

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-Триацетил(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

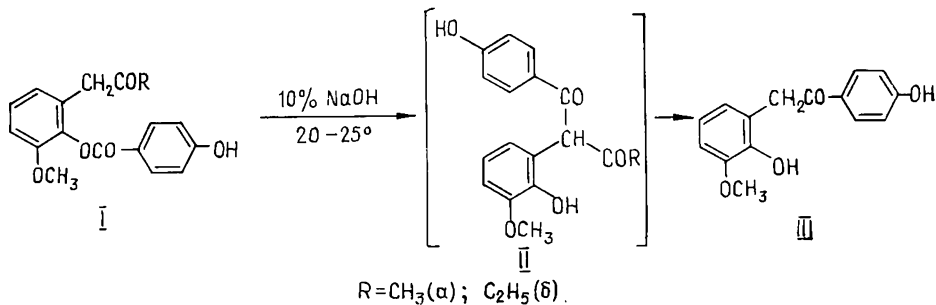
Поступила
9 марта 1982 г.

УДК 547.451.5

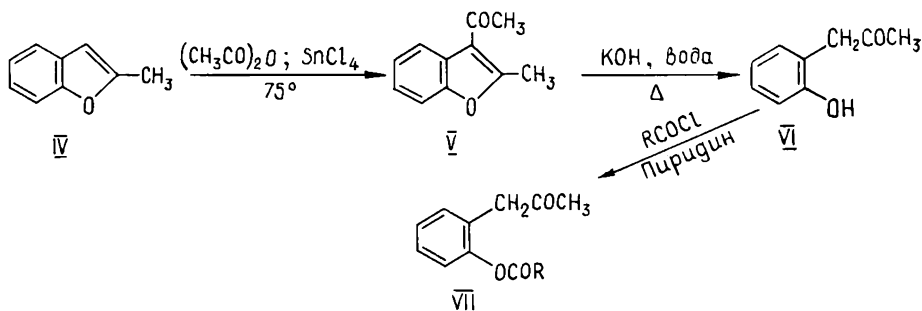
АЦИЛОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ α'-АЦИЛОКСИФЕНИЛАЦЕТОНОВ

И. Б. Дзвинчук

Щелочной гидролиз двух 2-арилоксибензилкетонів I, содержащих пространственно затрудненный сложноэфирный фрагмент, приводит к одному продукту — 2',4'-диокси-3'-метоксиэтоксикарбонилбензоину (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-оксибензилкетонів [2—9].



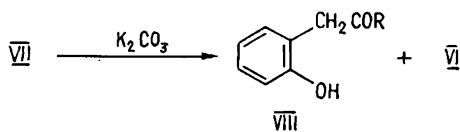
Интересно было установить закономерности и расширить препаративные границы указанной реакции на более простых объектах. Необходимые для исследования *o*-ацилоксифенилацетоны VII (табл. 1) получены по следующей схеме:



R = *meta*-C₄H₉ (а); C₆H₅ (б); 2-фурил (в); CH₂C₆H₅ (г); 4-CH₃C₆H₄ (д); 3-CH₃OC₆H₄ (е); 4-CH₃OC₆H₄ (ж); 3-ClC₆H₄ (з); 4-ClC₆H₄ (и); 3-BrC₆H₄ (к); 4-BrC₆H₄ (л); 3-NO₂C₆H₄ (м); 4-NO₂C₆H₄ (н).

Соединения VII — устойчивые бесцветные вещества. Их строение подтверждается данными ИК-спектров. Спектры ПМР, например, пивалоилпроизводного VIIа (1,27 с-9H—3CH₃; 1,87 с-3H—CH₃; 3,40 с-2H—CH₂; 7,15 м-4H — ароматические протоны) и бензоата VIIб (1,87 с-3H—CH₃; 3,40 с-2H—CH₂; 7,17—8,04 м-9H — ароматические протоны) подтверждают их строение.

Гидролиз эфиров VII проводился при кипячении в водном этиленгликоле в присутствии поташа. При этом установлено, что наряду с *o*-оксифенилацилметанами VIII образуется и продукт нормального гидролиза VI, что подтверждено методом ТСХ.



Разделение продуктов реакции основано на их различной растворимости в водном растворе поташа. Изучалось влияние заместителя в ароматической группе соединений VIIб, д—н на соотношение продуктов гидролиза VIII и VI. Найдено, что электронодонорные заместители способствуют образованию соответствующих 2'-оксидезоксибензоинов, а электроноакцепторные — образованию *o*-оксифенилацетона. 4-Нитро-2'-оксидезоксибензоин (VIIIн) выделить вообще не удалось.

Полученные оксикетоны VIII (табл. 2) — кристаллические вещества. Они отличаются большой склонностью к циклизации с образованием 2-оксикумаранов и бензофуранов. Поэтому температура плавления этих соединений зависит от скорости нагревания, имеет широкий интервал и не может служить достаточно надежной характеристикой. Температуры плавления описанных в литературе оксикетонов VIIIб, ж близки к определенным, но не совпадают с ними. По той же причине, вопреки данным [9], соединения не дают реакции на фенольный гидроксил со спиртовым раствором хлорного железа. Устойчивость их зависит от приро-

Таблица 1

о-Ацилоксифенилацетоны 2-RCOOC₆H₄CH₂COCH₃ (VII)

Соединение	R	Выход, %	T _{пл.} , °C*	Элемент	Найдено, %	Формула	Вычислено, %	Частоты ИКС ν _{CO} , см ⁻¹	
								Сложноэфирная	Кетонная
а	C(CH ₃) ₃	79	—**	C H	71,89 7,70	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	71,77 7,74	1716	1725
б	C ₆ H ₅	98	58—59	C H	75,55 5,64	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	75,57 5,55	1735	1720
в	2-Фурил	97	91—92	C H	68,68 5,13	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	68,85 4,95	1735	1720
г	CH ₂ C ₆ H ₅	62	59	C H	76,06 5,76	C ₁₇ H ₁₆ O ₃	76,10 6,01	1735	1720
д	4-CH ₃ C ₆ H ₄	92	89	C H	75,81 6,10	C ₁₇ H ₁₆ O ₃	76,10 6,01	1735	1720
е	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	97	53	C H	72,21 5,31	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	71,82 5,67	1730	1715
ж	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	92	74—75	C H	71,82 5,79	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	71,82 5,67	1730	1720
з	3-ClC ₆ H ₄	97	79	Cl	12,01	C ₁₆ H ₁₃ ClO ₃	12,29	1740	1720
и	4-ClC ₆ H ₄	95	70	Cl	12,36	C ₁₆ H ₁₃ ClO ₃	12,29	1740	1720
к	3-BrC ₆ H ₄	99	90	Br	24,25	C ₁₆ H ₁₃ BrO ₃	23,98	1740	1720
л	4-BrC ₆ H ₄	94	71—72	Br	24,18	C ₁₆ H ₁₃ BrO ₃	23,98	1740	1720
м	3-NO ₂ C ₆ H ₄	96	83,5	C H N	64,11 4,25 4,54	C ₁₆ H ₁₃ NO ₅	64,21 4,38 4,68	1745	1710
н	4-NO ₂ C ₆ H ₄	92	74—75	C H N	64,15 4,36 4,58	C ₁₆ H ₁₃ NO ₅	64,21 4,38 4,68	1745	1720

* Соединения кристаллизованы из метанола (б, е—н, л, н), пропанола-2 (в, д, к, м) и гексана (г); ** жидкость с т. кип. 160—162° (13 мм рт. ст.), $n_D^{16} = 1,4940$.

ды заместителя R. Соединения VIIa, д, ж, как и VI, достаточно стабильны при хранении при 0°. Оксикетоны с более электрофильными карбонильными группами малоустойчивы, поэтому требуется быстрое проведение элементного анализа. Тем не менее строение соединений не вызывает сомнений. Оно подтверждается ИК-спектрами, содержащими полосы поглощения фенольной и карбонильной групп. Кроме того, 2'-оксидезоксибензоин VIIIб в условиях [9] с количественным выходом дает 2-фенилбензофуран.

Описанная выше реакция аналогична ацилотропным превращениям при гидролизе смешанных диацетилпроизводных о-аминофенола [10]. Естественно предположить для нее механизм с промежуточным образованием β-дикетонов IX. Их расщепление может облегчаться соседней фенольной функцией. При этом должен происходить обратимый распад интермедиатов IX на исходный эфир VII и изомерный ему ацетат X. Гидролиз последних, по-видимому, и приводит к конечным продуктам VI и VIII.

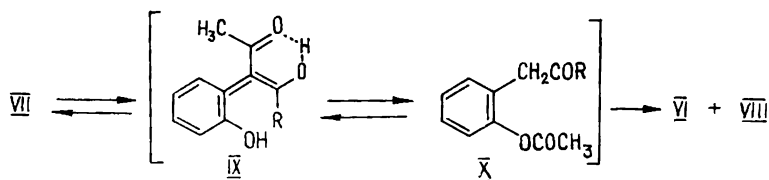


Таблица 2

о-Оксифенилацилметаны 2-НОС₆Н₄СН₂СОР (VIII)

Соединение	R	Выход, %	Т _{пл.} °С*	Элемент	Найдено, %	Формула	Вычислено, %	Частоты ИКС, см ⁻¹	
								ν _{ОН}	ν _{СО}
а	C(CH ₃) ₂	63	79—81	С Н	74,72 8,33	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	74,97 8,39	3420	1685
б	C ₆ H ₅	64	128—132**	С Н	79,71 5,69	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	79,22 5,70	3410	1665
в	2-Фурил	63	94—97,5	С Н	70,90 4,97	C ₁₂ H ₁₀ O ₃	71,28 4,98	3410	1680
г	СН ₂ С ₆ Н ₅	63	116,5—129	С Н	79,55 6,02	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	79,62 6,24	3420	1680
д	4-СН ₃ С ₆ Н ₄	74	120—125	С Н	79,70 6,07	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	79,62 6,24	3435	1685
е	3-СН ₃ ОС ₆ Н ₄	65	112,5—118	С Н	74,57 5,32	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	74,36 5,82	3420	1685
ж	4-СН ₃ ОС ₆ Н ₄	75	131—136***	С Н	74,35 5,78	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	74,36 5,82	3410	1680
з	3-СlС ₆ Н ₄	51	129—133	Сl	13,95	C ₁₄ H ₁₁ СlO ₂	14,37	3440	1685
и	4-СlС ₆ Н ₄	51	148—154	Сl	13,89	C ₁₄ H ₁₁ СlO ₂	14,37	3430	1685
к	3-ВгС ₆ Н ₄	48	139—143	Вг	27,98	C ₁₄ H ₁₁ ВгO ₂	24,44	3435	1680
л	4-ВгС ₆ Н ₄	50	149—157	Вг	27,96	C ₁₄ H ₁₁ ВгO ₂	27,44	3430	1685
м	3-NO ₂ С ₆ Н ₄	24	160—163,5	С Н N	65,35 4,22 5,26	C ₁₄ H ₁₁ NO ₄	65,36 4,31 5,44	3435	1685

* Соединения кристаллизованы из циклогексана (а, в), бензола (б, г—л) и о-ксилола (м); ** по [9] т.пл. 127,5—131,5° (из смеси этилацетат—гексан); *** по [4] 136—137° (из этанола); ν_{ОН}=3350 см⁻¹, ν_{СО}=1661 см⁻¹.

В пользу приведенной схемы свидетельствуют ранее полученные данные об обратимости перегруппировки 2-ацетоксиарилацетонов в 2-оксиарилдиацилметаны [11]. Предложенный механизм объясняет обнаруженную закономерность. Согласно ему, соотношение продуктов реакции должно зависеть от соотношения скоростей гидролиза изомерных эфиров VII и X и, в конечном счете, определяться природой заместителя R.

Щелочное расщепление 3-ацилбензо[*b*]фуранов также идет с промежуточным образованием 2-оксиарилдиацилметанов [2—4]. Однако в предложенном для этой реакции механизме не учтена возможность анхимерного содействия фенольной оксигруппы при расщеплении интермедиатов с образованием 2-оксиарилацилметанов.

Выходы, физические константы и данные элементного анализа ацилоксикетонов VII приведены в табл. 1, оксикетонов VIII — в табл. 2. Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на силуфоле UV-254 в смеси хлороформ—этанол (95 : 5). ИК-спектры сняты на приборе UR-20 на пластинке КВг для VIIa и в таблетках КВг для кристаллических веществ. Спектры ПМР 0,3—0,5 М растворов в ССl₄ измерены на спектрометре «Tesla BS-467» (60 МГц) с внутренним эталоном ГМДС; химические сдвиги δ приведены в м. д.

2-Метил-3-ацетилбензо[*b*]фуран (V). К раствору 211 г (1,6 моля) 2-метилбензо[*b*]фурана (IV) [12] в 450 мл (4,8 моля) уксусного ангидрида приливали 4 мл (34 ммоль) хлорного олова, взбалтывали и выдерживали 5 ч при 75°. Смесь разлагали прибавлением 800 мл воды и 50 мл концентрированной соляной кислоты. После охлаждения продукт экстрагировали хлороформом (400 мл). Экстракт промывали 5 %-ным

водным раствором хлористого натрия (порциями по 200 мл) до тех пор, пока водный слой не переставал окрашиваться, сушили хлористым кальцием и разгоняли. Т. кип. 150—152° (13 мм рт. ст.). Выход 234,6 г (85 %); т. пл. 50—52° (из гексана) [13].

(2-Оксифенил)пропанон-2 (VI). 138,2 г (0,8 моля) соединения V в растворе 134,4 г (2,4 моля) едкого кали в 200 мл воды перемешивали и кипятили с обратным холодильником до образования гомогенного раствора (20—30 мин). После охлаждения и нейтрализации 96 мл (1,6 моля) уксусной кислоты экстрагировали выпавшее масло бензолом (240 мл). Экстракт промывали насыщенным водным раствором хлористого натрия (150 мл), сушили сульфатом натрия и разгоняли. Т. кип. 145—147° (11 мм рт. ст.). Для очистки от примеси соединения IV расплавленный продукт вливали в кипящий гексан (200 мл). После охлаждения при перемешивании кристаллический осадок отфильтровывали. Выход 106,3 г (88 %); т. пл. 63,5—64,5° (из циклогексана) [5].

(2-Ацилоксифенил)пропанон-2 (VIIa—н, табл. 1). К раствору 3,0 г (20 ммоль) соединения VI в 8 мл сухого пиридина прибавляли в один прием 20 ммоль соответствующего хлорангидрида карбоновой кислоты (пивалоилхлорида 30 ммоль) и взбалтывали. Через 3 ч к смеси при перемешивании приливали 16 мл раствора концентрированной соляной кислоты в 80 мл воды. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали водой и гексаном. Соединение VIIa экстрагировали бензолом (10 мл) и после обычной обработки выделяли перегонкой в вакууме.

о-Оксифенилацилметаны (VIIIa—м, табл. 2). 4 ммоль соответствующего соединения VII и 1,12 г (8 ммоль) поташа в 4 мл водного этиленгликоля (1 : 1) кипятили при перемешивании до образования гомогенного раствора (1—17 мин). После остывания приливали 15 мл воды. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали водой, гексаном и сушили на фильтре. Перед выделением соединения VIIa реакционную смесь выдерживали 1 ч при 0°.

1. Jurd L. Peroxide oxidation products of 3-alkylflavylum salts.—Tetrahedron, 1966, 22, N 8, p. 2913—2921.
2. Cagniant P., Cagniant D. Recent advances in the chemistry of benzo[b]furan and its derivatives.—In: Advances in the chemistry heterocyclic compounds. New York etc.: Academic Press, 1975, v. 18, p. 337—482.
3. Orientation de la nature de leur groupe aroyle / J. Astoin, P. Demerseman, A. Riveron, R. Royer.—J. Heterocycl. Chem., 1977, 14, N 5, p. 867—869.
4. Sur l'attaque nucleophile de l'heterocycle des benzofurannes substitues en position 3 par un groupement electro-attractif et son application a la synthese de pyrazoles, d'isoxazoles et de pyrimidines / M. Hubert-Habart, K. Takagi, A. Cheutin, R. Royer.—Bull. Soc. chim., 1966, N 5, p. 1587—1598.
5. Kaneko S., Jamada S., Jokoe I. Reactions of la H-oxazirino [2,3-a]quinolines and la H-oxazirino [2,3-a]isoquinolines via 7-membered oxazepine intermediates.—Tetrahedron Lett., 1966, 39, p. 4701—4705.
6. Самарина Л. А., Шаркова Л. М., Загоревский В. А. Взаимодействие О-арилгидроксиламиннов с фенилсульфониллацетоном.—Химия гетероцикл. соединений, 1979, № 9, с. 1176—1177.
7. Carnduff J., Marks R. B. An exceptional hydrolysis of a 3-bromo-2-pyrone involving aryl group migration.—J. Chem. Res. S, 1977, N 8, p. 201.
8. Seemuth P. D., Zimmer H. Synthesis of deoxybenzoin and benzo[b]furans.—J. Org. Chem., 1978, 43, N 15, p. 3063—3065.
9. Schulenberg W., Archer S. An abnormal Chapman rearrangement.—J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, N 8, p. 2036—2038.
10. Smith E. D., Mayasandra V. S. Migration of the acyl group in substituted o-amino-phenols: acetyl—chloroacetyl derivatives.—J. Org. Chem., 1980, 45, N 9, p. 1715—1717.
11. Новая перегруппировка ортоацетоксифенилацетонов / И. Б. Дзвинчук, В. П. Маковецкий, Ю. М. Воловенко, А. А. Свищук.—Докл. АН УССР, 1979, № 7, с. 537—540.
12. Anderson W. K., LaVoie E. J., Bottaro J. C. Use of the 2,3-dichloropropene and 1,3-dichlorobut-2-ene as synthons for heterocyclic compounds: synthesis of 2-methylbenzo[b]furans, 2-methylbenzo[b]thiophens and 4-methyl-2H-chromen.—J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1976, N 1, p. 1—5.
13. Lonsky W., Mayer W. Darstellung von 2-Alkyl-2-aryl-1,3-benzodioxan-4-onen durch Fridel—Crafts Reaction von O-Acylsalicyloylchlorotiden mit Aromaten.—Chem. Ber., 1975, 108, N 5, S. 1593—1597.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
19 января 1982 г.