

1. Абрамян А. А., Ханзадян А. Х., Тевосян А. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 3, с. 228.
2. Абрамян А. А., Кочарян А. А., Карапетян А. Г. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1962, т. 15, с. 225.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 258—260 (1987 г.)

УДК 547.735

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

XXII. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ И ПРОДУКТА КРОТОНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ 2-АЦЕТИЛ-3,4,5-ТРИХЛОРТИОФЕНА

С. Г. КОНЬКОВА, А. А. САФАРЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и А. Н. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

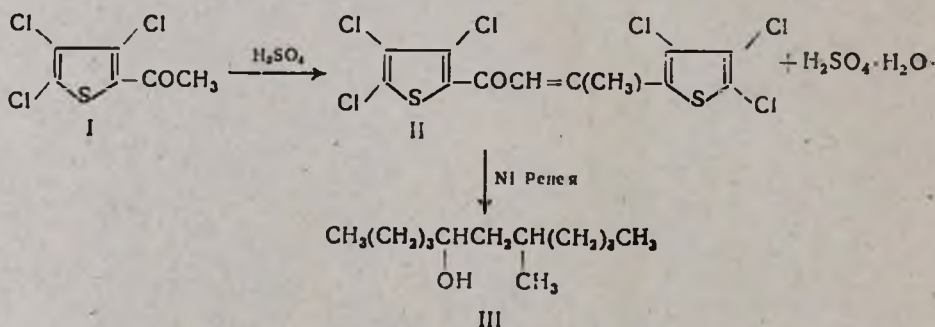
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1985

К многообразным соединениям, полученным нами в последние годы реакцией 3,4,5-трихлортиофена [1—3] с электрофильными агентами, принадлежат его ацильные производные, в частности, 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофен, на основе которого путем аминометилирования был синтезирован ряд гидрохлоридов оснований Манниха [4].

В настоящей работе показано, что в присутствии конц. серной кислоты при нагревании до 80° 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофен подвергается кротоновой конденсации с образованием тиофенового аналога дипнона или мезитилоксида по следующей схеме:

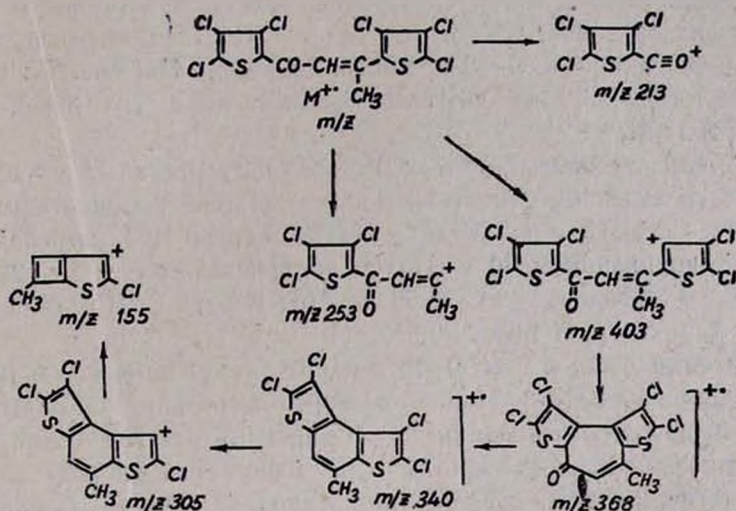


Образующийся продукт—1,3-ди(3,4,5-трихлортиенил)-1-оксо-2-бутен (II)—как многофункциональное соединение с α,ω-трихлортиенильными кольцами, несомненно, представит интерес в органическом синтезе, и, кроме того, известно, что α,β-непредельные кетоны тиофенового ряда обладают физиологической активностью [5].

Строение продукта установлено характерными реакциями: получением динитрофенилгидразона и соответствующего спирта при восста-

новительной десульфуризации на катализаторе—никеле Ренея, а также данным ПМР и масс-спектров. Так, в области высоких масс в масс-спектре присутствует малоинтенсивный (около 1%) мультиплет пиков, соответствующий по массовому числу молекулярному весу соединения II и с соотношением интенсивностей, характерных для соединения с шестью атомами хлора.

Под электронным ударом пути образования других фрагментов, пики которых присутствуют в масс-спектре, можно представить следующей схемой:



Следует отметить, что все пики фрагментов, приведенные на схеме, проявляются в виде мультиплетов, число и отношение интенсивностей которых с достаточной точностью соответствуют количеству атомов хлора*.

В спектре этого соединения наблюдаются один дублетный сигнал метильной группы при $\delta=2,55$ м. д. ($J=1,4$ Гц) и квадруплетный сигнал олефинового протона при $\delta=7,55$ м. д. ($J=1,4$ Гц), что соответствует предложенной структуре.

Однако его не удалось эпоксидировать перекисью водорода в щелочной среде, anomalно другим α,β -непредельным кетонам тиофенового ряда [2], а динитрофенилгидразон удалось получить только при длительном нагревании в уксусной кислоте со спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Такое поведение полученного продукта можно объяснить сопряжением α,β -непредельной кетонной группы с тиенильными кольцами и односторонним расположением метильной и трихлортиеиноильной групп.

Экспериментальная часть

Масс-спектр снят на приборе МХ-1320 через СВП-5 при 70 эВ и температуре ионизационной коробки 110—115°, спектр ПМР—на спек-

* На схеме указаны массовые числа фрагментов с изотопом ^{35}Cl .

трометре ЯМР Т-60 (60 МГц) фирмы «Вариан». В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, стандартом служил тетраметилсилан. ИК спектр снят на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Чистота продукта подтверждена хроматографированием на пластинках «Silufol UV-254», R_f 0,67 в системе растворителей (бензол : гептан, 1 : 1).

1,3-ди(3,4,5-Трихлортиенил)-1-оксо-2-бутен (II). Смесь 18 г (0,07 моля) соединения I и 9 г (0,09 моля) конц. H_2SO_4 нагревали при 80° 30 мин, после чего добавили воду, осадок размельчили, отфильтровали, промыли на фильтре водой, после сушки промыли ацетоном для удаления исходного продукта. Получено 14 г (81%) кристаллов II с т. пл. 155° (из дихлорэтана). ИК спектр, cm^{-1} : 1510, 1570 (тиофен, кольцо), 1635 ($C=O$ сопряж. и $C=C$ замещен. сопряж.). Найдено %: C 32,52; H 1,00; Cl 47,88; S 14,66. $C_{12}H_4Cl_6OS_2$. Вычислено %: C 32,65; H 0,90; Cl 48,29; S 14,51.

2,4-Динитрофенилгидразон II. Раствор 0,2 г кетона II в 5 мл уксусной кислоты смешали с раствором 0,2 г 2,4-динитрофенилгидразина в 10 мл 95% C_2H_5OH и добавили несколько капель HCl, нагревали с обратным холодильником 30 ч. Получили кристаллы с т. пл. 225—228° (из бензола). Найдено %: C 35,99; H 1,67; N 9,00. $C_{18}H_8Cl_6N_4O_4S_2$. Вычислено %: C 34,78; H 1,28; N 9,01.

5-Метил-ундеканол-7 (III). 10 г (0,022 моля) кетона II в 100 г никеля Ренея в 350 мл 96% этилового спирта нагревали с обратным холодильником при перемешивании 28 ч. Спиртовой раствор слили, катализатор несколько раз промыли спиртом. Спиртовой раствор высушили $CaCl_2$, отогнали спирт, остаток экстрагировали эфиром. После удаления эфира отфильтровали остаток от солей и перегнали. Получили 1,5 г (36%) соединения III с т. кип. 95—101°/4—5 мм, n_D^{20} 1,4370. Найдено %: C 78,16; H 13,34. $C_{12}H_{26}O$. Вычислено %: C 77,42; H 13,97.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конькова С. Г., Сафарян А. А., Акопян А. Н. — ЖОрХ, 1978, т. 14, вып. 10, с. 1978.
2. Акопян А. Н., Конькова С. Г., Сафарян А. А. — ЖОрХ, 1979, т. 15, вып. 5, с. 1045.
3. Конькова С. Г., Сафарян А. А., Акопян А. Н. — ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 11, с. 2428.
4. Саакян А. М., Сафарян А. А., Акопян А. Н. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 261.
5. Лаврушин В. Ф., Цукерман С. В., Никитченко В. М. — ЖОХ, 1961, т. 31, вып. 9, с. 2845.