

7. *Измаильский В. А., Иванов Г. Е.* О каталитическом диспропорционировании тиоксантгидролов.— Анилинокрасочная промышленность, 1969, № 3, с. 7—10.
8. *Иванов Г. Е., Каминский Б. Т.* Восстановление ониевых солей диарилкарбинолами и их эфирами.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 12, с. 1213—1214.
9. *Измаильский В. А., Иванов Г. Е., Давыдовская Ю. А.* Влияние природы гетероатома на акцепторные свойства ониевой соли.— Журн. общ. химии, 1973, 43, № 11, с. 2503—2506.
10. *Kruber O., Zauenetein H.* Über das 3-Methyldiphenylenoxyd im Steinkohlenteer — Schweröl.— Ber., 1941, 74, N 15, S. 1693—1695.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Житомирский сельскохозяйственный институт

Поступила
12 апреля 1982 г.

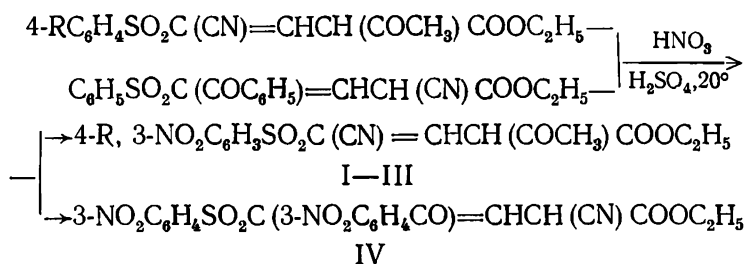
УДК 547.544+547.541

НИТРОВАНИЕ И НИТРОЗИРОВАНИЕ 1,1,3,3-ТЕТРААЦИЛ-1-ПРОПЕНОВ

В. М. Неплюев

Ранее было показано [1], что α,α,α -трисульфоны и бис[(алкил, арил)-сульфонил]ацетонитрилы легко нитруются смесью серной и азотной кислот, причем в первую очередь нитруются ароматические ядра арилсульфонильных групп и лишь затем — метиновые группы. Нитрование и нитрозирование винилогов триацетилметанов-1,1,3,3-тетраацетил-1-пропенов в литературе не описано. Нами исследованы реакции нитрования и нитроирования некоторых синтезированных ранее 1,1,3,3-тетраацетил-1-пропенов [2, 3].

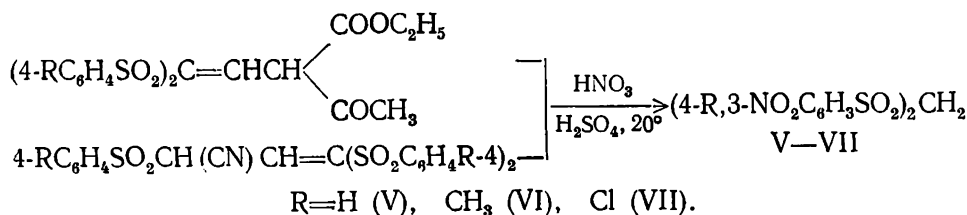
1-Арилсульфонил-1-циано-3-ацетил-3-этоксикарбонил- и 1-фенилсульфонил-1-бензоил-3-циано-3-этоксикарбонил-1-пропены легко нитруются смесью серной и азотной кислот при 20° с образованием соответственно пропенов I—III и IV. Метиновый атом водорода у C³ при этом не замещается нитрогруппой:



R=H (I), CH₃ (II), Cl (III).

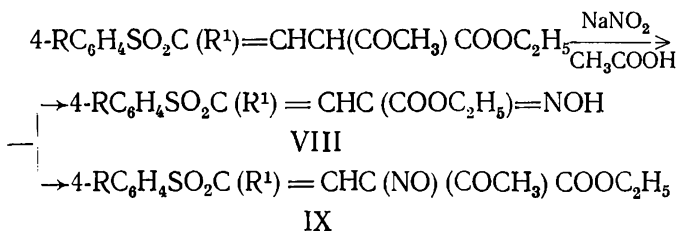
Строение соединений I—IV подтверждено ИК-спектрами, в которых имеются полосы поглощения в области 2900—3000 см⁻¹ (CH), 1630—1640, 1700—1710 (CO), 1590—1595 (C=C), 1500—1520 (NO₂), 1300—1320, 1140—1150 (SO₂).

В тех же условиях нитрование 1,1-бис(арилсульфонил)-3-ацетил- или 3-циано-3-этоксикарбонил-1-пропенов и 1,3,3-триарилсульфонил-1-циано-1(3)-пропенов [3] сопровождается разрывом двойной связи и образованием бис(3-нитроарилсульфонил)метанов [4].



Строение соединений V—VII подтверждено сравнением с литературными данными [4], а также независимым синтезом.

В отличие от реакции нитрования нитрозирование 1,1,3,3-тетрацил-1-пропенов протекает с трудом. Лишь производные ацетоуксусного эфира удается ввести в эту реакцию, причем нитрозирование их протекает по метиновому атому углерода C³. Так, 1,1-бис(фенилсульфонил)-3-ацетил-3-этоксикарбонил- (pK_a=5,38 [2]) и 1-(*n*-толилсульфонил)-1-циано-3-ацетил-3-этоксикарбонил-1-пропены (pK_a=9,56 [2]) нитрозируются азотистой кислотой при 20° с образованием соответственно эфиров VIII и пропенов IX:



R=H (VIII), CH₃ (IX); R¹=C₆H₅SO₂ (VIII), CN (IX).

Состав и строение продуктов нитроирования VIII, IX подтверждены элементарным анализом и ИК-спектрами. Протекание реакции нитроирования по C³, а не по C¹ (в результате возможного переноса реакционного центра) в ряду исследованных пропенов подтверждено анализом ИК-спектров исходных и полученных соединений. Так, полосы поглощения SO₂- и CN-групп в исходном и полученном соединении IX лежат соответственно в области 1150 и 1146 см⁻¹ (ν_sSO₂), 1320 и 1314 см⁻¹ (ν_{as}SO₂), 2234 и 2238 см⁻¹ (CN), то есть значительного смещения их в низкочастотную область спектра, которого следовало ожидать при введении третьего электроноакцепторного заместителя (NO-группы), у C¹ не наблюдается. Полосы CO-групп ацетильной и этоксикарбонильной группировок у C³ по сравнению с исходным соединением (соответственно 1728 и 1714 см⁻¹ в COOC₂H₅, 1660 и 1640 см⁻¹ в COCH₃) значительно смещены в низкочастотную область спектра, что объясняется наличием NO-группы у C³ и является подтверждением структуры IX. Отщепление ацетильной группы в соединении VIII обусловлено, по-видимому, более высокой кислотностью последнего и протекает достаточно быстро, так как выделить промежуточно образующийся нитрозопродукт не удается.

ИК-спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре UR-20 в таблетках KBr.

1-(3-Нитрофенилсульфонил)-1-циано-3-этоксикарбонил-3-ацетил-1-пропен (I). К смеси 4 мл H₂SO₄ (d=1,84) и 4 мл HNO₃ (d=1,52) добавляли 0,0005 г-моль 1-фенилсульфонил-1-циано-3-этоксикарбонил-3-ацетил-1-пропена и перемешивали 3 ч при 20°. Смесь выливали на 150 г льда, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Кристаллизовали из уксусной кислоты. Бесцветные иглы. Выход 92%, т. пл. 272° (разл.).

Найдено, %: C 49,3; H 3,4; N 7,6. C₁₅H₁₄N₂O₇S. Вычислено, %: C 49,2; H 3,8; N 7,6.

1-(3-Нитро-4-метилфенилсульфонил)-1-циано-3-этоксикарбонил-3-ацетил-1-пропен (II) получали по приведенной выше методике. Бесцветные иглы. Выход 52%, т. пл. 215° (разл.).

Найдено, %: N 7,3. C₁₆H₁₆N₂O₇S. Вычислено, %: N 7,3.

1-(3-Нитро-4-хлорфенилсульфонил)-1-циано-3-этоксикарбонил-3-ацетил-1-пропен (III) получали аналогично. Бесцветные иглы. Выход 90%, т. пл. 282° (разл.).

Найдено, %: S 8,3. C₁₅H₁₃ClN₂O₇S. Вычислено, %: S 8,00.

1-(3-Нитробензоил)-1-(3-нитрофенилсульфонил)-3-циано-3-этоксикарбонил-1-пропен (IV) получали по приведенной выше методике. Бесцветные иглы. Выход 95%, т. пл. 275°.

Найдено, %: C 50,3; H 3,1; N 8,7. C₂₀H₁₅N₃O₉S. Вычислено, %: C 50,7; H 3,2; N 8,9.

Бис(3-нитрофенилсульфонил)метан (V) получали нитрованием 1,3,3-трифенилсульфонил-1-циано-1(3)-пропенов по приведенной выше методике, а также независимым синтезом — нитрованием бис(фенилсульфонил)метана. К смеси 4 мл H₂SO₄ (d=1,84) и 4 мл HNO₃ (d=1,52) добавляли 0,002 г-моль бис(фенилсульфонил)метана, перемешивали 2 ч при 20° и 1 ч при 50°. Реакционную смесь выливали на 150 г льда, осадок

отфильтровывали, промывали водой и сушили. Кристаллизовали из уксусной кислоты. Бесцветные иглы. Выход 97 %, т. пл. 226° (разл.). ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 3115, 3005, 2945, 1610, 1540, 1470, 1435, 1360, 1275, 1235, 1180, 1130, 1070, 1000, 890, 850, 820, 780, 740, 720, 670, 560.

Найдено, %: N 7,2; S 16,5. C₁₃H₁₀N₂O₈S₂. Вычислено, %: N 7,2; S 16,6.

Бис(3-нитрофенилсульфонил)метан не дает депрессии температуры плавления с образцом, полученным нитрованием 1,3,3-трифенилсульфонил-1-циано-(3)-пропена, и не содержит примесей 2-, 4-изомеров, а также динитропродуктов. На ТСХ («Silufol UV-254») — одно пятно ($R_f=0,88$, система уксусная кислота: ацетон=4:1). Проба смешения с бис(4-нитрофенилсульфонил)метаном (т. пл. 225°) дает депрессию в 25°.

Бис(3-нитро-4-метилфенилсульфонил)-(VI) и *бис(3-нитро-4-хлорфенилсульфонил)-метаны (VII)* получали нитрованием соответственно 1,3,3-три(4-толилсульфонил)-1-циано- и 1,3,3-три(4-хлорфенилсульфонил)-1-циано-1(3)-пропенов по методике, приведенной для соединения I. Препараты не дают депрессии температуры плавления с образцами, полученными по [4].

Этиловый эфир α-[1,1-бис(фенилсульфонил)]винил-α-оксиминоуксусной кислоты (VIII). К раствору 0,0005 г·моль 1,1-бис-(фенилсульфонил)-3-этоксикарбонил-3-ацетил-1-пропена в 8 мл ледяной уксусной кислоты при 0—5° добавляли 0,003 г·моль азотистокислого натрия и перемешивали смесь 2 ч, после чего выливали на 100 г льда, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизовали из спирта. Выход 66 %, т. пл. 168°. ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 3400—3300 (OH), 3060, 3010, 1728 (C=O), 1645 (C=N), 1584, 1470, 1443, 1370, 1330—1318 (SO₂), 1275 (C—O), 1150 (SO₂), 1080 (C—O), 1020, 960, 900, 860, 756, 730, 685, 615, 545, 480.

Найдено, %: C 51,4; H 4,2; N 3,2; S 15,0. C₁₈H₁₇NO₇S₂. Вычислено, %: C 51,1; H 4,1; N 3,3; S 15,2.

1-(4-Толлилсульфонил)-1-циано-3-ацетил-3-нитрозо-3-этоксикарбонил-1-пропен (IX). Синтезировали из 1-(4-толилсульфонил)-1-циано-3-ацетил-3-этоксикарбонил-1-пропена по приведенной выше методике. Выход 61 %, т. пл. 250° (разл.). ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 3000—2800, 2238 (C≡N), 1714 (C=O), 1640 (C=O), 1590, 1560 (NO), 1470, 1365 (NO), 1314 (SO₂), 1240 (C—O), 1200 (C—N), 1146 (SO₂), 1100, 1084 (C—O), 1030, 950, 820, 780, 720, 660, 625, 610, 565, 540, 470.

Найдено, %: C 52,3; H 4,3; N 7,8; S 9,1. C₁₉H₁₆N₂O₆S. Вычислено, %: C 52,7; H 4,4; N 7,7; S 8,9.

1. Неплюев В. М., Синенко Т. А. Исследования в ряду триацетилметанов. IV. Трис(алкил, арил)сульфонил- и бис(алкил, арил)сульфонилцианонитрометаны.— Журн. орган. химии, 1976, 12, № 12, с. 2583—2588.
2. Исследования в ряду триацетилметанов. VI. Синтез и кислотные свойства несимметричных 1,1,3,3-тетраацетил-1-пропенов / В. М. Неплюев, В. П. Кухарь, Т. А. Синенко и др.— Журн. орган. химии, 1978, 14, № 9, с. 1947—1953.
3. Исследования в ряду триацетилметанов. X. 1,3,3-Триарил(алкил)сульфонил-1-циано(бензоил)-1(3)-пропены / В. М. Неплюев, Т. А. Синенко, В. П. Кухарь, П. С. Пелькис.— Журн. орган. химии, 1979, 15, № 7, с. 1477—1482.
4. Неплюев В. М., Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Исследования в ряду бис(арилсульфонил)метана. VIII. Симметричные ароматические β-дисульфоны и их свойства.— Журн. орган. химии, 1969, 5, № 9, с. 1663—1669.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
9 марта 1982 г.

УДК 547.451.5

АЦИЛОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ α'-АЦИЛОКСИФЕНИЛАЦЕТОНОВ

И. Б. Дзвинчук

Щелочной гидролиз двух 2-арилоксибензилкетон^{ов} I, содержащих пространственно затрудненный сложноэфирный фрагмент, приводит к одному продукту — 2',4'-диокси-3'-метоксицезоксибензоину (III) [1]. Выход и элементный анализ последнего не приведены, строение подтверждено спектральными данными и химическими превращениями. Предложен механизм гидролиза с промежуточным образованием оксиарилдиацилметанов II. Реакция может быть использована для синтеза труднодоступных 2-оксибензилкетон^{ов} [2—9].