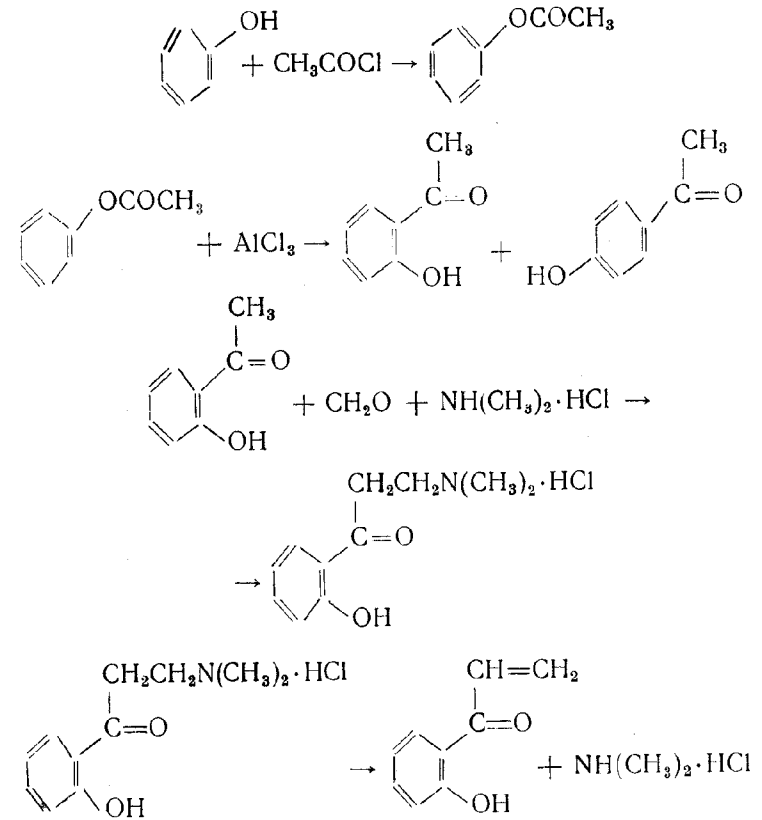


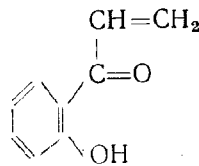
СХЕМА СИНТЕЗА *o*-ОКСИФЕНИЛВИНИЛКЕТОНА



УДК 547.572.6.05

***o*-ОКСИФЕНИЛВИНИЛКЕТОН**

А. И. ТУРБИНА, В. Г. СИНЯВСКИЙ



$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$

М. в. 148, 16

Молекула *o*-оксифенилвинилкетона содержит хелатную группировку, аналогичную содержащейся в *o*-оксиацетофеноне, который является широкоизвестным комплексообразователем [1]. Наличие в молекуле *o*-оксифенилвинилкетона винильной группы, способной к полимеризации, перспективно, так как позволяет на его основе получать различные полимерные соединения (например, хелатные катиониты). Кроме того, основание Манниха, в частности *o*-оксидиметиламинопропиофенон солянокислый, являющийся исходным продуктом для получения *o*-оксифенилвинилкетона, обладает ярко выраженным бактерицидным действием [2].

Имеется одно сообщение о получении *o*-оксифенилвинилкетона из *o*-окси- $\beta$ -хлорпропиофенона, однако описание метода синтеза, характеристики мономера и его свойств отсутствуют [3].

Поэтому был разработан метод синтеза *o*-оксифенилвинилкетона путем перегонки с водяным паром солянокислого *o*-оксидиметиламинопропиофенона, который мы синтезировали конденсацией *o*-оксиацетофенона, параформа и солянокислого диметиламина в среде пропанола. *o*-Оксиацетофенон был получен обработкой фенола хлористым ацетилом с последующим нагреванием фенилацетата с хлористым алюминием.

**Характеристика основного сырья**

Фенол, ч., ГОСТ 6417—52.

Ацетил хлористый, ч., ГОСТ 5829—51.

Алюминий хлористый, ос. ч., ВТУ МХП 3500—52.

Параформ, ч., ВТУ МХП 2711—55.

Диметиламин солянокислый, ч., ВТУ МХП 2885—51.

**Условия получения**

*Получение фенилацетата.* К 114 г (1,21 М) фенола постепенно при помешивании прибавляют 180 г (2,3 М) хлористого ацетила. После прибавления всего хлористого ацетила смесь нагревают на колбонагревателе в колбе с воздушным холодильником до полного удаления хлористого водорода.

Полученный фенилацетат перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 195—196°. Выход фенилацетата равен 148 г, что составляет 91% от теоретического.

**Получение *o*-оксиацетофенона.** Тщательно перемешанную смесь 75 г (0,55 *M*) фенилацетата и 88 г (0,66 *M*) хлористого алюминия нагревают в колбе с воздушным холодильником на масляной бане. Температуру бани медленно поднимают до 120—130° (см. примечание 1) и реакционную массу выдерживают при этой температуре 30 минут. После охлаждения к смеси прибавляют лед и концентрированную соляную кислоту. Выпавшие кристаллы *n*-оксиацетофенона отфильтровывают, а фильтрат подвергают перегонке с водяным паром (см. примечание 2). Получают светло-желтое (почти белое) масло, которое очищают перегонкой в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 93—94°/7 мм.

Выход *o*-оксиацетофенона 31,5 г, что составляет 42% от теоретического;  $n_D^{20} = 1,5580$ , что совпадает с литературными данными [4].

**Получение *o*-оксидиметиламинопропиофенона солянокислого.** Смесь 6,8 г (0,05 *M*) *o*-оксиацетофенона, 5,6 г (0,068 *M*) солянокислого диметиламина, 2,0 г (0,067 *M*) параформа и несколько капель концентрированной соляной кислоты (см. примечание 3) нагревают с 10 мл пропанола (см. примечание 4) в колбе с обратным холодильником на колбонагревателе. После одночасового кипячения смесь охлаждают, фильтруют, промывают ацетоном. Получают 8,2 г *o*-оксидиметиламинопропиофенона солянокислого, что составляет 72% от теоретического; т. пл. 162°.

По литературным данным, продукт плавится при 156° [2].

**Получение *o*-оксифенилвинилкетона.** 11,6 г (0,051 *M*) солянокислого *o*-оксидиметиламинопропиофенона перегоняют с водяным паром (см. примечание 5). Отгон экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, фильтруют, эфир отгоняют. *o*-Оксифенилвинилкетон перегоняют в вакууме. После фракционной разгонки собирают фракцию с т. кип. 67—68°/1—2 мм или 93—94°/3—4 мм.

Выход *o*-оксифенилвинилкетона равен 3,2 г, что составляет 42,7% от теоретического;

$$n_D^{20} = 1,5783; \quad D^{20} = 1,3004 \text{ г/см}^3;$$

$$MR_{\text{най}} = 37,79; \quad MR_{\text{выч}} = 38,23.$$

Найдено, %: С—72, 43; 72, 51; Н—5,73; 5, 81.  
Вычислено, %: С—72, 90; Н—5,4.

Продукт присоединения HCl имеет т. пл. 73—74°.

Найдено, %: Cl—19, 12; 19, 20.

$C_9H_9O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl—19, 30.

Процентное содержание двойных связей, определенное методом гидрирования на Pd/CaCO<sub>3</sub>, составляет 99,2%.

Кетон легко полимеризуется по радикальному механизму. Полимеры получены путем блочной и гранульной полимеризации. (*M. v.* ~ 120 000).

Примечания: 1. Соотношение образующихся изомеров, по литературным данным [5], зависит от температуры реакции. Однако наши многочисленные опыты показали, что при температурах в интервале 100—160° выход *o*-изомера не превышает 42%.

2. После отгона *o*-изомера в перегонной колбе остается дополнительное количество *n*-оксиацетофенона, так что общий выход составляет 50%.

3. pH среды доводят до 2—3.

4. Проведение конденсации в других растворителях (диоксан, диметилформамид, бутанол) приводит к снижению выхода (58—65%).

5. Для предотвращения полимеризации образующегося винилкетона в перегонную колбу помещают небольшое количество ингибитора *N*-фенил-β-нафтиламина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pfeifer. Liebigs Ann. Chem., 398, 137 (1913).
2. L. Nobles, J. Burckhalter. J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed., 47, 77 (1958).
3. W. B. Geiger. Archive of Biochem., 16, 423 (1948).
4. H. Pauly, K. Lockemann. Ber., 48, 30 (1915).
5. Rosenmund. Schnur. Liebigs Ann. Chem., 460, 56 (1928).

Поступила в марте 1964 г.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР