

УДК 547.724.8 : 547.2/9

ХИМИЯ

Э. А. КАРАХАНОВ, Е. А. ДЕМЬЯНОВА, Е. А. ВИКТОРОВА

# О ДЕГИДРИРОВАНИИ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ В РЯДУ 2,3-ДИГИДРОБЕНЗОФУРАНОВ И ХРОМАНОВ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 15 X 1971)

Как известно, реакция ионного дегидрирования может служить хорошим методом получения соединений ароматического ряда (<sup>1-3</sup>). Нами изучалось взаимодействие 2,3-дигидробензофуранов и хроманов с трифенилметилперхлоратом, трифенилхлорметаном в присутствии четыреххлористого олова и хлоранилом. Реакции проводились в бензоле, о-ксилоле, хлористом метиле, муравьиной и уксусной кислотах, ацетонитриле и нитрометане в интервале температур 20—150°. Продолжительность опытов варьировалась от 5 мин до 24 час. 2,3-дигидробензофураны во всех выбранных условиях дегидрировались с образованием соответствующих бензофуранов (табл. 1). Основное количество продуктов дегидрирования образовывалось через 30 мин. Дегидрирование лучше всего проходило при применении в

Таблица 1  
Результаты опытов с трифенилметилперхлоратом

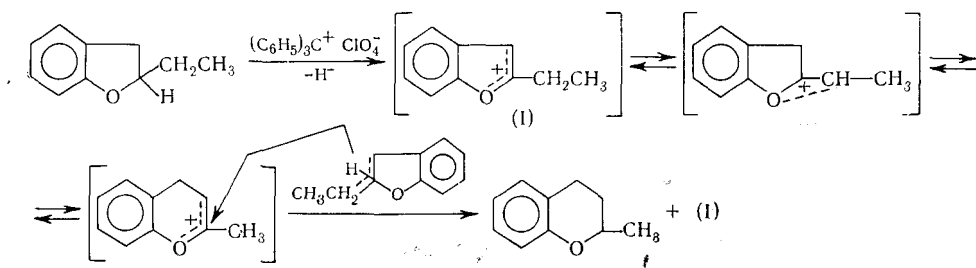
| №№<br>п.п. | Исходное вещество                      | Растворитель      | Время<br>опыта,<br>мин. | Выход<br>продук-<br>тов*, % |
|------------|----------------------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1          | 2,3-Дигидробензофуран                  | Хлористый метилен | 60                      | 2                           |
| 2          | То же                                  | То же             | 120                     | 6                           |
| 3          | » »                                    | » »               | 240                     | 6                           |
| 4          | » »                                    | Ацетонитрил       | 15                      | 16                          |
| 5          | » »                                    | То же             | 120                     | 18                          |
| 6          | » »                                    | » »               | 240                     | 18                          |
| 7          | » »                                    | Уксусная кислота  | 30                      | 11                          |
| 8          | » »                                    | То же             | 120                     | 19                          |
| 9          | » »                                    | » »               | 240                     | 19                          |
| 10         | 2-Метил-2,3-дигидробензофуран          | Бензол            | 120                     | —                           |
| 11         | То же                                  | Хлористый метилен | 60                      | 6                           |
| 12         | » »                                    | То же             | 120                     | 12                          |
| 13         | » »                                    | » »               | 240                     | 12                          |
| 14         | » »                                    | Ацетонитрил       | 15                      | 30                          |
| 15         | » »                                    | То же             | 120                     | 36                          |
| 16         | » »                                    | » »               | 140                     | 42                          |
| 17         | » »                                    | Уксусная к-та     | 5                       | 22                          |
| 18         | » »                                    | То же             | 30                      | 34                          |
| 19         | » »                                    | » »               | 120                     | 40                          |
| 20         | » »                                    | » »               | 240                     | 40                          |
| 21         | » »                                    | Муравьиная к-та   | 30                      | 35                          |
| 22         | » »                                    | То же             | 120                     | 41                          |
| 23         | » »                                    | » »               | 240                     | 41                          |
| 24         | 3-Метил-2,3-дигидробензофуран          | Уксусная к-та     | 120                     | 25                          |
| 25         | 2,2-Диметил-2,3-дигидробензо-<br>фуран | То же             | 120                     | 15                          |
| 26         | 2-Этил-2,3-дигидробензофуран           | » »               | 120                     | 27                          |
| 27         | Хроман                                 | » »               | 120                     | 2                           |
| 28         | »                                      | » »               | 240                     | 3                           |
| 29         | »                                      | » »               | 600                     | 9                           |
| 30         | 2-метилхроман                          | » »               | 120                     | 7                           |
| 31         | То же                                  | » »               | 300                     | 10                          |
| 32         | » »                                    | » »               | 600                     | 18                          |

\* №№ 1—24 происходит только дегидрирование; № 25 — дегидроизомеризация; №№ 26—32 — изомеризация.

качестве растворителей муравьиной или уксусной кислот, а также ацетонитрила, что связано со значительной диссоциацией трифенилметилперхлората в полярных средах.

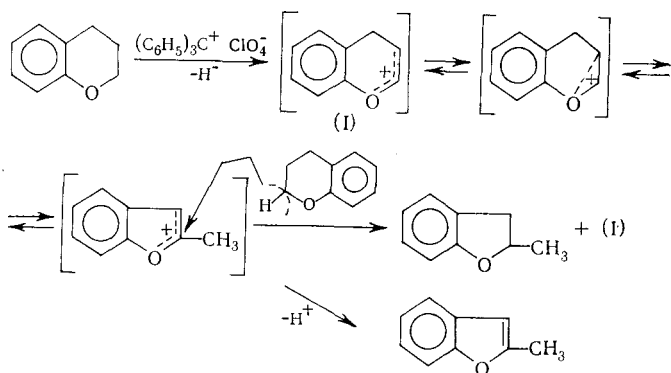
Высокий выход продуктов дегидрирования (80%) был достигнут при применении в качестве дегидрирующего агента трифенилхлорметана в присутствии четыреххлористого олова. Применение хлоранила для дегидрирования 2,3-дигидробензофуранов потребовало более жестких условий реакции. Максимальный выход (25%) был достигнут при проведении реакции в кипящем *o*-ксилоле.

При использовании в качестве доноров гидрид-ионов 2-этил-2,3-дигидробензофурана, хромана и 2-метилхромана наблюдалась изomerизация их с расширением и сужением гетероциклического кольца. Так, в случае 2-этил-2,3-дигидробензофурана происходило расширение гетероциклического кольца с образованием 2-метилхромана (до 27%), что можно представить схемой

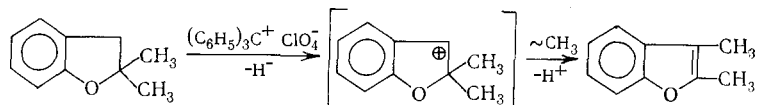


Согласно схеме, может осуществляться ионно-цепной механизм. Подобный механизм при межмолекулярном переносе гидрид-иона был установлен в ряде работ (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>).

В случае хроманов проходила реакция сужения гетероциклического кольца с образованием 2-алкил-2,3-дигидробензофуранов и 2-алкилбензофуранов:



2,2-Диметил-2,3-дигидробензофуран претерпевал дегидроизomerизацию с образованием 2,3-диметилбензофурана:



Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 IX 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Bonthron, D. H. Reid, J. Chem. Soc., 1959, 2773. <sup>2</sup> E. H. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1954, 3548, 3564. <sup>3</sup> E. A. Braude, L. M. Jackman et al., J. Chem. Soc., 1960, 3123. <sup>4</sup> К. Д. Неницеску, Усп. хим., 26, 399 (1957). <sup>5</sup> Д. Н. Курсанов, В. И. Сеткина, М. Ф. Фок, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 974.