Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

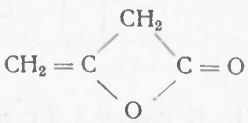
К. Б. РАЛЛЬ и В. В. ПЕРЕКАЛИН

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 8 VIII 1954)

Изучалась почти не исследованная реакция дикетена с некоторыми ароматическими оксисоединениями ([1],[2]) с целью синтеза производных кумарина.

Взаимодействие дикетена (I) с фенолом, некоторыми



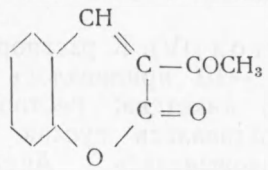
(I)

его пара- и, в редких случаях, орто-производными (гидрохиноном, *п*-крезолом, *п*-бромфенолом, гваяколом), 1- и 2-нафтолами, 1- и 2-антролами в бензоле в присутствии основных катализаторов (пиридина), а фенола и гваякола под влиянием кислых веществ (серной кислоты) завершалось образованием ацетоуксусных эфиров фенолов.

Эта реакция является пока единственным путем получения ацетацетильных производных ароматических оксисоединений.

Ацетацетилфенол в избытке серной кислоты с незначительным выходом был превращен в 4-метилкумарин.

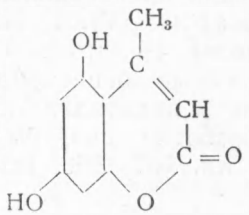
Салициловый альдегид, в отличие от других орто-производных, с дикетеном в присутствии безводного уксуснокислого калия или пиридина образовал 3-ацетилкумарин (II)



(II)

Характер взаимодействия дикетена с некоторыми мета-производными фенола и трехатомными фенолами существенно меняется.

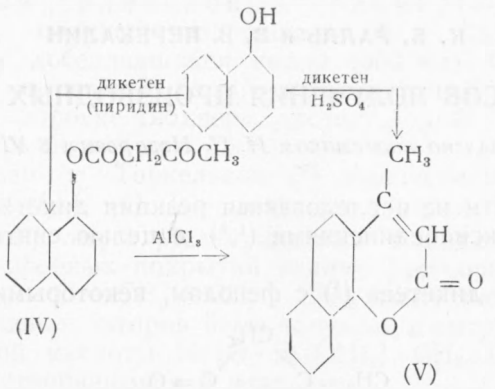
Резорцин, *м*-крезол, флороглюцин, пирогаллол, оксигидрохинон в эфире при каталитическом участии серной кислоты образовали производные метилкумарина: 4-метил-7-оксикумарин, 4,7-диметилкумарин, 4-метил-5,7-диоксикумарин (III), 4-метил-7,8-диоксикумарин, 4-метил-6,7-диоксикумарин



(III)

Попытки уловить в качестве промежуточных продуктов ацетацетильные производные остались безрезультатными.

Ацетацетил-1-нафтол (IV), синтезированный из 1-нафтола и дикетена в бензоле с основными катализаторами (пиридин), без труда был превращен в 4-метил-7,8-бензкумарин (V); под влиянием кислых катализаторов (серной кислоты) из 1-нафтола и дикетена был непосредственно синтезирован продукт (V)



3-ацетилкумарин (II). К смеси 1,2 г (0,01 моля) салицилового альдегида и 0,1 г безводного уксуснокислого калия при 35—40° добавлялись в течение 1,5 часа 0,84 г (0,01 моля) дикетена. Масса выливалась в 25 мл 5% соляной кислоты; маслянистый слой извлекался бензилом.

3-ацетилкумарин — бесцветные кристаллы, т. пл. 121—122° (из спирта). Выход 1,45 г (83,7%); в присутствии пиридина выход 40,4%.

5,7-диокси-4-метилкумарин (III). К раствору 0,63 г (0,005 моля) флороглюцина в 50 мл эфира при —10° прибавлялось несколько капель концентрированной серной кислоты и 1 г (0,012 моля) дикетена. После 1,5-часового кипячения и испарения эфира получен 5,7-диокси-4-метилкумарин — желтые блестящие кристаллы, т. пл. 286—287° (из метилового спирта); нерастворим в бензоле, хлороформе, эфире; растворим при нагревании в метиловом и этиловом спирте. Выход 0,85 г (88,5%).

Ацетацетил-1-нафтол (IV). К раствору 7,2 г (0,05 моля) 1-нафтола в 75 мл бензола при —10° приливалось несколько капель пиридина и 4,5 г (0,053 моля) дикетена; раствор кипятился 1,5 часа. После отгонки бензола оставалась густая жидкость, которая при охлаждении закристаллизовывалась. Ацетацетил-1-нафтол — белые кристаллы, т. пл. 72° (из спирта); растворим в ацетоне, нитробензоле. Выход 8,82 г (72,6%).

Найдено %: C 73,91; 74,03; H 5,71; 5,68; *M* 222,2; 225,0
$C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 73,67; H 5,30; *M* 228,236

Подобным образом осуществляется синтез других ацетацетильных производных ароматических оксисоединений.

4-метил-7,8-бензкумарин (V). 1) Из 1-нафтола и дикетена. Раствор 7,2 г (0,05 моля) 1-нафтола в 80 мл эфира при —10° смешивался с несколькими каплями концентрированной серной кислоты и 4,5 г (0,053 моля) дикетена и кипятился 2,5 часа. После испарения эфира из смолы после обработки спиртом выделялись кристаллы 4-метил-7,8-бензкумарина, т. пл. 167—168° (из бензола). Выход 3,35 г (44,6%).

2) Из ацетацетил-1-нафтола. К раствору 1,14 г (0,005 моля) ацетацетил-1-нафтола в 10 г сухого нитробензола при перемешивании в течение 10 мин. добавлялось 0,86 г (0,0065 моля) безводного хлористого алюминия. Через 48 час. смесь нагревалась 1 час при 60° и выливалась в 75 г льда и 10 мл 5% соляной кислоты. Нитробензол отгонялся с водяным паром и реакционная масса обрабатывалась эфиром. После отгонки эфира маслообразная жидкость закристаллизовалась (т. пл. 164°). Выход 0,85 г (40%).

Ленинградский государственный
педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
24 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ам. пат. 2130953, 1939. [2] К. Б. Ралль, В. В. Перекалин, ЖОХ, **25**, 1330 (1952).