

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

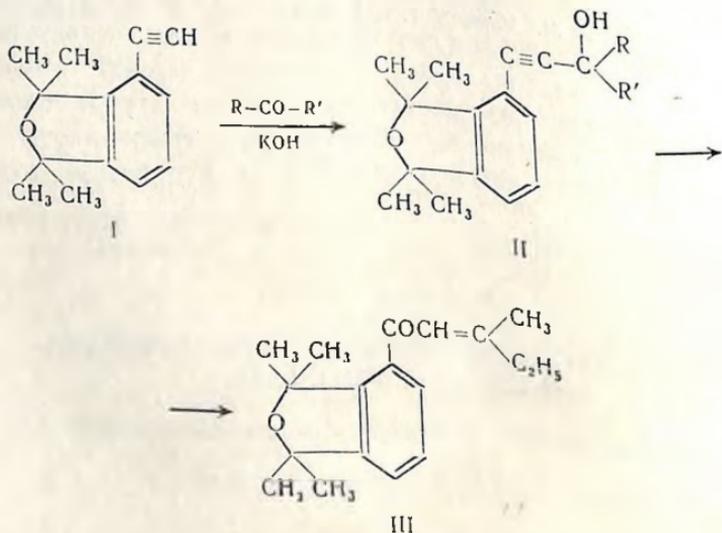
XI. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ЭТИНИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛФТАЛАНА

С. А. ВАРТАНЯН, Г. А. МУСАХАНЯН и А. Э. АГЛЯН

В условиях реакции Фаворского получены карбинолы (II) путем конденсации 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) с масляным альдегидом и некоторыми кетонами. Аминометилированием фталана (I) получен амин (IV), гидрированием последнего — предельный амин (V). Из фталана (I) получены кислоты (VI и VII) и 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталанил-4)-диацетилен (IX).

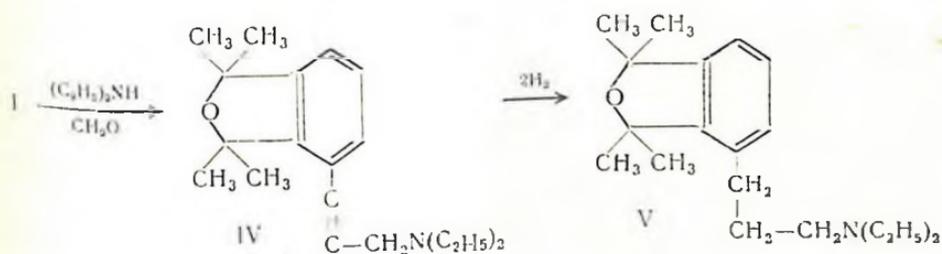
Реакция конденсации ацетиленовых соединений с карбонилсодержащими соединениями являлась предметом многих исследований, однако до настоящего времени не была изучена конденсация этинилфталанов с альдегидами и кетонами в ацетиленовые спирты фталанового ряда.

Оказалось, что в условиях реакции Фаворского [1] 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (I) гладко конденсируется с ацетоном, метилэтилкетонам, 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном, циклогексаноном и масляным альдегидом с образованием ожидаемых спиртов (II).

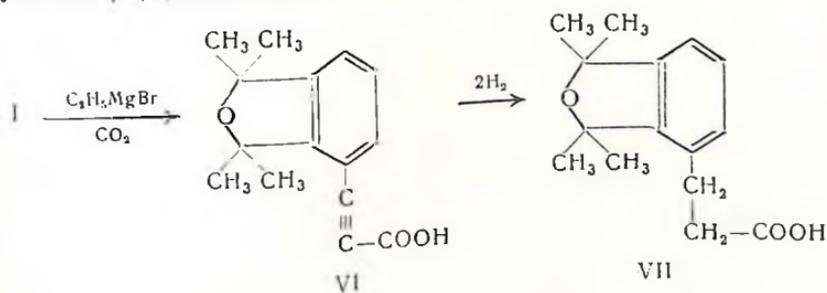


Показано, что изомеризация [2] полученного спирта (II, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) протекает аналогично изомеризации винилацетиленовых спиртов с образованием соответствующего α,β -непредельного кето

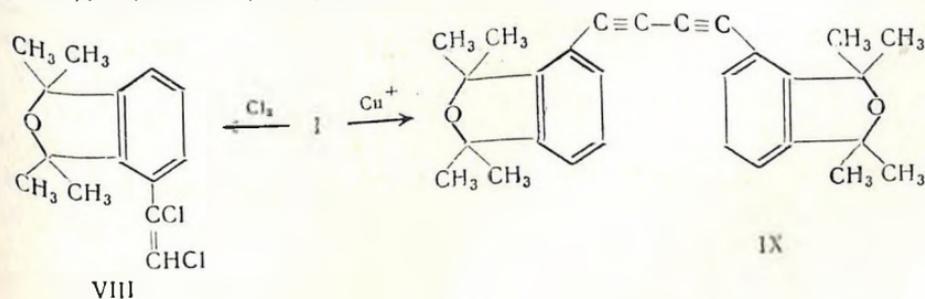
(III). Строение последнего доказано с помощью ИК спектра. Обнаружено поглощение при частоте, характерной для карбонильной группы (1617 см^{-1}), сопряженной с кратной связью (1613 см^{-1}). Установлено, что 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (I) вступает в реакцию [3] с диэтиламиноом, образуя 4-диэтиламинометилэтинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (IV). Последний гидрируется в растворе спирта в присутствии платинового катализатора; получается 4-диэтиламинопропил-1,1,3,3-тетраметилфталан (V).



С помощью реакции Нюцци из 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) получена β -(1,1,3,3-тетраметилфталан)-пропионовая кислота (VI), при гидрировании которой поглощается две молекулы водорода и получается β -(1,1,3,3-тетраметилфталан)-4-пропионовая кислота (VII).



В сухом четыреххлористом углероде к 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталану присоединяется одна молекула хлора, образуя 4- α,β -дихлорвинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (VIII). В присутствии однохлористой меди и пиридина в растворе метилового спирта при 0° из 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) получен 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталан)-4-диацетилен (IX) [4].



Строение диацетиленов (IX) доказано с помощью ИК спектра. В спектре обнаружено поглощение при 2220 см^{-1} , 2142 см^{-1} , характерное для диацетиленовой группы.

Экспериментальная часть

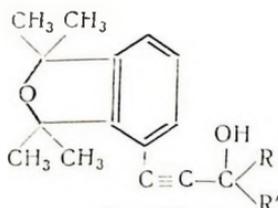
Конденсация 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана с кетонами и масляным альдегидом. Смесь 10 г порошкообразного едкого кали и 150 мл сухого эфира охлаждалась до -5° и по каплям прибавлялось 0,05 моля 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) в 15 мл сухого эфира. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа, затем охлаждалась до -7° , по каплям вносилось 0,15 моля кетона и оставлялась на ночь. На следующий день реакционная смесь охлаждалась до -5° и подвергалась гидролизу 100 мл воды. Водный раствор экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния. После отгонки эфира получались соответствующие карбинолы, константы, которых приведены в таблице.

Изомеризация карбинола (II, R = CH₃; R' = C₂H₅). Смесь 5 г карбинола, 10 мл сухого метанола, 0,5 г сернистой ртути и незначительного количества пирогаллола нагревалась на водяной бане при 45° в течение 2,5 часов. Затем прибавлялось еще 0,2 г сернистой ртути, после чего смесь нагревалась при 80° в течение 12 часов. Избыток метанола отгонялся на водяной бане при температуре не выше 45° , в небольшом вакууме. Продукт реакции нейтрализовался содой и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался водой и сушился сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 3,1 г (62%) кетона (III), т. кип. $144-146^\circ$ при 2 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5320; мутная неподвижная жидкость. Найдено %: C 78,94; H 8,7. $C_{18}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 79,41; H 8,82.

Аминометилирование 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I). Из 4,9 г параформа и 17 мл диэтиламина обычным способом получился метилоламин. К полученному раствору добавлялись 29 г (0,1 моля) 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 80 мл диоксана, содержащего 3 г хлорного железа. Реакционная масса кипятилась при $80-90^\circ$, в течение 24 часов, затем нейтрализовалась 5 н соляной кислотой при охлаждении. Диоксан и часть воды удалялись в вакууме при нагревании не выше 50° . Основание выделялось концентрированным раствором аммиака, экстрагировалось эфиром, сушилось поташом. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 17 г (83,5%) 4-диэтиламинометилэтинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV), т. кип. $152-154^\circ$ при 4 мм; n_D^{20} 1,5260; d_4^{20} 0,9836; M_{Rf} найдено 88,72. Вычислено 87,72. Найдено %: N 5,07. $C_{19}H_{27}NO$. Вычислено %: N 4,9. **Пикрат** плавится при $167-168^\circ$ (из спирта). Найдено %: N 10,89. $C_{25}H_{30}N_4O_8$. Вычислено %: N 10,89.

Гидрирование 4-диэтиламинометил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV). 7 г амина гидрировалось в 20 мл сухого этилового спирта

Таблица



R	R'	Выход в %	Т. кип. в С.м.м	Т. пл. в °С	Молеку- лярная фор- мула	С в %		Н в %	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	76,3	—	153—154	C ₁₇ H ₂₂ O ₂	78,66	79,09	8,57	8,5
CH ₃	C ₂ H ₅	82,3	—	120—121	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	79,50	79,4	9,04	8,7
		81,9	—	143—144	C ₂₂ H ₂₈ O ₃	76,74	76,4	8,94	8,77
	пента- метилен	41,6	—	126—127	C ₂₀ H ₂₆ O ₂	80,47	80,53	8,25	8,03
C ₃ H ₇	*H	74,9	85—87,3	—	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	79,64	79,4	8,95	8,8

* n_D²⁰ 1,5110; d₄²⁰ 0,9771.

в присутствии платинового катализатора. Поглощено 1,3 л водорода. После отгонки спирта остаток разгонялся в вакууме. Получено 4,5 г (63,2%) 4-диэтиламинопропил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V). Т. кип. 103—105° при 3 мм, n_D²⁰ 1,5010; d₄²⁰ 0,9447; MR_D найдено 90,13, вычислено 89,72. Найдено %: N 4,36; C₁₉N₃NO. Вычислено %: N 4,84. Хлоргидрат плавится при 169—170° (из спирта). Найдено %: Cl 10,47. C₁₉H₃₂ClNO. Вычислено %: Cl 10,91.

Получение β-1,1,3,3-тетраметилфталан-4-пропиоловой кислоты (VI). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 3,6 г магния и 17 г бромистого этила в 100 мл сухого эфира, через капельную воронку прибавлялось 15 г 4-этил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) в 25 мл сухого эфира. Реакционная смесь оставлялась на ночь. На следующий день, охлаждая реакционную колбу ледяной водой, пропускался сухой углекислый газ в течение 3 часов. Затем смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа, после чего оставлялась на ночь. Смесь, охлаждаемая до -5°, гидролизовалась 20%-ной соляной кислотой, экстрагировалась эфиром, экстракт сушился сульфатом магния. После отгонки эфира остаток кристаллизовался. Получено 10,3 г (86,6%) β-(1,1,3,3-тетраметилфталан-4)-пропиоловой кислоты. Т. пл. 193—194° (из спирта). Найдено %: C 73,59; H 6,60; C₁₅H₁₆O₃. Вычислено %: C 73,73; H 6,56.

Серебряная соль; найдено %: Ag 30,3; C₁₅H₁₅O₃Ag. Вычислено %: Ag 30,76.

Гидрирование β-(1,1,3,3-тетраметилфталанил)-4-пропиоловой кислоты (VII). 2 г кислоты гидрировались в 15 мл сухого спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено 0,5 л водорода. После отгонки спирта остаток разгонялся в вакууме. Получено 1,8 г (90%) β-(1,1,3,3-тетраметилфталанил)-4-пропионовой кислоты. Т. кип. 140—142° при 2 мм, n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,0278. M_{RD} найдено 71,31, вычислено 68,85. Найдено %: Ag 30,94; $C_{15}H_{19}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 30,42.

Хлорирование 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VIII). Через смесь 25 г 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 100 мл сухого четыреххлористого углерода, охлаждаемую ледяной водой, пропущен ток хлора в течение 5 часов. Реакционная смесь оставлена на ночь. Затем после отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток разгонялся в вакууме. Получено 24 г (70,6%) 4-этил-β-дихлор-1,1,3,3-тетраметилфталана. Т. кип. 160—162° при 6 мм, n_D^{20} 1,5470. Т. пл. 84—85° (из спирта). Найдено %: Cl 25,82; $C_{14}H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 26,20.

Получение 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталанил)-4-ил)-диацетилен (IX). В трехтубусную колбу помещены 1 г однохлористой меди, 1,2 г пиридина и 35 г метапола. При перемешивании при 0° в течение 5 часов в реакционную смесь по каплям внесено 10 г 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) при одновременном умеренном пропускании кислорода. Смесь оставлена на ночь. Затем прибавлено 200 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Смесь экстрагирована эфиром, промыта раствором соды, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира остаток кристаллизован. Получено 9,5 г (95,5%) 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталанил)-4-ил)-диацетилен (IX) (из эфира). Найдено %: C 84,04; H 7,7; $C_{28}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 84,3; H 7,53.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 X 196

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XI. 4-ԷԹԻՆԻԼ-1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼՖՏԱԼԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐՏԻԱՆՅԱՆ, Գ. Ա. ՄՈՒՍԱԽԱՆՅԱՆ և Հ. Է. ԱՂԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ Յավորսկու սեպտիայի պայմաններում 4-էթիլ-1,1,3,3-տետրամեթիլֆտալանը (I), կոնդենսվում է ացետոնի, մեթիլէթանոնի, 2,2-գերմեթիլպիրանոն-4-ի, ցիկլոհեքսանոնի և կարագալդեհիդի ստադացնելով ացետիլենային երրորդային և երկրորդային սպիրտները Ստացված սպիրտի ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) իզոմերացմամբ ստացված է

մապատասխան չհագեցած կետեր (III): 4-էթինիլֆտալանը (I) սեակցիալի մեջ է մտնում դիէթիլամինի հետ, տալով համապատասխան ացետիլենային ամինը (IV), որի հիդրոմով ստացված է հագեցած ամինը (V):

Իոցիչի սեակցիալով 4-էթինիլֆտալանը (I) սեակցիալի մեջ է մտնում ամիաթթվի հետ, տալով ացետիլենային կարբոնաթթու (VI), որի հիդրոմով ստացված է համապատասխան հագեցած թթուն (VII):

Չոր ամիամնի սևարաբլորիչի լուծույթում 4-էթինիլֆտալանին (I) միացված է քլորի մեկ մոլեկուլ և ստացված է 4-վինիլֆտալանի դիքլորիդը (VIII): 4-էթինիլֆտալանից մեթանոլի լուծույթում պղնձի մոնոքլորիդի և պերիդինի ներկարթվամբ լավ ելքերով ստացված է ֆտալանի դիացետիլենային միացությունը (IX):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, И. Скосаревский, ЖРХО, 32, 695 (1900); С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959).
2. А. Н. Елизарова, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 223; И. Н. Назаров, В. М. Романов, там же 1940, 559.
3. И. Н. Назаров, Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 335.
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Усп. хим., 28, 1058 (1959).