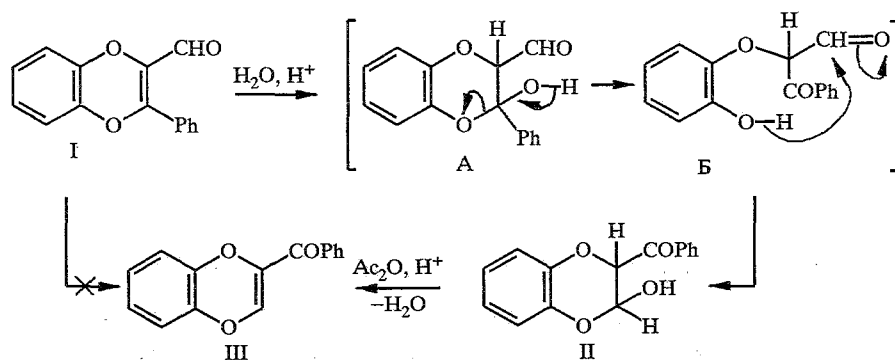


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ
2-ФЕНИЛ-3-ФОРМИЛ-1,4-БЕНЗОДИОКСИНА

3-Формил-2-этилбензо[*b*]фуран при обработке соляной кислотой рециклизуется в изомерный кетон — 3-пропионилбензо[*b*]фуран [1].

Мы сообщаем о специфическом превращении 2-фенил-3-формил-1,4-бензодиоксина (I). При действии соляной кислоты происходит присоединение воды по кратной связи неароматического гетерокольца. Образовавшийся полукеталь А неустойчив и в условиях реакции рециклизуется. По-видимому, происходит обычное кольчато-цепное таутомерное превращение до также неустойчивой открытой формы Б, в которой внутримолекулярное присоединение гидроксильной группы идет по более реакционноспособному формильному карбонилу. В итоге образуется устойчивый гетероциклический полуацеталь II. Отсутствие в спектре ПМР сигнала альдегидного протона подтверждает строение соединения. Дегидратация до кетона III, изомерного исходному альдегиду I, протекает не самопроизвольно, а при обработке уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты как катализатора.



Обсуждаемые превращения препаративно удобны. Соединения I—III — новые 1,3-дизэлектрофилы, в которых один из реакционных центров находится в гетерокольце. Соединения такого типа могут реагировать с динуклеофилами с размыканием исходного цикла и незаменимы в синтезах многих функционализированных гетероциклов [2].

2-Фенил-3-формил-1,4-бензодиоксин (I). Получают действием (20 °С, 24 ч) 4,6 мл (60 ммоль) ДМФА и 1,1 мл (12 ммоль) хлорокси фосфора на 2,1 г (10 ммоль) 2-фенил-1,4-бензодиоксина (получен по методу работы [3]). Смесь обрабатывают раствором 6,12 г $\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 7 мл воды и подогревают при перемешивании до начала кристаллизации. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водой и пропанолом-2. Выход 2,27 г (95%). $T_{\text{пл}}$ 106...107 °С (из пропанола-2). Спектр ПМР (300 МГц, ацетон- D_6): 6,89...7,04 (4H, м, C_6H_4); 7,57...7,74 (5H, м, C_6H_5); 9,22 (1H, с, $\text{CH}=\text{O}$). ИК спектр: 1625 (C=C), 1645 cm^{-1} (C=O). Найдено, %: C 75,85; H 4,31. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 75,62; H 4,23.

3-Бензоил-2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин-2-ол (II). Смесь 1,19 г (5 ммоль) соединения I и 2 мл уксусной кислоты подогревают до гомогенизации, добавляют раствор 0,1 мл концентрированной соляной кислоты в 1 мл воды, кипятят до начала кристаллизации продукта, а затем выдерживают 45 мин при 95...100 °С. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водным пропанолом-2, 1 : 1. Выход 1,21 г (94%). $T_{пл}$ 171...174 °С (из уксусной кислоты). Спектр ПМР (300 МГц, ДМСО- D_6): 5,65 (1H, д, СНС=О, $J=6,9$ Гц); 5,79 (1H, с, ОН); 6,82...6,98 (4H, м, C_6H_4); 7,53...8,02 (6H, м, $C_6H_5 + ОСНО$). ИК спектр: 1680 (С=О), 3420 cm^{-1} (О—Н). Найдено, %: С 70,21; Н 4,63. $C_{15}H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 70,30; Н 4,72.

2-Бензоил-1,4-бензодиоксин (III). Смесь 2,08 г (8,1 ммоль) соединения II, 6 мл уксусного ангидрида и 1 капли концентрированной серной кислоты перемешивают 15 мин. Добавляют 0,82 г (8,4 ммоль) ацетата калия и кипятят при перемешивании 2 мин. После остывания добавляют при перемешивании и охлаждении проточной водой смесь 6 мл воды и 6 мл 25% водного аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают водой и водным пропанолом-2, 1 : 1. Выход 1,93 г (100%). $T_{пл}$ 80...81 °С (из пропанол-2). Спектр ПМР (300 МГц, ацетон- D_6): 6,83...7,05 (4H, м, C_6H_4); 7,02 (1H, с, ОН); 7,50...7,81 (5H, м, C_6H_5). ИК спектр: 1620 (С=C), 1640 cm^{-1} (С=О). Найдено, %: С 75,55; Н 4,29. $C_{15}H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 75,62; Н 4,23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubert-Habart M., Takagi K., Cheutin A., Royer R. // Bull. Soc. chim. Fr. — 1966. — N 5. — P. 1587.
2. Van der Plas H. C. // Ring Transformation of Heterocycles. — L.; N. Y.: Acad. Press, 1973. — Vol. 1, 2.
3. Дзвинчук И. Б., Лозинский М. О. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25, N 6. — С. 1269.

И. Б. Дзвинчук

Институт органической химии НАН Украины,
Киев 253660
e-mail: iochkiev@sovam.com

Поступило в редакцию 25.10.99

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ α,α' -ДИБРОМ-1,5-ДИКЕТОНОВ

1,5-Диарил- и 1,3,5-триарил-2,4-дихлорпентан-1,5-дионы при действии аммиака в протонных (уксусная кислота) или апротонных (эфир, диоксан) растворителях образуют 3-хлорпиридины и 2-ароилширолы [1, 2]. Их неопределенные аналоги (1,3,5-триарил-2,4-дихлор-2-пентен-1,5-дионы) в условиях реакции Чичибабина дают 3,5-дихлорпиридины, при нагревании в уксусной кислоте — 2-ароил-3,5-диарил-4-хлорфураны [3].

Изучение поведения в аналогичных условиях α,α' -дибром-1,5-дикетонров на примере 2-2-бром (3'-оксо-1',3'-дифенил-2'-бромпропан-1'-ил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-она (I), получаемого при бромировании семициклического 1,5-дикетона (II) в тетрахлорметане, показал, что при кипячении в уксусной кислоте 1,5-дикетона I имеют место два конкурирующих процесса, связанных с превращением последнего первоначально, вероятно, в неопределенный монобромдикетон с последующей его гетероциклизацией в 2-бензоил-3-фенил-4,5-дигидронафто [1,2-*b*]фуран (III) и циклизацией субстрата I в бромид гидронафтопирилия IV. Выход бензоилфурана III может быть увеличен с 21 до 39% при использовании смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой (3 : 1).