

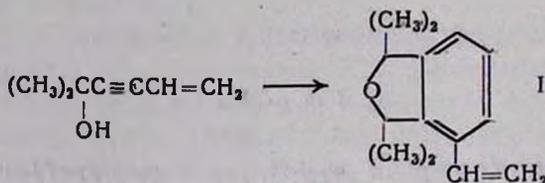
ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ВИНИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛФТАЛАНА

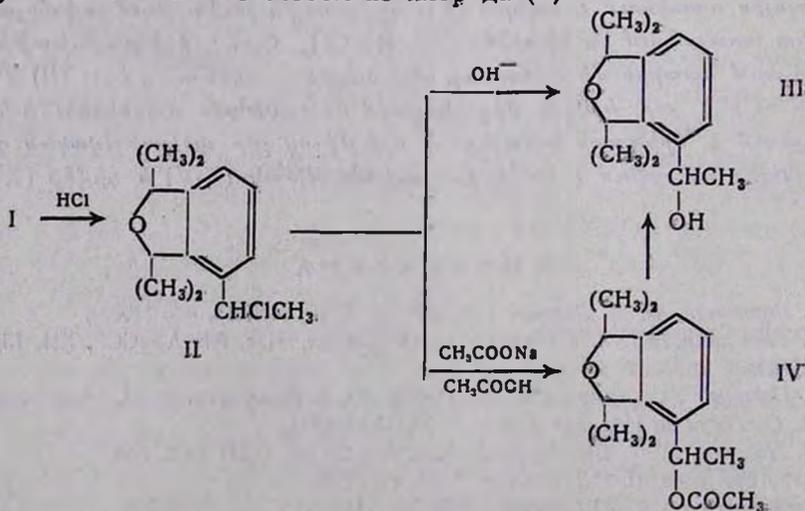
С. А. ВАРТАНЯН и Г. А. МУСАХАНЯН

Изучены реакции присоединения спиртов, диметил- и диэтиламино, брома и хлористого водорода к 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталану и замещения хлора в α -хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталане. Отщеплением бромистого водорода от дибромида (IX) получен 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталан.

Винилфталаны легко получают при нагревании винилацетиленовых спиртов в присутствии треххлористого железа в растворе бензола [1, 2]:

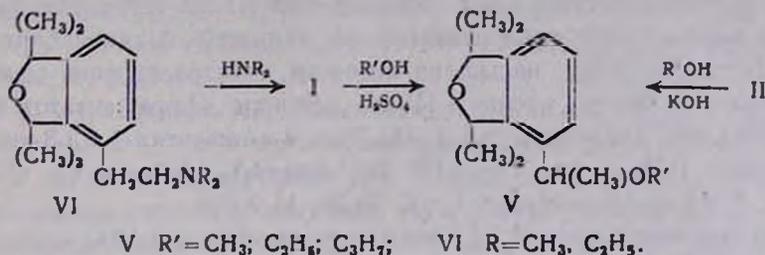


Фталаны могут явиться интересными исходными соединениями для тонкого органического синтеза. Поэтому в настоящей работе мы изучили некоторые превращения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I). Показано, что хлористый водород в присутствии хлористого алюминия присоединяется к фталану (I) по правилу Марковникова, с образованием с хорошим выходом хлорида (II); гидролизом последнего получен фталановый спирт (III), который оказался идентичным со спиртом, полученным гидролизом ацетата (IV). Ацетат, в свою очередь, легко получается обычным способом из хлорида (II):

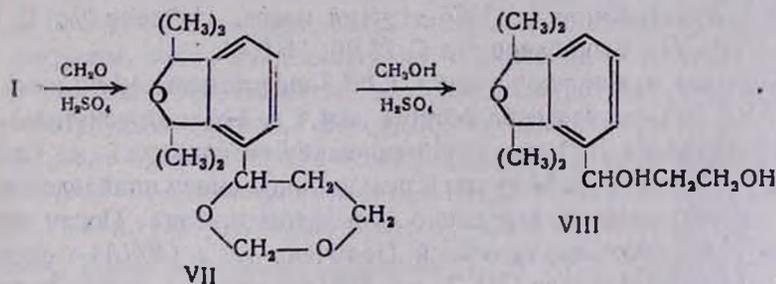


Установлено, что, аналогично стиролу [3], спирты в присутствии серной кислоты, диметил- и диэтиламины в присутствии натрия присоединяются к фталану с образованием ожидаемых эфиров (V) и аминов (VI), соответственно:

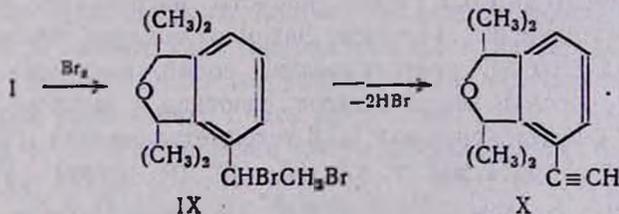
Эфиры (V) получены также из хлорфталана (II) обычным способом:



Показано, что фталан (I) вступает в реакцию Принса и дает фталановый *m*-диоксан (VII), алкоголиз которого дает ожидаемый 1,3-гликоль фталанового ряда (VIII):



Бромированием фталана (I) и последующим отщеплением двух молекул бромистого водорода от дибромид (IX) получен ацетиленовый фталан (X) с хорошим выходом:



Экспериментальная часть

4-α-Хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (II). В трехлитровую колбу с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой помещено 300 мл соляной кислоты и 5 г хлористого алюминия. При перемешивании через капельную воронку прибавлено 50 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) [1]. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 8 часов. Смесь экстрагирована эфиром,

экстракт высушен хлористым кальцием, и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 57 г (86,3%) 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II). Т. кип. 94—95° при 2 мм; т. пл. 88° (из спирта). В литературе указана т. пл. 88,25° [1]. Найдено %: Cl 14,60, C₁₄H₁₈OCl. Вычислено %: Cl 14,92.

4-α-Оксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (III). Смесь 70 мл 10%-го раствора поташа и 7 г 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 16 часов, затем насыщена поташом, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 2,8 г (43,7%) 4-α-оксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (III), т. пл. 109—110° (из спирта). Найдено %: C 77,29; H 8,93. C₁₄H₂₀O₂. Вычислено %: C 76,36; H 9,04.

4-α-Ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (IV). Смесь 2,4 г ацетата натрия, 35 мл ледяной уксусной кислоты и 10 г 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) нагревалась на бане из сплава Вуда в течение 14 часов при 85—90°. После обычной обработки получено 6,2 г (56,8%) 4-α-ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV). Т. кип. 127—129° при 7 мм; n_D^{17} 1,5075—густая масса. Найдено %: C 74,20; H 8,23. C₁₈H₂₂O₃. Вычислено %: C 73,66; H 8,40.

Гидролиз 4-α-ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV). Смесь 45 г 10%-го раствора поташа и 4,4 г 4-α-ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV) при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. К реакционной смеси прибавлен поташ; экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 1,5 г (40%) 4-α-оксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (III). Т. пл. 109° (из спирта). Проба смешения с известным образцом депрессии температуры плавления не дает.

4-α-Метоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (V, R=CH₃).

а) Смесь 7,5 г сухого метилового спирта, 5 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 1,5 г серной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. Затем охлаждена, промыта водой, экстрагирована эфиром, нейтрализована содой, высушена сульфатом магния; после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 2,7 г (46,5%) 4-α-метоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V, R=CH₃); т. кип. 99—100° при 1 мм, т. пл. 55—56° (из спирта). Найдено %: C 77,36; H 8,78; C₁₃H₂₂O₂. Вычислено %: C 76,92; H 9,40.

б) К смеси 3 г порошкообразного едкого кали и 25 мл сухого метилового спирта по каплям, в течение 20 минут прибавлен раствор 10 г 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) и 25 мл сухого метанола. Реакционная масса при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. Затем непрореагировавший метанол отогнан в слабом вакууме. Получено 5 г (51%) 4-α-метоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V). Т. кип. 122—123° при 7 мм, т. пл. 55—56° (из спирта). Проба смешения с предыдущим образцом не дает депрессии температуры плавления.

4-α-Этоксизтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (V, R=C₂H₅). К 3 г порошкообразного едкого кали и 25 мл сухого этилового спирта по каплям, в течение 20 минут прибавлен раствор 10 г 4-α-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) в 25 мл сухого этилового спирта. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. После обычной обработки получено 5,7 г (78,8%) 4-α-этоксизтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V, R=C₂H₅). Т. кип. 123--124° при 2 мм; т. пл. 62--63° (из спирта). Найдено %: С 77,15; Н 9,45, C₁₈H₂₃O₂. Вычислено %: С 77,42; Н 9,60.

4-α-Пропоксизтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (V, R=C₃H₇). Из 10 г 4-α-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) и 50 мл сухого пропилового спирта в присутствии 3 г порошкообразного едкого кали вышеописанным способом получено 8,5 г (78%) 4-α-пропоксизтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V, R=C₃H₇). Т. кип. 136--138° при 6 мм; т. пл. 60--61° (из спирта). Найдено %: С 74,31; Н 9,9; C₁₇H₂₃O₂. Вычислено %: С 74,04; Н 9,25.

4-α-Диметиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (VI, R=C₂H₅). К 15 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) прибавлено 1,5 г натрия и 15 мл сухого эфира; смесь насыщена диметиламином, после чего в закрытой колбе нагревалась на водяной бане при 50° в течение 9 часов. После охлаждения смесь профильтрована, фильтрат три раза промыт сухим эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 11,2 г (61,2%) 4-α-диметиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VI, R=C₂H₅). Т. кип. 118--120° при 2 мм; n_D²⁰ 1,5960; d₄²⁰ 0,9662. MR_D найдено 75,95; вычислено 75,87. Найдено %: N 5,75, C₁₈H₂₅ON. Вычислено %: N 5,67.

Хлоргидрат плавится при 194--195°. Найдено %: Cl 11,98, C₁₈H₂₅NClO. Вычислено %: Cl 12,5. Йодметилат плавится при 196--199°. Найдено %: J 32,05; C₁₇H₂₅ONJ. Вычислено %: J 32,64.

4-α-Диэтиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (VI, R=C₂H₅). К 5 г диэтиламина прибавлено 0,3 г натрия и по каплям прилито 5 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I). Смесь оставлена на ночь. Затем реакционная смесь нагревалась до слабого кипения в течение трех часов. Реакционная смесь профильтрована, и после удаления избытка амина остаток перегнан в вакууме. Получено 3,1 г (45,6%) 4-α-диэтиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VI, R=C₂H₅). Т. кип. 145--146° при 6 мм, n_D²⁰ 1,500, d₄²⁰ 0,9487; MR_D найдено 85,25; вычислено 85,10. Найдено %: N 5,46. C₁₈H₂₉NO. Вычислено %: N 5,09. Хлоргидрат плавится при 185--186°. Найдено %: Cl 11,80, C₁₈H₃₀ClNO. Вычислено %: Cl 11,41.

Получение диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VII). Смесь 5 г формалина, 7 г параформа, 29 г 40%-й серной кислоты и 20 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) перемешивалась на водяной бане при 70--80° в течение 20 часов. Продукт

экстрагирован эфиром, эфирный экстракт и водный раствор нейтрализованы содой, соединенный эфирный экстракт высушен сульфатом магния; после отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 14 г (56%) диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VII). Т. пл. 112° (из спирта). Найдено %: С 72,21; Н 8,62, $C_{15}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 72,0; Н 8,80.

Гидролиз диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VIII). Смесь 3 г диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VII), 15 г сухого метанола и 1 мл концентрированной серной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане в течение 10 часов. Реакционная смесь нейтрализована содой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 2,5 г (76%) гликоля — 4- α , γ -диоксипропил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VIII). Т. пл. 88—89° (из спирта). Найдено %: С 72,35; Н 8,93, $C_{15}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 72,00; Н 8,80.

4- α , β -Дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (IX). К смеси 384 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 246 мл хлороформа, охлажденной ледяной водой, через капельную воронку прибавлено 235 г брома. Реакционная смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане при 30° в течение 30 минут, после чего оставлена на ночь. На следующий день отфильтрована. Получено 350 г (76,7%) 4- α , β -дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IX), т. пл. 109—110°. Найдено %: Вг 43,80, $C_{14}H_{18}Br_2O$. Вычислено %: Вг 43,22.

Отщепление бромистого водорода от 4- α , β -дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (X). К 215 мл сухого метилового спирта прибавлено 215 г сухого едкого кали и при интенсивном перемешивании в течение 1,5 часов прибавлено 250 г 4- α , β -дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IX). Реакционная смесь слабо нагревалась в течение двух часов. После охлаждения смеси прибавлено 400 мл воды, масляный слой экстрагирован эфиром, высушен поташом, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 110 г (79,7%) 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (X). Т. кип. 129—130° при 15 мм; n_D^{20} 1,5280. Продукт быстро закристаллизовался; т. пл. 39—40°. ИК-спектр поглощения показывает характерную частоту тройной $HC\equiv C$ -связи (3306 cm^{-1}). Найдено %: С 84,35; Н 7,92, $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: С 84,00; Н 8,0.

ՉՀԱԴԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VIII. 4-ՎԻՆԻԼ-1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼՅԱԿԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱԲՎՈՒՄՆԵՐԸ

II. 2. ՎԱՐԴԱՆՑԱՆ Լ Գ. Ա. ՄՈՒՍԱԽԱՆՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են 4-վինիլ-1,1,3,3-տետրամեթիլֆտալանի (1) մի շարք փոխարկումները: Ցույց է տրված, որ քլորաջրածինը ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ միանում է ֆտալանին Մարկովնիկովի կանոնի համաձայն, լավ ելքերով առաջացնելով քլորիդ (II): Վերջինիս հիդրոլիզով ստացված է ֆտալանային սպիրտ (III): Նման սպիրտ ստացված է նաև քլորիդից սովորական եղանակով հեշտությամբ ստացված ացետատի (IV) հիդրոլիզով:

Ցույց է տրված, որ սպիրտները ծծմբական թթվի ներկայությամբ, իսկ դիմեթիլ- և դիէթիլամինները մետաղական նատրիումի ներկայությամբ միանում են ֆտալանին, գոյացնելով համապատասխան եթերներ (V) և ամիններ (VI): Նույն եթերները սովորական եղանակով ստացված են նաև քլորֆտալանից: Ֆտալանը տալիս է նաև Գրինսի ռեակցիան, առաջացնելով ֆտալանային մ-դիօքսան (VII), որի ալկահոլիզով ստացված է ֆտալանի շարքի 1,3-գլիկոլ (VIII): ֆտալանի բրոմումով ստացված է դիբրոմիդ (IX), որից բրոմաջրածնի երկու մոլեկուլ պոկելիս լավ ելքով առաջանում է էթինիլֆտալան (X):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 556; 1942, 257.
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов, ЖОХ, 29, 3313 (1950).
3. Мономеры, сборник статей, I том, ст. 177 (1951), II том, стр. 214, 217 (1953).
4. Ch. Walling, M. Karasch, P. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 61, 2963 (1939).