

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.374

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ  
 ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 СПИРТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1973

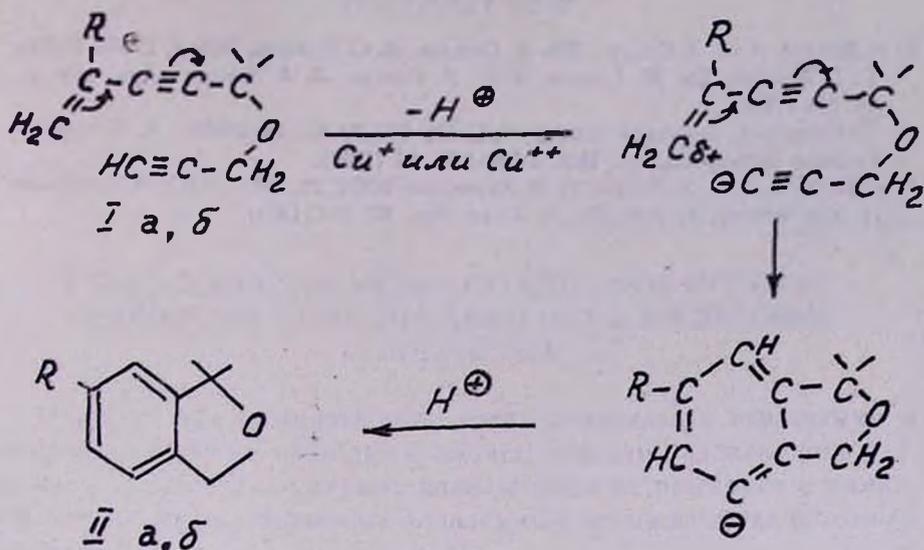
Показано, что аминные комплексы солей меди катализируют внутримолекулярную циклизацию пропаргильовых эфиров винилацетиленовых спиртов.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что при термической обработке пропаргильовых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталапов [1]. Известны отдельные случаи ускорения диенового синтеза под влиянием некоторых катализаторов [2].

В настоящей работе изучена возможность катализа циклизации пропаргильовых эфиров винилацетиленовых спиртов. Показано, что кислоты (уксусная, серная), амины (триэтиламин, пиридин) и соли ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$ ) не катализируют изучаемую нами реакцию. Ощутимые результаты были получены в случае применения в качестве катализаторов аминных комплексов солей меди. При проведении реакции в бензоле или водном растворе в присутствии каталитической системы, состоящей из триэтиламина и однохлористой или уксусноокислой меди, после небольшого индукционного периода начинается экзотермическая циклизация пропаргильовых эфиров винилацетиленовых спиртов, которая становится трудноконтролируемой. При постепенном добавлении пропаргильового эфира к предварительно нагретой до  $50^\circ$  каталитической системе можно избежать индукционного периода, и при этом процесс становится контролируемым до конца завершения реакции.

Роль катализатора заключается, по-видимому, в образовании, с одной стороны, этильного карбаниона [3], с другой— $\pi$ -комплекса с тройной связью винилацетиленовой группировки.



В соответствии с этими представлениями циклизация замещенных пропаргильных эфиров, не содержащих концевой ацетиленовой связи, а также аллиловых эфиров винилацетиленовых спиртов, не катализируется аминными комплексами солей меди.

#### Экспериментальная часть.

*Каталитическая циклизация пропаргильных эфиров винилацетиленовых спиртов.* а) К предварительно нагретому до 55° раствору 0,8 г однохлористой меди в смеси 30 мл триэтиламина и 20 мл бензола добавлялся раствор 15,5 г пропаргильного эфира Ia в 20 мл бензола с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60—65°. Через час после добавления всего количества Ia смесь разбавлялась эфиром, промывалась водой, затем разбавленной (1:1) соляной кислотой и сушилась над серноокислым магнием. Получено 10,2 г (65,8%) 1,1-диметилфталана (IIa) с т. кип. 76—77°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5120 [1].

б) Опыт с 14,8 г пропаргильного эфира Ia проводился аналогично предыдущему в присутствии 1,5 г уксуснокислой меди. Получено 8,9 г (60,1%) IIa.

в) К предварительно нагретой до 50° каталитической системе, состоящей из раствора 15 г хлористого аммония и 5 г однохлористой меди в 40 мл воды, добавлялся раствор 14,8 г эфира Ia в 20 мл этанола с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60°. Продукт экстрагировался эфиром и сушился над серноокислым магнием. Получено 11 г (74,3%) IIa.

г) Циклизация 16,2 г пропаргильного эфира Ib осуществлялась аналогично пункту а). Получено 12,4 г (745%) 1,1,3-триметилфталана (IIб) с т. кип. 57°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5100 [1].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Дж. И. Гезальян, А. С. Погосян, *ЖОрХ*, 7, 846 (1971); С. Г. Мацюян, Дж. И. Гезальян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, *Арм. хим. ж.*, 26, 215 (1973).
2. А. С. Онищенко, Дневной синтез, Изд. АН СССР, М., 74 (1963); А. Вассерман, Реакция Дильса-Альдера, Изд. «Мир», М., 83 (1968).
3. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, *ЖОХ*, 27, 2977 (1957); F. Bohlmann, H. Schopowsky, E. Inhoffen, G. Grau, *Ber.*, 97, 794 (1964).