

-1-bromo- 2-chloro-1,3-dibromo and 1,2-trichloro-3-bromo-1,3-butadienes have been developed. The last two compounds have been obtained for the first time.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. W. Coleman, Jr., D. M. Alstadt, Пат. США № 2900292; [С. А., 53, 20884 (1959)]; E. W. Coleman, Jr. Wilmington, Del. and D. M. Alstadt, Пат. США № 3258388 (1966); [С. А., 65, 10759 (1966)].
2. Р. А. Казарян, Э. Е. Капалаян, Н. А. Палпзян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
3. И. И. Воинцова, А. П. Супрун, Р. Д. Мамедова, Г. М. Мкрян, Н. А. Палазян, Э. Е. Капалаян, Авт. свид. СССР № 647311 (1978); Бюлл. изобр. № 6 (1979).
4. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 108 (1943).
5. В. О. Бабаян, А. А. Петров, ЖОрХ, 1, 421, (1965).
6. И. С. Бошняков, С. Г. Атоян, Р. К. Демирчян, А. И. Бошнякова, Н. А. Палазян, Г. М. Мкрян, Авт. свид. СССР № 952909 (1982); Бюлл. изобр. № 31 (1982).
7. H. Hani, T. Tanaka, J. Chem. Eng. Data, 10 (4), 389 (1965) [С. А., 64, 4923 (1966)].
8. М. Уатамига, Н. Хани, Яп. пат., 20216 (1966); [С. А., 66, 46088a (1967)].
9. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадамян, Арм. хим. ж., 27, 573 (1974).
10. Г. М. Мкрян, Н. А. Палазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм.ССР, 13, 50 (1965).
11. I. Ryoichi, K. Takeshi, Пат. США, № 3652690 (1972); РЖХ 14Н26П (1973).

Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 438—442 (1985 г.)

УДК 547.841

### ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

#### XVI. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ПИРОКАТЕХИНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЭТИЛЕНДИБРОМИДАМИ

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

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

Поступило 7 XII 1984

Изучена конденсация пирокатехина с дизамещенными этилендибромидами. Показано, что в зависимости от природы заместителя в молекуле этилендибромида могут быть получены производные либо 1,4-бензодиоксана, либо 1,3-бензодиоксиола.

Библ. ссылок 4.

Конденсация пирокатехина с замещенными этилендибромидами считается наиболее принятым способом синтеза разнообразных производных 1,4-бензодиоксана. При этом на основе монозамещенных дибромидов получен большой ряд соединений бензодиоксанового ряда с заместителями в положении 2. Естественно, что 2,3-дизамещенные производные 1,4-бензодиоксана могут быть синтезированы исходя из 1,2-дизамещенных этилендибромидов.

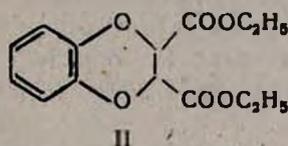
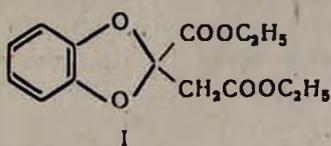
В литературе описан синтез диэтилового эфира 1,4-бензодиоксан-2,3-дикарбоновой кислоты взаимодействием динатриевой соли пирока-

техниа с диэтиловыми эфирами мезо- и ( $\pm$ )-дибромянтарной кислоты [1] и конденсацией последних с пирокатехином в присутствии углекислого калия [2].

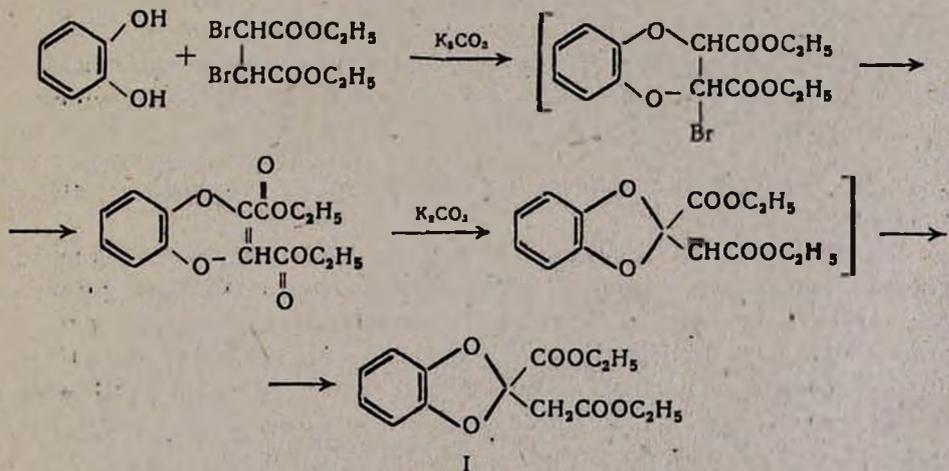
Результаты, полученные нами при попытке синтеза диэтилового эфира 1,4-бензодиоксан-2,3-дикарбоновой кислоты вышеуказанным способом, потребовали более детального изучения конденсации пирокатехина с 1,2-дизамещенными этилендибромидами.

Хотя выделенный нами продукт по своим физико-химическим характеристикам полностью совпадал с описанным в литературе, однако в ПМР спектре его отсутствовал характерный для диоксановых протонов дублет в области 3,8—4,2 м. д. Вместо этого был обнаружен синглет в области 3,13 м. д.

В масс-спектре наряду с пиком молекулярного иона ( $M^+ 280$ ) имеется пик с  $m/e$ , равным 193, соответствующий отрыву  $CH_2COOC_2H_5$ -группы от молекулы, что возможно только для соединения строения I. Сопоставляя данные ПМР и масс-спектров, мы заключили, что синтезированное нами соединение имеет строение I, а не II.

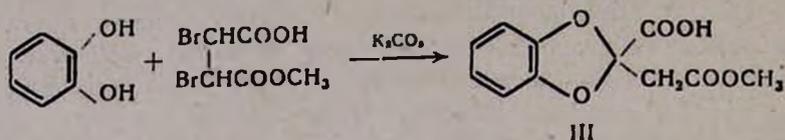


Вероятный химизм образования производного бензодиоксила I можно представить схемой:



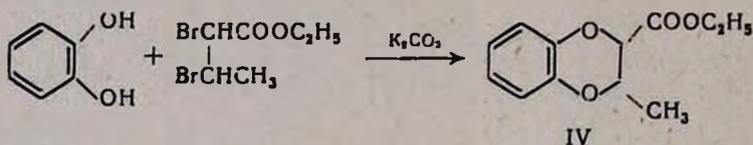
Синтезированный нами диэтиловый эфир 1,3-бензодиоксила-2-карбокси-2-уксусной кислоты описан в патентной литературе [3], в которой приведены два метода его получения: взаимодействием пирокатехина с диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты и конденсацией пирокатехина с диэтиловым эфиром мезо-дибромянтарной кислоты в присутствии этилата натрия. Приведенные физико-химические константы описанного производного бензодиоксила полностью совпадают с константами полученного нами соединения I.

Производное 1,3-бензодиоксида III образуется также при конденсации пирокатехина с монометилowym эфиром дибромянтарной кислоты



Итак, можно предположить, что отсутствие ПМР спектроскопических данных в ранних работах [1, 2] оказалось причиной ошибочного отнесения соединения I к ряду 1,4-бензодиоксида, поскольку конденсация пирокатехина с соответствующим дибромидом в присутствии поташа оказалась общим методом синтеза производных 1,3-бензодиоксида и 1,4-бензодиоксида. Протекание процесса конденсации, как выяснилось, определяется природой заместителей. Так, производные бензодиоксида образуются в случае электроноакцепторных заместителей.

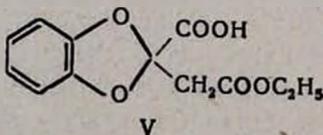
При замене одного из заместителей на электронодонорную метильную группу определяющим становится +J-эффект этого заместителя, и в результате конденсации пирокатехина с этиловым эфиром диброммасляной кислоты, образуется этиловый эфир 1,4-бензодиоксан-2-метил-3-карбоновой кислоты (IV).



В ПМР спектрах IV обнаружены сигналы протонов диоксианового ядра в области 4,37 ( $\underline{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ) и 4,57 м. д. ( $\underline{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ ). Синтезирован-

ное нами соединение совпадало по константам с описанным в литературе [4].

Интересный факт обнаружен в ходе изучения конденсации пирокатехина с диэтиловым эфиром дибромянтарной кислоты. Хотя поташ и растворитель берутся безводные, идет частичный гидролиз одной карбоксильной группы. Продукт, выделенный из осадка после его растворения в воде и подкисления, является кислотой строения V. В масс-спектре его наряду с пиком молекулярного иона имеется пик с  $m/e$ , равным 165, соответствующий отрыву  $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ -группы.



Следует отметить, что выход моноэфира V зависит от количества взятого поташа и может достигать до 82% при 2-кратном избытке.

1,3-Бензодиоксол-2-карбэтоксиметил-2-карбоновая кислота (V) может представить самостоятельный интерес для синтеза биологически активных веществ—производных бензодиоксила.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian» (60 МГц), масс-спектры—на приборе МХ-1303 прямым вводом образца.

*Метилловый эфир 1,3-бензодиоксол-2-карбокси-2-уксусной кислоты (III).* К суспензии 11,0 г (0,1 моля) пирокатехина и 20,7 г (0,15 моля)  $K_2CO_3$  в 60 мл абс. ацетона медленно прибавляют 29,0 г (0,1 моля) монометилового эфира дибромянтарной кислоты в 30 мл абс. ацетона. Кипятят 18—20 ч. Отфильтровывают осадок, растворяют в воде, подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сернистым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход III 13,1 г (55%), т. кип. 198—200°/1 мм. Найдено %: С 55,60; Н 4,38.  $C_{11}H_{10}O_6$ . Вычислено %: С 55,45; Н 4,24.  $R_f$  0,59, эфир—хлороформ, 3:1. ИК спектр,  $\nu$ ,

O  
||

см<sup>-1</sup>: 1730 (СО), ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 10,6с (1Н, СООН), 6,7с (4Н, Н-аром.), 3,5дс (3Н, СН<sub>3</sub>), 3,2дс (2Н, СН<sub>2</sub>).

*Этиловый эфир 1,4-бензодиоксан-2-метил-3-карбоновой кислоты (IV).* К раствору 11,0 г (0,1 моля) пирокатехина в 50 мл абс. ацетона порциями прибавляют 27,6 г (0,2 моля)  $K_2CO_3$  и 27,4 г (0,1 моля) этилового эфира  $\alpha$ ,  $\beta$ -диброммасляной кислоты в 30 мл абс. ацетона. Кипятят 15 ч. По охлаждении отфильтровывают осадок, из фильтрата отгоняют ацетон, прибавляют 100 мл воды и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат сернистым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,4 г (20%), т. кип. 138—140°/4 мм [4].  $R_f$  0,68, бензол—ацетон, 2:1, силуфол. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 6,77 м (4Н, Н-аром.), 4,57 д (1Н,  $J=1,2$  Гц, СНС), 4,37 кХд (1Н,  $J_1=6,2$  Гц,

O  
||

$J_2=1,2$  Гц, СНСН<sub>2</sub>), 4,08 к (2Н,  $J=7,7$  Гц, СН<sub>2</sub>), 1,25 д (3Н,  $J=6,2$  Гц, СН<sub>3</sub>), 1,13 т (3Н,  $J=7,7$  Гц, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>).

*Диэтиловый эфир 1,3-бензодиоксол-2-карбокси-2-уксусной кислоты (I) и 1,3-бензодиоксол-2-карбэтоксиметил-2-карбоновая кислота (V).* К 11,0 г (0,1 моля) пирокатехина в 200 мл абс. ацетона прибавляют 20,7 г (0,15 моля) б/в  $K_2CO_3$  и нагревают до кипения. Затем медленно прибавляют по каплям 33,2 г (0,1 моля) диэтилового эфира ( $\pm$ )-дибромянтарной кислоты в 50 мл абс. ацетона. Кипятят 15—16 ч. Реакционную смесь отфильтровывают, осадок промывают ацетоном.

I. Из фильтрата отгоняют растворитель, к остатку прибавляют эфир и промывают водой. Эфирный слой сушат сернистым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход I 14,0 г (50%), т. кип. 166—167°/2 мм. Найдено %: С 60,07; Н 5,80.  $C_{14}H_{16}O_5$ . Вычислено %: С 59,90; Н 5,75.  $R_f$  0,80, эфир—хлороформ, 3:1. ПМР

спектр,  $\delta$ , м. д.: 6,67 с (4H, H-аром.), 4,1 к (2H,  $J=7$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 3,98 к (2H,  $J=7$  Гц,  $\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 3,13 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,17 т (3H,  $J=7$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,1 т (3H,  $J=7$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ).

V. Осадок растворяют в воде, подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой до pH 3, экстрагируют эфиром, сушат сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход V 12,0 г (48%), т. кип. 220—221°/2 мм. Найдено %: С 57,30; Н 4,50.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Вычислено %: С 57,13; Н 4,79.  $R_f$  0,70, эфир—хлороформ, 3:1. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 8,4 с (1H,  $\text{COOH}$ ), 6,67 с (4H, H-аром.),

3,38 к (2H,  $J=7$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,14 с (2H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ), 1,07 т (3H,  $J=7$  Гц,  $\text{CH}_3$ ).

1,3-Бензодиоксол-2-карбэтоксиметил-2-карбоновая кислота (V). Смесь 55,0 г (0,5 моля) пирокатехина, 138 г (1 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 166,0 г (0,5 моля) диэтилового эфира 2,3-дибромянтарной кислоты кипятят 20—22 ч. После обработки, аналогичной предыдущей (V), получают 103,4 г (82%) V.

### ԲԵՆԶՈՂԻՏԻՆՈՒՄԱՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XVI. ՊԻՐՈԿԱՏԵՆԻՆԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՇ ԷՔՐԱԵՆԻՐՐՈՄԻՏԻՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՍԱՑՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս. Օ ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ա. Ս. ԱՎԱԿԻԱՆ, Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ  
Լ. Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Հետազոտված է պիրոկատեխինի կոնդենսացման ռեակցիան երկտեղակալված էթիլենդիբրոմիդների հետ: Ցույց է տրված տեղակալիչների ազդեցութունը նշված ռեակցիայի ընթացքի վրա:

Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է ՊՄՌ և մասս-սպեկտրների օգնությամբ:

### BENZODIOXANE DERIVATIVES

XVI. INVESTIGATION ON THE CONDENSATION REACTION OF CATECHOL WITH SUBSTITUTED ETHYLENE DIBROMIDES

S. O. VARTANIAN, A. S. AVAKIAN, A. P. YENGOYAN and E. A. MARKARIAN

The condensation of catechol with disubstituted ethylene dibromides has been investigated. The influence of substituents upon the course of this reaction has been demonstrated. The structure of the synthesized compounds has been established by PMR and mass-spectroscopic methods.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chen-Hing-Kao, J-Hain-Chang, Cheng-Ming Lal, C. A., 52, 16356f, 1958.
2. Л. Величков, Ст. Карагъзов, Фармация, № 5, 1971, стр. 3 (НРБ).
3. Герм. пат. 1. 903. 035; 1969 [С. А. 72, 12703f, 1970].
4. J. Koo, J. Org. Chem., 26, 339 (1961).