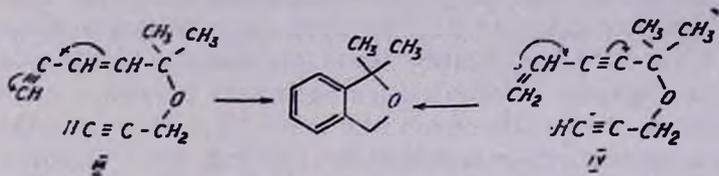




При обращении винилэтинильной группировки, т. е. при замене последней на этинилвинильную группировку, также наблюдается сильное понижение скорости циклизации. Так, пропаргиловый эфир *транс*-диметилэтинилвинилкарбинола III циклизуется значительно труднее, чем пропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола IV [1].



По-видимому, в этом случае существенную роль играет изменение направления электронного смещения (поляризации «диенового» фрагмента) в противоположную сторону.

Ранее нами было выдвинуто предположение, что внутримолекулярная ароматизация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов протекает по двустадийному механизму, причем первым актом является образование новой связи между углеродными атомами ацетиленовых групп, близко расположенных к эфирному кислороду [1]. Полученные результаты могут служить доказательством сделанного предположения. Так в эфире Ia указанные углеродные атомы заряжены противоположно, что сильно способствует циклизации, в случае же эфира Ib вследствие гиперконюгации в системе  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$ - наблюдается обратный эффект.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометре UR-10 в области 600—3600  $\text{см}^{-1}$  в чистом виде для жидкостей и в вазелиновом масле для Ia. Пропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола IV [1], 2-бутинол-1 [3] и диметилэтинилвинилкарбинол [4] были синтезированы по известным методам.

*γ*-Карбоксипропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола. Взаимодействием 14,8 г (0,1 моля) пропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с реактивом Гриньяра на основе 2,43 г (0,1 г-ат) металлического магния и 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила получен реактив Иоцича и через его эфирный раствор при 0° в течение 7 час. пропущен сухой ток углекислого газа. На следующий день реакционная смесь обработана разбавленной уксусной кислотой, экстрагирована эфиром и высушена над серноокислым магнием. Перегонкой получено 12,5 г сырого *γ*-карбоксипропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (Ia) в виде коричневого масла.

Циклизация *γ*-карбоксипропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола. Раствор 11,0 г сырого эфира Ia в 110 мл бензола кипятился при 85—90° 10 час. Отгонкой бензола и перекристаллизацией из *n*-гексана получено 10,0 г (90,9%) 1,1-диметил-5-карбоксифталана с т. пл.

160—161°. ИК спектры ( $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{OH}}$  2500—3000,  $\nu_{\text{C-O}}$  1680, 1595, 1450—1470, 770 (1, 2, 3-замещенное бензольное кольцо),  $\nu_{\text{C-O}}$  1150, 1050. Найдено %: С 68,92; Н 6,50.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 68,75; Н 6,29.

*$\gamma$ -Метилпропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола.* Смесь 55,0 г (0,5 моля) диметилвинилэтинилкарбинола и 42,0 г (0,6 моля) 2-бутин-1-ола, содержащая 2,2 мл серной кислоты, перемешивалась при 65—70° 7 час. Образовавшаяся вода отделялась, органический слой разбавлялся эфиром, обрабатывался раствором поташа и сушился над серноокислым магнием. Получено 51,6 г (63,7%)  $\gamma$ -метилпропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (Iб) с т. кип. 63—64°/1 мм;  $d_4^{20}$  0,9015;  $n_D^{20}$  1,4860;  $M_{R_D}$  51,66, вычислено 50,17. ИК спектр ( $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CH-CH}}$  3110, 1605,  $\delta_{\text{CH-CH}}$  980, 920,  $\nu_{\text{C=C}}$  2230, 2245,  $\nu_{\text{C-O}}$  1070—1060, 1170—1160. Найдено %: С 81,30; Н 8,69.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено %: С 81,44; Н 8,70.

*Циклизация  $\gamma$ -метилпропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола.* Раствор 15,0 г эфира Iб в 150 мл ксилола кипятился при 145° 30 час. Ксилол удалялся и продукт подвергался фракционной перегонке. Получено 2,8 г (18,7%) 1,1,5-триметилфталана с т. кип. 83—84°/3,5 мм;  $d_4^{20}$  1,0058;  $n_D^{20}$  1,5082;  $M_{R_D}$  48,10; вычислено 48,84. ИК спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1605, 1460, 770—760 (1,2,3-замещенное бензольное кольцо).  $\nu_{\text{C-O}}$  1030—1050, 1150—1180. Найдено %: С 81,33; Н 8,69.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено %: С 81,44; Н 8,70.

*Пропаргиловый эфир транс-диметилэтинилвинилкарбинола.* При охлаждении приготавливалась смесь 12,6 г (0,16 моля) пропаргилового спирта, 8,4 г (0,077 моля) транс-диметилэтинилвинилкарбинола и 0,4 мл серной кислоты. После стояния в течение 4 суток реакционная смесь обрабатывалась как описано выше. Получено 2,5 г (22,1%) пропаргилового эфира транс-диметилэтинилвинилкарбинола (III) с т. кип. 82—84°/11 мм,  $d_4^{20}$  0,9115;  $n_D^{20}$  1,4834;  $M_{R_D}$  46,47, вычислено 45,55. ИК спектр ( $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C-H}}$  3290, 2108,  $\nu_{\text{C=C}}$  1620,  $\delta_{\text{CH-}}$  970. Найдено %: С 80,74; Н 8,37.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ . Вычислено %: С 81,04; Н 8,16.

*Циклизация пропаргилового эфира транс-диметилэтинилвинилкарбинола.* Раствор 2,5 г эфира III в 25 мл ксилола кипятился при 140° 20 час. После удаления ксилола получено 0,5 г (20%) 1,1-диметилфталана (V) с т. кип. 74—76°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5120 [1]. По ИК спектрам продукты циклизации эфиров III и IV идентичны.

ՊՈՂՅԱՐ ՅԱԿՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԿՈՂՈՂԵՐԻ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՂԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՇԱԿՈՐՅԱՆ, Զ. Ի. ԳՅՈՋԱԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերները շերմային մշակման ենթարկելիս տեղի է ունենում դիե-

նային սինթեզի տիպի ներմոլեկուլային ցիկլացում՝ ֆտալանների առաջացմամբ: Նպասակ ունենալով պարզարանել պոլյար ֆակտորի ազդեցությունը վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերների ներմոլեկուլային արոմատացման վրա սինթեզված են Ia, Ib, III եթերները և ուսումնասիրված նրանց ջերմային ցիկլացումը: Ցույց է տրված, որ ալցեպտորային իմրի առկայությունը դիենոֆիլային ֆրագմենտում նպաստում է, իսկ դոնորայինները խոչնդոտում ցիկլացմանը:

THE INFLUENCE OF POLARITY ON THE INTRAMOLECULAR AROMATIZATION OF PROPARGYLIC ETHERS OF VINYLACETYLENIC ALCOHOLS

L. A. HAKOPIAN, G. I. GESALIAN, S. G. GRIGORIAN and S. G. MATSOYAN

It has been shown that the intramolecular cyclization during dienic synthesis with ftalanes formation takes place by thermic treatment of propargylic ethers of vinylacetylenic alcohols.

This work describes the results of studies carried out to reveal the influence of polarity on intramolecular aromatization of propargylic ethers of vinylacetylenic alcohols. It has been shown that the presence of acceptor groups in dienophylic fragment promotes the cyclization, but donorus groups privent it.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Дж. И. Гезалин, Альб. А. Саакян, Л. А. Акоюн, Арм. хим. ж., 26, 215 (1973).
2. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 10 (1963).
3. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 79 (1947).
4. Л. А. Акоюн, С. Г. Григорян, Г. А. Чухаджян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 9, 2004 (1973).