

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.36

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВЫХ
ЭФИРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ И ИЗОПРОПЕНИЛ-
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VII 1972

Показано, что при термической обработке пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталанов.

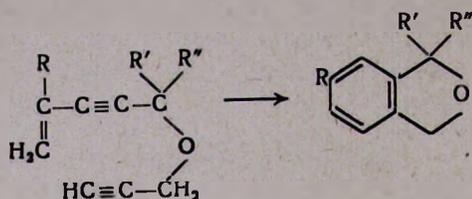
Табл. 2, библи. ссылки 4.

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные диеновому синтезу, реакция конденсации винилацетиленовых соединений с диенофилами изучена мало [1], что объясняется, по-видимому, относительной пассивностью ениновых систем в указанной реакции.

Нам показалось возможным компенсировать эту пассивность сочетанием фрагментов енина и диенофила в одной молекуле и тем самым осуществить реакцию циклизации типа диенового синтеза внутримолекулярно по мономолекулярному механизму. В качестве объекта исследования были избраны пропаргиловые эфиры винилацетиленовых и изопропенилацетиленовых спиртов.

Пропаргиловые эфиры третичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов синтезировали нагреванием смеси соответствующих спиртов в присутствии каталитического количества серной кислоты. Для синтеза пропаргиловых эфиров первичных и вторичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов использовали реакцию магниевых производных винилацетилена или изопропенилацетилена с хлорметил- или α -хлорэтилпропаргиловыми эфирами (табл. 1).

Как показали опыты, при термической обработке (130—140°) синтезированных пропаргиловых эфиров путем кипячения их растворов в ксилоле происходит внутримолекулярная циклизация с ароматизацией и образованием фталанов с выходом до 80%.



В ИК спектрах продуктов циклизации имеются явно выраженные полосы поглощения в области 870, 770, 735, 1580—1615, 3020—3070, характерные для ароматического кольца, и 1086—1037, 1130, 1150 см^{-1} , соответствующие окисному циклу.

Строение продукта циклизации пропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола подтверждено также окислением его в известный 3,3-диметилфталид [2].

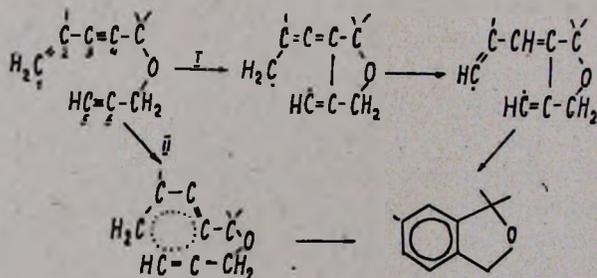
Исследования показали, что найденная нами реакция внутримолекулярной циклизации с одинаковым успехом применима как для пропаргиловых эфиров первичных, вторичных и третичных винилацетиленовых, так и изопропенилацетиленовых спиртов и является общим методом получения целого ряда фталанов с различными заместителями.

Выходы и некоторые свойства полученных фталанов приведены в табл. 2.

Следует отметить, что попытка аналогичной циклизации по бимолекулярному механизму путем термической обработки смеси винилацетиленовых и пропаргилового спиртов не увенчалась успехом.

Как известно, механизм диенового синтеза до настоящего времени окончательно не выяснен: имеются различные представления, хорошо описывающие закономерности отдельных типов сочетаний реагирующих компонентов. Однако вероятно, что многие из этих реакций протекают через промежуточный активированный комплекс [3].

Судя по межатомным расстояниям в моделях пропаргиловых эфиров винилэтинилкарбинолов, циклизация последних может протекать двухстадийным механизмом, причем на первой стадии возможно образование σ -связи между углеродными атомами 4 и 6 (схема 1). Важным моментом реакции конденсации енинов с ацетиленовыми диенофилами является также β -миграция водорода от углеродного атома 1 к атому 3 (аллен-диеновая изомеризация).



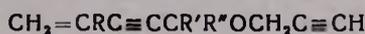
Не исключается также возможность, что первоначально имеет место делокализация четырех π -электронов енина и двух π -электронов диено-

нофила, имеющих параллельные оси р-орбиталей с последующей стабилизацией такого промежуточного квазиароматического комплекса путем изомеризации и образования двух π -связей (схема II).

Экспериментальная часть

Синтез пропаргиловых эфиров первичных и вторичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов. 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 эквимольного количества хлорметил- или α -хлорэтилпропаргилового эфира [4] в абс. эфире. На следующий день перемешивание продолжали 2 часа 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. 1).

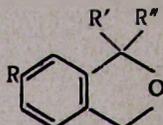
Таблица 1



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %			
								C		H	
								найдено	вчис- лено	найдено	вчис- лено
H	H	H	82,9	60/11	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1,4900	0,9167	80,23	79,97	6,70	6,71
H	H	CH_3	56,0	62/10	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	1,4800	0,9000	80,52	80,56	7,56	7,51
H	CH_3	CH_3	74,5	68/12	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	1,4760	0,8919	81,22	81,04	8,00	8,16
H	CH_3	C_2H_5	66,1	77—9/13	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	1,4780	0,9004	81,12	81,43	9,12	8,70
CH_3	H	H	83,5	43/2	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	1,4780	0,8957	80,35	80,56	7,35	7,51
CH_3	H	CH_3	67,5	72/12	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	1,4723	0,9050	80,78	81,04	8,35	8,16
CH_3	CH_3	CH_3	63,4	80/13	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	1,4735	0,8832	81,13	81,43	8,85	8,70

Синтез пропаргиловых эфиров третичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов. Смесь 0,3 моля винилэтинил- или изопропенилэтинилкарбинола и 0,5 моля пропаргилового спирта, содержащего 6 мл 50%-ой серной кислоты, перемешивали 6 час. при $60-65^\circ$. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, промывали раствором поташа и сушили сульфатом магния. После удаления эфира продукты подвергали фракционной перегонке.

Циклизация пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов. Раствор пропаргиловых эфиров в сухом ксилоле кипятили в течение 16—18 час. в присутствии ингибитора—пирогаллола (количества компонентов указаны в табл. 2). Продукты выделяли фракционной перегонкой в вакууме.



R	R'	R''	Кол-во про- паргильного эфира, г	К-во кислоты, мл	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
									С		Н	
									найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H	H	H	5	15	60,0	45—6/2	1,5100	1,0420	79,95	79,97	6,67	6,71
H	H	CH ₃	5	50	56,0	71/10	1,5140	1,0104	80,28	80,56	7,30	7,51
H	CH ₃	CH ₃	5	15	65,4	73/10	1,5120	0,9910	81,30	81,04	8,00	8,16
H	CH ₃	C ₂ H ₅	3,2	50	61,5	46—7/2	1,5096	0,9905	81,75	81,43	9,00	8,70
CH ₃	H	H	10	100	85,2	48/1	1,5335	1,0481	80,43	80,56	7,46	7,51
CH ₃	H	CH ₃	10	100	70,3	69/3	1,5225	1,0097	80,90	81,04	8,00	8,16
CH ₃	CH ₃	CH ₃	6	60	90,0	57/1	1,5113	1,0800	81,43	81,43	8,65	8,70

Окисление 1,1-диметилфталана. К 6 г бихромата калия добавили раствор 3 г 1,1-диметилфталана в 45 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при 140° в течение 2,5 час., обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и высушили сульфатом магния. После удаления эфира получили 3 г (91,4%) кристаллического 3,3-диметилфталанида с т. пл. 68—69° (из водного спирта) [2].

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈԶՈՒՆԵՐԻ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՓԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԱՑՈՒՄ

Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Զ. Ի. ԳԵՅԱԼՅԱՆ, Ա. Բ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ վինիլէթինիլ- և իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլների պրոպարգիլային եթերները քսիլոլային լուծույթում ջերմային (130—140°) մշակման ենթարկելիս տեղի է ունենում դիենային սինթեզի տիպի ներմուկոլային օղակազույցում՝ ֆթալանների առաջացմամբ: Ստացված միացու- թյունները և նրանց բնորոշող մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հաստատունները բերված են աղյուսակներում:

INTRAMOLECULAR AROMATIZATION OF PROPARGILIC ETHERS OF VINYLACETYLENIC AND ISOPROPENYLACETYLENIC ALCOHOLS

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

It has been shown that termic treatment of propargylic ethers of vinylacetylenic and isopropenylacetylenic alcohols leads to intramolecular cyclization (similar to dienic synthesis) and phthalams are produced.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Опицнеко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 247, 609.
2. R. Kothe, Lieb. Ann., 248, 56 (1888).
3. А. Вассерман, Реакция Дильса-Альдера, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 92.
4. Ю. В. Поконова, Галонидэфиры, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 180.