

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.53+547.56

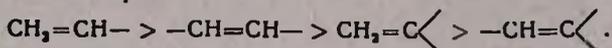
АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ
 ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ,
 ХЛОРИДАМИ И ДИВИНИЛКЕТОНАМИ

С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ВАРДАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 IV 1969

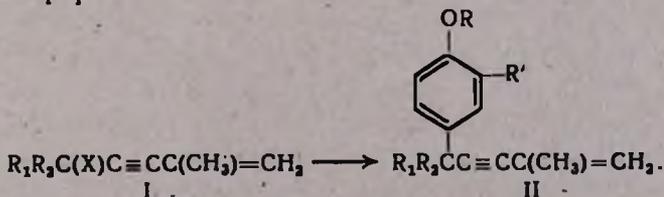
В течение последних лет нами систематически изучались реакции алкилирования фенолов и их эфиров полифункциональными соединениями, в частности, винилацетиленовыми спиртами [1], хлоридами [2], диеновыми хлоридами, хлорспиртами [3] и дивинилкетонами [4]. Было установлено, что в случае винилацетиленовых спиртов и хлоридов реакция протекает за счет гидроксильной группы и галогена. Углерод, связанный с галогеном или гидроксидом, является активным центром алкилирования фенолов и их эфиров и в случае диеновых дихлоридов и хлорспиртов. При алкилировании дивинилкетонами самым активным центром реакции является незамещенная винильная группа; по легкости алкилирования различно замещенные винильные группы располагаются в ряд:



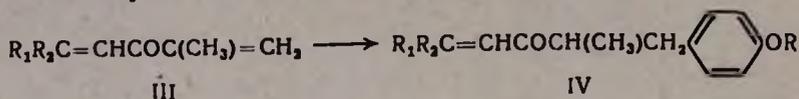
Картина не меняется и при переходе к β -алкоксикетонам.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Нам казалось интересным выяснить ход реакции алкилирования фенолов и их эфиров изопрпенилацетиленовыми спиртами и хлоридами для сопоставления и уточнения сравнительной легкости алкилирования дизамещенной ($\text{CH}_2=\text{C} \langle$) и тризамещенной ($-\text{CH}=\overset{|}{\text{C}}-$) винильными группами. Оказалось, что фенолы и их эфиры в присутствии фосфорной кислоты легко алкилируются изопрпенилацетиленовыми спиртами или хлоридами I ($\text{X}=\text{OH}, \text{Cl}$), содержащими алифатические и алициклические заместители; при этом с удовлетворительными выходами получают соответствующие винилацетиленовые фенолы и их эфиры II



Интересно было изучить алкилирование фенолов и их эфиров ненасыщенными кетонами III, где конкурирующими являются изопропенильная ($\text{CH}_2=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{CH}_3$) и изобутенильная $[(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}-]$ группировки. Выяснилось, что алкилирование в присутствии хлористого водорода и хлористого алюминия идет за счет изопропенильной группы с образованием ароматических кетонов IV; изобутенильная группа в этих условиях не способна к алкилированию.



Строение полученных соединений IV доказано спектральным анализом; в ИК спектрах найдены частоты при 1695—1699 и 1597—1600 см^{-1} (карбонильная группа, сопряженная с двойной связью). Частоты, характерные для CH , в $=\text{CH}_2$, не обнаружены.

Экспериментальная часть

Алкилирование фенолов и их эфиров диалкилизопропенилцетилевовыми спиртами. К смеси 0,1 моля фенола и 5 мл фосфорной кислоты по каплям прибавлялось 0,1 моля диалкилизопропенилэтинилкарбинола. Реакционная смесь нагревалась в течение 30 часов при 60—70°, затем экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 10%-ным раствором едкого натра для извлечения кислых продуктов. Щелочные вытяжки после подкисления разбавленной соляной кислотой экстрагировались эфиром; эфирные растворы высушивались сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

В случае фенолэфиров реакционный продукт не обрабатывался едким натром.

Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

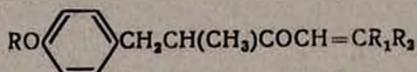
2,5-Диметил-2-п-метоксифенил-5-гексен-3-ин (II, R=R₁=R₂=CH₃, R'=H). К смеси 11,9 г (0,11 моля) анизола и 1 г хлористого алюминия при охлаждении льдом добавлялось по каплям 14,2 г (0,1 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана. Смесь перемешивалась при 20° в течение 2 часов, затем экстрагировалась эфиром, промывалась раствором поташа, сушилась сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялась в вакууме. Получено 5,2 г (24,3%) 2,5-диметил-2-п-метоксифенил-5-гексен-3-ина.

2,5-Диметил-5-п-метоксифенил-1-гептен-3-ин (II, R=R'=CH₃, R₂=C₂H₅, R'=H). Из 11,9 г анизола и 15,4 г метилэтилзопропенилэтинилхлорметана в присутствии 1 г хлористого алюминия, выделено 5,5 г (24,1%) 2,5-диметил-5-п-метоксифенил-1-гептен-3-ина.

Алкилирование эфиров фенола дивинилкетонами III. В колбу помещалось 0,05 моля фенолэфира, 0,05 моля хлористого алюминия и при охлаждении льдом и солью из капельной воронки в течение

20 минут по каплям прибавлялось 0,05 моля соответствующего кетона с 0,1 моля газообразного хлористого водорода. Реакционная смесь перемешивалась при 20° в течение 1,5 часа, после чего содержимое колбы сливалось на ледяной раствор соляной кислоты. Выделившийся масляный слой отделялся, экстрагировался эфиром, промывался раствором поташа, водой, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Константы полученных кетонов приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	Анализ, %			
							найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
CH ₃	CH ₃	CH ₃	37,0	151—152/3	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	1,5370	77,34	8,73	77,58	8,62
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	29,2	160—161/3	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	1,5280	77,90	8,93	78,04	8,94
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	36,5	155—157/6	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	1,5333	78,40	9,01	78,04	8,94

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 251 (1960); ЖОХ, 32, 3188 (1962).
2. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 292 (1965).
3. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 507 (1963).
4. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 19, 887 (1966); 20, 206 (1967).
5. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили, ЖОХ, 22, 452 (1952); А. И. Кахнашвили, Д. Я. Бугианишвили, Р. Мачарадзе, Сообщ. АН Груз. ССР, 37, 573 (1965).