

экстрагировали хлороформом, сушили 12 ч сульфатом натрия и добавляли 0,005 моля соответствующего аренсульфенилхлорида. Через 18 ч растворитель отгоняли. Маслообразный остаток содержит I, диарендисульфид, солянокислый 4-амино-2,6-дитретбутилфенол и продукты его окисления. Выделение Ia—e производили хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент — бензол) с последующей кристаллизацией из смеси бензол — гексан.

4-Аренсульфенилимино-2,6-дитретбутил-1,4-бензохиноны (Ia—e). К раствору 0,002 моля соединения Ia—e в 15 мл бензола добавляли 2,4 г двуоксида свинца (полученного обработкой свинцового сурика азотной кислотой) и перемешивали 2 ч. Растворитель отгоняли и остаток кристаллизовали из гексана.

Свойства синтезированных соединений приведены в таблице.

1. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Природа влияния заместителя при атоме азота на окислительно-восстановительные потенциалы *p*-бензохинонмоноиминов.— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 7, с. 1487—1494.
2. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Окислительно-восстановительные потенциалы *N*-арилхинониминов.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 8, с. 832—835.
3. Дубина В. Л., Бурмистров К. С. Окислительно-восстановительные потенциалы систем *N*-аренсульфонилхинонимин — аренсульфамидофенол.— Журн. орган. химии, 1977, 13, № 2, с. 378—380.
4. Справочник химика.— М.; Л.: Химия, 1964.— Т. 3. 1001 с.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.—360 с.

Днепропетровский  
химико-технологический институт

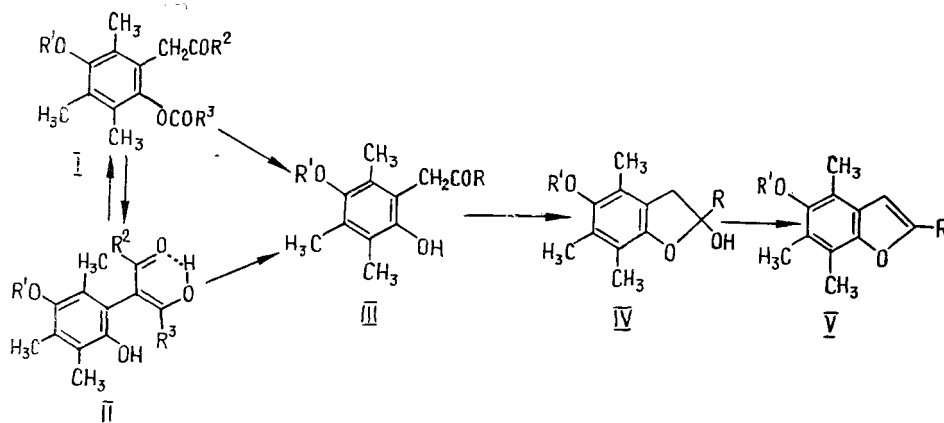
Поступила  
22 июня 1982 г.

УДК 547.563.4:542.952

## ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ 4-АЦИЛОКСИ-3-АЦИЛМЕТАНО-2,5,6-ТРИМЕТИЛФЕНОЛОВ И АНИЗОЛОВ

В. П. Маковецкий

Эфиры I ( $R^1=H, CH_3$ ;  $R^2=R^3=CH_3$ ) в условиях щелочного катализа претерпевают внутримолекулярную конденсацию Кляйзена, перегруппировываясь в  $\beta$ -дикетоны II ( $R^1=H, CH_3$ ;  $R^2=R^3=CH_3$ ), которые в присутствии более слабого основания (водно-спиртовой аммиак) превращаются в исходные соединения I [1]. Необходимо было выяснить, носит ли эта перегруппировка общий характер и в каком направлении пойдет эта реакция при различных радикалах  $R^2$  и  $R^3$ . С этой целью были исследованы соединения, в которых  $R^2$  и  $R^3=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$  при  $R^1=H, CH_3$ . Оказалось, что эфиры Ia, в, г (при  $R^1=H$ ) [2] не превращаются, как этого можно было ожидать, в мезозамещенные  $\beta$ -дикетоны II. Реакция ведет к образованию гидрохинонов IIIa, б (из Ia)



и IIIa, в (из Ib, г), выделение которых основано на их различной растворимости в водно-спиртовом растворе уксусной кислоты.  
 I—R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub> (a); R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (б); R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub> (в); R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (г); R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (д); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (е); R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (ж); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (з). II—R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (a); R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (б); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (в); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (г); R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (д). III—R<sup>1</sup>=H, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (a); R<sup>1</sup>=H, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (б); R<sup>1</sup>=H, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в). V—R<sup>1</sup>=H, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (a); R<sup>1</sup>=H, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (б); R<sup>1</sup>=R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (в); R<sup>1</sup>=H, R=CH<sub>3</sub> (г).

Образование двух соединений IIIa, б из эфира Ia или IIIa, в из любого изомерного эфира Ib, г объясняется промежуточным образованием β-дикетонв IIa, б (ср. [3]). Последние, по-видимому, претерпевают процесс распада, облегчающийся соседней фенольной группой, на исходные Ia, в и изомерные Ib, г эфиры, гидролиз которых и приводит к конечным продуктам IIIa, б или IIIa, в. При обратимости процесса распада β-дикетонв IIa, б скорость гидролиза изомерных эфиров Ia, в и Ib, г, а также природа заместителей R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> должны определять соотношение продуктов IIIa, б или IIIa, в в реакционной смеси. Об этом свидетельствует и тот факт, что изомерные метоксипроизводные эфиры Id, е и Iж, з (при R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>) [2] легко (в отличие от Ia, в, г) образуют β-дикетонв IIв, г соответственно, расщепление которых в условиях [1] ведет к смеси исходных эфиров Id, е и Iж, з, что подтверждается данными ТСХ. Введение фенольных радикалов в метоксипроизводное эфира I (R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [4] приводит к образованию соответствующего β-дикетонв IIд, но с более низким выходом. Строение соединений II подтверждается данными ИК- (таблица) и ПМР-спектров, в которых помимо сигналов алкильных групп, ароматических протонов и протонов фенольных оксигрупп наблюдаются также сигналы от протонов енольных гидроксилв в области около 17,0 м. д. (1H).

#### Физические константы соединений II—V

Номер соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		ИК-спектр, см <sup>-1</sup>	
			С	Н		С	Н	ν <sub>ОН</sub>	ν <sub>СО</sub>
IIв	72,3	114 (метанол)	69,21	7,79	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	69,06	7,91	3480	1600
IIг	71,2	130 (бензол)	73,74	6,74	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	73,62	6,75	3510	1610
									1570
IIд	27,4	126 (толуол)	77,23	6,12	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	77,32	6,18	3470	1605
									1590
IIIa	79,4	125 (бензол)	69,15	7,74	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	69,23	7,69	3405	1730*
IIIб	53,1	139 (бензол)	70,19	7,92	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	70,27	8,11	3370	1725*
IIIв	60,7	152 (бензол)	75,35	6,64	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	75,55	6,66	3370	1650
Va	81,3	104 (этанол:вода 1:1)	76,31	7,70	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	76,47	7,84	3420	—
Vб	87,6	161 (пропанол)	80,69	6,39	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	80,95	6,35	3330	—
Vв	82,1	62 (этанол:вода 1:1)	76,35	7,87	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	76,47	7,84	—	—

\* 1 М растворы в тетрагидрофуране.

Соединения III — устойчивые кристаллические вещества. В условиях [4] они легко превращаются в бензофураны V, которые могут образовываться также из соответствующих эфиров I или β-дикетонв II непосредственно при обработке реакционной среды соляной кислотой без предварительного выделения продуктов III. В этом случае получается смесь бензофуранов V (например, из Ib или Ig образуется Vб и Vг [5]), о чем свидетельствуют данные ТСХ, что также подтверждает предложенное объяснение образования соединений III. Полученное дру-

гим способом соединения IIIa [5], его метоксипроизводное III (R<sup>1</sup>=R=CH<sub>3</sub>) [2], а также IIIб существуют, по-видимому, в полукетальной форме IV (ср. [5]), о чем говорят данные ИК-спектров, в которых отсутствуют полосы поглощения карбонильных групп (ИК-спектры сняты в таблетках КВг). По этой же причине, очевидно, IIIa, б значительно более устойчивы к кислороду воздуха при хранении, чем IIIв, который существует в своей обычной гидрохиноновой форме. В ИК-спектрах соединения IIIa, его метоксипроизводного III (R<sup>1</sup>=R=CH<sub>3</sub>, ν<sub>CO</sub>=1715 см<sup>-1</sup> в СНCl<sub>3</sub>), а также IIIб в насыщенных растворах полосы поглощения кетогруппы наблюдаются при своих обычных значениях.

Выходы, физические константы и данные элементного анализа соединений II—V приведены в таблице. Спектры ПМР 0,2 М растворов в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO соединений II измерены на спектрометре «Tesla BS-467» (60 МГц) с внешним эталоном — ГМДС. ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках КВг. Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на силуфоле в смеси хлороформ : метанол = 12 : 1.

Соединения IIв—д получали соответственно из Id, e; Iж, з; I (R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, [4]) по методу [1] аналогично II (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>) с выдержкой 6 ч для IIв, г и 0,5 ч для IIд. Соединения IIIб, в получали соответственно из Ia и Ib, г в условиях [1] аналогично II (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>) с выдержкой 0,5 ч; IIIa получали из I или II (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>) в условиях [1] с выдержкой 3 ч при 25° с последующим экстрагированием реакционной смеси эфиром, эфирные вытяжки сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Бензо[*b*]фураны Va, б получали из соответствующих IIIб, в, Vв из III (R=R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> [2]) по методу [4].

1. Новая перегруппировка орто-ацетоксифенилацетонов / И. Б. Дзвинчук, В. П. Маковецкий, Ю. М. Воловенко, А. А. Свищук.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 7, с. 537—540.
2. Взаимодействие триметилбензохинона-1,4 с несимметричными β-дикетонами / В. П. Маковецкий, И. Б. Дзвинчук, Ю. М. Воловенко и др.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 12, с. 1299—1302.
3. Jurd L. Peroxide oxidation products of 3-alkylflavylium salts.— Tetrahedron, 1966, 22, N 8, p. 2913—2921.
4. Внутримолекулярная перегруппировка при реакции Михаэля / В. П. Маковецкий, И. Б. Дзвинчук, Ю. М. Воловенко, А. А. Свищук.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 6, с. 439—443.
5. Magnusson R. Conversion of 2-acetyl-o-quinols into 2-acetylphenols and 2-methylbenzofurans.— Acta chem. scand., 1964, 18, N 2, p. 421—432.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила  
8 апреля 1982 г.