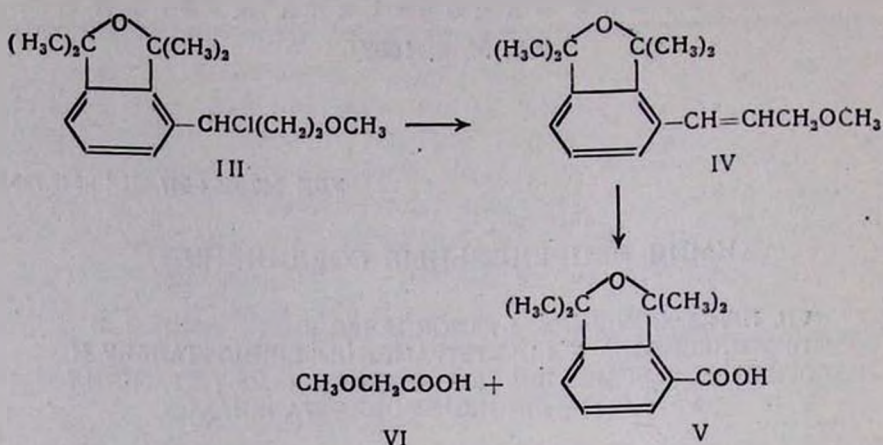


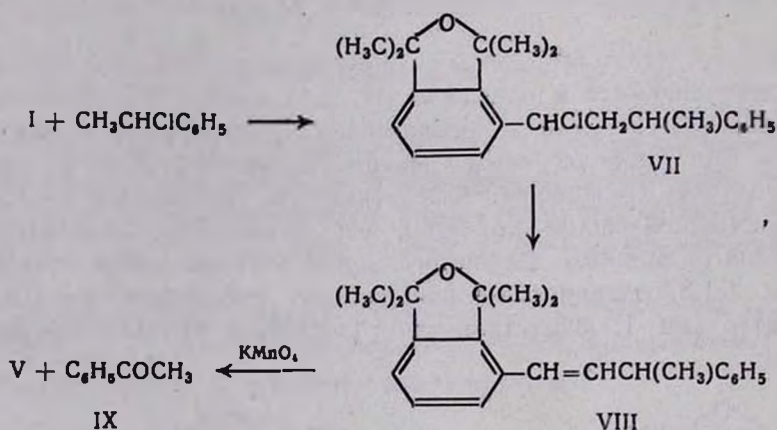
ВII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ГАЛОИДАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ И α -ХЛОРЕТИЛБЕНЗОЛА К 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ВИНИЛФТАЛУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-4-(α -ХЛОР- γ -МЕТОКСИПРОПИЛФТАЛАНА)

С. А. ВАРТАНЯН и Ф. В. ДАНГЯН

Армянский химический журнал XX, 4—4

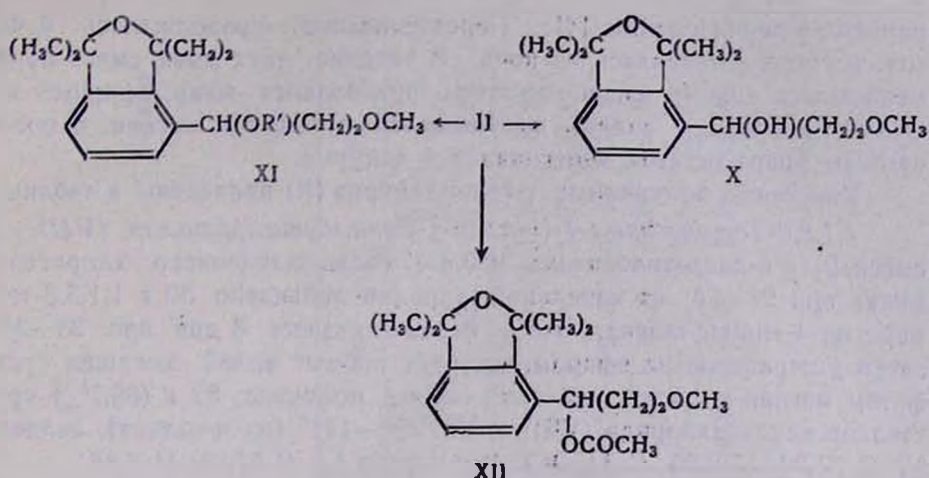


α -Хлорэтилбензол присоединяется к 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану с образованием хлорида (VII). Однако, при перегонке в вакууме от хлорида отщепляется хлористый водород и получается 1,1,3,3-тетраметил-4-(γ -фенил- α,β -бутенил)фталан (VIII):

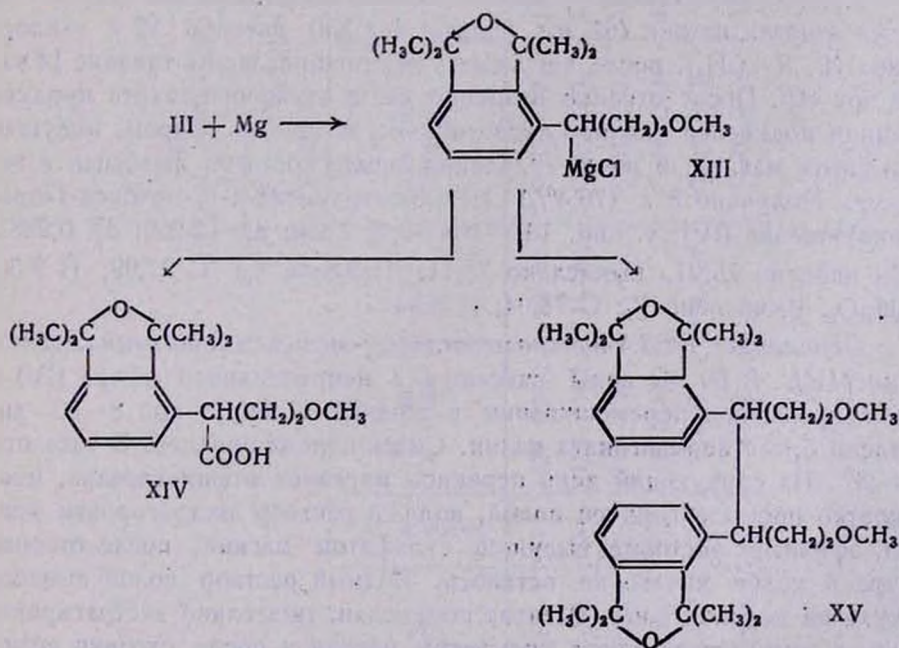


структура которого доказана окислением перманганатом калия. При этом выделены кислота (V) и ацетофенон (IX).

Из хлорида (II, R=CH₃) нагреванием с водным раствором едкого кали получен спирт (X); при его нагревании в растворе метилового и этилового спиртов в присутствии алкоголята калия образуются эфиры (XI, R'=CH₃; C₂H₅), а в растворе уксусной кислоты он вступает в реакцию с уксуснокислым натрием с образованием ацетата (XII):



Хлорид (II, R=CH₃) в сухом эфире вступает в реакцию с магнием с образованием магний-органического комплекса (XIII). Взаимодействием углекислого газа с этим комплексом получены кислота (XIV) и димер (XV):



Экспериментальная часть

1,1,3,3-Тетраметил-4-[α-хлор(бром)-γ-алкоксипропил]фталаны (II). К смеси 100 мл сухого эфира, 0,3 моля α-хлорэфира и 1 г свежеплавленного хлористого цинка при непрерывном перемешивании через капельную воронку при 20—22° вносилось 0,3 моля 1,1,3,3-тет-

раметил-4-винилфталана [4]. Перемешивание продолжалось 6 часов, и смесь оставлялась на ночь. В течение двух дней смесь перемешивалась еще 14 часов, а затем прибавлялся эфир, эфирный экстракт промывался водой, высушивался сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Константы полученных γ -галоидэфиров (II) приведены в таблице.

1,1,3,3-Тетраметил-4-(α -хлор- γ -фенилбутил)фталан (VII). К смеси 21 г α -хлорэтилбензола и 0,3 г свежеплавленного хлористого цинка при 22—24° из капельной воронки добавлено 30 г 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталана, смесь перемешивалась 3 дня при 23—24°, затем экстрагирована эфиром, экстракт промыт водой, высушен сульфатом магния и после удаления эфира получено 32 г (62,7%) кристаллов алкоксихлорида (VII); т. пл. 120—121° (из *n*-октана), найдено %: С 77,32; Н 8,60. $C_{22}H_{27}OCl$. Вычислено %: С 77,08; Н 7,88.

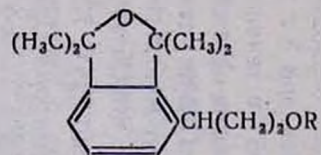
При перегонке этих кристаллов в вакууме отщепляется хлористый водород и получается 1,1,3,3-тетраметил-4-(γ -фенил- α,β -бутенил)фталан (VIII); т. кип. 169—170°/1 мм; n_D^{20} 1,5585. Найдено %: С 86,36; Н 8,75; $C_{22}H_{26}O$. Вычислено %: С 86,27; Н 8,46.

1,1,3,3-Тетраметил-(γ -метоксиметилвинил)фталан (IV). В 60 мл этилата натрия (65 мл спирта, 4 г Na) внесено 12 г γ -хлорэфира (II, $R=CH_3$), после чего смесь перемешивалась в течение 14 часов при 80°. После отгонки основной части этилового спирта продукт реакции подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния, и после удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 8 г (76,4%) 1,1,3,3-тетраметил-4-(γ -метокси-1-пропенил)фталана (IV); т. кип. 107—108° при 2 мм; n_D^{20} 1,5220; d_4^{20} 0,9881; MR_D найдено 75,91, вычислено 73,11. Найдено %: С 77,99; Н 9,50. $C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 78,04; Н 8,94.

Окисление 1,1,3,3-тетраметил-4-(γ -метоксиметилвинил)фталана (IV). В 60 мл воды внесено 3 г непердельного эфира (IV) и при непрерывном перемешивании в течение 80 минут при 8—10° добавлено 5,15 г перманганата калия. Смесь перемешивалась 3 часа при 22—23°. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой, водный раствор экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира в колбе ничего не осталось. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен, тщательно экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира получено 1,3 г 1,1,3,3-тетраметилфталан-4-карбоновой кислоты [4]; т. пл. 190—191° (из бензола) и 2—3 капли метоксиуксусной кислоты [5]; т. кип. 88—90° при 10 мм, n_D^{10} 1,4190. Эти константы хорошо совпадают с литературными данными [4, 5].

Окисление 1,1,3,3-тетраметил-4-(γ -фенил- α,β -бутенил)фталана (VIII). К 10 г 1,1,3,3-тетраметил-4-(γ -фенил- α,β -бутенил)фта-

Таблица



X	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм.к	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	$M R_D$		Cl (Br)	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
Cl	CH ₃	74	128—129/2	59—60	C ₁₆ H ₂₃ ClO ₂	1,5125	—	—	—	12,73	12,56
Cl	C ₂ H ₅	75	133—134/1	41—42	C ₁₇ H ₂₃ ClO ₂	1,5065	—	—	—	11,73	11,97
Cl	C ₃ H ₇	74,6	142—143/2	—	C ₁₈ H ₂₇ ClO ₂	1,5000	1,022	89,37	87,68	11,36	11,10
Cl	n-C ₄ H ₉	65	148—149/2	—	C ₁₉ H ₂₉ ClO ₂	1,5010	1,015	94,19	92,29	10,76	10,94
Br	CH ₃	64,3	145/3	54—55	C ₁₆ H ₂₃ BrO ₂	—	—	—	—	24,64	24,77
Br	C ₂ H ₅	70	154/4	—	C ₁₇ H ₂₅ BrO ₂	1,5210	1,167	88,96	85,96	23,20	23,46

лана (VIII) в 150 мл воды прибавлено 13,9 г перманганата калия при 8—10°. Смесь обработана, как описано выше.

Из нейтральной фракции получено 2 г ацетофенона, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 237—238° (из бензола); в литературе указано 237° [6].

Из кислой фракции получена кислота (V) с т. пл. 190—191°; в литературе указано 190—191° [4].

1,1,3,3-Тетраметил-4-(α-окси-γ-метоксипропил)фталан (X). Смесь 40 мл 10%-го водного раствора едкого кали и 10 г хлорида (II, R=CH₃) нагревалась с обратным холодильником в течение 35 часов при 90°. Охлажденная реакционная масса нейтрализована соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и после удаления эфира получено 7 г (75%) кристаллов 1,1,3,3-тетраметил-4-(α-окси-γ-метоксипропил)фталана (X); т. пл. 81—82° (из бензина с т. кип. 80—100°). Найдено %: C 72,27; H 8,93. C₁₆H₂₄O₃. Вычислено %: C 72,72; H 9,08.

1,1,3,3-Тетраметил-4-(α,β-диметоксипропил)фталан (XI). К смеси 5 г порошкообразного едкого кали и 50 мл безводного метилового спирта при перемешивании по каплям добавлено 8 г хлорида (II, R=CH₃). Реакционная масса нагревалась при 65° в течение 12 часов. Затем перегнана основная часть метилового спирта, остаток растворен в эфире и раствор высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6 г (77%) 1,1,3,3-тетраметил-4-(α,γ-диметоксипропил)фталана (XI) с т. кип. 135—136°/5 мм, p_D^{20} 1,5240; Найдено %: C 73,69; H 8,98. C₁₇H₂₆O₃. Вычислено %: C 73,38; H 9,34.

1,1,3,3-Тетраметил-4-(α-этокси-γ-метоксипропил)фталан (XI, R'=C₂H₅). Из 40 мл сухого этилового спирта, 5 г едкого кали, 5,5 г хлорида (II, R=CH₃) вышеописанным способом получено 4 г (70%) 1,1,3,3-тетраметил-4-(α-этокси-γ-метоксипропил)фталана (XI, R'=C₂H₅); т. кип. 131—132°/1 мм; p_D^{20} 1,5250. Найдено %: C 73,30; H 9,30. C₁₈H₂₈O₃. Вычислено %: C 73,99; H 9,69.

1,1,3,3-Тетраметил-4-(α-ацетокси-γ-метоксипропил)фталан (XII). Смесь 40 мл уксусной кислоты, 7 г ацетата натрия и 10 г хлорида (II, R=CH₃) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 36 часов при 100°. После охлаждения прибавлено 30 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8 г (73,8%) ацетата (XII): т. кип. 117—118° при 1 мм; p_D^{20} 1,5143. Найдено %: C 70,77; H 8,40. C₁₈H₂₈O₄. Вычислено %: C 70,58; H 8,50.

1,1,3,3-Тетраметил-4-(α-карбокси-γ-метоксипропил)фталан (XIV). Из 25 г γ-хлорэфира (II, R=CH₃) и 2,4 г магния известным способом получено магнийорганическое соединение. На следующий день в течение 3-х часов через этот комплекс пропущен углекислый газ, высушенный серной кислотой. Реакционная смесь гидролизована разбавленной соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт вы-

сушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток частично закристаллизовался.

Получено 7 г кристаллического димера (XV); т. пл. 183—184° (из спирта). Найдено %: С 77,76; Н 9,72; $C_{22}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 77,76; Н 9,31; 8 г (31,2%) кислоты (XIV) с т. кип. 230—231°/1 мм. Найдено %: С 70,31; Н 7,90; $C_{17}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 69,86; Н 8,22.

Институт органической химии
АН Армянской ССР

Поступило 21 XII 1965

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VII. α -ՀԱԼՈԳԵՆԱԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ α -ՔԼՈՐԷԹԻԼԲԵՆՉՈՒԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ
1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՎԻՆԻԼՅՏԱԼԱՆԻ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ
1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4 (α -ՔԼՈՐ- γ -ԻՐԻԹՕՔՍԻԴՐՈՊԻԼՅՏԱԼԱՆԻ)
ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Յ. Վ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ α -քլոր(բրոմ)ակիլլեթերները և α -քլորէթիլբենզոլը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-վինիլֆտալանին, առաջացնելով համապատասխան 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-(α -քլոր(բրոմ)- γ -ակլոքսիպրոպիլ)-ֆտալաններ (II) և 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-(α -քլոր- γ -ֆենիլբուտիլ)ֆտալան (VII): Վերջինիս թորման ժամանակ անջատվում է քլորաջրածին, առաջացնելով 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-(γ -ֆենիլ- α , β -բուտենիլ)ֆտալան (VIII): Ստացված քլորիդների (II և VII) կառուցվածքը հաստատված է քլորաջրածին պոկելով և ստացված (IV և VIII) միացություններն օքսիդացնելով:

Ցույց է տրված, որ (II) քլորիդը ($R=CH_3$) հիմնալին միջավայրում հիդրոլիզելիս ստացվում է սպիրտ (X), սպիրտալին լուծույթում ակոհոլատների հետ առաջանում են եթերներ (XI, $R=CH_3$, C_2H_5), իսկ քացախաթթվի միջավայրում նատրիումի ացետատի հետ տալիս է ացետատ (XII): (II) քլորիդը ($R=CH_3$) չոր եթերի միջավայրում մետաղական մագնեզիումի հետ առաջացնում է Գրինյարի կոմպլեքսը, որի միջով չոր ածխաթթվական գազ անցկացնելիս ստացվում է համապատասխան թթուն (XIV) և դիմեր (XV):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 443 (1962).
2. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 63 (1962).
3. А. А. Петров, Усп. химии, 29, 1063 (1960); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 14, 139 (1961).
4. И. Н. Назаров, Г. П. Верховлетова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 556.
5. Словарь орг. соед. II, ИЛ, Москва, 1949, стр. 598.
6. Словарь орг. соед. I, ИЛ, Москва, 1949, стр. 15.