

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

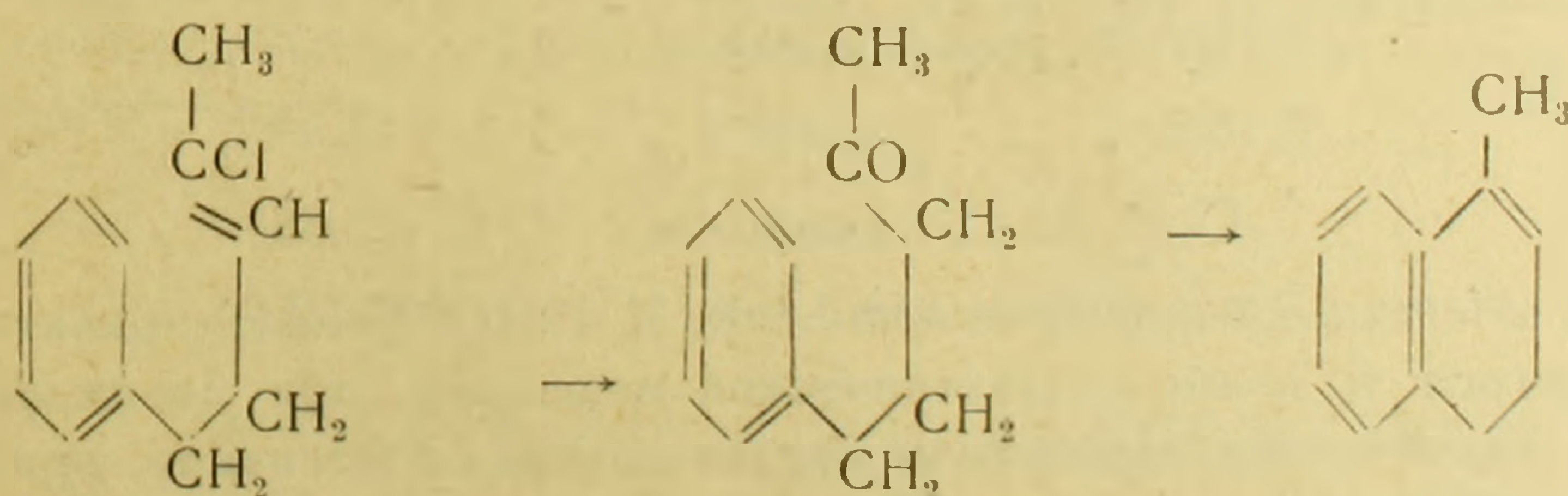
С. А. Варданян и К. А. Бабаджанян

Синтез α -метилнафталина

(Представлено Г. Х. Бунятяном 29 XI 1950)

Рапсон и Робинзон (¹) сообщают, что в их лаборатории Гиртом с выходом в 74,3% получен 1-метил-3,4-дигидронафталин сернокислотной циклизацией γ -фенилпропилметилкетона. Авторы указывают, что эта реакция будет использована ими в дальнейших синтезах. Однако в последующих работах Робинзона и его сотрудников нет никаких указаний о циклизации этого кетона или его производных с помощью серной кислоты.

Использованный Гиртом в качестве исходного вещества 5-фенилпентанон-2 может быть в свою очередь получен сернокислотным гидролизом 5-фенил-2-хлорпентена-2. Следовало поэтому предполагать, что 1-метил-3,4-дигидронафталин образуется непосредственно из фенилхлорпентена, при взаимодействии последнего с концентрированной серной кислотой.



Осуществление этого синтеза и было целью настоящей работы.

Не описанный ранее в литературе 5-фенил-2-хлорпентен-2 получен с выходом в 20% действием 1,3-дихлорбутена-2 на бензилмагнийхлорид.

Из продуктов его взаимодействия с концентрированной серной кислотой наряду с фенилпентаном и смолистыми продуктами, действительно, выделен 1-метил-3,4-дигидронафталин, образовавшийся с выходом в 20% теоретического количества. Путем дегидрирования с помощью серы метилдигидронафталин переведен в α -метилнафталин, идентифицированный в виде пикрата. Таким образом, в описанных условиях из фенилхлорпентена с помощью сернокислотного гидролиза

может быть получен 1-метил-3,4-дигидронафталин, но выход последнего значительно ниже выхода, указываемого в статье Рапсона и Робинсона.

Экспериментальная часть. 5-Фенил-2-хлорпентен-2. К раствору бензилмагнийхлорида, приготовленному из 8,15 г магния, 42,22 г хлористого бензила и 150 мл сухого эфира, охлаждаемому ледяной водой, в течение трех часов по каплям прибавлено 41,75 г свежее-перегнанного 1,3-дихлорбутена-2.

После прибавления всего количества дихлорбутена реакционная смесь кипятилась 2 часа, после чего была оставлена на ночь.

На следующий день охлажденная смесь была разложена разбавленной соляной кислотой, эфирный слой отделен от водного, промыт 4%-ным раствором едкого натра, затем водой и высушен безводным хлористым кальцием. После отгонки эфира осталось желтоватого цвета масло, при перегонке которого получено 6,83 г бесцветного вещества, кипящего при 110—115°/13—14 мм.

Основная масса вещества перегналась в широком температурном интервале 115—210°/13—14 мм.

Эта часть продукта реакции представляла собой приятно пахнущее, вязкое желтоватое масло, которое не было ближе изучено.

Фракция, кипящая при 110—115°/13 мм, оказалась 5-фенил-2-хлорпентеном-2, образовавшимся с выходом в 20% теоретического количества и представляющим собой бесцветную, подвижную, приятно пахнущую жидкость со следующими свойствами:

$$d_4^{20} \ 1,0313 \qquad n_D^{20} \ 1,5228$$

MR_D найдено 53,44

для C₁₁H₁₃ClF вычислено MR_D 53,79

0,1364 г вещ.: 0,1062 г AgCl 19,27% Cl

0,1618 " " 0,1272 " " 19,45% "

C₁₁H₁₃Cl вычислен % Cl 19,66.

1-Метил-3,4-дигидронафталин. К 18,1 г фенилхлорпентена, находящегося в колбе с механической мешалкой, при охлаждении ледяной водой и при энергичном перемешивании постепенно прибавлено 25 мл 85%-ной серной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась затем в течение 16 часов, сначала при охлаждении, а затем при комнатной температуре.

После разбавления смеси ледяной водой продукт был экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт разбавленной щелочью и водой и высушен безводным сернокислым натрием.

При перегонке оставшегося после отгонки эфира масла получено 3,1 г (20% теоретического количества) 1-метил-3,4-дигидронафталина со следующими свойствами:

$$\text{тем. кип. } 81-83^\circ/10 \text{ мм} \quad d_4^{14} \ 0,9901 \quad n_D^{14} \ 1,5459$$

Основная масса продукта, перегнавшаяся при 123—128°/10 мм, оказалась 5-фенилпентаном-2, описанным Дильсом и Печом (2).

Кроме того, в перегонной колбе осталось значительное количество смолистых продуктов.

α-Метилнафталин. 3,2 г метилдигидронафталина нагревались с 1 г порошкообразной серы до 220—230° в течение одного часа, до прекращения выделения сероводорода.

После отгонки продукта дегидрогенизации получено 1,2 г бесцветной жидкости.

При смешении спиртового раствора вещества со спиртовым раствором пикриновой кислоты образовался осадок оранжево-желтого пикрата, который после перекристаллизации из спирта плавился при 138—139° (пикрат *α*-метилнафталина).

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Ս. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ ԵՎ Կ. Հ. ԲԱԲԱՋԱՆՅԱՆ

α-ԱԵՐԻԼՆԱՎԹԱԼԻՆԻ ՌԵՐԻԳ

Բենզիլմազնիումքլորիդի և 1,3-դիքլորբուտենի փոխադեցությամբ տեսականի 20⁰/₀ ելքով ստացված է ֆենիլքլորպենտեն:

Ցույց է տրված, որ վերջինիս ծծմբաթթվական հիդրոլիզի հիմնական պրոդուկտն է հանդիսանում 5-ֆենիլպենտանոն-2-ը, որի հետ մեկտեղ 20⁰/₀ ելքով գոյանում է նաև 1 մեթիլ-3,4-դիհիդրոնավթալին:

Մեթիլդիհիդրոնավթալինը ծծմբի օգնությամբ ենթարկված է դեհիդրոգենիզացիայի α-միթիլնավթալինի, որը իդենտիֆիկացված է պիկրատի ձևով:

Այսպիսով, հակառակ գրականության մեջ եղած որոշ տվյալներին, ֆենիլպենտանոնի, ծծմբական թթվի ազդեցության տակ ընթացող ցիկլիզացիան մեթիլդիհիդրոնավթալինի տեղի է ունենում ցածր ելքերով և հետևապես այդ ուսումնասիրության չի կարող ունենալ սինթետիկ լայն կիրառություն:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

I. W. S. Rapson, R. Robinson, journal chem. Soc, 1538, 1935 г. 2. O. Diels, Poetsch Ber. 54, 1587 1921 г.