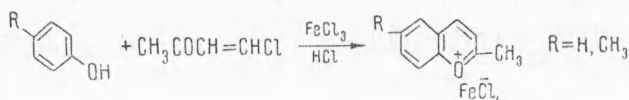


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ

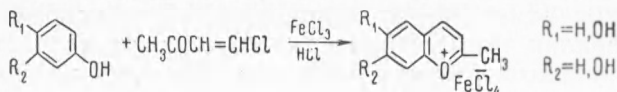
СИНТЕЗ БЕНЗОПИРИЛИЕВЫХ И ФЛАВИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ  
НА ОСНОВЕ β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ

Недавно нами сообщалось, что при конденсации β-нафтола с алкил-β-хлорвинилкетонами в присутствии безводного хлорного железа с хорошиими выходами образуются феррихлориды 2-алкилнафтопирилия (1). Настоящая статья касается дальнейшего расширения разработанного нами нового метода синтеза пирилиевых солей на основе β-хлорвинилкетон, который, как оказалось, имеет достаточно общий характер.

Фенолы ряда бензола также реагируют с метил-β-хлорвинилкетон в описанных ранее условиях (1), т. е. в присутствии безводного хлорного железа в смеси концентрированной соляной и уксусной кислот. Так, конденсация с фенолом приводит к феррихлориду 2-метилбензопирилия, конденсация с *n*-крезолом — к феррихлориду 2,6-диметилбензопирилия:

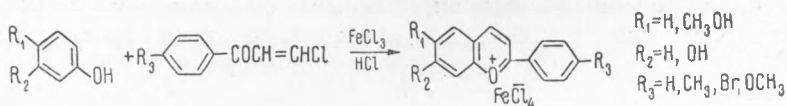


Реакция распространяется и на двухатомные фенолы — резорцин и гидрохинон:



В отличие от реакции с β-нафтолом, гомологи метил-β-хлорвинилкетона не дают в этих условиях бензопирилиевых солей, и при конденсации высших алкил-β-хлорвинилкетон с фенолами ряда бензола наступает осмоление реакционной смеси, что связано, без сомнения, с нестойкостью 2-алкилбензопирилиевых солей с высшими радикалами (ср. (2)).

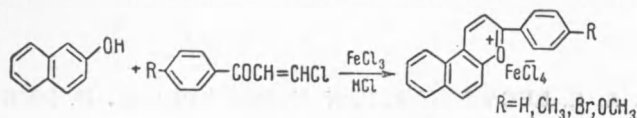
С целью расширения описываемого метода на синтез флавилиевых солей нами была изучена конденсация фенолов с арил-β-хлорвинилкетонами\*. Арил-β-хлорвинилкетонны гладко реагируют в присутствии хлорного железа с фенолами — самим фенолом, *n*-крезолом, гидрохиноном и резорцином, образуя феррихлориды замещенных флавилиев:



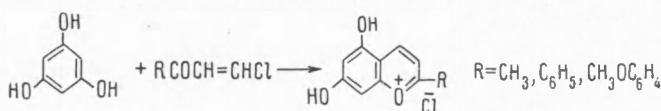
\* Синтез арил-β-хлорвинилкетон будет нами описан в отдельной статье.

Следует подчеркнуть, что реакция идет однозначно и не дает изомерных 4-арилбензопирилиевых солей, образование которых наблюдалось при попытке использовать для синтеза пирилиевых солей оксиметилкетоны (3), поэтому разработанный нами метод имеет препаративное значение.

Арил-β-хлорвинилкетоны очень гладко реагируют также и с β-нафтолом, и описанный нами метод синтеза нафтопирилиевых солей (1) пригоден и для получения арилзамещенных производных:



Особый интерес представляла конденсация β-хлорвинилкетонов с флороглюцином, так как получающиеся при этом соли 5,7-диоксибензопирилия по своей структуре близки к природным антоцианидинам. Оказалось, что реакция β-хлорвинилкетонов с флороглюцином не требует даже применения хлорного железа и идет при простом смешении хлорвинилкетона с флороглюцином в уксуснокислом растворе. Эта реакция является, видимо, первым примером образования соли пирилия без участия конденсирующего средства и ярко демонстрирует высокую реакционную способность β-хлорвинилкетонов. При взаимодействии с флороглюцином метил-β-хлорвинилкетон образует хлорид 5,7-диокси-2-метилбензопирилия, с фенил-β-хлорвинилкетон — хлорид 5,7-диоксифлавилия (хлористый хризинидин). Реакция флороглюцина с *p*-метоксифенил-β-хлорвинилкетон привела к метиловому эфиру природного антоцианидина — геснерина, выделенному Робинсоном из цветов *Gesnera fulgens* (*G. cardinalis*) (4):



Структура полученных соединений была доказана на примере хлористого хризинидина, при гидролитическом распаде которого под действием щелочи был получен ацетофенон и флороглюциновый альдегид. Следует отметить, что хлориды 5,7-диоксибензопирилия и 5,7-диоксифлавилия чрезвычайно легко отщепляют хлористый водород и даже в свежеприготовленном виде показывают несколько завышенное содержание углерода (ср. (5)).

#### Экспериментальная часть

Получение феррихлоридов бензопирилия, нафтопирилия и флавилия. К смеси 0,011 моля фенола (замещенного фенола или β-нафтола) и 0,010 моля алкил-(или арил-) β-хлорвинилкетона в 40—50 мл ледяной уксусной кислоты добавляется раствор 15,0 г безводного хлорного железа в 25 мл концентрированной соляной кислоты и смесь оставляется при комнатной температуре. Выпавший осадок феррихлорида отфильтровывается и перекристаллизуется из ледяной уксусной кислоты. Полученные результаты сведены в табл. 1. На рис. 1, 2 и 3 приводятся спектры поглощения некоторых из полученных бензопирилиевых, флавилиевых и нафтопирилиевых солей, характерные для каждой из этих трех групп соединений\*

\* Приведенные кривые были сняты Л. А. Казиншой из автоматическом спектрографе, за что авторы выражают ей свою признательность.

Хлорид 5,7-диокси-2-метилбензопирилия. К раствору 0,25 г флороглюцина в 10 мл ледяной уксусной кислоты добавляется 0,25 г метил- $\beta$ -хлорвинилкетона. Через 8—10 мин. выпадает оранжево-красный осадок, который через 30 мин. отфильтровывается, промы-

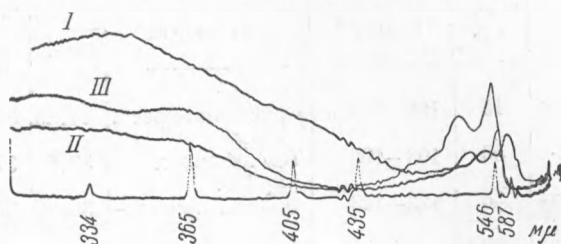


Рис. 1. Бензопирилевые соли. I — феррихлорид 2-метилбензопирилия; II — феррихлорид 2,6-диметилбензопирилия; III — феррихлорид 6-окси-2-метилбензопирилия

вается ледяной уксусной кислотой и абсолютным эфиром. Выход 0,25 г (60% теоретического). Вещество не плавится до 300° и быстро разлагается с выделением хлористого водорода при хранении; перекристаллизовать его не удается.

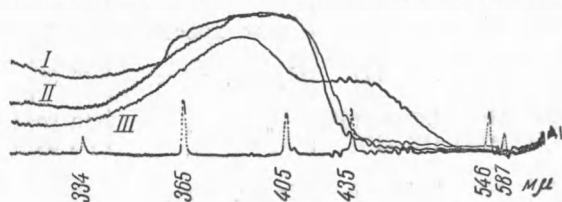


Рис. 2. Флавилиевые соли. I — феррихлорид флавилия; II — феррихлорид 6-метилфлавилия; III — феррихлорид 6-оксифлавилия

Хлорид 5,7-диоксифлавилия (хлористый хризининдин). Получается аналогично из 1,0 г флороглюцина, 1,4 г фенол- $\beta$ -хлорвинилкетона в 25 мл уксусной кислоты. Оранжевый осадок

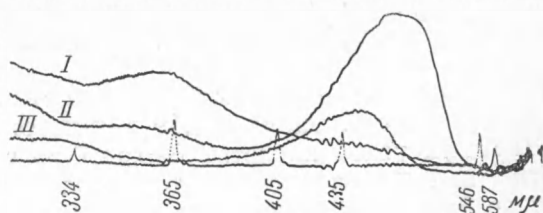


Рис. 3. Нафтопирилевые соли. I — феррихлорид 2-изобутилнафтопирилия; II — феррихлорид 2-(4'-метоксифенил) нафтопирилия; III — феррихлорид 2-фенилнафтопирилия

выпадает через 15—20 мин., он быстро отфильтровывается и промывается, как описано выше. Выход 1,8 г (78% теоретического). Вещество постепенно разлагается не плавясь выше 250°, плохо растворяется в уксусной кислоте и при хранении распадается с выделением хлористого водорода.

Найдено %: С 66,68; 66,67; Н 4,33; 4,34  
 $C_{15}H_{11}O_3Cl$ . Вычислено %: С 65,60 Н 4,04

Таблица 1

## Синтез бензопирилиевых флавилиевых и нафтопирилиевых солей

Феррихлорид	Выход в %	Т. пл. в °	Внешний вид	С, %		Н, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.
2-Метилбензопирилия	15	125—125,5	Бруснично-красн. иглы	34,85	34,95	2,67	2,62
2,6-Диметилбензопирилия	53	103—105	Темнофиолет. крист.	37,05	37,05	3,33	3,41
6-Окси-2-метилбензопирилия	46	122—123	Фиолет. кристаллы	33,36	33,42	2,58	2,50
7-Окси-2-метилбензопирилия	59	145	Фиолет. иглы	37,51	37,71	2,76	2,92
Флавилия	10	137—138	Золотист. таблички	—	—	—	—
6-Метилфлавилия	60	170—171,5	Желт. иглы	46,23	45,87	3,40	3,43
4',6'-Диметилфлавилия	89	199—200	" "	47,13	47,14	3,79	3,49
4'-Бром-6-метилфлавилия	34	183	" "	38,62	38,60	2,38	2,43
6-Оксифлавилия	60	158—159	Красно-оранж. иглы	42,74	42,82	2,83	2,63
7-Оксифлавилия	87	163—164	Оранж. иглы	—	—	—	—
6-Окси-4'-бромфлавилия	47	191—191,5	Красн. таблички	36,15	36,06	2,28	2,02
7-Окси-4'-бромфлавилия	86	169	Ораж. кристаллы	36,25	36,06	2,01	2,02
7-Окси-4'-метоксифлавилия	81	176—177	Оранж. иглы	42,85	42,65	3,12	2,98
2-Фенилнафтопирилия	90	187,5—188	" "	50,20	50,16	2,94	2,88
2-(4'-Метилфенил)нафтопирилия	80	166—168	" "	50,93	51,17	3,31	3,22
2-(4'-Метоксифенил)нафтопирилия	87	206—207	Красн. иглы	49,71	49,53	3,34	3,12
2-(4'-Бромфенил)нафтопирилия	62	216—217	Оранж. иглы	42,52	42,77	2,24	2,27

0,5 г вещества растворяется в уксусной кислоте, раствор разбавляется водой, добавляется 20% едкий натр и смесь нагревается 4 часа до кипения. По охлаждении смесь извлекается эфиром; из эфирных вытяжек выделен ацетофенон, идентифицированный в виде динитрофенилгидразона с т. пл. 235—236°. Водно-щелочный слой после подкисления извлекается эфиром; из эфирных вытяжек выделен флороглюциновый альдегид, идентифицированный в виде оксима с т. пл. 193—195°.

Хлорид 5,7-диокси-4-метоксифлавилия. Получается аналогично из 0,14 г флороглюцина и 0,19 г *n*-метоксифенил- $\beta$ -хлорвинилкетона в 10 мл уксусной кислоты. Выход 0,23 г (71% теоретического). Вещество представляет собою темнооранжевые кристаллы; они не плавятся до 300°, плохо растворяются в уксусной кислоте и разлагаются с выделением хлористого водорода.

Найдено %: С 64,68; Н 4,41  
 $C_{16}H_{13}O_4Cl$ . Вычислено %: С 63,05; Н 4,31

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 IX 1953

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 485. <sup>2</sup> H. Decker, T. Fellenberg, Lieb. Ann., 364, 37 (1908). <sup>3</sup> T. Malkin, R. Robinson, J. Chem. Soc., 127, 1190 (1925). <sup>4</sup> G. Robinson, R. Robinson, Nature, 130, 21 (1932). <sup>5</sup> C. Bülow, W. Sicheger, Ber., 34, 3889 (1901).