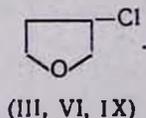
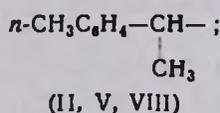
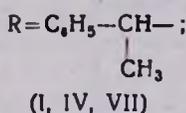
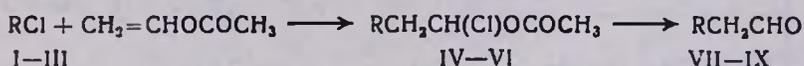


ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ХЛОРЕТИЛБЕНЗОЛА,
n-МЕТИЛ- α -ХЛОРЕТИЛБЕНЗОЛА И
 α,β -ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА К ВИНИЛАЦЕТАТУ
 И ГИДРОЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ХЛОРАЦЕТАТОВ.
 СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ

С. А. ВАРТАНЯН и Ф. В. ДАНГЯН

Ранее нами было показано, что α -хлорэфиры присоединяются к винилацетату [1] с образованием хлорацетатов, которые гидролизом с 5—10%-ным раствором бикарбоната натрия и отщеплением спирта превращаются в α,β -непредельные альдегиды. Интересно было уточнить возможность присоединения ароматических и гетероциклических хлоридов к винилацетату, что дало бы возможность получить ароматические и гетероциклические хлорацетаты, гидролиз которых дает ожидаемые альдегиды.

Оказалось, что α -хлорэтилбензол, *n*-метил- α -хлорэтилбензол и α,β -дихлортetraгидрофуран в присутствии хлористого цинка присоединяются к винилацетату с образованием ожидаемых хлорацетатов (IV—VI), которые при перемешивании с 10%-ной соляной кислотой или 15%-ным раствором бикарбоната калия гидролизуются с образованием альдегидов (VII—IX). Константы альдегида (VI) совпадали с литературными данными [2].



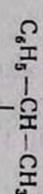
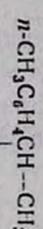
Структура альдегидов (VII—IX) доказана с помощью ИК-спектров. В ИК-спектрах обнаружены частоты поглощения, характерные для карбонильной (1720—1736 см^{-1}), бензольной (1603, 1846, 3084, 3057 см^{-1}) и эфирной (100°—1025 см^{-1}) групп.

Экспериментальная часть

Синтез хлорацетатов (IV—VI). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термо-

RSn₂Sn(Cl)O(SO₃Sn)₂

Таблица 1

	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Cl, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
IV		65	114/1	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂	1,5070	1,076	62,65	60,54	15,69	15,67
V		57	116/0,5	C ₁₃ H ₁₇ ClO ₂	1,5060	1,079	66,22	65,15	15,10	14,75
VI		47,4	106-107/2	C ₁₈ H ₂₁ Cl ₂ O ₂	1,4805	1,281	50,36	49,97	31,25	31,71

RSn₂SnO

Таблица 2

	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Т. пл. 2,4-ди- нитрофен- илглиф- разона, °С	N, %	
							найдено	вычислено		найдено	вычислено
VII	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	78,5	73-74/1	C ₁₀ H ₁₂ O	1,5176	1,059	42,28	44,79	110	17,07	17,00
VIII		80	93,3	C ₁₁ H ₁₄ O	1,5145	0,9933	49,10	49,10	102	16,28	16,37
IX		64,3	71-72/2	C ₈ H ₈ ClO	1,4880	—	—	—	—	—	—

метром, помещают 0,3 моля хлорида (I—III) [3, 4] и 0,2 г безводного хлористого цинка. При температуре 20—22° в течение 40 минут прибавляют 17,2 г (0,2 моля) свежеперегнанного винилацетата, (а в случае хлорида (VI) взято 50 мл эфира и винилацетат добавлен при 0—10°). Реакционную массу перемешивают 5 часов при этой температуре и оставляют на ночь. На следующий день смесь перемешивают еще 2 часа и прибавляют 30—40 мл эфира. Эфирный экстракт 3—4 раза промывают водой, высушивают сульфатом магния, и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных хлорацетатов приведены в таблице 1.

Синтез альдегидов (VII—IX). Смесь 12 г хлорацетатов (IV—VI) и 70 мл 10%-ной соляной кислоты перемешивают в течение 4,5 часов при 70° (в случае хлорида (VI) 1 час). Далее смесь охлаждают, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных альдегидов (VII—IX) приведены в таблице 2.

Альдегид (IX) очень неустойчив; поэтому не удалось выделить его в чистом виде и полностью охарактеризовать в виде кристаллических производных.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 1 VII 1966

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартичан, Ш. О. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХИ. 18, 415 (1965).
2. Словарь органических соединений. II. ИЛ, Москва, 1949, стр. 737.
3. G. A. Olah, S. J. Kuhn, D. G. Barnes, J. Org. Chem. 29, 2665 (1964).
4. J. Cromble, S. H. Harper, J. Chem. Soc., 1950, 1714.