

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
 ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

С. Г. МАЦОЯН, Дж. И. ГЕЗАЛЯН, АЛЬБ. А. СААКЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 22 XII 1972

Показана возможность термической циклизации с ароматизацией замещенных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов I и III, приводящей к функционально замещенным фталанам.

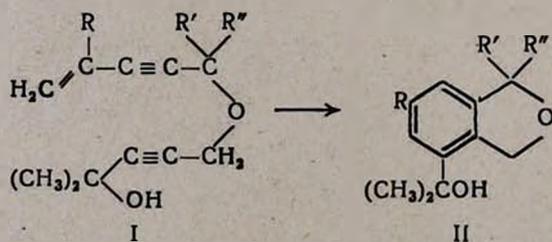
Табл. 4, библиографические ссылки 3.

Ранее нами было показано, что при термической обработке пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталанов [1].

С целью дальнейшего расширения этой реакции и изучения условий образования различных функционально замещенных фталанов, в частности мономерных винилфталанов, в настоящей работе исследована возможность внутримолекулярной циклизации некоторых замещенных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов.

Ряд замещенных пропаргиловых эфиров I нами получен конденсацией ранее изученных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов [1] с ацетоном по Фаворскому (табл. 1).

Как показали опыты, эфиры I при термической обработке подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием фталановых спиртов II (табл. 3).

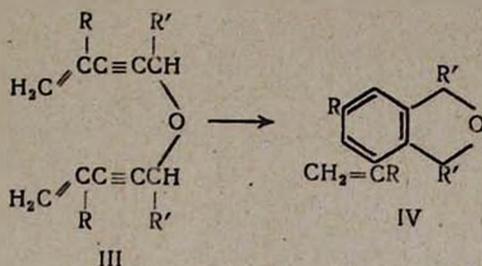


В ИК спектрах продуктов циклизации II имеются частоты поглощения, характерные для ароматического кольца (1600—1585, 870—850 см⁻¹).

Простые эфиры винилацетиленовых спиртов III, полученные нами взаимодействием магниевых производных винилацетиленов с бис-хлор-

алкиловыми эфирами (табл. 2), можно рассматривать как винил- или изопропенилзамещенные пропаргиловые эфиры указанных эфиров.

Как и следовало ожидать, при термической обработке эфиров III имеет место внутримолекулярная изомеризация валентных связей, что приводит к 4-винил- и 4-изопропенилфталанам (табл. 4).



В ИК спектрах фталанов IV имеются частоты поглощения в области 1600—1595 и 750 см^{-1} , характерные для ароматического кольца.

Интересно отметить, что первичный винилэтинилкарбинол в условиях димеризации третичных винилэтинилкарбинолов [2] не циклизуется, в то время как внутримолекулярная циклизация эфиров III позволяет синтезировать как 4-винил-, так и 4-изопропенилфталаны, соответствующие первичным этиновым спиртам.

Таким образом, для внутримолекулярной циклизации пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов наличие тройной связи в диенофильном фрагменте в виде концевой ацетиленовой группы не является необходимым условием и, следовательно, описанная нами реакция может послужить удобным методом синтеза фталанов с различными функциональными группами в положении 4.

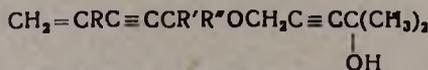
Экспериментальная часть

Конденсация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов с ацетоном. К предварительно охлажденной (0—5°) смеси 0,1 моля пропаргилового эфира соответствующего винилацетиленового спирта [1] и 0,11 моля порошкообразного едкого кали в 35 мл абс. эфира при интенсивном перемешивании медленно добавляли раствор 6,4 г (0,11 моля) ацетона в 15 мл эфира. На следующий день реакционную смесь, охлаждая, обрабатывали водой, отделяли эфирный слой, повторно промывали водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира продукты I выделяли фракционной перегонкой под вакуумом (табл. 1).

Синтез простых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов III. К эфирному раствору винилэтинил- или изопропенилэтинилмагнийбромида, полученного из 8 г (0,33 г-ат) магния по известной методике, при охлаждении до -10° и интенсивном перемешивании добавляли раствор 0,167 моля дихлорметилового или α, α' -дихлорэтилового эфира [3] в абс. эфире. После добавления бис-хлорэфира перемешивание

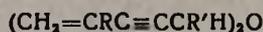
продолжали 2 часа в условиях охлаждения, 5 час. при комнатной температуре и 3 часа в условиях кипения эфира. Охлажденную (0°) реакционную смесь обрабатывали водой, эфирный слой отделяли и сушили сульфатом магния. После удаления эфира продукты подвергали фракционной перегонке (табл. 2).

Таблица 1



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
								С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	H	81,0	94/1	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1,4981	0,9891	73,79	74,13	7,87	7,92
H	H	CH ₃	52,0	99/1	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	1,4953	0,9702	74,85	74,96	8,21	8,39
H	CH ₃	CH ₃	70,3	104—106/1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	1,4920	0,9472	75,64	75,69	8,82	8,80
H	CH ₃	C ₂ H ₅	73,7	107/1	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1,4919	0,9378	75,86	76,32	8,95	9,15
CH ₃	H	H	71,0	120/2,5	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	1,4920	0,8700	74,80	74,96	8,65	8,39
CH ₃	H	CH ₃	81,1	107/1,5	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	1,4880	0,9500	75,32	75,69	8,54	8,80
CH ₃	CH ₃	CH ₃	69,1	100/1	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1,4853	0,9305	76,33	76,32	8,93	9,15

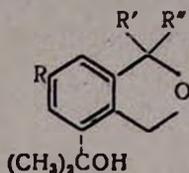
Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
							С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	61,7	74/3	C ₁₀ H ₁₀ O	1,5190	0,9320	81,83	82,15	6,75	6,90
H	CH ₃	63,0	57/1	C ₁₂ H ₁₄ O	1,5063	0,9251	82,43	82,71	8,30	8,09
CH ₃	H	54,5	83/1,5	C ₁₂ H ₁₄ O	1,5070	0,9250	82,92	82,71	8,38	8,09
CH ₃	CH ₃	55,0	72/1	C ₁₄ H ₁₈ O	1,4950	0,9040	83,14	83,14	9,12	8,90

Циклизация замещенных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов. Раствор эфиров I в сухом ксилоле кипятят в течение 18—20 час. в присутствии пирогаллола (количества компонентов указаны в табл. 3). В случае эфиров винилацетиленовых спиртов III циклизацию проводили кипячением 5 г эфиров в 50 мл ксилола в течение 20 час. Продукты циклизации, функционально замещенные фталаны II и IV, выделяли фракционной перегонкой в вакууме (табл. 3 и 4).

Таблица 3

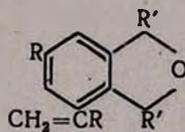


R	R'	R''	Количество эфира II, г	Количество ксилола, мл	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
									С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	H	4,0	20	65,0	102/1	1,5050	1,0383	74,23	74,13	8,00	7,92
H	H	CH ₃	3,6	36	72,0	105/1	1,5160	1,0419	75,00	74,96	8,40	8,39
H	CH ₃	CH ₃	28,6	280	88,1	118—119/1*	—	—	75,80	75,69	8,89	8,80
H	CH ₃	C ₂ H ₅	3,5	30	71,4	120/1	1,5270	1,0434	76,68	76,32	9,50	9,15
CH ₃	H	H	6,0	30	71,7	137/1	1,5020	1,0212	75,21	74,96	8,53	8,39
CH ₃	H	CH ₃	6,0	35	81,7	145/3	1,5180	1,0434	76,05	75,69	8,87	8,80
CH ₃	CH ₃	CH ₃	5,0	50	95,5	140/2**	—	—	76,31	76,32	9,17	9,15

* Т. пл. 80—82° (из *n*-гексана).

** Т. пл. 69—71° (из *n*-гексана).

Таблица 4



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
						С		Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	86,7	76	1,5750	1,0670	81,87	82,15	7,19	6,90
H	CH ₃	70,0	73	1,5440*	—	—	—	—	—
CH ₃	H	80,0	90	1,5580	1,0372	82,60	82,71	8,28	8,09
CH ₃	CH ₃	76,2	83	1,5270	0,9824	83,00	83,12	9,09	8,90

* По литературным данным [2] т. кип. 86°/4 мм; n_D²⁰ 1,5456.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ԱԼԿՈՉՈՒՆԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՑԻՆ
ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԱՐՈՄԱՏԱՑՈՒՄ

Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Զ. Ի. ԳՅՈՉԱԼՅԱՆ, Այր. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերների շերմային մշակման ժամանակ տեղի է ունենում դիենային սինթեզի տիպի ներմուծկուլային ցիկլացում ֆթալանների առաջացմամբ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ներմուծկուլային ցիկլացման ենթարկվում են նաև վինիլացետիլենային ալկոհոլների տեղակալված պրոպարգիլային եթերները (I և III), որոնք դիենաֆիլային ֆրագմենտում ֆունկցիոնալ խմբեր ունեն, Նշված ճանապարհով սինթեզվել և բնութագրվել են գրականության մեջ չնկարագրված մի շարք ֆթալանային կարբինոլներ III և վինիլֆթալաններ IV:

INTRAMOLECULAR AROMATIZATION OF SUBSTITUTED
PROPARGILIC ETHERS OF VINYLACETYLENIC ALCOHOLS

S. G. MATSOYAN, J. I. GEZALIAN, Alb. A. SAHAKIAN and L. A. AKOPIAN

The possibility of thermic cyclization with aromatization of substituted propargilic ethers of vinylacetylenic alcohols has been established. As a result functionally substituted ftalanes are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Дж. И. Гезальян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 26, 215 (1973).
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 257.
3. Ю. П. Поконова, Галондоэфиры, Изд. Химия, М., 1966, стр. 118, 133.