

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВЫХ
 ЭФИРОВ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

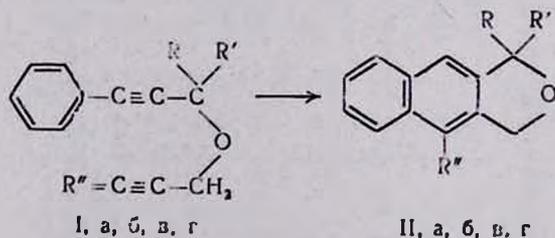
Поступило 3. XII 1975

Показано, что пропаргильные эфиры фенилацетиленовых спиртов при термической обработке подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием бензофталонов. Осуществлен синтез простейшего бензофталаида термической циклизацией пропаргильного эфира фенилпропиоловой кислоты.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что при термической обработке пропаргильных эфиров винилэтинил- и изопренилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталанов [1]. По литературным данным, в реакциях диенового синтеза в качестве винилацетиленовой группировки может быть применена фенилацетиленовая группа [2]. Представлялось интересным изучить поведение пропаргильных эфиров фенилацетиленовых спиртов в условиях термической циклизации.

Исследования показали, что при термической обработке пропаргильных эфиров I происходит внутримолекулярная циклизация с замыканием второго кольца и образованием нового класса соединений—бензофталонов II (табл. 2).



- а. R=R'=R''=H; б. R=R'=CH₃, R''=H; в. R=R'=H, R''=C(CH₃)₂OH;
 г. R=R'=CH₃, R''=C(CH₃)₂OH

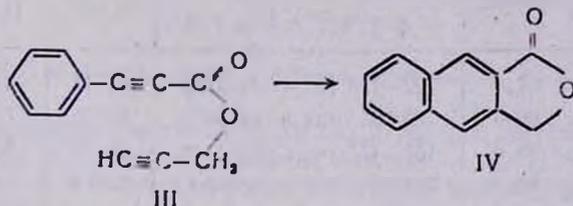
Следует отметить, что внутримолекулярную циклизацию пропаргильных эфиров фенилацетиленовых спиртов удалось осуществить при более жестких условиях (170—180°), чем циклизацию их винилацетилено-

вых аналогов (130—140°). Однако и в этом случае полное исключение растворителя приводит к значительному осмолению исходного эфира I.

В УФ спектрах синтезированных бензофталанов имеются три максимума при 290, 305 и 320 $m\mu$ (в этаноле), характерных для нафталинового хромофора.

Циклизация пропаргиловых эфиров фенилацетиленовых спиртов в отличие от винилацетиленовых аналогов [3] не катализируется аминными комплексами солей меди.

Установлено, что при термической обработке внутримолекулярно циклизуется также пропаргиловый эфир фенилпропионовой кислоты (III) с образованием простейшего бензофталаида IV.



В ИК спектре IV имеются следующие частоты поглощения, cm^{-1} : 1045, 1120 (C—O—C), 1520, 1570 (ароматическое кольцо), 1740 (C=O).

Экспериментальная часть

Пропаргиловые эфиры фенилацетиленовых спиртов I синтезированы на основе фенилацетилена аналогично соответствующим эфирам винилэтинилкарбинолов [1] (табл. 1).

Таблица 1

Пропаргиловые эфиры I

I	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %	
					найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
а	76,3	103—104	1,5590	1,0252	65,00	64,68	6,12	5,92
б	75,5	106—107	1,5400	0,9895	84,75	84,61	7,16	7,12
в	86,0	143	1,5510	1,0443	78,61	78,92	7,30	7,06
г	80,0	146—147	1,5337	1,0076	79,43	79,65	7,81	7,86

Циклизация пропаргиловых эфиров I. Смесь 5 г I и 5 мл *n*-ксилола кипятится 20—25 час. при температуре бани 170—180°. После удаления растворителя остаток подвергался фракционной перегонке. Перегнанные продукты циклизации—бензофталаны II, очищались перекристаллизацией (табл. 2).

Пропаргиловый эфир фенилпропионовой кислоты (III) и его циклизация. К смеси 12 г (0,214 моля) пропаргилового спирта и 17 мл диметил-

анилина при перемешивании и охлаждении (0°) в течение 30 мин добавлялось 13 г (0,079 моля) хлорангидрида фенилпропионовой кислоты [4], разбавленной 13 мл сухого хлороформа. Перемешивание продолжалось еще 4 часа в условиях кипения реакционной смеси. После обычной обработки получено 12 г (78,0%) пропаргилового эфира фенилпропионовой кислоты III с т. кип. $110-111^{\circ}/1,5$ мм, т. пл. $31-32^{\circ}$ (из петр. эфира). Найдено %: С 77,97; Н 4,23. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 78,25; Н 4,38.

Таблица 2

Бензофталаны II				
II	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}C$	С, %	Н, %
а	64,0	122—123 (из <i>n</i> -гексана)	84,14	5,98
б	90,0	89—91 (из <i>n</i> -гексана)	84,75	7,16
в	84,0	151—152 (из CCl_4)	78,61	7,30
г	94,3	144—145 (из <i>n</i> октана)	79,64	7,80

Циклизация 5 г III в 50 мл *n*-ксилола проводилась 20 час. при температуре бани $160-165^{\circ}$. Фракционной перегонкой получено 1,7 г (34,0%) бензофталата IV с т. пл. $137-138^{\circ}$ (из этанола). Найдено %: С 78,30; Н 4,50. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 78,25; Н 4,38.

ՖԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈԶՈՆԵՐԻ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՔՆԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԶԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Բ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ
և Զ. Ի. ԳՅՈՋԱԼՅԱՆ

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

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ներմոնեկուլային ցիկլացման են ենթարկվում նաև ֆենիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերները (I), առաջացնելով բենզոֆթալաններ (II): Այս ռեակցիան սակայն, ի տարբերություն վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերների ներմոնեկուլային ցիկլացման, չի կատարվում պղնձի ազդերի ամինային կոմպլեքսներով:

Իրականացված է նաև պարզագույն բենզոֆթալիդի սինթեզը ֆենիլպրոպիոլաթթվի պրոպարգիլատների ջերմային ցիկլացմամբ:

INTRAMOLECULAR AROMATIZATION OF PROPARGYLIC
ETHERS OF PHENYLACETYLENIC ALCOHOLSS. G. MATSOYAN, L. A. HAKOPIAN., Alb. A. SAHAKIAN,
A. S. POGHOSSIAN and J. I. GUEZALIAN

It has been shown that thermic treatment of propargylic ethers of phenylacetylenic alcohols leads to intramolecular cyclization with the formation of benzophthalanes. The simplest benzophthalide has been also synthesised by thermic cyclization of propargyl phenylproplonate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Дж. И. Гезалян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 26, 215, 822 (1973).
2. А. С. Онищенко, Дневной синтез, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 247, 609.
3. Л. А. Акопян, Дж. И. Гезалян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 28, 72 (1975).
4. F. Stockhausen, L. Guttermann, Ber., 25, 3537 (1892); Rupe, Liebigs. Ann. Chem., 369, 329 (19.9).