

УДК 542.942.1:547.56:547.442.3

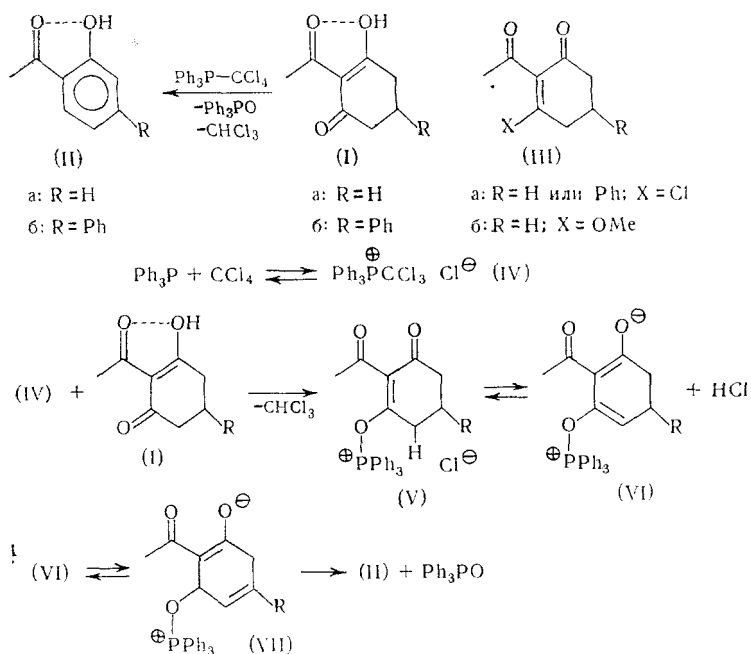
ХИМИЯ

Академик АН БССР А. А. АХРЕМ, А. М. МОИСЕЕНКОВ

АРОМАТИЗАЦИЯ 2-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНДИОНОВ-1,3 В *o*-ОКСИАЦЕТОФЕНОНЫ

Недавно была описана замена оксигруппы на атом хлора в нейтральной среде при обработке карбоновых кислот ⁽¹⁾ и спиртов ⁽²⁾ трифенилфосфином в CCl_4 . Эта реакция близка по своей природе к хорошо известному превращению карбоновых кислот в галогенангидриды под действием комплексов Ph_3P с галогенами ^(3, 4). Рассматривая енозные формы 2-ацетилциклогександионов-1,3 (I) как винилоли карбоновых кислот, мы ожидали получить в указанных условиях соответствующие дикетохлориды (IIIa). Однако вместо них неожиданно были получены *o*-оксиацетофеноны (II), возникающие в результате ароматизации, сопровождающейся элиминированием одного атома кислорода, о чем и сообщается в настоящей работе.

При кипячении в растворе CCl_4 эквимольных количеств Ph_3P и β -трикетонов (I) последние медленно превращаются в *o*-оксиацетофеноны (II), и наряду с ними образуются Ph_3PO , идентифицированный сравнением с заведомым образцом, и CHCl_3 , наличие которого в реакционной смеси показано методом г.л.х. По данным того же метода, выход II через 3—4 часа не превышает 40%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не сказывается существенным образом на выходе фенолов II, приводя лишь к исчезновению Ph_3P , вероятно, вследствие протекания конкурирующих процессов разложения промежуточного фосфониевого иона (IV) ⁽⁵⁾.



Рассматриваемая ароматизация не обнаружена при замене CCl_4 на MeOH , PhH или CHCl_3 , поэтому первой ее стадией может быть, как это показано на схеме, реакция между квазифосфониевым ионом IV (^{1, 2, 5}) и енольной формой β -трикетона (I). Возникающий при этом ион V типа, обычно предполагаемого в реакции Арбузова, может затем подвергаться внутримолекулярному замещению по тригональному углеродному атому с образованием непосредственно дикетохлоридов (IIIa). Последние, однако, в продуктах реакции не найдены, и, более того, заведомые их образцы (⁶) в указанных выше условиях в фенолы II не превращаются. Поэтому более вероятной представляется последующая изомеризация V в бетаин VI под действием хлорид-иона, являющегося сильным основанием в апротонной среде (⁷). Недавно мы наблюдали аналогичное, катализируемое основанием аллильное смещение кросс-сопряженной двойной связи в метиловом эфире (IIIб) (⁸). Легко представить дальнейший прототропный сдвиг двойной связи в бетаине (VI) с образованием квазифосфониевого иона (VII), необратимо превращающегося затем в конечные Ph_3PO и фенолы (II).

Раствор 3,4 г Ia и 5,3 г Ph_3P в 100 мл CCl_4 кипятили 48 час., затем отделили от образовавшегося осадка, растворитель удалили в вакууме и остаток для отделения Ph_3PO обработали гексаном. Из гексанового раствора выделено 2,1 г маслообразного продукта, который разогнали в вакууме. Фракция (1,35 г) с т. кип. $75-80^\circ/3$ мм представляет собой, по данным г.ж.х., смесь трикетона (Ia) с фенолом (IIa) в соотношении 4 : 1.

Раствор 2,3 г Ib и 2,7 г Ph_3P в 50 мл CCl_4 кипятили 3 часа, затем отделили от образовавшегося окрашенного маслообразного продукта, растворитель удалили в вакууме и остаток обработали гексаном. Нерастворимое в гексане соединение ($\sim 0,5$ г) представляет собой Ph_3PO , т. пл. $150-153^\circ$. В результате дробной кристаллизации выделенной из гексанового раствора смеси веществ последовательно из MeOH и гексана возвращено 1,6 г Ph_3P и 1,1 г Ib. Маточники (1,2 г) подвергли препаративному разделению на 3 пластинах (25×30 см) с незакрепленным слоем (2,5 мм) кремневой кислоты (200—250 меш; 19% H_2O) в системе эфир — гексан (2 : 3). Из зоны с $R_f \sim 0,6$ выделено 0,4 г (35%) бифенила (IIб), т. пл. $89-90^\circ$ (из MeOH), идентичного заведомому (⁹) образцу IIб.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. B. Lee, J. Am. Chem. Soc., 88, 3440 (1966). ² J. B. Lee, I. M. Downie, Tetrahedron, 23, 359 (1967). ³ L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, Lieb. Ann., 626, 26 (1959). ⁴ D. B. Denney, L. C. Smith, Chem. and Ind., 1961, 290.
- ⁵ R. Rabinowitz, R. Marcus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1312 (1962). ⁶ А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2786.
- ⁷ S. Winstein, S. Smith, D. Darwish, Tetrahedron Letters, N16, 24 (1959).
- ⁸ А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2013.
- ⁹ А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, там же, 1970, 2625.