

Р. М. ЛАГИДЗЕ

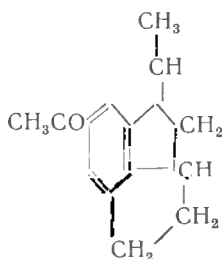
ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА ДИАЦЕТАТОМ
1,3-БУТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ТРИАЦЕТАТОМ 2,4,6-ГЕКСАНТРИОЛА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 26 II 1951)

В нашем предыдущем исследовании было показано, что при алкилировании бензола тетрагидрофураном получают: 1) δ -фенилбутиловый спирт, 2) продукт цикли-алкилирования — тетралин, 3) продукт конденсации первых двух соединений — α -фенил- δ -2-тетралилбутан (1).

При алкилировании бензола 1,4-диацетооксибутаном получились частично иные продукты: вместо тетралина получился ацетотетралин (с ацетогруппой в бензольном ядре в *м*-положении к месту присоединения алкилирующей цепи), метил-[5,6,7,8-тетрагидронафтил (2)]-кетон и отсутствовал фенилтетралилбутан. В настоящей работе мы убедились в том, что не только диацетат этиленгликоля, но и другие ацетаты многоатомных спиртов с рядом стоящими ацетооксигруппами (триацетин глицерина, тетраацетат пентаэритрита) почти не алкилируют бензола. Так например, из продуктов конденсации триацетин глицерина бензола удалось выделить лишь ацетофенон, моно- и дихлорпроизводные триацетина; из продукта конденсации толуола — 3-метилацетофенон (семикарбазон с т. пл. 196°), что, кстати, также указывает на то, что ацетогруппа становится в *м*-положение к имеющейся в кольце цепи. В отличие от ацетатов с рядом стоящими ацетооксигруппами, диацетат 1,3-бутиленгликоля, наряду с 1-хлор-3-ацетооксибутаном, дал с почти количественным выходом ацетат γ -окси- α -фенилбутана $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CH(OCOCH_3) \cdot CH_3$.

При алкилировании триацетатом 2,4,6-гексантириола также с высокими выходами были получены 4,6-дихлор-2-ацетооксигексан и впервые нами синтезированный циклический кетон, которому, принимая, что реакция идет аналогично образованию ацетотетралина (2), можно приписать следующее строение:



Экспериментальная часть

Диацетат 1,3-бутиленгликоля получали действием рассчитанного количества уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия на 1,3-бутиленгликоль. Степень ацетилирования проверяли омылением его 0,5 N спиртовым раствором КОН.

Т. кип. 80—81° при 4 мм; $d_{20}^{20} = 1,0270$; $n_D^{20} = 1,4205$.

Прежде чем приступить к изучению реакции конденсации, было решено выяснить, какое влияние оказывает действие безводного $AlCl_3$ непосредственно на диацетат 1,3-бутиленгликоля. Для этого диацетат и безводный $AlCl_3$ в соотношении 1:2 помещали в круглодонную колбу и в течение часа постепенно подогревали на масляной бане до 150°. Обработкой комплекса обычным путем удалось выделить 1-хлор-3-ацетоксибутан.

Т. кип. 47—52° при 3—4 мм; $d_{20}^{20} = 1,0631$; $n_D^{20} = 1,4480$.

Найдено %: Cl 22,76
Вычислено %: Cl 23,3

Действием избыточного количества безводного $AlCl_3$ на полученный монохлорид заместить вторую ацильную группу хлором не удалось.

Для проведения конденсации диацетат 1,3-бутиленгликоля, бензол и безводный $AlCl_3$ брали в молярном соотношении 1:3:2. Реакцию проводили в стандартных условиях обычных синтезов Фридель—Крафтса. В течение первого часа при непрерывном перемешивании добавляли по каплям рассчитанное количество диацетата 1,3-бутиленгликоля. Реакция продолжалась 11—12 час., во время реакции наблюдалось обильное и равномерное выделение HCl . Максимальная температура в конце реакции достигала 87—90°.

Из 50 г диацетат-1,3-бутиленгликоля получается в среднем 51—52 г конденсата, что в пересчете условно на уксусный эфир γ -окси- α -фенилбутан $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OCOCH_3)CH_3$ составляет около 90—95%.

Вакуум-разгонкой конденсата были получены следующие фракции:

I фр.	с т. кип.	48° (5—6 мм)	0,99—1 г до	1,96%
II	" " "	99—102° (3—5 ")	1,53 г »	3%
III	" " "	104—106° (3—5 ")	43,35 г »	83—85%
IV	" " "	168—172° (3—5 ")	2,8 г »	5,5%

Из этих фракций многократной фракционировкой удалось выделить две основные фракции, отвечающие индивидуальным соединениям.

I фракция с т. кип. 84—86° при 1,5—2 мм с выходом по отношению к конденсату 83—85% обладает следующими константами: $d_{20}^{20} = 0,9989$; $n_D^{20} = 1,5020$; $n_D^{16} = 1,4950$. Полученное вещество является уксусным эфиром γ -окси- α -фенилбутана. Молекулярный вес найден 189,35; вычислен для $C_{12}H_{16}O_2$ 192.

На омыление 0,214 г вещества идет 2,21 мл 0,5 N спиртового раствора КОН, теоретически требуется 2,17 мл.

Найдено %: C 74,51, 74,97; H 8,39, 8,25
 $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 75; H 8,33

По литературным данным, уксусный эфир γ -окси- α -фенилбутана обладает следующими константами: т. кип. 123—124° при 13 мм; $d_{20}^{20} = 0,9910$; $n_D^{16} = 1,4895$.

Омылением полученного эфира выделили соответствующий спирт: т. кип. 86—87° при 4 мм; $d_{20}^{20} = 0,9939$; $n_D^{16} = 1,5190$, который представляет маслообразную жидкость с довольно приятным ароматическим

запахом. В отличие от предложенного нами способа, который весьма прост и дает хорошие выходы, по существующим методам γ -окси- α -фенилбутан получают в незначительном количестве гидрированием бензоилаcetона в присутствии платиновой черни. По литературным данным, неактивная форма этого спирта характеризуется: т. кип. $239,5^\circ$ при 716 мм, т. кип. $116-117^\circ$ при 13 мм; $d_4^{19} = 0,976$; $d_4^{18,1} = 0,9792$; $n_D^{19} = 1,5130$.

Правовращающая форма: т. кип. 132° при 14 мм; $d_{20}^{20} = 0,9788$; $n_D^{20} = 1,5168$.

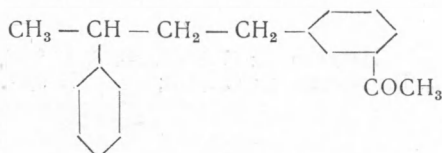
Левовращающая форма: т. кип. 122° при 14 мм; d_4^t между 0° (0,9917) и 136° (0,877); $n_D^{20} = 1,5168$.

II фракция с т. кип. $165-168^\circ$ при 1,5—2 мм получается в незначительном количестве. $d_{20}^{20} = 1,0360$; $n_D^{20} = 1,5205$. Совершенно не содержит хлора. С семикарбазидом дает семикарбазон с т. пл. $193-194^\circ$.

Молекулярный вес найден 245; вычислен для $C_{18}H_{20}O$ 252.

Найдено %: C 84,64, 84,83; H 7,86, 7,84
 $C_{18}H_{20}O$. Вычислено %: C 85,71; H 7,93

Изучение строения этого вещества не закончено, но на основании имеющихся данных можно предполагать, что оно соответствует кетону следующего строения:



Как и в предыдущем случае, до проведения конденсации предварительно изучали действие безводного $AlCl_3$ на триацетат 2,4,6-гексантиола (т. кип. $138-140^\circ$ при 4 мм, $d_{20}^{20} = 1,0749$; $n_D^{20} = 1,0749$).

При этом из продуктов реакции удалось выделить одну фракцию с т. кип. $98-104^\circ$ при 2 мм; $d_{20}^{20} = 1,0882$; $n_D^{20} = 1,4605$.

Найдено %: Cl 33,95
 Вычислено %: Cl 33,3

По содержанию хлора полученное соединение отвечает 4,6-дихлор-2-ацетооксигексану.

Действием избыточного количества безводного $AlCl_3$ заместить третью ацильную группу хлором не удалось.

Конденсацию проводили при двух различных молярных соотношениях реагирующих веществ 1:5:3 и 1:5:4. Продолжительность конденсации в первом опыте составляла 27 час., а во втором 12 час. Во втором опыте из 50 г исходного триацетата было получено 60 г конденсата.

После обработки его обычным путем и фракционировки удалось выделить следующие фракции.

I фракция с т. кип. $198-204^\circ$; по точке плавления семикарбазона ($198-196^\circ$) соответствует ацетофенону.

II фракция с т. кип. $98-106^\circ$ при 2 мм является дихлорпроизводным триацетат гексантиола (60—66% по отношению к конденсату).

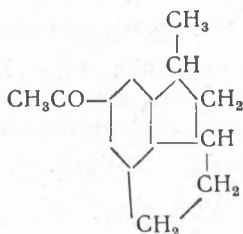
III фракция с т. кип. $130-135^\circ$ при 2—3 мм; $d_{20}^{20} = 1,0588$; $n_D^{20} = 1,5730$; выход этой фракции по отношению к конденсату составляет до 20—25%. Не содержит хлора. Не омыляется 0,5 N спиртовым раствором KOH. С семикарбазидом дает семикарбазон с т. пл. $223-225^\circ$ (из метилового

спирта). Не обесцвечивает бромную воду и слабый щелочной раствор перманганата.

Молекулярный вес найден 205, вычислен для $C_{14}H_{16}O$ 200.

	Найдено %:	C 82,96, 83,07;	H 8,29, 8,16
$C_{14}H_{16}O$.	Вычислено %:	C 84;	H 8
	Найдено %:	N 15,96, 15,96	
$C_{15}H_{18}N_2O$.	Вычислено %:	N 16,34	

Принимая, что реакция идет аналогично образованию ацетотетралина, на основе этих данных можно предположить, что полученный нами впервые кетон имеет следующее строение



Восстановлением этого кетона по Клеменсену удалось получить соответствующий углеводород с т. кип. 103° при 4—5 мм; $d_{20}^{20} = 0,9899$; $n_D^{20} = 1,5590$.

	Найдено %:	C 90,44, 90,58;	H 9,86, 9,87
$C_{14}H_{18}$.	Вычислено %:	C 90,33;	H 9,67.

Поступило
12 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. М. Лагидзе, Тр. Ин-та химии АН Груз.ССР, **10** (6) (1950). ² Р. М. Лагидзе, там же, **10** (6) (1950).