

СИНТЕЗ ФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО ДИАЦЕТАЛЕЙ

© 2019 г. Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов*, Ю. С. Кириллина, С. Ю. Иванова,
О. Д. Хайруллина, К. С. Газизова

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса 68, Казань, 420015 Россия
*e-mail: mukattisg@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2019 г.
После доработки 22 апреля 2019 г.
Принято к печати 25 апреля 2019 г.

Ациклический диацеталь фталевого альдегида без примеси циклического 1,3-дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фурана образуется при взаимодействии 1,2-бис(дибромметил)бензола с триметилортоформиатом в соотношении 1:6 при 90°C в присутствии 10 мол% $ZnCl_2$, гидролиз которого приводит к фталевому альдегиду без выделения HBr. Реакция фталевого альдегида с триметилортомуравьиным эфиром в присутствии трифторуксусной кислоты протекает аномально с образованием его циклического диацетала. Проведено фосфорилирование ациклического диацетала хлорфосфинами и последовательным действием PCl_3 и эфиром кислоты P(III).

Ключевые слова: фталевый альдегид, диацетали фталевого альдегида, 1,3-дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фуран, 1,2-бис(дибромметил)бензол, фосфорилирование

DOI: 10.1134/S0044460X19110027

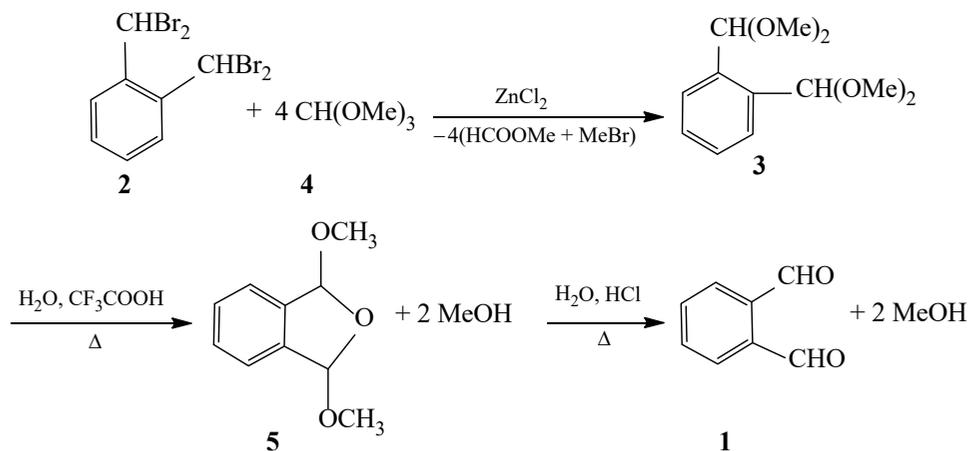
Фталевые альдегиды проявляют высокую бактерицидную активность и являются прекрасными дезинфектантами [1]. Различные композиции на их основе широко используются для обеззараживания помещений и стерилизации медицинского оборудования, особенно в эндоскопии. Поэтому является актуальной разработка новых методов получения фталевых альдегидов из доступного сырья.

Известные методы синтеза фталевого альдегида **1** основаны на трансформации 1,2-дизамещенных бензолов с использованием различных типов реакций: гидролиза, окисления, снятия бис(гемдиацетатной) защиты и восстановления. Первоначально методы синтеза фталевых альдегидов были основаны на серноокислотном гидролизе (дымящей или концентрированной серной кислотой) бис(дигалогенометил)бензолов, которые затем совершенствовались способами нейтрализации выделяющегося галогеноводорода [1–6]. Гидролиз ациклических диацеталей фталевого альдегида водой осуществляли в присутствии различных кислот: серной

[7], муравьиной [8], фталевой [9], уксусной [8] и хлороводорода [10], а также гидроксида натрия [7, 10].

Окислению подвергали: *o*-ксилол кислородом в воде [11], в хлороформе в присутствии перхлората 10-метил-9-фенил-10-акридиния [12]; нафталин метапериодатом калия в присутствии аквапентахлорорутената(III) калия в воде, дихлорметане и ацетонитриле [13], броматом калия в присутствии Ru-катализатора в CH_2Cl_2 , H_2O и MeCN и с ультразвуковым облучением [14], периодатом натрия в CH_2Cl_2 , H_2O и MeCN и с ультразвуковым облучением [15], озоном в метаноле и бутилацетате [16], иодатом натрия в присутствии катализатора $Ru_3(CO)_{12}$ в MeCN, H_2O и CH_2Cl_2 [16]; 1,2-ди(гидроксиетил)бензол диоксидом марганца в CH_2Cl_2 [17], нитратом железа [18], кислородом в присутствии $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ в различных растворителях [19], перманганатом дипиридинсеребра в бензоле [20], диметилсульфоксидом и оксалилхлоридом в CH_2Cl_2 [21]; 1,2-ди(бромметил)бензол с использованием ди(4-метоксифенил)селеноксида и гидрокарбоната натрия в ацетонитриле [22].

Схема 1.



Снятие бис(*гем*-диацетатной) защиты осуществляли нагреванием бис(диацетата) фталевого альдегида с хлоратом поли(4-винилпиридиния) [P(4-VPH)ClO₄] в этаноле [23] и гидросульфатом [P(4-VPH)HSO₄] в метаноле при ультразвуковом облучении [24]; выдерживанием бис(диацетата) и хлорида *N*-сульфонополи-(4-винилпиридиния) в метаноле [25].

Восстановлению подвергали фталевые кислоты и их производные: взаимодействием самой кислоты с *трет*-гексил-*s*-бутоксидбораном в ТГФ [26], с LiAlH₄ [27]; ее дихлорангидрида с пентакоординированным гидросиланом [28]; диамида с LiAlH₄ [29]; динитрила с гидротрис(дибутиламино)алюминатом натрия в ТГФ [30].

Следует подчеркнуть, что гидролиз легкодоступного 1,2-бис(дибромметил)бензола **2** является одним из самых старых [1–6], но применяющихся в настоящее время [7–10] способов синтеза фталевого альдегида. Однако данный метод имеет много недостатков, главным из которых является выделение большого количества бромоводорода, корродирующего аппаратуру и ограничивающего ее загрузку.

Нами разработан новый способ получения фталевого альдегида **1** из 1,2-бис(дибромметил)бензола **2**, исключая образование HBr. Сначала тетрабромид **2** под действием триметилортоформата **4** превращали в ациклический диацеталь **3**, который при нагревании с подкисленной водой трансформировался во фталевый альдегид **1**. Методом ЯМР ¹H нам удалось показать, что при

комнатной температуре сначала образуется циклический диацеталь фталевого альдегида – 1,3-дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фуран **5**, который при нагревании с подкисленной водой превращается в альдегид **1** (схема 1).

Последняя стадия этой реакционной схемы была реализована отдельно и фталевый альдегид **1** был получен с выходом 81%.

Из схемы 1 следует, что диацетали фталевого альдегида **3** и **5** являются промежуточными соединениями, поэтому является актуальной задачей разработка их синтеза. Одним из успешных методов синтеза ацеталей до сих пор остается реакция легкодоступных органических *гем*-дигалогенидов с алкоголями щелочных металлов [31–37]. Происходит ди(дегалогеналкоксилирование) арилдигалогенометанов или бензилиденгалогенидов. Часто во взаимодействие вводились *гем*-дихлориды [33–36] и значительно реже применялись *гем*-дибромиды [37–39]. Основными недостатками этого метода являются необходимость приготовления алкоголята щелочного металла и возможность трансформации имеющихся функциональных групп под действием сильного основания – алкоксид-аниона.

Мы впервые использовали триалкилортоформаты вместо алкоголятов для ди(дегалогеналкоксилирования) дигалогенометиларенов [40]. Нами был синтезирован ряд ацеталей функционально замещенных бензальдегидов, в том числе диацетали терефталевого альдегида **6**, из 1,4-бис(дибромметил)бензола **7** взаимодействием последнего с

Схема 2.

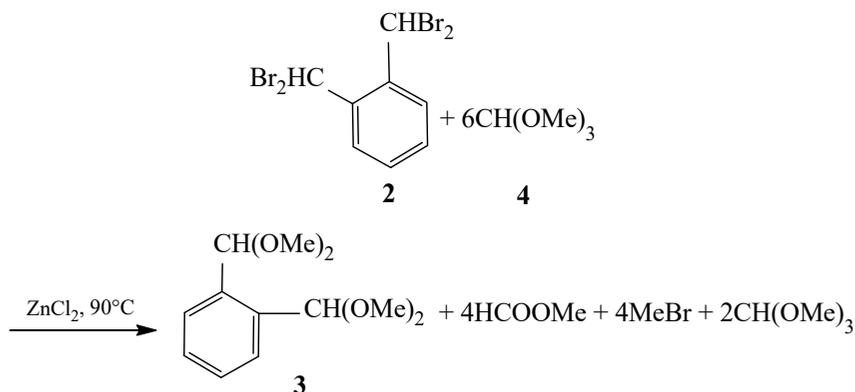
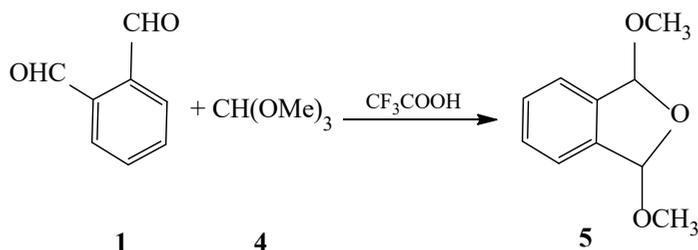


Схема 3.



эфирами ортомуравьиной кислоты **4** при 50°C в течение 4–5 ч в присутствии 10 мол% хлорида цинка в качестве катализатора [41–42].

Соответствующие ациклические диацетали фталевого альдегида **3** не были описаны в литературе, хотя были предприняты попытки их синтеза несколькими способами: взаимодействием фталевого альдегида **1** с этанольным раствором триэтилортоформиата (1:1) в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора [43], ацетализацией альдегида **1** метиловым спиртом, используя каталитические количества TiCl₄ и в присутствии NH₃ или Et₃N [38], а также реакцией этого альдегида с диметилсульфитом в метаноле [44]. Во всех случаях происходило образование смеси ациклического диацетала **3** и 1,3-дигидро-1,3-диалкоксибензо[с]-фурана **5**.

Мы установили, что, в отличие от 1,4-бис(дибромметил)бензола **7**, в вышеуказанных условиях 1,2-бис(дибромметил)бензол **2** практически не вступает во взаимодействие с триметилортоформиатом, происходит распад последнего в метилформиат. Однако при 90°C и выше и 3-кратном избытке ортоэфира (соотношение 1:6) происходит

образование ациклических диацеталей фталевого альдегида **3** с хорошим выходом (схема 2).

Таким образом, нами впервые был разработан способ получения ациклического диацетала фталевого альдегида **3** без примеси 1,3-дигидро-1,3-диалкоксибензо[с]-фурана **5**.

Известно, что диацетали терефталевого альдегида **6** получают взаимодействием самого альдегида с ортоэфирами **4** в присутствии кислот [43]. Мы впервые установили, что взаимодействие фталевого альдегида **1** с ортоэфирами **4** в присутствии трифторуксусной кислоты в качестве катализатора протекает аномально с образованием циклического диацетала **5** с хорошим выходом (схема 3).

Соединение **5** было синтезировано нами также из ациклического диацетала **3**: при взаимодействии последнего с PCl₃ происходило образование соответствующего ди-α-хлорэфира **7**, гидролиз которого приводил к циклическому диацеталу **5** (схема 4).

Строение промежуточного соединения **7** было подтверждено данными ЯМР ¹H, а также его реакцией с триметилфосфитом, в результате которой был получен дифосфонат **8** (схема 5).

Схема 4.

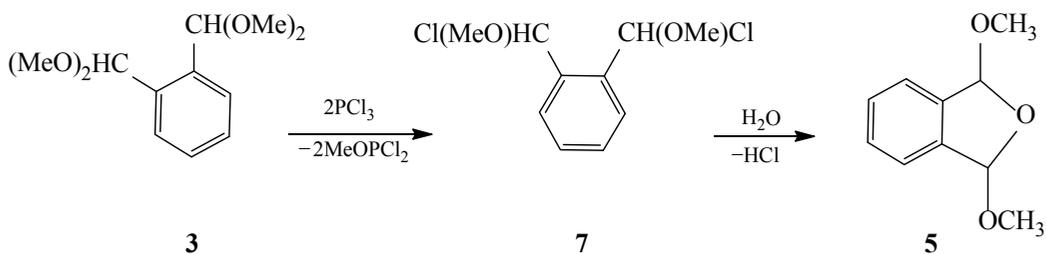


Схема 5.

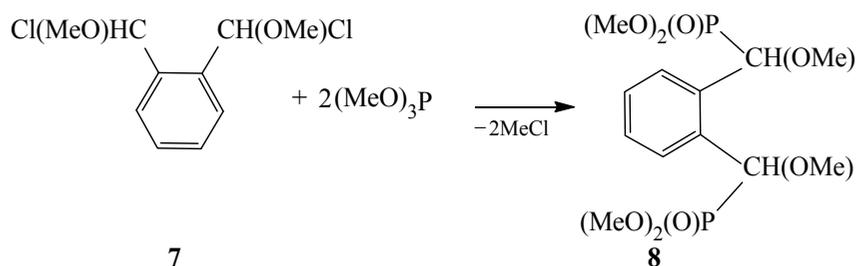
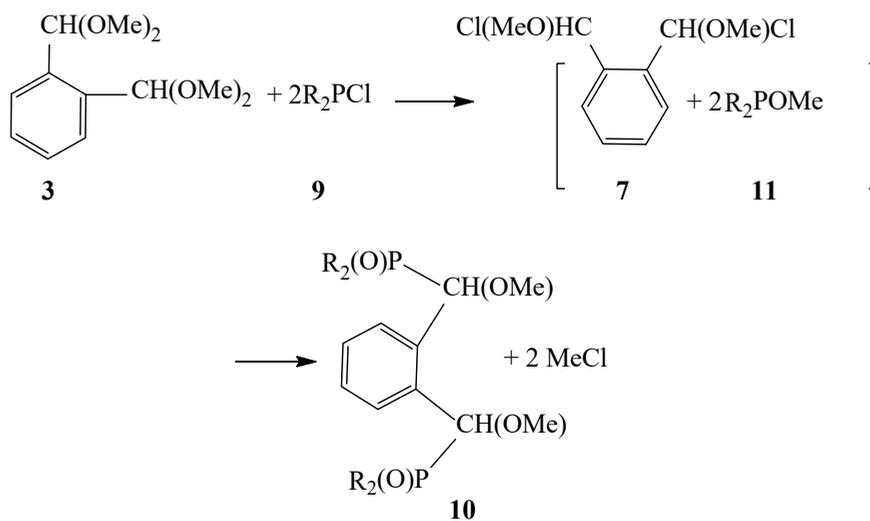


Схема 6.



R = Et (а), Ph (б).

Диацеталь **3** реагирует также со вторичными хлорфосфинами **9** с образованием третичных дифосфиноксидов **10**. Очевидно, что реакция протекает через промежуточное образование ди- α -хлорэфира **7** и *O*-метилфосфинитов **11**, которые, взаимодействуя между собой, образуют дифосфиноксиды **10** (схема 6).

В заключение следует отметить, что нами разработан новый способ получения фталево-

го альдегида без выделения НВг превращением 1,2-бис(дибромметил)бензола в ациклический диацеталь под действием триметилортоформиата с последующим гидролизом последнего до альдегида. Предложен новый метод синтеза ациклического диацетала фталевого альдегида без примеси циклического диацетала – 1,3-дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фурана – взаимодействием 1,2-бис(дибромметил)бензола с триметилортоформиатом в соотношении 1:6 при 90°C в присутствии

10 мол% $ZnCl_2$. Также предложены два способа получения циклического диацетала фталевого альдегида: реакцией самого альдегида с триметилортоформиатом в присутствии трифторуксусной кислоты и последовательным взаимодействием диацетала с PCl_3 и гидролизом промежуточно образующегося ди- α -хлорэфира; реализовано фосфорилирование диацетала вторичными хлорфосфинами и последовательным действием PCl_3 и эфиром кислоты P(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C снимали на приборах Tesla BS-567A (100 МГц) и AVANCE 400WB (400.13 и 100.61 МГц). Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали на приборе AVANCE 400WB (161.98 МГц), химические сдвиги ядер фосфора указаны относительно 85%-ной H_3PO_4 .

В работе использовали коммерческие *o*-ксилол, бром, триметилортоформиат, трихлорид фосфора. 1,2-Бис(дибромметил)бензол **2** синтезировали по методике [1]. Растворители очищали и абсолютизировали, как описано в работе [45].

Фталевый альдегид (1). *а.* Смесь 12.00 г (0.028 моль) 1,2-бис(дибромметил)бензола **2**, 17.83 г (0.168 моль) триметилортоформиата **4** и 0.57 г (0.0042 моль) хлорида цинка нагревали при $90^\circ C$ в течение 5 ч. Реакционную массу охлаждали, обрабатывали 50 мл изооктана и фильтровали. К раствору добавляли 5 г (0.278 моль) воды и 3 капли HCl, и полученную смесь нагревали ($80^\circ C$) 2 ч с одновременной отгонкой образующегося метилового спирта. Органический слой отделяли и сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли и кристаллический остаток перекристаллизовывали из петролейного эфира. Выход 2.97 г (79%), т. пл. $58^\circ C$ (т. пл. $56.5\text{--}58^\circ C$ [46]). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 7.85 д. д и 8.01 д. д (4H, C_6H_4 , $J_{HH} = 3.2, 5.2$ Гц), 10.51 с (2H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_C , м. д.: 130.72 (2C, *o*- CH_{Ar}), 133.68 (2C, *m*- CH_{Ar}), 136.65 (2C, \underline{CCHO}), 192.00 (2C, CHO).

б. К раствору 1.8 г (0.01 моль) 1,3-дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фурана **5** в 10 мл CCl_4 добавляли 3 мл воды, 3–4 капли HCl и кипятили полученную смесь с одновременной отгонкой образующегося метилового спирта. Остаток сушили в вакууме и перекристаллизовывали из петролейного эфира. Выход 1.08 г (81%).

Бис(диметиловый)ацеталь фталевого альдегида (3). Смесь 12.00 г (0.028 моль) 1,2-бис(дибромметил)бензола **2**, 17.83 г (0.168 моль) триметилортоформиата **4** и 0.57 г (0.0042 моль) хлорида цинка нагревали при $90^\circ C$ в течение 5 ч. Реакционную массу охлаждали, обрабатывали 50 мл изооктана и фильтровали. Изооктан удаляли в вакууме, остаток перегоняли. Выход 5.25 г (85%), бесцветная жидкость, т. кип. $65\text{--}66^\circ C$ (0.3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3.29 с (12H, OMe), 5.67 с (2H, CHO_2), 7.30 д. д и 7.57 д. д (4H, C_6H_4 , $J_{HH} = 3.4, 6.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 47.76 (4C, OMe), 95.38 (2C, CH), 121.55 (2C, *m*- CH_{Ar}), 122.91 (2C, *o*- CH_{Ar}), 130.49 (2C, $2C_{Ar}$).

1,2-Ди[(хлор)метоксиметил]бензол (7). К 6.04 г (0.044 моль) PCl_3 добавляли по каплям раствор 2.54 г (0.011 моль) бис(диметилового)ацетала фталевого альдегида **3** в 5 мл CCl_4 при температуре $5^\circ C$. Перемешивали реакционную массу в течение 1 ч при этой же температуре. Соединение термически лабильно и было идентифицировано в неочищенном виде после удаления растворителя и легколетучих продуктов в глубоком вакууме (0.05 мм рт. ст.) на холоду. Получали 2.30 г (89%) неочищенного 1,2-бис[(хлор)метоксиметил]бензола **7**. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3.86 с (6H, OMe), 66.92 с (2H, $CHCl$), 7.53 м и 7.76 м (4H, C_6H_4).

1,3-Дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фуран (5). *а.* К раствору 2.3 г (0.0098 моль) 1,2-ди[(хлор)метоксиметил]бензола **7** в 5 мл CCl_4 добавляли 2 мл (0.11 моль) воды при комнатной температуре, затем перемешивали 0.5 ч при этой же температуре. Отделяли водный слой, органический слой сушили K_2CO_3 . Удаляли растворитель в вакууме, остаток перегоняли. Получали 1.27 г (72%) соединения **5** в виде смеси *цис/транс*-изомеров в соотношении 65:35, т. кип. $62\text{--}63^\circ C$ (0.2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3.32 с (6H, OMe, *транс*-изомер), 3.35 с (6H, OMe, *цис*-изомер), 5.99 с (2H, \underline{CHOMe} , *цис*-изомер), 6.24 с (2H, \underline{CHOMe} , *транс*-изомер), 7.37 м и 7.43 м (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 53.28 (2C, OMe, *транс*-изомер), 55.45 (2C, OMe, *цис*-изомер), 105.25 (2C, CHO, *цис*-изомер), 106.39 (2C, CHO, *транс*-изомер), 122.92, 129.47 и

138.85 (6H, C₆H₄, *транс*-изомер), 122.97, 129.36 и 138.68 (6H, C₆H₄, *цис*-изомер).

б. К смеси 1.0 г (0.0075 моль) фталевого альдегида **4** и 3.18 г (0.03 моль) триметилортомуравьиного эфира **6** добавляли 2 капли трифторуксусной кислоты. Температура реакционной смеси повышалась до 42°C. Через 24 ч удаляли в вакууме избыток ортоэфира и другие легколетучие соединения, остаток перегоняли. Выход 1.17 г (85%).

1,2-Бензолбис[(метоксиметил)диметоксифосфонат] (8). К раствору 3.7 г (0.157 моль) бис[(хлор)метоксиметил]бензола **7**, полученного из 3.87 г 1,2-бис(диметоксиметил)бензола, в 10 мл безводного бензола в токе осушенного аргона добавляли раствор 4.1 г (0.034 моль) триметилфосфита в 5 мл бензола. Реакционную массу перемешивали при 20°C в течение 1 ч, затем нагревали (60°C) в течение 2 ч и вакуумировали при 0.02 мм рт. ст. 1 ч (60°C). Выход 5.2 г (82%), вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.31 с (6H, OMe), 3.53 д и 3.71 д (12H, POMe, J_{HH} = 10.4 Гц), 5.12 д (2H, CNP, ²J_{PH} = 12.8 Гц), 7.28 д. д (2H, *m*-CH_{Ar}, J_{HH} = 5.2, 3.6 Гц), 7.50 д (2H, *o*-CH_{Ar}, J_{HH} = 3.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 53.11 и 53.93 (2C, OMe), 58.38 д (4C, POCH₃, ²J_{PC} = 6.3 Гц), 75.20 д (2C, CH, ¹J_{PC} = 166.5 Гц), 127.13, 128.29 и 133.57 (6C, C₆H₄). Найдено, %: С 44.21; Н 6.62; Р 15.98. C₁₄H₂₄O₈P₂. Вычислено, %: С 43.99; Н 6.33; Р 16.20.

1,2-Бензолбис[(метоксиметил)дифенилфосфиноксид] (10a). К раствору 2.5 г (0.011 моль) дифенилхлорфосфина в 10 мл изооктана при перемешивании добавляли по каплям 1.28 г (0.0055 моль) соединения **3**. Температура реакционной смеси поднималась до 27°C. Смесь нагревали при температуре 45–50°C 2.5 ч, затем оставляли на сутки при комнатной температуре. Кристаллы отфильтровывали и сушили. Выход 2.45 г (79%), т. пл. 183–184°C. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆), δ, м. д.: 3.46 с (6H, OCH₃), 6.48 д (2H, CNP, ²J_{PH} = 10.8 Гц), 6.82 д. д и 6.90 д. д (4H, C₆H₄, J_{HH} = 5.6, 3.6 Гц), 7.97 д. д и 7.66 д. д (8H, *o*-CH_{Ar}, ³J_{PH} = 11.0, J_{HH} = 7.2 Гц), 7.37 т (4H, *n*-CH_{Ar}, J_{HH} = 6.0 Гц), 7.48–7.59 м (8H, *m*-CH_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 31.67 м. д. Найдено, %: С 72.27; Н 5.51; Р 10.81. C₃₄H₃₂O₄P₂. Вычислено, %: С 72.08; Н 5.69; Р 10.93.

1,2-Бензолбис[(метоксиметил)диэтилфосфиноксид] (10b). К 2.48 г (0.02 моль) диэтилхлорфосфина при перемешивании и охлаждении (10°C) добавляли по каплям 2.26 г (0.01 моль) соединения **3**. Полученную кристаллическую массу перекристаллизовывали из изооктана. Выход 2.77 г (74%), т. пл. 102–104°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.91 т, 0.96 т и 1.29 т (12H, CH₂CH₃, J_{HH} = 7.6, ³J_{PH} = 6.8 Гц), 1.47–1.62 м и 1.84–1.93 м (8H, PCH₂), 5.86 д (2H, CNP, ²J_{PH} = 12.0 Гц), 7.29 д. д (2H, *m*-CH_{Ar}, J_{HH} = 5.2, 3.6 Гц), 7.42 д. д (2H, *o*-CH_{Ar}, ³J_{PH} = 5.2, J_{HH} = 3.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 53.99 м. д. Найдено, %: С 57.63; Н 8.52; Р 16.48. C₁₈H₃₂O₄P₂. Вычислено, %: С 57.75; Н 8.62; Р 16.55.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания (проект № 4.5348.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Снелл Дж., Вайсбергер А. Синтез органических препаратов. III. Сб. 3. М.: ИЛ, 1952. С. 397.
2. Weygand F., Vogelbach K., Zimmermann K. // Chem. Ber. 1947. Vol. 80. P. 391. doi 10.1002/cber.19470800504
3. Ruggli P., Brandt F. // Helv. Chim. Acta. 1944. Vol. 27. P. 274. doi 10.1002/hlca.19440270132
4. Ruggli P., Mathez M. // Helv. Chim. Acta. 1946. Vol. 29. P. 1235. doi 10.1002/hlca.19460290536
5. Zhu P.C., Roberts C.G., Murrieta Y.T. Pat. US 2005/171201 (2004).
6. Wawzonek S., Karll R. E. // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 1666. doi 10.1021/Ja01184a517
7. Karlheinz G., Klaus P., Rudolf H. Pat. US 2006/293542 (2005).
8. Giselbrecht K., Hillisch W. Pat. US 2006/199870 (2005).
9. Brewer B.N., Mead K.T., Pittman C.U., Lu K., Zhu P.C. // J. Heterocycl. Chem. 2006. Vol. 43. P. 361. doi 10.1002/jhet.5570430216

10. Zhu P.C., Brewer B.N., Lu K. Pat. US 2007/4808 (2006).
11. Kayan B., Oezen R., Gizir A.M., Kus N.S. // Org. Prep. Proc. Int. 2005. Vol. 37. P. 83. doi 10.1080/00304940509355405
12. Ohkubo K., Suga K., Morikawa K., Fukuzumi S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 12850. doi 10.1021/Ja036645r
13. Shoair A. // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 206. P. 68. doi 10.1016/J.molliq.2015.01.023
14. Khorshidi A. // Chinese J. Catal. 2016. Vol. 37. P. 153. doi 10.1016/S1872-2067(15)61001-4
15. Tabatabaeian K., Zanjanchi M.A., Mahmoodi N.O., Eftekhari T. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 101013. doi 10.1039/C5RA18179H
16. Reintjens R.W.E., Broxterman Q.B., Kotthaus M., Poehlauer P. Pat. WO 2007/134847 (2006).
17. Endo K., Takahashi H., Aihara M. // Heterocycles. 1996. Vol. 42. P. 589. doi 10.3987/COM-95-S48
18. Namboodiri V.V., Polshettiwar V., Varma R.S. // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 8839. doi 10.1016/J.tetlet.2007.10.068
19. Takezawa E., Sakaguchi S., Ishii Y. // Org. Lett. 1999. Vol. 1. P. 713. doi 10.1021/ol990117w
20. Firouzabadi H., Vessal B., Naderi M. // Tetrahedron Lett. 1982. Vol. 23. P. 1847. doi 10.1016/S0040-4039(00)86758-1
21. Li S., Zhou L., Song Z., Bao F., Kanno K., Takahashi T. // Heterocycles. 2007. Vol. 73. P. 519. doi 10.3987/COM-07-S(U)28
22. Ariyoshi K., Aso Y., Otsubo T., Ogura F. // Chem. Lett. 1984. Vol. 13. P. 891. doi 10.1246/cl.1984.891
23. Khaligh N.G. // Chinese J. Catal. 2014. Vol. 35. P. 329. doi 10.1016/S1872-2067(12)60750-5
24. Khaligh N.G., Shirini F. // Ultrasonics Sonochemistry. 2013. Vol. 20. P. 19. doi 10.1016/J.ultsonch.2012.07.016
25. Shirini F., Jolodar O.G. // J. Mol. Catal. (A). 2012. Vol. 356. P. 61. doi 10.1016/J.molcata.2012.01.002
26. Cha J.S., Chang S.W., Mi Kim J., Kwon O.O., Lee J.C. // Org. Prep. Proc. Int. 1997. Vol. 29. P. 665. doi 10.1080/00304949709355246
27. Weygand F., Eberhardt G., Linden H., Schäfer F., Eigen I. // Angew. Chem. 1953. Vol. 65. P. 525. doi 10.1002/ange.19530652102
28. Corriu R.J.P., Lanneau G.F., Perrot M. // Tetrahedron Lett. 1988. Vol. 29. P. 1271. doi 10.1016/S0040-4039(00)80274-9
29. Weygand F., Tietjen D. // Chem. Ber. 1951. Vol. 84. P. 625. doi 10.1002/cber.19510840712
30. Cha J.S., Jeoung M.K., Kim J.M., Kwon O.O., Lee J.C. // Org. Prep. Proc. Int. 1994. Vol. 26. P. 583. doi 10.1080/00304949409458063
31. Smith M.B., March J. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. New York: John Wiley and Sons, 2013. 2047 p.
32. Яновская Л.А., Юфим С.С., Кучеров В.Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. 273 с.
33. Monroe E., Hand C. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. P. 5345. doi 10.1021/Ja01167a605
34. Moffett R.B. // Org. Synth. Coll. 1963. Vol. 4. P. 427.
35. Schank K. // Chem. Ber. 1967. Vol. 100. P. 2292. doi 10.1002/cber.19671000725.
36. Cavallini G. // J. Med. Chem. 1964. Vol. 7. P. 255. doi 10.1021/Jm00333a003
37. Kober E., Grundmann C. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 5547. doi 10.1021/Ja01553a058.
38. Clerici A., Pastori N., Porta O. // Tetrahedron. 1998. Vol. 54. P. 15679. doi 10.1016/S0040-4020(98)00982-X
39. Hamada N., Kazahaya K., Shimizu H., Sato T. // Synlett. 2004. P. 1074. doi 10.1055/s-2004-820038
40. Газизов М.Б., Газизов К.М., Каримова Р.Ф., Пудовик М.А., Садыкова А.И., Синяшин О.Г. // Докл. АН. 2001. Т. 381. С. 207; Gazizov M.B., Gazizov K.M., Pudovik M.A., Mukhamadiev A.A., Karimova R.F., Sadykova A.I., Sinyashin O.G. // Doklady Chem. 2001. Vol. 381. P. 321. doi 10.1023/A:1012928708045
41. Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Баширкуцева Н.Ю., Хайруллина О.Д., Хайруллин Р.А., Газизова О.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. С. 1230; Gazizov M.B., Ivanova S.Yu., Bashkirtseva N.Yu., Khairullina O.D., Khairullin R.A., Gazizova O.V. // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. P. 1230. doi 10.1007/s11172-017-1877-6
42. Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Ибрагимов Ш.Н., Газизова К.С., Хайруллин Р.А., Медведева К.А. // ЖОХ. 2016. Т. 86. С. 1570; Gazizov M.B., Ivanova S.Yu., Ibragimov Sh.N., Gazizova K.S., Khairullin R.A., Medvedeva K.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. P. 2132. doi 10.1134/S1070363216090279
43. Powell M.R., Rexford D.R. // J. Org. Chem. 1953. Vol. 18. P. 810. doi 10.1021/Jo50013a006
44. Schmitz E. // Chem. Ber. 1958. Vol. 91. P. 410. doi 10.1002/cber.19580910228
45. Гордон А. Спутник Химика. М.: Мир, 1976. 541с.
46. McDonald R.S., Martin E.V. // Canad. J. Chem. 1979. Vol. 57. P. 506. doi 10.1139/v79-084

Synthesis of Phthalic Aldehyde and Its Diacetals

R. A. Khairullin, M. B. Gazizov*, Yu. S. Kirillina,
S. Yu. Ivanova, O. D. Khairullina, and K. S. Gazizova

Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa 68, Kazan, 420015 Russia

** e-mail: mukattisg@mail.ru*

Received April 22, 2019; revised April 22, 2019; accepted April 25, 2019

Acyclic phthalaldehyde diacetal without cyclic 1,3-dihydro-1,3-dimethoxybenzo[*c*]furan impurity is formed by the reaction of 1,2-bis(dibromomethyl)benzene with trimethylorthoformate in the ratio of 1:6 at 90°C in the presence of 10 mol% of ZnCl₂. Hydrolysis of phthalaldehyde diacetal leads to the formation of phthalaldehyde without HBr evolution. The reaction of phthalaldehyde with trimethyl orthoformate in the presence of trifluoroacetic acid proceeds abnormally with the formation of its cyclic diacetal. Acyclic diacetal is phosphorylated by chlorophosphines and the sequential action of PCl₃ and P(III) acid ester.

Keywords: phthalaldehyde, phthalaldehyde diacetals, 1,3-dihydro-1,3-dimethoxybenzo[*c*]furan, 1,2-bis(dibromomethyl)benzene, phosphorylation