1. При конденсации фенола и анизола со вторичными винилацетиленовыми карбинолами в присутствии фосфорной кислоты получаются *п*-замещенные винилацетиленовые фенолы и анизолы (II).

2. В аналогичных условиях происходит и конденсация дивинилацетилена с фенолом.

3. Установлено, что 2-винилэтинилциклогексанол-1 и замещенные 4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранолы также конденсируются с фенолом и анизилом с образованием соответствующих винилацетиленовых соединений (V, VII).

Строение винилацетиленовых фенолов доказано окислением 1-*п*-метоксифенил-1-винилэтинилциклогексана.

4. Показано, что винилацетиленовые фенолы и их эфиры легко гидрируются в присутствии платинового катализатора в растворе этилового спирта с образованием соответствующих *п*-алкилфенолов и их эфиров (III, VI).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 V 1960

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ղ. Վարզապետյան և Շ. Հ. Բաղանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXIII. Վինիլացետիլենային ֆենոլների և նրանց մեթիլեթերների սինթեզը

Ամփոփում

Նաղարովը և աշխատակիցները ցույց են տվել, որ դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլը և մեթիլէթիլվինիլէթինիլկարբինոլը կոնդենսվում են ֆենոլի և անիզոլի հետ, առաջացնելով համապատասխան վինիլացետիլենային միացություններ։

Քանի որ արոմատիկ կորիզ պարունակող վինիլացետիլենային միացությունները չափազանց քիչ են ուսումնասիրված, իսկ նրանք կարող են գործնական հետաքրքրություն ներկայացնել, մենք նպատակ դրեցինք ու մշակեցինք նման տիպի միացությունների ստացման ընդհանուր եղանակ և ուսումնասիրեցինք նրանց որոշ փոխարկումները։

Մեր աշխատանքների ընթացքում պարզվեց, որ նման երկրորդային և երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտները, ինչպես նաև դիվինիլացետիլենը կոնդենսվում են ֆենոլի և անիզոլի հետ՝ առաջացնելով համապատասխան վինիլացետիլենային ֆենոլներ կամ նրանց եթերները։

Պարզվել է նաև, որ նման արդյունք է ստացվում հետերոցիկլիկ և ալիցիկլիկ վինիլացետիլենային սպիրտների և ֆենոլի ու անիզոլի փոխազդեցության ռեակցիայի ժամանակ։

Ցույց է տրված, որ ինչպես վինիլացետիլենային ֆենոլները, նույնպես և նրանց եթերները, պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ կլանում են ջրածնի երեք մոլեկուլ և առաջանցում համապատասխան պ-ալկիլֆենոլներ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. Г. Мизуч, Р. А. Ланина*, Хим. наука и пром. 4, 5, 592 (1959).
2. *Ch. F. Jellnak, R. H. Mayhen*, J. Textile Res. 24, 765 (1954).
3. *И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова*, Изв. АН СССР, ОХН 431 (1941); 392 (1942).
4. *И. Н. Назаров. А. Н Елизарова*, Изв. АН СССР, ОХН 2, 189 (1940); *W. H. Carothers, G. J. Berchet*, J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).
5. *И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина*, Изв. АН СССР, ОХН 633 (1946).
6. *И. Н. Назаров, И. В. Торгов*, Изв. АН СССР, ОХН 129 (1943).
7. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960).