

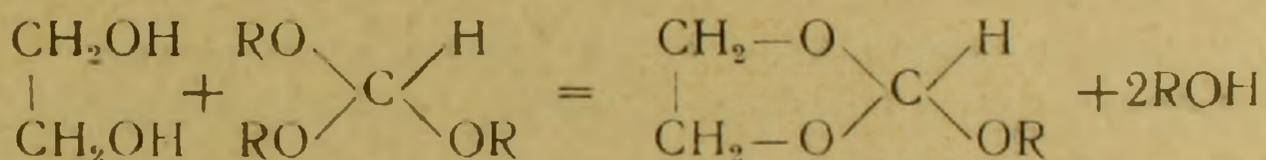
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. Мхитарян и М. А. Никогосян

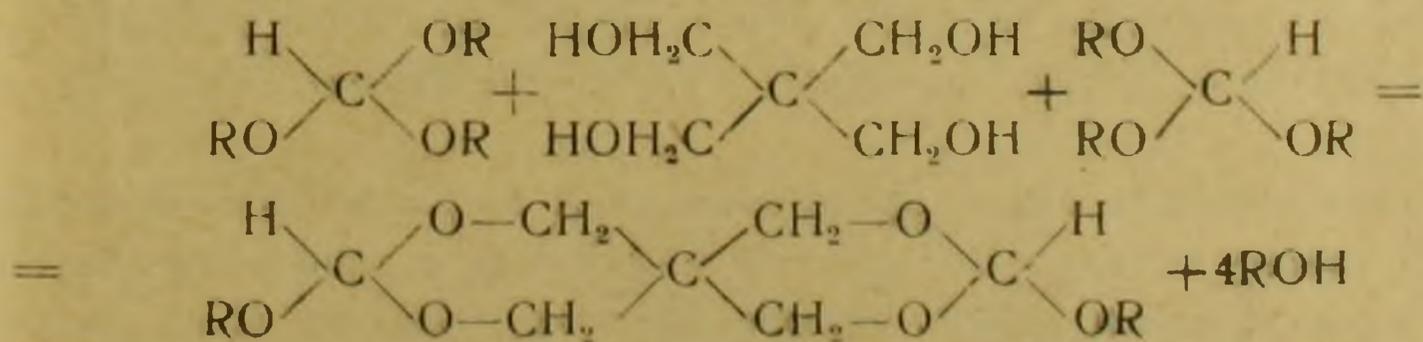
Конденсация ортоформиатов с двуатомными фенолами

(Представлено Г. Х. Бунятяном 9 II 1951)

В одной из ранних работ одного из нас (1) было установлено, что этиленгликоль в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты вступает в реакцию с ортомуравьиным этиловым эфиром и получается этил-этилен-ортоформиат (этил-гликоль ортоформиат) по следующей схеме:



Когда (2,3) взамен этиленгликоля мы действовали четырехатомным спиртом—пентаэритритом на ортоформиаты и некоторые ацетали, то как ортомуравьиный этиловый эфир, так и ацетали в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты также легко вступали в реакцию с пентаэритритом, при этом из двух молекул ортоэфира (соответственно ацеталь) и одной молекулы пентаэритрита выделялись четыре молекулы спирта и получались спиро-соединения подобно вышеописанной схеме.

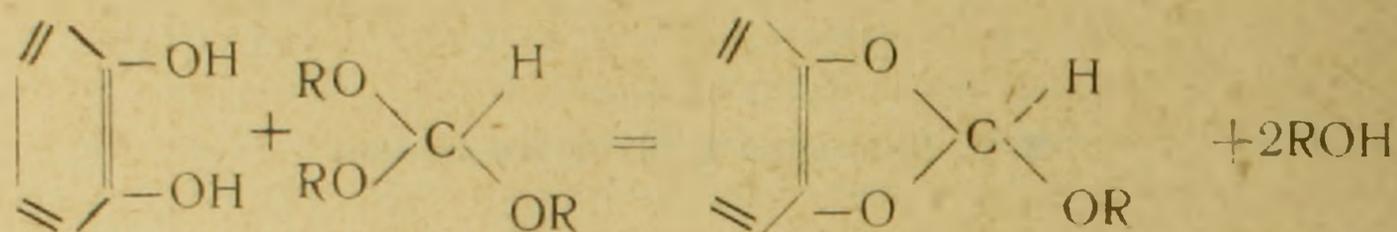


Имея в виду вышеизложенное, а также отсутствие литературных данных о взаимодействии ортоэфиров с двуатомными фенолами, мы задались целью изучить реакцию взаимодействия ортоформиатов с различными двуатомными фенолами. При этом мы полагали, что двуатомные фенолы с ортоформиатами будут реагировать неодинаково, ввиду различного расстояния гидроксильных групп в бензольном ядре.

Из литературы (4) известно, что пирокатехин, благодаря близости обеих гидроксильных групп, склонен давать циклические эфиры значи-

тельно легче, чем резорцин и гидрохинон, ввиду большего расстояния между двумя гидроксилами у последних.

Опыты, поставленные с пирокатехином, резорцином и гидрохиноном, подтвердили это положение и показали, что действительно из двуатомных фенолов с ортоформиатом весьма гладко реагирует пирокатехин, причем реакция протекает по изложенной выше схеме с выделением двух молекул спирта:



Что касается реакции резорцина и гидрохинона с ортоформиатом, то здесь реакция протекает иначе, и получаются, по всей вероятности, полимерные соединения, изучение которых будет предпринято в дальнейшем.

Выделив и изучив некоторые константы и свойства ортомуравьиного эфира пирокатехина, мы приступили к изучению реакции пирокатехина с ацетальми.

О полученных результатах будет сообщено отдельно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Взаимодействие ортомуравьиного этилового эфира с пирокатехином в присутствии *p*-толуолсульфокислоты. Смесь, состоящая из 22 г (0,2 г-мол.) перекристаллизованного пирокатехина, т. пл. 103—104°, 35,5 г (0,24 г-мол.) ортомуравьиного эфира и 0,05 г *p*-толуолсульфо-кислоты, кипятилась с обратным холодильником приблизительно 2 часа. После охлаждения образовавшийся этиловый спирт отгонялся на масляной бане под обыкновенным давлением при температуре 75—76°. Было получено 19,5 г этилового спирта, что составляет 88,2% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка производилась под уменьшенным давлением, и была выделена одна основная фракция с т. кип. 108—110° при 20 мм. Выход 26,8 г, что составляет 80% теоретического.

Пирокатехиновый эфир ортомуравьиной кислоты (этилортофенилен ортоформиат) является бесцветной жидкостью с приятным запахом, хорошо растворяется в эфире, спирте, ацетоне, бензоле и не растворяется в воде.

Соединение это в литературе не описано.

Имеет следующие константы: т. кип. 83—84° при 4 мм,
108—110° при 20 мм, 122—124° при 42 мм.

$$d_4^{20} 1,1412 \quad n_D^{20} 1,5021$$

Найдено (по Раству) M 162,7 MR_D 42,94

$C_9H_{10}O_3$ вычислено M 166,08 MR_D 42,89.

0,0996 г вещ.: 0,2352 г CO_2 ; 0,0560 г H_2O .

0,1042 г вещ.: 0,2474 г CO_2 ; 0,0569 г H_2O .

Найдено %: С 64,40, 64,75; Н 6,24 6,11.

$C_9H_{10}O_3$. Вычислено %: С 65,06; Н 6,07.

Взаимодействие ортомуравьиного этилового эфира с пирокатехином без п-толуолсульфокислоты. Смесь, состоящая из 11 г (0,12-мол) перекристаллизованного пирокатехина, т. пл. 103—104°, и 17,5 г (0,12 г-мол) ортомуравьиного эфира, кипятилась с обратным холодильником приблизительно 2 часа. После охлаждения образовавшийся этиловый спирт отгонялся на масляной бане под обыкновенным давлением при температуре 75—76°. Было получено 8,3 г этилового спирта. После отгонки последнего перегонка продолжалась под вакуумом и была получена одна основная фракция с т. кип. 92—93° при 10 мм давления. Выход 13,6 г, что составляет 82% теоретического.

При определении физических констант были получены те же данные.

Взаимодействие ортомуравьиного этилового эфира с пирокатехином в присутствии п-толуолсульфокислоты. Смесь из 28 г ортомуравьиного бутилового эфира (0,12 г-мол), т. кип. 220—225°, 11 г пирокатехина (0,1 г-мол) и 0,05 г п-толуолсульфокислоты кипятилась с обратным холодильником 3 часа. После охлаждения образовавшийся бутиловый спирт отгонялся на масляной бане под обыкновенным давлением при температуре 110—113°. Было получено 17 г бутилового спирта, что составляет 95% от теории. После отгонки бутилового спирта перегонка производилась под уменьшенным давлением, и была получена одна основная фракция с т. кип. 101—103° при 4 мм давления.

Выход 14,2 г, что составляет 60,6% от теории.

Пирокатехиновый эфир ортомуравьиной кислоты (бутил-ортофенилен ортоформиат) — бесцветная жидкость с приятным запахом, хорошо растворимая в эфире, спирте, ацетоне, бензоле и не растворимая в воде. Соединение это в литературе не описано.

Имеет следующие константы: т. кип. 101—103° при 4 мм.

d^{20} 1,0506 n_D^{20} 1,4775

найдено MR_D 52,219

$C_{11}H_{14}O_3$ вычислено MR_D 52,440.

0,1342 г вещ.: 0,3352 г CO_2 ; 0,0930 г H_2O .

0,1402 г вещ.: 0,3500 г CO_2 ; 0,0906 г H_2O .

Найдено %: С 68,12, 68,08; Н 7,75 7,23.

$C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 68,00; Н 7,27.

Выводы: 1. Установлено, что из двуатомных фенолов с ортоэфирами по описанной схеме реагирует гладко только пирокатехин.

2. Резорцин и гидрохинон (в отличие от пирокатехина) реагируют с ортоэфирами иначе.

3. Пирокатехин вступает в реакцию с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты значительно лучше, чем с бутиловым эфиром ортомуравьиной кислоты.

4. Впервые получены: этил-О-фенилен ортоформиат (этил-пирокатехин-ортоформиат) и бутил-О-фенилен ортоформиат (бутил-пирокатехин-ортоформиат).

Кафедра биохимии
Ереванского медицинского института

Վ. Գ. ՄԻԽԱՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ

Օրթոֆորմիատների կոնդենսացիան և րկատոմանի ճեճույնների հետ

Նախորդ աշխատանքներից մեկում մեկանից մեկի կողմից ցույց է տրվել, որ էթիլ-լենզիլկոլը պարա-տոլուոլսուլֆոթիթի, որպես կատալիզատորի ներկայութան դեպքում, ռեակցիայի մեջ է մտնում օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի հետ և առաջացնում էթիլ էթիլեն օրթոֆորմիատ կամ (էթիլ-դիլկոլ օրթոֆորմիատ): Հետագայում, օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի և ացետայններից մի քանիսի հետ դրված փորձերում, ազդել ենք գլիկոլի փոխարեն շորսատոմանի ալկոհոլ-պենտաէրիտրիտով և ցույց տվել, որ ռեակցիան այս դեպքում ևս ընթանում է նույն ձևով և ստացվում համասպատասխան սպիրո միացություններ:

Ձեռքի տակ ունենալով վերոհիշյալ տվյալները, մենք ձեռնամուխ եղանք սլարգելու և րկատոմանի ֆենոլների և օրթոէթերների միջև ընթացող ռեակցիաների ուսումնասիրությանը: Իսկ հետաքրքրական էր նաև այն տեսակետից, որ դրականության մեջ չկա այդ ուղղությամբ ոչ մի ուսումնասիրություն:

Օրթոէթերների և պիրոկատեխինի, սեգորցինի և հիդրոխինոնի հետ դրված փորձերը ցույց տվեցին, որ ևրկատոմանի ֆենոլներից-պիրոկատեխին է, որ լավ ռեակցիայի մեջ է մտնում օրթոէթերների հետ և առաջացնում գլիկոլի միացություն: Ինչ վերաբերվում է սեգորցինի, հիդրոխինոնի և օրթոէթերների միջև կատարվող ռեակցիային, ապա նաև ունի այլ բնույթ և հավանական է, որ առաջանում են պոլիմեր միացություններ, որոնց ուսումնասիրությամբ դրադիվու ենք մոտ ժամանակներս:

Ե զ ր ու կ ա ց ու թ յ ու ն 1. Երկատոմանի ֆենոլներից պիրոկատեխինն է, որ հարթ կերպով ռեակցիայի մեջ է մտնում օրթոէթերի հետ:

2. Պիրոկատեխինը շատ ավելի լավ ռեակցիայի մեջ է մտնում օրթոմրջնաթթվական էթիլ էսթերի, քան օրթոմրջնաթթվական բութիլ և էսթերի հետ:

3. Առաջին անգամ ստացված են էթիլ-օ-ֆենիլեն օրթոֆորմիատ [էթիլ-պիրոկատեխին-օրթոֆորմիատ] և բութիլ-օ-ֆենիլեն օրթոֆորմիատ [բութիլ-պիրոկատեխին օրթոֆորմիատ]:

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. В. Г. Мхитарян. ЖОХ, 10, 667, 1940. 2. В. Г. Мхитарян. Хим. сборник Арм. ФАН, в 1, 64, 1938. 3. В. Г. Мхитарян. ЖОХ, 9, 1939. 4. Ю. Н. Вольнов и Б. Н. Долгов. ЖОХ, 10, 550, 1940.