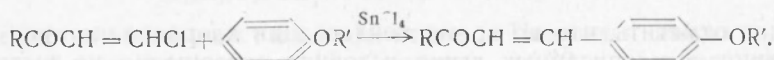


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ и Л. А. МАТОВ

КОНДЕНСАЦИЯ β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ С ЭФИРАМИ ФЕНОЛОВ

Описанная недавно А. Н. Несмеяновым, Н. К. Кочетковым и М. И. Рыбинской конденсация β -хлорвинилкетон β с β -нафтолом и фенолом в присутствии безводного хлорного железа приводит к образованию нафто- и бензопирилиевых солей (1). Казалось довольно очевидным, что эта реакция проходит первоначальную стадию образования соответствующего алкил-(2-оксинафтилвинил)кетона (или, соответственно, алкил-*o*-оксистирилкетона), который в условиях реакции циклизуется в соответствующую пирилиевую соль (2). В связи с этим было интересно выяснить возможность конденсации β -хлорвинилкетон β в условиях реакции Густавсона — Фриделя — Крафтса с ароматическими соединениями, структура которых исключает образование пирилиевой соли. Нами была изучена реакция алкил- β -хлорвинилкетон β с простыми эфирами фенолов, которая и описывается в настоящем сообщении.

Как оказалось, эта конденсация проходит по общей схеме реакции Густавсона — Фриделя — Крафтса и дает с выходами 50—60% соответствующие алкил-*l*-алкоксистирилкетон β , что является новым удобным способом получения соединений этого типа:



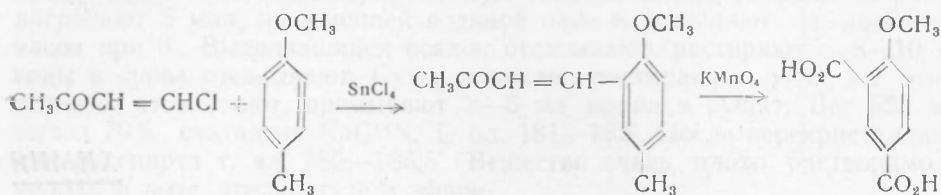
В качестве конденсирующего средства применяется хлорное олово*, эквимолекулярное количество которого добавляется к охлажденному бензольному раствору хлорвинилкетона и эфира фенола. После обработки реакционной смеси раствором соды стирилкетон выделяется кристаллизацией или перегонкой.

Реакция имеет достаточно общий характер и применима как к различным β -хлорвинилкетон β (метил-, пропил- и амил- β -хлорвинилкетон β), так и к различным эфирам фенола (анизол, фенетол). Структура полученных соединений на примере продуктов конденсации хлорвинилкетон β с анизолом была доказана окислением, которое привело к анисовой кислоте. Таким образом, конденсация направляется в пара-положение, в результате чего образуются только пара-изомеры замещенных алкилстирилкетон β . Этот результат полностью согласуется с тем, что эфиры фенолов, как известно, ацилируются преимущественно в пара-положение.

Однако, когда пара-положение в эфире фенола замещено, конденсация с хлорвинилкетон β с равным успехом направляется в орто-по-

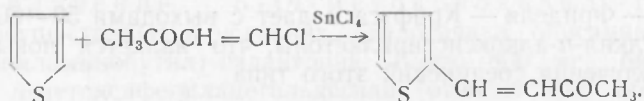
* В присутствии хлористого алюминия конденсация сопровождается сильным осмолением реакционной смеси и выделить индивидуальные соединения в этом случае не удается.

ложение. Так например, при конденсации метил-β-хлорвинилкетона с метиловым эфиром *n*-крезола получается с выходом 41,5% 2-метокси-5-метилбензальацетон, структура которого была доказана окислением его в известную 4-метоксиизофталевую кислоту:

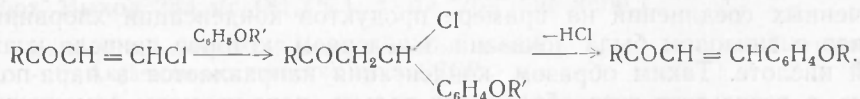


Мы провели также опыты по конденсации эфиров двухатомных фенолов с β-хлорвинилкетонами. Реакция и в этом случае приводит к соответствующим стирилкетонам, однако проходит слишком энергично и сопровождается образованием значительного количества побочных продуктов и смол, в результате чего выходы стирилкетонов невелики. Так, при конденсации метил-β-хлорвинилкетона с диметиловым эфиром резорцина 2,4-диметоксибензальацетон был выделен с выходом 14,5%; реакция с диметиловым эфиром гидрохинона дала 2,5-диметоксибензальацетон с выходом 12,5%. Очевидно, в данном случае реакция осложняется вхождением двух кетовинильных групп в высокоактивное ядро двухатомного фенола и другими вторичными процессами, и для получения оптимальных выходов необходимо изменение условий.

Общий характер описываемой нами новой реакции проявляется, далее, в том, что к конденсации с β-хлорвинилкетонами, как оказалось, способны и гетероциклические соединения. Так например, при конденсации метил-β-хлорвинилкетона с тиофеном в описанных выше условиях был получен с выходом около 40% α-тиенилиденацетон:



Нужно отметить, что во время конденсации хлорвинилкетонс с эфирами фенолов в описанных выше условиях совершенно не выделяется хлористый водород и вскоре после добавления некоторого количества хлорного олова в реакционной смеси выпадает кристаллический комплекс красного или оранжевого цвета, очень напоминающий по своему характеру молекулярные соединения хлоргидратов халконов с хлорным оловом, описанные Пфейфером (6). Описываемая нами реакция, возможно, протекает путем предварительного присоединения эфира фенола к двойной связи β-хлорвинилкетона, и отщепление хлористого водорода происходит лишь при обработке реакционной смеси содой:



Присоединение ароматических соединений к α-, β-непредельным кетонам под действием катализаторов реакции Густавсона — Фриделя — Крафтса общеизвестно (3), а β-хлорвинилкетоны, как было показано нами ранее (4, 5), обладают активной кратной связью.

Экспериментальная часть

n-Метилбензальацетон. К смеси 26 г метил-β-хлорвинилкетона и 28,5 г анизол в 50 мл сухого бензола при охлаждении в смеси

льда с солью и перемешивании добавляется в течение 1 часа 59 г хлорного олова; выделение хлористого водорода не наблюдается. Вскоре выпадает красный кристаллический осадок комплекса. После перемешивания в течение 30 мин. к смеси добавляется 150 мл эфира и затем 150 мл воды. Эфирный слой отделяется, многократно промывается 5% раствором соды и высушивается хлористым кальцием. Растворитель отгоняется, выпавшие по охлаждению кристаллы отфильтровываются, маточник сгущается в вакууме и из него получается дополнительная порция вещества. Выход 24 г (54% теоретического). После перекристаллизации из спирта — бесцветные кристаллы с т. пл. 72—74° (литературные данные: т. пл. 73°⁽⁷⁾; т. пл. 72—74°⁽⁸⁾). Динитрофенилгидразон получен обычным способом; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты — красные кристаллы с т. пл. 226° (с разложением).

Найдено %: N 15,66; 15,79
 $C_{17}H_{16}O_5N_4$. Вычислено %: N 15,72

При окислении 5 г вещества 27 г перманганата калия в 50 мл 5% раствора соды при нагревании в течение 2 час. и последующем подкислении получена анисовая кислота с т. пл. 181—182°. Смешанная проба с анисовой кислотой депрессии температуры плавления не дает.

n-Этоксibenзальацетон. Получен аналогично из 33 г метил-β-хлорвинилкетона, 34 г фенола и 73 г хлорного олова в 100 мл сухого бензола. Выход 29,5 г (55,6% теоретического). Бесцветные кристаллы с т. пл. 64—65° (из спирта).

Найдено %: C 75,63; 75,76; H 7,40; 7,62
 $C_{12}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 75,76; H 7,42

Пропил-(*n*-метоксистирил)кетон. Получен аналогично из 16 г пропил-β-хлорвинилкетона, 13 г анизола и 28 г хлорного олова в 50 мл сухого бензола. После перегонки вещества (т. кип. 159—162° при 2 мм) оно полностью закристаллизовалось. Выход 14,0 г (57% теоретического). Бесцветные кристаллы с т. пл. 37° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 76,75; H 8,01
 $C_{13}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 76,44; H 7,90

Амил-(*n*-метоксистирил)кетон. Получен аналогично из 22 г амил-β-хлорвинилкетона, 15 г анизола и 32 г хлорного олова в 100 мл сухого бензола. Выход 19,0 г (62% теоретического). Бесцветные кристаллы с т. пл. 42—43° (из спирта).

Найдено %: C 77,74; 77,75; H 8,99; 8,76
 $C_{15}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 77,55; H 8,68

При окислении вещества описанным выше способом получена анисовая кислота с т. пл. 182—184°.

2-Метокси-5-метилбензальацетон. Получен аналогично из 11,0 г метил-β-хлорвинилкетона, 12 г метилового эфира *n*-крезола и 25 г хлорного олова в 50 мл сухого бензола. После перегонки (т. кип. 157—167° при 5 мм) вещество полностью закристаллизовалось. Выход 7,0 г (41,5% теоретического). Бесцветные кристаллы с т. пл. 33° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 75,81; H 7,57
 $C_{12}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 75,76; H 7,41

При окислении 1,3 г вещества 13 г перманганата калия в 25 мл 10% раствора соды при кипячении в течение 1,5 час. и последующем подкислении выделена 4-метоксиизофталевая кислота с т. пл. 262—263° (литературные данные: т. пл. 261°⁽⁹⁾).

2,4-Диметоксибензальацетон. Получен аналогично из 17,5 г метил-β-хлорвинилкетона, 23 г диметилового эфира резорцина и

44 г хлорного олова в 50 мл сухого бензола. После перегонки (т. кип. 200—220° при 7 мм) вещество полностью закристаллизовалось. Выход 5,0 г (14% теоретического). Бесцветные кристаллы с т. пл. 62° (из петролейного эфира).

Найдено %: С 69,67; 69,73; Н 6,96; 6,97
C₁₂H₁₄O₃. Вычислено %: С 69,85; Н 6,84

2,5-Диметоксибензальацетон. Получен аналогично из 7,5 г метил-β-хлорвинилкетона, 9 г диметилового эфира гидрохинона и 17,5 г хлорного олова в 50 мл сухого бензола. Выход 1,25 г (12,5% теоретического). Бесцветные кристаллы с т. пл. 57—58° (из петролейного эфира).

Найдено %: С 69,90; 69,95; Н 6,70; 6,73
C₁₂H₁₄O₃. Вычислено %: С 69,85; Н 6,84

α-Тиенилиденацетон. Получен аналогично из 13,3 г метил-β-хлорвинилкетона, 10,7 г тиофена и 30 г хлорного олова в 50 мл бензола. После перегонки (т. кип. 117—117,5° при 4 мм) вещество при охлаждении полностью закристаллизовалось. Выход 7,5 г (39% теоретического). Бесцветные кристаллы с т. пл. 22,5—23° (из петролейного эфира) (литературные данные: т. пл. 30—35°⁽¹⁰⁾).

Найдено %: С 63,25; 63,35; Н 5,39; 5,42
C₈H₈OS. Вычислено %: С 63,15; Н 5,30

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1953). ² Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, А. Н. Несмеянов, ДАН, 79, 799 (1951). ³ Ч. Томас, Хлористый алюминий в органической химии, 1949, стр. 480. ⁴ Н. К. Кочетков, Г. В. Александрова, ДАН, 85, 1033 (1952). ⁵ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и др., ДАН, 82, 409 (1952). ⁶ P. Pfeiffer, Lieb. Ann., 376, 285 (1910). ⁷ A. Einhorn, J. Grabfield, ibid., 243, 363 (1888). ⁸ A. Bayer, V. Villiger, Ber., 35, 1191 (1902). ⁹ C. Schall, Ber., 12, 828 (1879). ¹⁰ Е. Гришкевич-Трохимовский, И. Мадуревиц, ЖРФХО, 44, 574 (1912).