

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. В. БОГДАНОВА

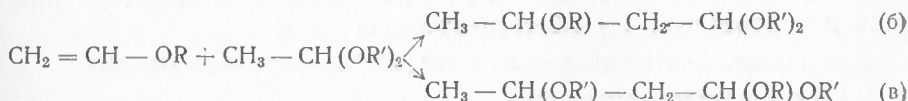
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ. РЕАКЦИЯ ВИНИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА С ДИБУТИЛОВЫМ АЦЕТАЛЕМ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 24 VI 1954)

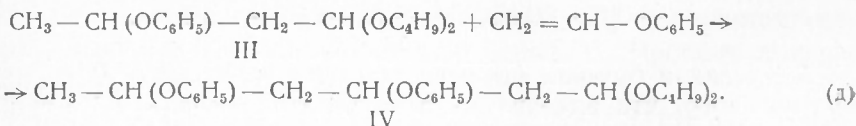
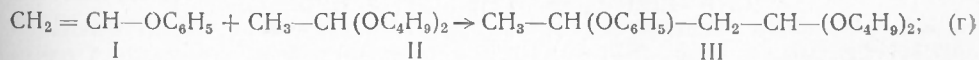
При изучении химии виниларилловых эфиров представляет интерес исследование реакционной способности виниларилловых эфиров при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижные водороды. В качестве таких соединений были взяты ацетали ацетальдегида, взаимодействие которых с виниларилловыми эфирами, как известно (^{1, 2}), протекает с образованием алкоксизамещенных алканов по схеме:



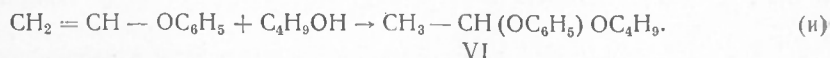
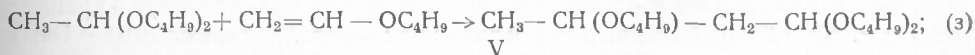
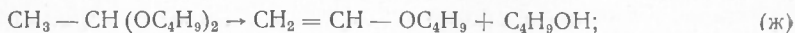
Получение этих соединений интересно с точки зрения синтеза нового ряда производных и имеет большое значение для установления механизма взаимодействия α,β -ненасыщенных эфиров и ацеталей предельных альдегидов. Кроме того, изучение условий этой реакции важно для сравнения реакционной способности виниларилловых и винилалкиловых эфиров. Из предполагаемых двух направлений изучаемой реакции (уравнения (б), (в)) авторы (¹) отдают предпочтение второму, однако получаемые ими алкоксиацетали с одноименными радикалами не дали возможности доказать истинное направление реакции, а попытка получить алкоксиалканы с разноименными радикалами им не удалась.



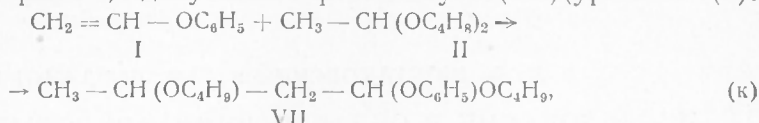
Взятые нами для реакции винилфениловый эфир и дибутиловый ацеталь реагировали под влиянием BF_3 при нагревании с образованием прежде всего 1,1-дибутоксигексана (III) (уравнение (г)) и 1,1-дибутоксигексана (IV) (уравнение (д)):



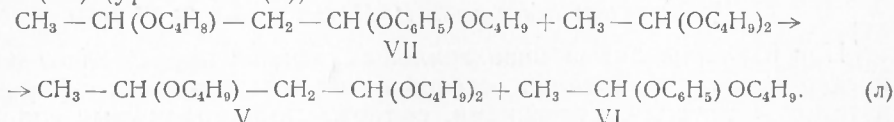
Кроме этих основных продуктов, были выделены 1,1,3-трибутоксид-бутан (V) и бутилфениловый ацеталь (VI), образование которых можно объяснить различно. Во-первых, эти продукты могут образоваться в результате побочных реакций (уравнения (ж), (з)), вполне вероятных в условиях кислого катализа при нагревании исходных продуктов:



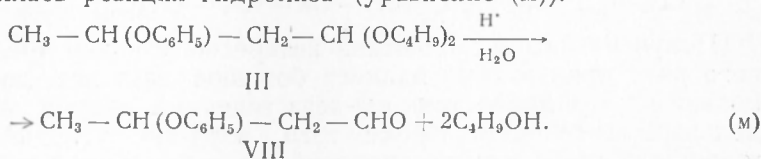
Во-вторых, можно предполагать, что частично имеет место и другое направление основной реакции (уравнение (в)), в результате чего образуется изомерный 1,3-дибутоксид-1-феноксидбутан (VII) (уравнение (к)):



который, взаимодействуя с дибутиловым ацеталем, дает выделяемые из реакционной смеси 1,1,3-трибутоксидбутан (V) и бутилфениловый ацеталь (VI) (уравнение (л)):



В пользу этого предположения свидетельствует еще и тот факт, что при гидролизе дибутоксифеноксидбутана (III) мы обнаруживали в гидролизате фенол. Для доказательства строения выделенных продуктов применялась реакция гидролиза (уравнение (м)):



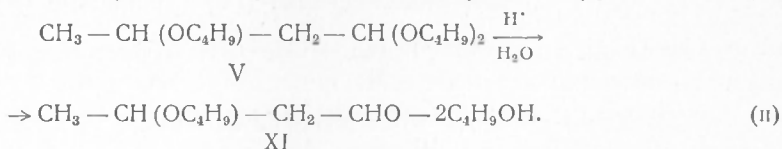
При выборе условий гидролиза изучаемых феноксидбутоксидалканов нам казалось целесообразным обследовать условия этой реакции на более простом примере 1,1,3-трибутоксидбутана, ранее полученном под влиянием FeCl_3 одним из нас с сотр. (2). Для этой цели мы синтезировали 1,1,3-трибутоксидбутан из винилбутилового эфира и дибутилового ацетала под влиянием BF_3 (уравнение (а)) и получили при этом еще два продукта: 1,1,3,5-тетрабутоксигексан



и 1,1,3,5,7-пентабутоксидоктан



Гидролиз 1,1,3-трибутоксидбутана (V) протекает в кислой среде при нагревании и дает 3-бутоксид-1-бутаналь (XI) и бутанол (уравнение (н)):



Альдегид и бутанол были выделены с выходами 72 и 92% от теоретического, что однозначно доказывает строение 1,1,3-трибутоксидбутана (V). Синтезированный дибутоксифеноксидбутан (III) гидролизовался в тех же условиях, при этом были выделены бутанол, альдегид и немного фенола (который в гидролизате определялся иодометрически (7)). Альдегидная фракция состояла из 3-феноксид-1-бутанала (VIII). Выделение этого альдегида подтверждает, что основным направлением реакции винилфенилового эфира с дибутиловым ацеталем является направление, сопровождающееся отрывом α -атома водорода от ацетала (6).

Синтез 1,1-дибутоксид-3-феноксидбутана (III) (уравнение (г))* К 69,6 г (0,4 моля) дибутилового ацетала (II) (т. кип. 184—185°) и 0,11 мл 25% эфирата BF_3 в серном эфире (0,05% эфирата BF_3 к

* В выполнении опытов принимала участие М. С. Егорова.

ацеталю) при 120° и хорошем перемешивании прибавляли по каплям в течение 2,5 час. 24 г (0,2 моля) винилфенилового эфира (I). Смесь еще перемешивали в течение часа при 120—122° и после обработки 2 г карбоната натрия подвергали фракционированию.

Были собраны следующие фракции: I фракция — 65—84° при 9 мм, 61,7 г; II фракция — 83—140° при 4 мм, 16,6 г; III фракция — 140—180° при 4 мм, 5,2 г; IV фракция — 180—190° при 4 мм, 2,4 г; остаток 3,0 г.

I фракция представляла собою смесь не вошедших в реакцию винилфенилового эфира и дибутилового ацетала.

Из II фракции было выделено 2,4 г бутилфенилового ацетала ацетальдегида (VI) с т. кип. 107—108° при 9 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9576⁽⁶⁾. Остальная часть этой фракции обрабатывалась 2% H_2SO_4 при комнатной температуре для удаления ацеталей ацетальдегида, и после промывки водою, сушки и перегонки из нее было выделено 6,0 г 1,1,3-трибутоксипутана (V) с т. кип. 106,5—107,5° при 1 мм; n_D^{20} 1,4290; d_4^{20} 0,8686.

Найдено %: С 70,69; 70,65; Н 12,29; 12,22
 $C_{16}H_{34}O_3$. Вычислено %: С 70,05; Н 12,42⁽²⁾

Из III фракции выделен продукт с константами: т. кип. 162—166° при 6 мм; n_D^{20} 1,4651; d_4^{20} 0,9316; $MR_D = 87,38$, $MR_{выч} = 86,62$.

Найдено %: С 73,59; 73,37; Н 10,62; 10,56
 $C_{18}H_{30}O_3$. Вычислено %: С 73,44; Н 10,51
Найдено мол. вес. 262,5; 281,3; вычислено мол. вес. 294,42.

Выделенный продукт является 1,1-дибутоксипутаном (III). Выход его 14,5% от теоретического.

Из IV фракции выделено вещество с константами: т. кип. 186—190° при 6 мм; n_D^{20} 1,5001; d_4^{20} 1,0032; $MR_D = 121,60$, $MR_{выч} = 121,59$.

Найдено %: С 74,56; 74,57; Н 9,19; 9,18
 $C_{26}H_{38}O_4$. Вычислено %: С 75,32; Н 9,24

Полученные данные позволяют признать выделенный продукт за дифеноксидибутоксигексан (IV). Выход его 4,7% от теоретического. Процент превращения винилфенилового эфира составляет 63,0.

Синтез 1,1,3-трибутоксипутана (V). В условиях предыдущего опыта из 70 г дибутилового ацетала (II) и 20 г винилбутилового эфира при 48—67° было выделено 30,0 г 1,1,3-трибутоксипутана (V), имевшего следующие константы: т. кип. 143—144° при 10 мм; n_D^{20} 1,4277; d_4^{20} 0,8644; $MR_D = 81,05$, для $C_{16}H_{34}O_3$ вычислено $MR = 81,02$ ⁽²⁾.

Было также выделено 2,1 г 1,1,3,5-тетрабутоксигексана (IX), имевшего следующие константы: т. кип. 173—176° при 1 мм; n_D^{20} 1,4336; d_4^{20} 0,8892, и 2,0 г 1,1,3,5,7-пентабутоксиктана (X) с константами: т. кип. 194—197° при 1 мм; n_D^{20} 1,4434; d_4^{20} 0,9046⁽²⁾. Процент превращения винилбутилового эфира составляет 70,0.

Гидролиз 1,1,3-трибутоксипутана (V) (уравнение (н)). 6,2 г 1,1,3-трибутоксипутана и 8,0 мл 2% соляной кислоты нагревали с обратным холодильником в течение часа, затем обратный холодильник был заменен на прямой и при 82—86° был отогнан бутиловый спирт с водою. Из верхнего слоя дестиллата после промывки и сушки его было выделено 3,4 г (96% от теоретического) бутилового спирта с т. кип. 116—117°; n_D^{20} 1,3988. Из остатка гидролизата получено 2,2 г (72% от теоретического) 3-бутоксипутанала (XI), имевшего т. кип. 77—78° при 29 мм; n_D^{20} 1,4170; d_4^{20} 0,8903; $MR_D = 40,73$, $MR_{выч} = 40,80$.

Найдено %: С 66,61; 66,58; Н 11,23; 11,37;
 $C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: С 66,63; Н 11,18;
Найдено мол. вес. 141,20; вычислено мол. вес. 144,21

Получение 2,4-динитрофенилгидразона. К раствору 1,0 г 2,4-динитрофенилгидразина⁽⁵⁾ в 2,0 мл конц. H_2SO_4 было прибавлено 15 мл этилового спирта и затем 0,5 г 3-бутоксипутанала (XI). Кристаллический гидразон был отфильтрован, промыт спиртом, водой и после сушки дважды перекристаллизован из смеси бензола и петролейного эфира. После сушки в вакуум-эксикаторе выделенный гидразон плавился при 176—177°.

Найдено %: C 48,26; 48,37; H 3,86; 4,03; N 22,26; 22,24
 $C_{10}H_{10}O_4N_4$. Вычислено %: C 48,00; H 4,03; N 22,38

Выделенный гидразон является 2,4-динитрофенилгидразоном кротонового альдегида, который образовался в результате разложения 3-бутоксипутанала в условиях образования гидразона.

Гидролиз 1,1-дибутоксид-3-феноксипутана III (уравнение (м)). 4,8 г 1,1-дибутоксид-3-феноксипутана (III) нагревали в течение часа с 20 мл 2% H_2SO_4 . Выделено 2,3 г (95,8% от теоретического) бутилового спирта с т. кип. 116—117°; n_D^{20} 1,3970. Содержание фенола в гидролизате определялось следующим образом⁽⁷⁾: водный слой и промывные воды разбавлялись в мерной колбе до 200 мл. В колбу Эрленмейера помещалось 5 мл такого раствора гидролизата, туда же прибавлялось 25 мл 0,1 *n* бромата калия, раствор 1 г KBr в 5 мл воды и 2 мл 4% H_2SO_4 . Через 10 мин. к пожелтевшему раствору прибавляли 1 г KJ, растворенного в 5 мл воды, а выделившийся иод титровали 0,1 *n* $Na_2S_2O_3$. На титрование пошло 6,2 мл 0,1 *n* $Na_2S_2O_3$, на слепой опыт 25,2 мл 0,1 *n* $Na_2S_2O_3$. Таким образом, фенола в гидролизате: $(25,2 - 6,2) \cdot 0,001567 \frac{200}{5} = 0,5856$ г.

Собрано 1,9 г альдегидной фракции, которая представляла собой 3-феноксид-1-бутаналь и имела константы: т. кип. 92—94° при 27 мм; n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 1,0112; $MR_D = 48,70$, для $C_{10}H_{12}O_2$ вычислено $MR_D^* 48,43$.

Найдено %: C 73,62; 73,70; H 7,99; 8,18
 $C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 73,19; H 7,36

Попытки получить 2,4-динитрофенилгидразон 3-феноксид-1-бутанала неизбежно приводили к разложению последнего до кротонового альдегида, в результате чего был выделен 2,4-динитрофенилгидразон кротонового альдегида с т. пл. 177—178°.

Найдено %: N 22,42
 $C_{10}H_{10}O_4N_4$. Вычислено %: N 22,38

Таким образом, было найдено, что винилфениловый эфир способен реагировать с диалкиловыми ацеталами с образованием алкоксифеноксиалканов с различной длиной углеродной цепи. Исследование продуктов гидролиза феноксидибутоксипутана, а также выделение в процессе основного синтеза 1,1,3-трибутоксипутана и бутилфенилового ацетала дают возможность предполагать, что, кроме основного направления реакции, может иметь место и другое направление, сопровождающееся отрывом алкоксигруппы ацетала.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 21 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949).
- ² М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 362 (1954).
- ³ М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, М., 1952, стр. 192.
- ⁴ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, № 4 (1954).
- ⁵ O. L. Brady, J. Chem. Soc., 756 (1951).
- ⁶ М. Ф. Шостаковский и др., ЖОХ, **20**, 614 (1950).
- ⁷ К. Г. Бауер, Анализ органических соединений, М., 1953, стр. 97.