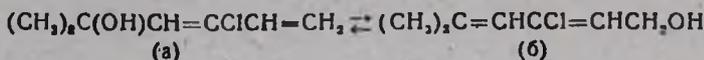
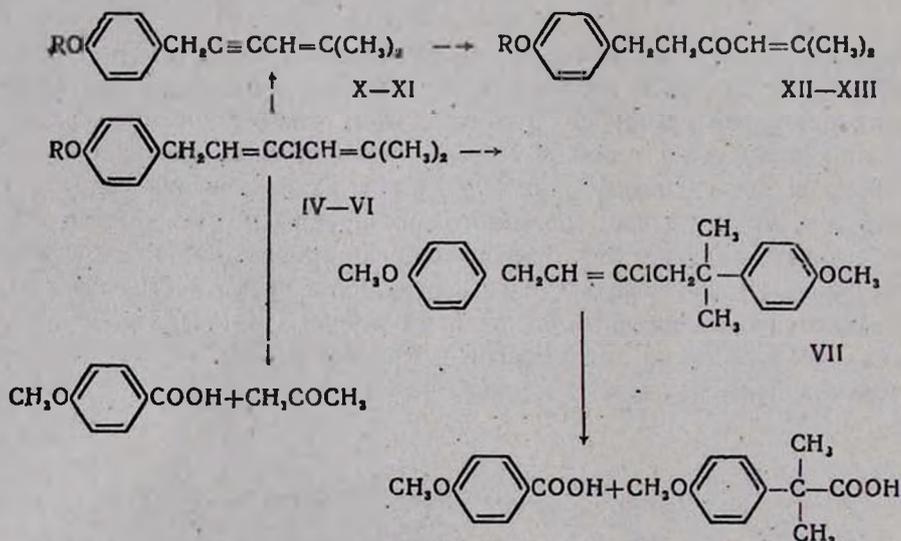


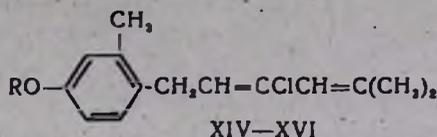
В случае алкилирования вышеуказанных фенолов и фенолоэфиров с помощью хлордиенового спирта в присутствии ортофосфорной кислоты ($d=1,71$) реакция протекает аналогично, но выход продуктов реакции повышается. Кроме того, и в данном случае продукт алкилирования анизола с помощью первичного хлордиенового спирта (б) оказался идентичным с продуктом алкилирования анизола третичным хлордиеновым спиртом (а). Избирательный характер алкилирования третичным хлордиеновым спиртом (а) также надо объяснить изомеризацией исходного спирта в соответствующий первичный хлордиеновый спирт (б) по схеме:



Строение синтезированных замещенных фенолов доказано окислением с помощью перманганата калия. При окислении (IV) выделены анисовая кислота и ацетон. Окислением продукта (VII) выделены анисовая и *m*-метоксифенилдиметилуксусная кислоты. Отщеплением хлористого водорода от замещенных фенолоэфиров (IV, V) получены винилацетиленовые (X—XI) фенолоэфиры:



При гидратации *m*-замещенных фенолоэфиров (X, XI) в водном растворе этилового спирта в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты получены β, β-диметилвинил-β'-*m*-алкоксифенилэтилкетоны (XII—XIII). Алкилирование эфиров *m*-крезола приводит к синтезу соответствующих замещенных крезолоэфиров (XIV—XVI):



XIV R=C₂H₅, XV R=C₃H₇, XVI R=изо-C₈H₁₁

Экспериментальная часть

Исходные дихлориды (I и II), а также первичный хлордиеновый спирт получены по известной прописи [2, 3]. Третичный хлордиеновый спирт [2] получен с выходом 65—70% гидролизом диенового дихлорида в 20%-ном растворе поташа с расчетом на моль дихлорида 1,5 моля поташа при нагревании в течение 15 часов и при 50—60°.

Все опыты проводились в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Температуры кипения синтезированных соединений приведены после вторичной перегонки.

1-(п-Оксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (III). В круглодонную колбу помещено 26 г фенола и 3 г хлористого алюминия. Реакционная смесь подогрета до растворения хлористого алюминия в феноле, затем охлаждена смесью льда с солью, и через капельную воронку в течение двух часов внесено 43 г дихлорида (I). В этих условиях смесь перемешивалась еще два часа. На следующий день содержимое колбы (очень густая масса) экстрагировано эфиром, промыто раствором соды, высушено сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получен 21 г (41,6%) 1-(п-оксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (III), т. кип. 172—173° при 2 мм, n_D^{20} 1,5472; d_4^{20} 1,0740. M_{R_D} найдено 65,72, вычислено 64,09.

Найдено %: С 69,64; Н 6,60; Cl 16,48

C₁₃H₁₅OCl. Вычислено %: С 70,11; Н 6,74; Cl 15,95.

Смолистый остаток 26 г.

1-(п-Метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (IV). Алкилирование анизола: а) первичным дихлоридом (I). В колбу помещено 84 г анизола, 3 г хлористого алюминия, и при охлаждении смесью льда с солью (—5°) по каплям добавлено 50 г дихлорида (I).

Перемешивание продолжалось в течение 5 часов при 17°. Дальнейшая обработка—как в предыдущем опыте. Получено 32 г (45,9%) 1-(п-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 144—145° при 3 мм, n_D^{20} 1,5428; d_4^{20} 1,0780. M_{R_D} найдено 69,19, вычислено 68,83.

Найдено %: С 70,69; Н 7,17; Cl 15,06

C₁₄H₁₇OCl. Вычислено %: С 71,03; Н 7,18; Cl 15,01.

Смолистый остаток 18 г.

б) Третичным дихлоридом (II). Аналогично вышеописанному из 45 г анизола и 56 г дихлорида (II) в присутствии 2 г хлористого алю-

миния получено 26 г (32,4%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 145—146° при 3 мм; n_D^{20} 1,5432.

в) Третичным хлордиеновым спиртом. В колбу помещено 13 г анизола, 4 мл ортофосфорной кислоты ($d=1,71$) и 14,6 г третичного хлордиенового спирта. Смесь нагревалась при 65° в течение 30 часов. После обычной обработки получено 20 г (72,4%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 148—150° при 4 мм; n_D^{20} 1,5439.

г) Первичным хлордиеновым спиртом. Из 6 г анизола, 2 мл ортофосфорной кислоты и 8 г первичного хлордиенового спирта [4] получено 8 г (62%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4, т. кип. 143—145° при 3 мм; n_D^{20} 1,5438.

1,5-Ди-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексен-2 (VII). В колбу помещено 56 г анизола, 3 г хлористого алюминия и при охлаждении смесью льда с солью добавлено 32 г дихлорида (I). Перемешивание продолжалось в течение 14 часов при 17°. Обработка проведена обычным путем. Получены: I фракция—7 г (9,1%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 145—146° при 3 мм; n_D^{20} 1,5425. II фракция—30 г (39,2%) 1,5-ди-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (VII), т. кип. 220—221° при 3 мм, n_D^{20} 1,5593; d_4^{20} 1,1140. MR_D найдено 99,91, вычислено 99,66.

Найдено %: С 73,06; Н 7,25; Cl 10,23

$C_{21}H_{25}O_2Cl$. Вычислено %: С 73,36; Н 6,98; Cl 10,30.

Алкилирование фенетола 5-метил-1,3-дихлоргексадиеном-2,4 (I). Аналогично вышеописанному из 37,2 г фенетола и 35 г дихлорида (I) в присутствии 2 г хлористого алюминия при перемешивании в течение 12 часов при 17° получено: 5 г (20,4%) 1-(*n*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (V), т. кип. 152—154° при 4 мм, n_D^{20} 1,5361; d_4^{20} 1,0605. MR_D найдено 73,70, вычислено 73,44.

Найдено %: С 71,21; Н 7,29; Cl 14,50

$C_{15}C_{12}OCl$. Вычислено %: С 71,85; Н 7,58; Cl 14,17.

Остаток 42,5 г, из которого перегнано 3 г. Получено 2 г 1,5 ди-(*n*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (VIII), т. кип. 223—225° при 3 мм; n_D^{20} 1,5529.

Найдено %: С 73,62; Н 7,56; Cl 8,99

$C_{23}H_{29}O_2Cl$. Вычислено %: С 74,09; Н 7,78; Cl 9,53.

Алкилирование бутилового эфира фенола 5-метил-1,3-дихлоргексадиеном-2,4 (I). 13,4 г бутилового эфира фенола, 12 г дихлорида в присутствии 1 г хлористого алюминия перемешивались аналогично описанному выше в течение 10 часов. После обычной обработки получены: I фракция—2,5 г (12,4%) 1-(*n*-бутоксифенил)-3-хлор-5-метилгек-

сациена-2,4 (VI), т. кип. 159—161° при 1 мм, n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 1,0293. MR_D найдено 83,62, вычислено 82,68.

Найдено %: С 72,80; Н 8,33; Cl 13,08
 $C_{17}H_{23}OCl$. Вычислено %: С 73,24; Н 8,25; Cl 12,74.

II фракция—6,4 г (31,6%) 1,5-ди-(*n*-бутоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (IX), представляющего собой очень густую жидкость, т. кип. 219—222° при 1 мм; n_D^{20} 1,5560.

Найдено %: С 75,57; Н 8,64; Cl 8,99
 $C_{27}H_{37}O_2Cl$. Вычислено %: С 75,61; Н 8,63; Cl 8,28.

1-(*n*-Изоамилокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (XVI). Из 23 г изоамилового эфира *m*-крезола и 18 г дихлорида (I) в присутствии 1,5 г хлористого алюминия в течение 6 часов при 16° аналогично описанному выше получен 21 г (62,8%) 1-(*n*-изоамилокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (XVI), т. кип. 172—175° при 2 мм, n_D^{20} 1,5268; d_4^{20} 1,0212. MR_D найдено 92,26, вычислено 91,92.

Найдено %: С 74,02; Н 8,52; Cl 11,59
 $C_{19}H_{27}OCl$. Вычислено %: С 74,39; Н 8,80; Cl 11,58.

1-(*n*-Этокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (XIV). В колбу помещено 13,5 г этилового эфира *m*-крезола, 14,5 г третичного хлордиенового спирта [2], 5 мл ортофосфорной кислоты ($d=1,71$). Реакционная смесь при интенсивном перемешивании нагревалась при 65—67° в течение 32 часов. Получено 19 г (71,9%) 1-(*n*-этокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (XIV), т. кип. 152° при 2 мм, n_D^{20} 1,5458; d_4^{20} 1,0508. MR_D найдено 79,66, вычислено 78,06.

Найдено %: С 72,10; Н 7,85; Cl 13,95
 $C_{16}H_{21}OCl$. Вычислено %: С 72,61; Н 7,93; Cl 13,42.

1-(*n*-Пропокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (XV). Из 12 г пропилового эфира *m*-крезола, 10,5 г третичного хлордиенового спирта [2], 4 мл ортофосфорной кислоты ($d=1,71$) аналогично описанному выше получено 15 г 1-(*n*-пропокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (XV), т. кип. 159—160° при 2 мм, n_D^{20} 1,5383; d_4^{20} 1,0413. MR_D найдено 83,71, вычислено 82,68.

Найдено %: С 73,00; Н 8,39; Cl 12,73
 $C_{17}H_{23}OCl$. Вычислено %: С 73,28; Н 8,25; Cl 12,74.

Окисление 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV). В круглодонную колбу помещено 7 г 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV) и 200 мл воды. При перемешивании в течение 5 часов прибавлено 21,8 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная колба охлаждалась ледяной водой. На следующий

день перемешивание продолжалось при 18° в течение 5 часов, после чего продукт отфильтрован, двуокись марганца многократно промыта водой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после отгонки эфира разогнаны в вакууме. Получено 0,7 г исходного 1-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4, т. кип. 145—146° при 3 мм; n_D^{20} 1,5420. Из водного раствора дробной перегонкой выделен ацетон, семикарбазон которого плавится при 175°; смешанная проба с известным образцом не дала депрессии. Остальная часть водного раствора выпарена досуха, подкислена соляной кислотой, органические кислоты экстрагированы эфиром и высушены сульфатом магния. После отгонки эфира осели кристаллы. Перекристаллизацией из воды выделена анисовая кислота, т. пл. 181—183°, проба смешения с известным образцом не дала депрессии [5].

Окисление 1,5-ди-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (VII). К смеси 6 г 1,5-ди-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 и 200 мл воды при непрерывном перемешивании небольшими порциями прибавлено 7,4 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день перемешивание продолжалось еще 5 часов при 17°. Затем осадок отфильтрован, двуокись марганца несколько раз промыта горячей водой. На дне фильтра осело маслообразное вещество, которое экстрагировалось эфиром. После отгонки эфира отогнана фракция, представляющая собой исходный 1,5-ди-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексен-2 в количестве 3 г с т. кип. 224—227° при 4 мм; n_D^{20} 1,5599. Водный раствор солей выпарен досуха на кипящей водяной бане, остаток подкислен соляной кислотой, органические кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния, после отгонки эфира осели кристаллы. Дробной перекристаллизацией выделены: а) 1-(*p*-метоксифенил)-диметилуксусная кислота, т. пл. 88° (из воды), проба смешения с известным образцом [1] не дала депрессии.

б) анисовая кислота, т. пл. 182°, проба смешения с известным образцом [5] не дала депрессии.

Отщепление хлористого водорода от 1-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4. В колбу помещено 12,2 г 1-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4, 80 мл абсолютного спирта и 11,2 г едкого кали (в отношении 1:4). Реакционная смесь перемешивалась при 80—82° в течение 20 часов. По окончании реакции спирт отогнан, остаток экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира вещество разогнано в вакууме. Получено 4,5 г (43,7%) 1-(*p*-метоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2 (X), т. кип. 130—131° при 3 мм, n_D^{20} 1,5523; d_4^{20} 0,9908. M_{RD} найдено 64,54, вычислено 62,42:

Найдено %: С 83,39; Н 7,87

$C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: С 84,00; Н 8,00.

Отщепление хлористого водорода от 1-(*p*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4. Аналогично вышеописанному из 4 г

1-(*p*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 и 3 г едкого кали в 35 мл абсолютного спирта получено 1,5 г (44%) 1-(*p*-этоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2 (XI), т. кип. 160—172° при 9 мм, n_D^{20} 1,5491; d_4^{20} 0,9863. M_{RD} найдено 69,04, вычислено 67,04.

Найдено %: С 83,80; Н 8,06

$C_{15}H_{18}O$. Вычислено %: С 84,11; Н 8,41.

Гидратация 1-(*p*-метоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2. В колбу помещено 3,5 г 1-(*p*-метоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2, 60 мл метилового спирта, 2 мл воды, 1 мл серной кислоты и 1 г сернистой ртути. При интенсивном перемешивании содержимое колбы нагревалось в течение 12 часов при 65°. После окончания реакции отогнан спирт, продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 3 г (78,9%) β,β -диметилвинил- β' -(*p*-метоксифенил)-этилкетона (XII), т. кип. 138—140° при 2 мм, n_D^{20} 1,5489; d_4^{20} 1,0652. M_{RD} найдено 65,10, вычислено 64,43.

Найдено %: С 76,81; Н 7,99

$C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 77,06; Н 8,25.

Гидратация 1-(*p*-этоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2. 1,5 г 1-(*p*-этоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2 в растворе 50 мл этилового спирта, 1 мл воды, двух капель серной кислоты и 1 г сернистой ртути гидратировались аналогично описанному выше. Получено 0,6 г (37,5%) β,β -диметилвинил- β' -(*p*-этоксифенил)-этилкетона (XIII), т. кип. 139—142° при 3 мм, n_D^{20} 1,5387; d_4^{20} 1,0258. M_{RD} найдено 70,81, вычислено 69,05.

Найдено %: С 77,34; Н 8,15

$C_{15}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 77,58; Н 8,62.

В ы в о д ы

1. Показано, что при алкилировании фенола, фенолоэфиров и *m*-крезолэфиров с помощью первичного и третичного диеновых дихлоридов, а также отвечающих им хлордиеновых спиртов получают одни и те же замещенные фенолоэфиры (III—VI, XIV—XVI) и 1,5-ди-(*p*-алкоксифенил)-3-хлор-5-метилгексены-2 (VII—XI).

2. Установлено, что в случае третичных диеновых дихлоридов и хлордиеновых спиртов реакция алкилирования протекает с изомеризацией.

3. Изучены некоторые превращения синтезированных замещенных фенолоэфиров.

Ս. 2. Վարդանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան և Շ. 2. Բազանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLIV: Արամտիկ կորիզի ակիլումը դիենային գիբրորիդներով և քլորասպիրտեցերով

Ա մ փ ո փ ու մ

Սույն աշխատանքում նկարագրվում են դիենային գիբրորիդներով (I և II) և համապատասխան քլորասպիրտներով ֆենոլների և նրանց եթերների ակիլման ռեակցիայի արդյունքները: Ցույց է տրված, որ նշված միացութունները ալյումինիումի քլորիդի ներկալուծյամբ դիենային գիբրորիդներով ակիլելիս ստացվում են միևնույն ռեակցիոն պրոդուկտները (III; VI, X), այսինքն՝ II քլորիդի դեպքում ընթանում է նաև վերախմբավորում: Անջատված և քնորոշված են համապատասխան բիս-ակիլված պրոդուկտներ (VII—IX): Ցույց է տրված, որ նշված ֆենոլները և նրանց եթերները, ֆոսֆորական թթվի ներկալուծյամբ ակիլվում են քլորդիենային սպիրտներով և բավականին լավ ելքերով առաջացնում համապատասխան ակիլված պրոդուկտներ: Հաստատվել է, որ քլորդիենային երրորդային սպիրտի դեպքում ռեակցիան նույնպես ընթանում է վերախմբավորմամբ:

Ուսումնասիրվել են ստացված միացութունների մի քանի ռեակցիաները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431; 1942: 392; И. Н. Назаров, Ф. Н. Готман, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 545; С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 477 (1961); ЖОХ 32, 3188 (1962).
2. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили, В. Т. Рябченко, Сбор. статей по общей химии 2, 913 (1953).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 19 (1963).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).
5. Словарь орг. химии. ИЛ, Москва, 1949, 160.