

т. кип. 59° при 1 мм; n_D^{20} 1,5283; d_4^{20} 0,9374. M_{RD} найдено 52,70, вычислено 50,57.

Найдено %: С 81,52; Н 9,12

$C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: С 81,48; Н 8,64.

Окисление 1-фенил-3-метоксибутена-1 (II). 6,5 г непредельного эфира (II) смешано со 100 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 3,5 часов маленькими порциями внесено 20 г перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах $8-10^\circ$. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане, и остаток подкислен соляной кислотой. Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, и раствор высушен сульфатом магния. После отгонки большей части эфира выпали кристаллы бензойной кислоты [5] с т. пл. после перекристаллизации $120-121^\circ$ (т. пл. смешанной пробы не дает депрессии с известным образцом). Остаток перегнан в вакууме. Получена α -метоксипропионовая кислота с т. кип. 67° при 3 мм, n_D^{20} 1,4140. α -Метоксипропионовая кислота имеет т. кип. $108-110^\circ$ при 30 мм, n_D^{20} 1,4180 [6].

1-Фенил-1-ацетокси-3-метоксибутан (III). Смесь 60 мл ледяной уксусной кислоты, 10 г ацетата натрия и 13 г хлорида (I, $R=CH_3$) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 36 часов при $108-110^\circ$. После охлаждения к реакционной смеси добавлено 15 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом натрия, и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 11 г ацетата (III), т. кип. 97° при 2 мм; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,0260. M_{RD} найдено 61,93, вычислено 61,16.

Найдено %: С 70,64; Н 8,31

$C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 70,27; Н 8,20.

1-Фенил-3-метоксибутанол-1 (IV). Смесь 60 мл 15%-ного водного раствора едкого кали и 15 г хлорида (I, $R=CH_3$) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 36 часов при 100° . После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 12 г алкоксиспирта (IV), т. кип. 124° при 6 мм; n_D^{20} 1,5025; d_4^{20} 1,0140. M_{RD} найдено 52,56, вычислено 52,40.

Найдено %: С 73,66; Н 8,88

$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,41; Н 8,91.

Гидролиз ацетата (III). Смесь 7 г ацетата (III) и 50 мл 5%-ного раствора едкого кали при перемешивании нагревалась в течение 50 часов при 90° . После соответствующей обработки получено 4,5 г 1-фенил-3-метоксибутанола-1 (IV), идентичного спирту, полученному гидролизом хлорида (I, $R=CH_3$), т. кип. 125° при 6 мм, n_D^{20} 1,5018.

1-Фенил-1-этокси-3-метоксибутан (V). К смеси 15 г порошкообразного едкого кали и 70 мл этилового спирта при перемешивании в течение 25 минут прибавлено по каплям 15 г хлорида (I, $R=CH_3$). Реакционная масса нагревалась на водяной бане при $65-70^\circ$ в течение 14 часов. Смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 12,5 г ожидаемого эфира (V), т. кип. $70-71^\circ$ при 1 мм; n_D^{20} 1,5177; d_4^{20} 0,9526. MR_D найдено 61,82, вычислено 66,04.

Найдено %: С 75,37; Н 9,57
 $C_{13}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61.

1-Фенил-1-фениламино-3-метоксибутан (VI). Смесь 10 г хлорида (I, $R=CH_3$), 9 г свежеперегнанного анилина и 10 мл воды при непрерывном перемешивании нагревалась в течение 25 часов при $85-90^\circ$. Охлажденная реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 12,5 г (84,34%) 1-фенил-1-фениламино-3-метоксибутана, т. кип. 162° при 1 мм; n_D^{20} 1,5438; d_4^{20} 1,0040. MR_D найдено 92,60, вычислено 93,26.

Найдено %: N 5,51
 $C_{20}H_{21}ON$. Вычислено %: N 4,71.

В ы в о д ы

Показано, что α -хлоралкиловые эфиры в присутствии хлористого цинка в растворе эфира присоединяются к стиrolу с образованием γ -хлорэфиров ароматического ряда, и изучены некоторые превращения 1-фенил-1-хлор-3-метоксибутана.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 19 VI 1962

Ս. Հ. Վարդանյան և Ֆ. Վ. Դանգյան

α -ՔԼՈՐԱԼԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՍՅԻՐՈՒՄԵՆ ԵՎ 1-ՖԵՆԻԼ-1-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹՕՔՍԻԲՈՒՏԱՆԻ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Աշխատանքի նպատակն է եղել իրականացնել α -քլորալկիլեթերների և ստիրոլի միացման ռեակցիան: Պարզված է, որ α -քլորալկիլեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են ստիրոլին, առաջացնելով γ -քլորեթերներ (I): Քլորիդի (I, $R=CH_3$) կառուցվածքը ապացուցված է սպիրտալին լուծույթում, նատրիումի էթիլատի ներդրուկությամբ պոկելով քլորաջրածինը և ստացված պրոդուկտը օքսիդացնելով:

Յուլց է տրված, որ քլորիդ (I, $R=CH_3$) քացախաթթվի լուծույթում
ռեակցիայի մեջ է մտնում նատրիումի ացետատի հետ, տալով ացետատ (III):
Վերջինիս հիդրոլիզով ստացվել է սպիրտ (IV), որը իդենտիկ է քլորիդի (I,
 $R=CH_3$) հիդրոլիզից ստացված սպիրտին: Քլորիդ (I, $R=CH_3$) տաքացնելով
էթիլալկոհոլի լուծույթում կծու կալիումի ներկալուծվածք առաջացել է 1-մե-
թօքսի-1-ֆենիլ-3-էթօքսիրուտան (V): Քլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում
անիլինի հետ, տալով γ -ամինոնեթեր (VI):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 423.520 [С. 1935, II, 920]; Пат. США 2.024.749 [С. 1936, I, 4071]; Ш. Мамедов, ЖОХ 27, 1499 (1957).
2. F. Straus, W. Till, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); Н. Пудовик, Б. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 427 (1946).
3. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 133 (1961); С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 63 (1962).
4. Ш. Мамедов, Д. Н. Хидиров, Азерб. хим. журнал 2, 29 (1961).
5. Словарь орг. соед. I. ИЛ, Москва, 1949, 224.
6. D. Gauthier, Ann. chim. Phys. 16, 315 (1909).