

have been determined. The method suggested is applicable for chromium ion determination in waste waters of galvanic processes, in soil as well as in plants (peas).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с. 146.
2. Zsolnay J. M., Brauer J. M., Soika S. A. — Anal. Chim. Acta, 1984, v. 162, p. 423; РЖХ, 5Г197 (1985).
3. Довлатшоев Т. И., Орескова И. И. — Изв. АН ТаджССР, отд. физ., мат., хим. и геол. н., 1984, № 2, с. 66; РЖХ 5Г 198 (1985).
4. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. — Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979, с. 103.
5. Doldson M. M., Mitchell R. L. — J. Soc. Chem. Ind., 1940, v. 49, p. 213; C. A., 1941, v. 35, № 2, 5564.
6. Harzdorf C., Jansen G. — Anal. Chim. Acta, 1984, v. 162, p. 201; РЖХ 12Г248 (1985).
7. Соловьев Е. А., Божевольнов Е. А. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 6, с. 1817.
8. Арстамян Ж. М., Шамилян К. А. — Уч. зап. ЕГУ 1988, № 1, с. 83.
9. Арстамян Ж. М., Акопян С. В. — Межвуз. сб. ЕГУ, химия и хим. технология, 1983, вып. 2, с. 64.
10. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 1, с. 86.
11. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1, с. 101.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 447—451 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ (ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)КАРБИНОЛОВ

VIII. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ГИДРОКСИ-3-ТРИХЛОРМЕТИЛ- 2(3Н)БЕНЗО[Ь]ФУРАНОНОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

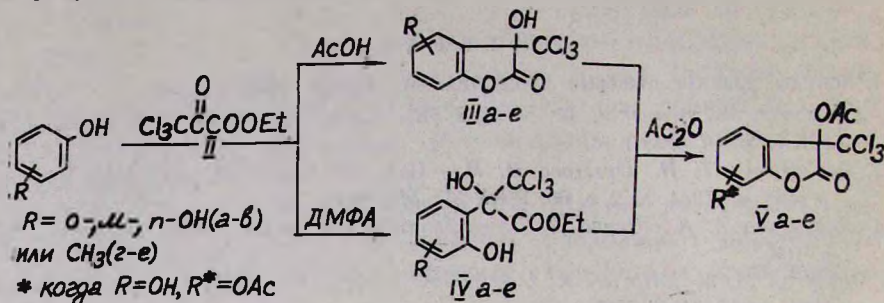
Поступило 22 II 1990

Конденсацией этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты с *о*-, *м*- и *п*-замещенными фенолами в апротонной, протонной и биполярной средах синтезированы 3-гидрокси-3-трихлорметил-2(3Н)бензо[Ь]фураноны, превращенные в соответствующие кристаллические ацетаты.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

Ранее нами было показано [1], что в ряду 3-трихлорметил-3-гидроксифталидов (I) и некоторых родственных соединений проявляются кольчато-цепные изомерные превращения; кроме того, при нагревании в среде биполярных растворителей соединения I легко претерпевают галоформное расщепление. Исходя из того, что α -трихлорметилкарбинолы циклического строения склонны к высокой напряженности, а следовательно, и к неустойчивости, целью настоящей работы являлся синтез структурных изомеров I и изучение их относительной термоустойчивости.

Осуществлена конденсация этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты II с *o*-, *m*-, *p*-гидроксифенолами и крезолом в бензоле, уксусной кислоте и ДМФА.



Конденсация кетоефира II с вышеуказанными фенолами, независимо от ориентирующего влияния заместителей, происходит региоспецифично в *o*-положение к гидроксильной группе, что, видимо, является результатом первоначального *O*-алкилирования с термической изомеризацией в продукты *o*-С-алкилирования [2].

В зависимости от применяемого растворителя реакция останавливается либо на стадии *o*-С-алкилирования с образованием этиловых эфиров α -гидрокси- α -трихлорметил-2,3-(2,4- и 2,5-)дизамещенных фенилуксусных кислот (IV), либо последние внутримолекулярно циклизуются в соответствующие лактоны—замещенные 3-гидрокси-3-трихлорметил-2(3Н)бензо[*b*]фураноны (III). В уксусной кислоте или бензоле реакция завершается лактонообразованием. Следует отметить, что в уксусной кислоте выходы лактонов III сравнительно низки, что показано на примере реакций II с гидрохиноном и резорцином (выходы порядка 17 и 20%, соответственно). Между тем, применение бензола увеличивает выходы соединений III (50 и 57%, соответственно). В ДМФА реакция останавливается на стадии *o*-С-алкилирования, по-видимому, в силу сольватирующего эффекта растворителя. Кипячением лактонов и продуктов *o*-С-алкилирования в уксусном ангидриде выделены кристаллические ацетоксипроизводные бензофуранонов. Полученные по двум схемам ацетоксипроизводные депрессии т. пл. не дают.

Региоспецифичность *o*-С-алкилирования относительно OH-группы замещенных фенолов доказана окислением продуктов конденсации III-е водным раствором KMnO_4 с выделением соответствующих *изо*- и *терефталевых* кислот.

Аналогично ранее синтезированным 3-трихлорметил-3-гидроксифталидам изучена относительная термостабильность синтезированных изомерных лактонов III. В отличие от соединений I, которые претерпевали галоформное расщепление при нагревании в ДМСО, лактоны III устойчивы и после термообработки не изменяются.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле или тонком слое, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla

BS-497» с рабочей частотой 100 МГц. Для ТСХ использованы пластинки «UV-254», элюент—ацетон-бензол, 3:2 и пропанол-вода, 7:3, проявитель—пары йода.

Этиловый эфир трихлорпировиноградной кислоты получен прямым хлорированием пировиноградной кислоты и последующей этерификацией.

3,4-Дигидрокси- и 3,4-диацетокси-3-трихлорметил-2(3H)бензо[b]фураноны (IIIб и Vб). Метод А. Смесь 3 г (0,013 моля) этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты и 1,43 г (0,013 моля) резорцина в 50 мл ледяной уксусной кислоты кипятят с обратным холодильником 8 ч. После завершения реакции растворитель отгоняют, остаток растворяют в 30 мл бензола, отфильтровывают, из фильтрата отгоняют бензол. Оставшиеся 3,4 г маслообразного вещества растворяют в 40 мл уксусного ангидрида и кипятят с обратным холодильником 7 ч. Растворитель отгоняют, образовавшееся кристаллическое вещество перекристаллизовывают из этанола и получают 0,8 г (17%) соединения Vб. Т. пл. 136—137°, R_f 0,75. ИК спектр IIIб, ν , см^{-1} : 3640—3100 (ОНассоц.), 3080 (СНаром.), 1770 (СО), 1610—1600 (аром. скелет); спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 5,2—6,0 с (ОН), 7,01 с (3Н, C_6H_3).

Таблица

3-Гидрокси-3 трихлорметил-2:3Н;бензо[b]фураноны** и их ацетаты

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Брутто-формула	Вычислено, %		Найдено, %	
					С	Н	С	Н
IIIa	86***	83—85	0,80	$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_3$	38,13	1,77	38,25	1,84
IIIб	56***	35—33	0,79	$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_3$	38,13	1,77	37,95	1,44
IIIв	57***	масло	0,75	$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_3$	38,13	1,77	38,45	1,67
IIIг	90***	масло	0,61	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$	42,66	2,50	42,84	2,71
IIIд	90***	масло	0,80	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$	42,66	2,50	42,75	2,65
IIIе	96***	масло	0,77	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$	42,66	2,50	42,90	2,79
Va	89	55—56	0,73	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3$	42,48	2,46	42,63	2,70
Vб	91	137	0,75	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3$	42,48	2,46	42,55	2,24
Vв	87	122—123	0,72	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3$	42,48	2,46	42,40	2,57
Vг	87	95—96	0,54	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3$	44,54	2,80	44,75	3,01
Vд	93	99—100	0,46	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3$	44,54	2,80	44,81	2,95
Ve	90		0,79	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2$	44,54	2,80	44,50	2,58

** Вещества дают положительную реакцию на $-\text{CCl}_3$ -группу [3].

*** Приведены данные, полученные методом В.

Метод Б. Смесь 3г (0,013 моля) этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты и 1,43 г (0,013 моля) резорцина в 50 мл ДМФА кипятят с обратным холодильником 8 ч. После завершения реакции растворитель отгоняют и получают 3,9 г (91%) маслообразного, не перегоняющегося в вакууме, сырого этилового эфира α -гидрокси- α -

трихлорметил-2,4-дигидроксифенилуксусной кислоты (IV6). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3600—3100 (ОН), 3060, 3040 (СН аром.), 1735 (СО сл. эф.), 1600 (аром.). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 1,35 т (3Н, CH_3), 5,2—6,0 ш.с. (2Н, ОН), 7,02 с (4Н, C_6H_4). 3,9 г IV6 растворяют в 50 мл уксусного ангидрида и кипятят с обратным холодильником 10 ч. После отгонки растворителя образовавшееся кристаллическое вещество перекристаллизовывают из этанола и получают 3,2 г (90%) соединения V6. Т. пл. 137°, R_f 0,75.

Метод В. Смесь 2,7 г (0,0123 моля) этилового эфира трихлорпириноградной кислоты и 1,35 г (0,123 моля) резорцина в 27 мл бензола в запаянной ампуле нагревают на масляной бане при 150° 20 ч. После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают, из фильтрата растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из гексана и получают 1,7 г (50%) соединения III6. Т. пл. 35—36°, R_f 0,79. 1,7 г (0,005 моля) соединения III6 в 30 мл уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником 8 ч. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из этанола и получают 1,6 г (91%) соединения V6. Т. пл. 137°, R_f 0,75.

Окисление соединений IIIг-е осуществляют по методу [4]. Изоталевая кислота—т. пл. 347°, терефталевая кислота—300°, разлагается.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԵՆՈԼՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

VIII. 3-ՀԻԴՐՕՄԵԹ-3-ՏՐԻԲՈՐՄԵԹԻԼ-2(3H) ԲԵՆԶՈ[Ե]ՖԱՆՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՑԵՏԱՏԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱԲԲԱՍ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Տրիքլորպիրոնի աղողաթթվի էթիլ էսթերի ոչ կատալիտիկ կոնդենսացիայով *o*-, *m*-, *p*-տեղակալված ֆենոլների հետ ապրոտոնային, պրոտոնային և երկբևեռ լուծիչներում սինթեզված են տեղակալված 3-հիդրօքսի-3-տրիքլորմեթիլ-2(3H)բենզո[բ]ֆուրանոններ, որոնք վեր են ածվել համապատասխան բյուրեղական ացետատների:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF TRIHALOMETHYL ALCOHOLS

VIII. THE SYNTHESIS OF SATURATED BENZO[b]FURANONS

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS and A. A. AVETISSIAN

It has been shown that non-catalytic condensation of ethyl trichloropyruvate with *o*-, *m*-, *p*-saturated phenols in aprotic, protic and bipolar solvents leads to the formation of 3-hydroxy-3-trichloromethyl-2(3H)benzo[b]furanons. The latter has been converted into corresponding crystalline acetates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. О. Гукасян, Л. Х. Галстян, Ш. С. Аббас, А. А. Аветисян—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 394.

2. В. И. Дяченко, А. Ф. Коломиец, А. В. Фокин — Изв. АН СССР, сер. хим., 1987, № 11, с. 2511.
3. Fujitara K. — Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1916, v. 6, p. 33; C. A., 1917, v. 11, d. 3201.
4. Лабораторные работы по органической химии/под ред. О. Ф. Гинзбурга, М., Высшая школа, 1967, с. 139.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 451—455 (1990 г.)

УДК 547.814.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХРОМАНА

Х. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ О-АМИНОПРОПАНОЛ ЗАМЕЩЕННЫХ 1-(1'-ГИДРОКСИЭТИЛ)ИЗОХРОМАНА И ИЗОХРОМАН-1-АЦЕТОКСИМА

А. Г. САМОДУРОВА, С. О. ВАРТАНЯН, Э. А. МАРКАРЯН,
О. С. НОРАВЯН и А. В. ПОГОСЯН

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

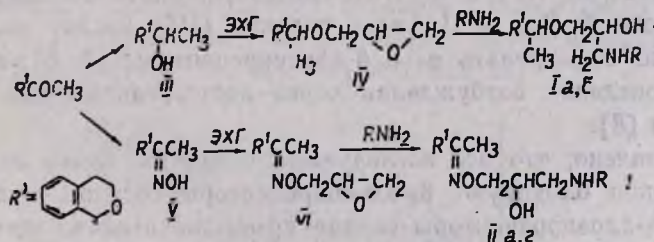
Получено 11 VII 1989

На основе 1-(1'-гидроксиэтил)изохромана и изохроман-1-ацетоксима синтезированы соли ряда 2-окси-3-аминопропиловых эфиров. Изучены адreno- и симпатолитические свойства.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

К группе веществ, действующих на адренореактивные системы, относятся соединения, в которых аминопропанольный фрагмент связан с ароматическими системами кислородным [1] и оксиминным [2, 3] мостиками. В настоящей работе представлены подобные структуры, содержащие изохромановое кольцо.

Синтез указанных соединений I, II осуществлен по схеме:



- а. $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_3$ б. $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ в. $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$;
г. $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$.

Исходным продуктом для получения 1-[1'-(2''-гидрокси-3''-алкиламинопропокси)этил]изохроманов (I) послужил ранее синтезированный нами 1-ацетилизохроман [4], который был восстановлен алюмогидридом лития (АГЛ) до 1-(1'-гидроксиэтил)изохромана (III).

Из натриевого производного последнего и эпихлоргидрина синтезирован эпоксиэфир IV, взаимодействием которого с аминами получены целевые соединения I.