

1. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 14, 1978 (1978).
2. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. А. Акопян, ЖОрХ, 13, 2428 (1977).
3. F. F. Blicke, J. H. Burchkalter, J. Am. Chem. Soc., 64, 451 (1942).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 265—267 (1984 г.)

УДК 547.841+547.333,2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

XVI. К СТРУКТУРЕ 2-АЦЕТИЛ-5(8)-ГИДРОКСИ-1,4-БЕНЗОДИОКСАНА

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

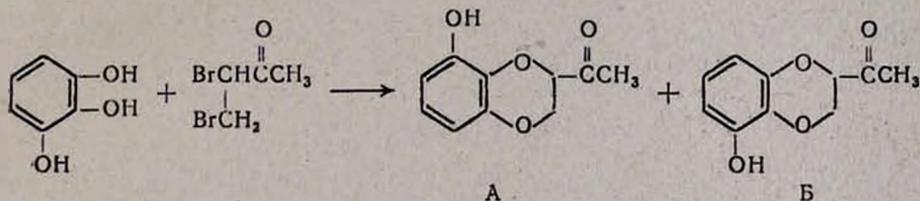
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XII 1982

Ранее нами сообщалось [1] о синтезе группы N-арилалкиламещенных производных 5(8)-гидрокси-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина. Однако положение гидроксильной группы не было определено, хотя было сделано предположение о том, что исходный гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан, полученный конденсацией пирогаллола с 3,4-дибромбутаном, представляет собой не смесь, а индивидуальное соединение.

В настоящем сообщении представлено более подробное исследование продуктов указанной конденсации.

Как и следовало ожидать, в результате этой реакции образуются два изомера. Нам удалось разделить их, используя различную растворимость соответствующих фенолятов калия в абс. ацетоне.



Один из изомеров—А—выделен нами из фильтрата, другой—Б—из осадка. Полученные индивидуальные соединения имели разные температуры плавления и мало отличались по R_f . Установить положение гидроксильной группы в обоих изомерах удалось с помощью данных УФ спектров. Из сравнения экстинкций поглощения (Е) выделенных изомеров, характерных для ароматического ядра при λ_{max} 270 $m\mu$ (табл.), с описанными в литературе 2-бутиламинометил-5-(8)гидрокси-1,4-бензодиоксанами [2] установлено, что изомер А представляет собой 2-ацетил-8-гидрокси-1,4-бензодиоксан, а изомер Б—2-ацетил-5-гидрокси-1,4-бензодиоксан.

Изучение данных ИК спектров также подтвердило этот вывод. Частота валентных колебаний карбонильной группы в изомере А (1710 см^{-1}) оказалась ниже, чем в изомере Б (1720 см^{-1}) и в 2-ацетил-

1,4-бензодиоксане (1728 см^{-1}), в котором отсутствует фенольный гидроксил. Этот факт указывает на то, что $\text{C}=\text{O}$ группа участвует в образовании водородной связи [3]. Поскольку исследуемые вещества не растворяются в инертных растворителях, выяснить характер этой связи невозможно принятым способом, а именно, изучением спектров растворов различной концентрации. В подобных случаях для сходных молекул при одинаковых условиях можно проводить анализы и по поглощениям связанной гидроксильной группы [4]. Для поглощения фенольного гидроксила в изомере А (3440 см^{-1}) обнаружено меньшее уширение и смещение относительно полосы поглощения свободного гидроксила, чем в изомере Б (3380 см^{-1}). И так как межмолекулярная водородная связь не исключена и равновероятна для обоих изомеров, то можно предположить, что обнаруженное различие, вероятно, обусловлено существованием в одном из изомеров (А) еще и слабого внутримолекулярного взаимодействия, что возможно лишь в 8-гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксане

Таблица

Данные УФ спектров (в этаноле)

Соединение	$\lambda_{\text{max}}, \text{ м}\mu$	ϵ
2-Бутиламинометил-5-гидрокси-1,4-бензодиоксан	268	658
2-Бутиламинометил-8-гидрокси-1,4-бензодиоксан	267	422
2-Ацетил-8-гидрокси-1,4-бензодиоксан (А)	270	408
2-Ацетил-5-гидрокси-1,4-бензодиоксан (Б)	270	777

Поскольку описанный ранее гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан был выделен нами из фильтрата и имел ту же температуру плавления, что и изомер А, он представлял собой 8-гидрокси-изомер. В соединениях, ранее полученных на его основе [1], фенольная гидроксильная группа также занимает восьмое положение.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры—на приборе «Сресорд UV-VIS». Температуры плавления определены на микронагревательном столике. ТСХ осуществлена на силуфоловых пластинках марки UV-240, подвижная фаза—бензол : ацетон, 4 : 7, проявитель—пары йода.

2-Ацетил-5(8)-гидрокси-1,4-бензодиоксаны, (А, Б). К раствору 12,6 г (0,1 моля) пирогаллола в 100 мл абс. ацетона в атмосфере азота двумя порциями прибавляют 41,4 г (0,3 моля) сухого поташа и медленно прикапывают 23,0 г (0,1 моля) 3,4-дибромбутанона в 100 мл абс. ацетона. Смесь кипятят 9—10 ч, охлаждают и отфильтровывают. Из фильтрата отгоняют досуха ацетон, прибавляют 100 мл воды и эфира. Отделяют водный слой, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 3) и экстрагируют эфиром, сушат сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в 30 мл абс. эфира и прибавляют по каплям к 150 мл петroleйного эфира. Выпавшие кристаллы перекристаллизовы-

вают из смеси эфир-гексан. 1 : 3. Т. пл. 133—134°. Выход изомера А 8,5 г (44,2%). Найдено %: С 61,60; Н 5,32. $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,88; Н 5,15. R_f 0,74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3440 (ОН ассоц.), 1710 (C=O), 1600, 1470 (C=C аром.).

Осадок, промытый 20 мл ацетона, растворяют в воде, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 3) и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сернистым натрием. Отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют и перекристаллизовывают, как описано для изомера А. Т. пл. 115—116°. Выход изомера Б 8,1 г (42,1%). Найдено %: С 61,72; Н 5,28. $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,88; Н 5,15. R_f 0,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380 (ОН ассоц.), 1720 (C=O кетона), 1600, 1465 (C=C аром.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. О. Виргинян, А. С. Авакян, Э. А. Маркарян, А. В. Погосян, Р. М. Вартамян. Арм. хим. ж., 34, 148 (1981).
2. R. E. McMahon, J. Am. Chem. Soc., 81, 5199 (1959).
3. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера. Изд. «Химия», М., 1967, кн. 1, стр. 175.
4. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, М., 1957, стр. 120.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 267—268 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНИТИ

УДК 547.412+542.944.9

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ, ИНИЦИИРОВАННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,2,2,3,4-ПЕНТАХЛОРБУТАНА

Э. М. АЙВАЗЯН, Н. А. ПАПАЗЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Разработан способ получения 1,2,2,3,4-пентахлорбутана с 93,5% выходом путем хлорирования хлоропрена (2-хлор-1,3-бутадиена) при 50—85° в инертном растворителе в присутствии избытка хлора. При этом в отличие от обычного хлорирования (хлорирование при низких температурах с постепенной подачей хлора) осмоления хлоропрена практически не происходит.

Предполагается, что при постоянной подаче хлора при низких температурах (—70÷—5°) образующиеся в малом количестве радикалы хлора инициируют полимеризацию хлоропрена, тогда как при сравнительно высокой температуре и избытке хлора из-за образования большого количества радикалов доминирует присоединение хлора.

Указанная выше возможность полного хлорирования хлоропрена в определенный продукт—пентахлорбутан—позволила осуществить одностадийное хлорирование хлоропрена в гексахлорбутаны (с выходом ~ 90%), при котором стадия хлорирования пентахлорбутана в гексахлорбутаны инициируется реакцией хлорирования самого хлоропрена.