

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

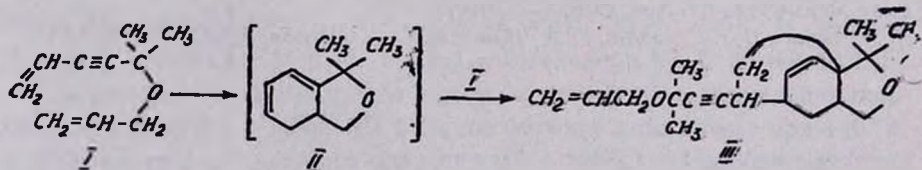
Поступило 28 XII 1973

Показано, что при термической обработке аллиловых эфиров изопропенилэтинилкарбинолов в растворе *n*-ксилола (140—145°) происходит внутримолекулярная циклизация с образованием дигидрофталанов. В аналогичных условиях аллиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола подвергается двойной циклизации с образованием III.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

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

Настоящее сообщение посвящено изучению термической циклизации аллиловых эфиров винилацетиленовых спиртов. Оказалось, что при термической обработке аллилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (I) в растворе *n*-ксилола вместо ожидаемого 1,1-диметилдигидрофталана (II) получается высококипящий продукт дальнейшего диенового синтеза последнего с исходным аллиловым эфиром (I)

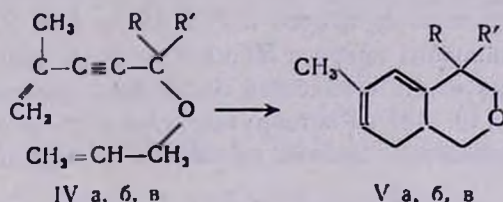


В литературе известно, что винилэтинилкарбинолы могут участвовать в диеновом синтезе в качестве диенофила за счет двойной связи винилацетиленовой группировки [2]. В пользу структуры III говорят данные ИК спектра, подтверждающие наличие следующих групп (см^{-1}): $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (3085, 1645, 930), $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (2235) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (1160—1150, 1080—1060), а также молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом и оказавшийся равным удвоенному значению молекулярного веса исходного эфира I.

К аналогичным высококипящим продуктам приводит также термическая обработка аллиловых эфиров первичного винилэтинил- и вторичного метилвинилэтинилкарбинолов, которые ближе не были изучены.

Попытки выделить промежуточный дигидрофталан II, варьируя температурой и продолжительностью реакции, а также концентрацией аллилового эфира I, не увенчались успехом. Следовательно, лимитирующим актом является внутримолекулярная циклизация аллилового эфира I, что свидетельствует о пассивности ениновой группировки, выступающей в качестве «диена» по отношению к истинному диену II.

Иная картина наблюдается при термической циклизации аллиловых эфиров изопропенилэтинилкарбинолов IV. В этом случае единственными продуктами циклизации являются дигидрофталаны V.



а. $R=R'=H$; б. $R=H$, $R'=CH_3$; в. $R=R'=CH_3$.

Как видно, наличие метильной группы как в потенциальном диене V, так и в возможном диенофиле IV (изопропенильная группа) затрудняет дальнейшую диеновую конденсацию.

В ИК спектрах дигидрофталанов V имеются частоты поглощений (cm^{-1}), характерные для сопряженной $C=C$ (1610—1600) и $-C-O-C-$ (1150—1050) групп.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометре UR-10 в области 600—3600 cm^{-1} в тонком слое.

Аллиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола получался по [3].

Синтез аллиловых эфиров. а. К эфирному раствору изопропенилэтинилмагнийбромида, полученного на основе 6,1 г (0,25 г-ат) магния, при охлаждении (-10°) и интенсивном перемешивании добавлялся раствор 26,6 г (0,25 моля) хлорметилаллилового эфира [4] в абс. эфире. На следующий день перемешивание продолжалось 2 часа при комнатной температуре и 3 часа в условиях кипения эфира. Охлажденная (0°) реакционная смесь обрабатывалась водой, эфирный слой отделялся и сушился над сернокислым магнием. Получено 12 г (35,3%) аллилового эфира изопропенилэтинилкарбинола (IVa) с т. кип. $62^\circ/10\text{ мм}$; d_4^{20} 0,8719; n_D^{20} 1,4700; M_{R_D} 43,58, вычислено 42,47. Найдено %: C 79,53; H 8,80. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 79,37; H 8,88.

б. Аналогично с использованием 30,1 г (0,25 моля) α -хлорэтилаллилового эфира [4] получено 21,4 г (57,1%) аллилового эфира метилизопропенилэтинилкарбинола (IVб). с т. кип. $62-63^\circ/10\text{ мм}$; d_4^{20} 0,8670; n_D^{20}

1,4635; MR_D 48,32, вычислено 47,09. Найдено %: С 79,71; Н 9,44. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 79,95; Н 9,39.

в. Смесь 31 г (0,25 моля) диметилизопропенилэтинилкарбинола [5], 24,4 г (0,42 моля) аллилового спирта и 2,1 мл серной кислоты перемешивалась 6 час. при 60—65°, затем экстрагировалась эфиром, промывалась раствором поташа и сушилась над сернокислым магнием. Получено 27 г (65,9%) аллилового эфира диметилизопропенилэтинилкарбинола (IVв) с т. кип. 65°/10 мм; d_4^{20} 0,8509; n_D^{20} 1,4600; MR_D 52,87, вычислено 51,71. Найдено %: С 80,04; Н 9,70. $C_{11}H_{16}O$. Вычислено %: С 80,44; Н 9,82.

Циклизация аллиловых эфиров I, IVa, IVб и IVв. Раствор 5 г соответствующего аллилового эфира в 50 мл *n*-ксилола, содержащего 0,05 г *n*-трет. бутилпирокатехина в качестве ингибитора полимеризации, кипятился 20 час. при 140—145°. Растворитель удалялся, остаток подвергался фракционной перегонке. Данные приведены в таблице.

Продукты циклизации

Таблица

Продукт	Выход, %	т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %			
					С		Н	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено
III*	61,0	134—135/1	0,9904	1,5045	79,80	79,96	9,39	9,05
Va	68,3	57—58/1	0,9857	1,5120	79,43	79,37	8,88	9,05
Vб	41,7	79/10	0,9760	1,5083	80,17	79,95	9,39	9,10
Vв	70,0	82/10	0,9601	1,5035	80,07	80,44	9,82	9,60

* Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом — 290.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈԶՈԼԵՆԻ ԱԼԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՑԻԿԼԻԶԱՏԻՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Զ. Ի. ԳՅՈՋԱՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Սինթեզված են մի շարք վինիլացետիլենային ալկոհոլների ալիլային եթերներ, ծույց է տրված, որ իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլների ալիլային եթերները (IV, ա, б, в) պ-քսիլոլի լուծույթում (140—145°) շերմային մշակման ենթարկելիս տեղի է ունենում ներմոլեկուլային ցիկլացում դիհիդրոֆտալանների (V, ա, б, в) առաջացմամբ, նման պայմաններում դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի ալիլային եթերը (I) ենթարկվում է կրկնակի ցիկլացման III առաջացմամբ:

THE INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYLIC ETHERS
OF VINYLACETYLENIC ALCOHOLS

L. A. HAKOPIAN, G. I. GEZALIAN and S. G. MATSOYAN

Allylic ethers of vinyiacetylenic alcohols have been synthesized. It has been shown, that thermic treatment of allylic ethers of isopropenylethynylcarbinols in *p*-xylene solution at 140—145°C leads to intramolecular cyclization. In the same conditions the allylic ethers of dimethylvinylethynylcarbinols proceeds by double cyclization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Дж. И. Гезалиян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 28, 215 (1973).
2. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 783.
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, серия хим., 1938, 706.
4. Ю. В. Поконова, Галондэфиры, Изд. «Химия», М., 280 (1966).
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, серия хим., 1938, 683.