

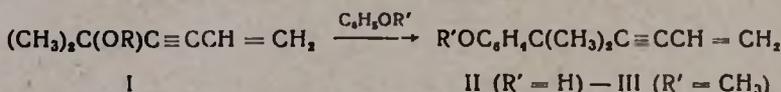
УДК 542.95 + 547.379 + 547.564

С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян и Ш. О. Бадаян

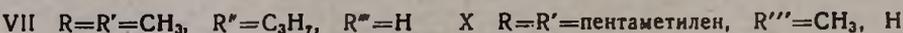
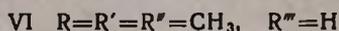
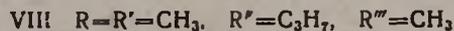
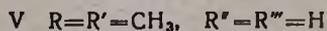
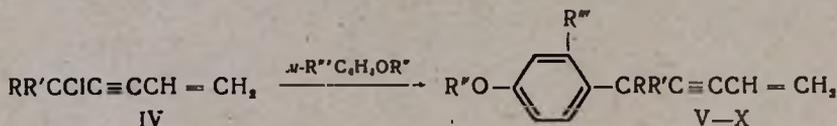
Алкилирование фенолов и их эфиров винилацетиленовыми эфирами и хлоридами

Фенолы и фенолоэфиры в присутствии фосфорной кислоты алкилируются различными винилацетиленовыми спиртами с образованием винилацетиленовых фенолов и их эфиров [1—5].

Представлялось интересным изучить возможность алкилирования вышеуказанных соединений винилацетиленовыми эфирами и хлоридами. Оказалось, что при нагревании метилового и бутилового эфиров, а также ацетата диметилвинилэтинилкарбинола (I) с фенолами и анизолом в присутствии фосфорной кислоты при 50—60° в течение 15—20 часов получают соответствующие винилацетиленовые фенол (II) или его метиловый эфир (III):



Аналогично протекает алкилирование эфиров фенола, а также *m*-крезола винилацетиленовыми хлоридами (III) в присутствии хлористого алюминия; причем в данном случае реакция завершается при комнатной температуре в течение 10—15 часов:



Алкилирование фенола и анизолола винилацетиленовыми эфирами (I). В круглодонную колбу помещалось 0,2 моля фенола (или анизолола), 7 мл фосфорной кислоты (d=1,71) и при перемешивании по каплям добавлялось 0,2 моля соответствующего эфира диметилвинилэтинилкарбинола. Смесь перемешивалась при 50—70° в течение 20—30 часов. По окончании реакции продукт экстрагировался эфиром, промывался водой, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные соединения		Полученные соединения	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	Литературные ссылки
эфир (I)	фенол или анизол					
CH ₃	фенол	II	32,2	134—136/3	1,5561	[4]
CH ₃	анизол	III	31,3	118/3	1,5410	[4]
C ₆ H ₅	фенол	II	41	133—135/3	1,5580	[4]
C ₆ H ₅	анизол	III	28,9	120/3,5	1,5418	[4]
COCH ₃	анизол	II	25,6	110—112	1,5418	[4]

Алкилирование фенолоэфиров винилацетиленовыми хлоридами (IV). В колбу помещалось 0,5 моля фенолоэфира и 2 г хлористого алюминия. Затем при охлаждении льдом добавлялось по каплям 0,5 моля винилацетиленового хлорида (IV). Смесь перемешивалась при 20° в течение 10—15 часов, обрабатывалась эфиром, промывалась раствором поташа и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Исходные соединения				Полученные соединения	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	Литературные ссылки
хлорид (IV)		фенолоэфир						
R	R'	R''	R'''					
CH ₃	CH ₃	H	H	V	30,6	135—138/8	1,5600*	[4]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	VI	23,6	115—116/4	1,5400	[4]
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	VII	26	130—132/3	1,5301	[2]
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	VIII	41,3	133—136/3	1,5370**	
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	IX	19	131—132/4	1,5412	[5]
пентаметилен		CH ₃	H	X	16,3	144—145/2	1,5620	[1]

* Реакция проводилась в бензольном растворе.

** d₄²⁰ 0,9538. Найдено %: С 84,30; Н 9,52. С₁₇Н₂₂О. Вычислено %: С 84,29; Н 9,09.

Получение 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана. В 45 г циклогексилвинилэтинилкарбинола в условиях охлаждения пропущено 10,92 г газообразного хлористого водорода. Органический слой отделен, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 45 г (94,6%) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, т. кип. 76—77°/6 мм; n_D²⁰ 1,5138. Найдено %: Cl 20,98 C₁₀H₁₃Cl. Вычислено %: Cl 21,06.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- . С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 251 (1960).
- . С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 419 (1960).
- . С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, ЖОХ 32, 3188 (1962).
- . И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431.
- . И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН_1942, 392.