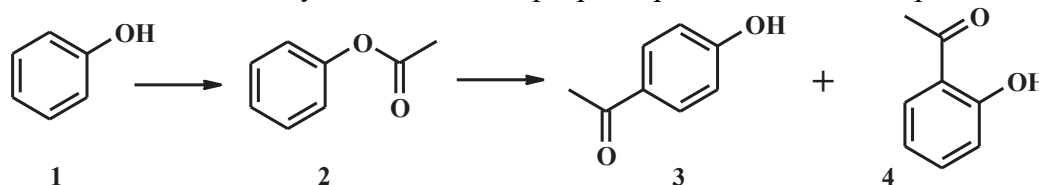


МЕТОДЫ АЦИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА. СИНТЕЗ 4-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНА

Замещенные гидроксиацетофеноны являются ценными полупродуктами в синтезе лекарственных соединений, красителей, средств защиты растений, жидкокристаллических материалов и многих других классов технически значимых веществ.

Нашей исследовательской группой на протяжении ряда лет проводятся исследования по синтезу новых фторсодержащих микобактерицидов ряда 2-изоксазолинов и изоксазолов. При осуществлении одного из этапов работы нам понадобились замещенные гидроксиацетофеноны. Целью данной работы является отработка удобной методики синтеза веществ данного ряда на примере 4-гидроксиацетофенона, а также наработка больших количеств этого вещества для получения целевых фторсодержащих микобактерицидов.



Наиболее общим методом синтеза гидроксиацетофенонов является ацилирование фенолов с использованием перегруппировки Фриса [1-5]. При этом вначале из фенолов **1** получают соответствующие сложные эфиры **2**, которые далее подвергаются перегруппировке в присутствии кислот Льюиса. Как правило, перегруппировка Фриса требует более высоких температур, по сравнению с ацилированием ароматических соединений в условиях реакции Фриделя-Крафтса. В качестве катализатора чаще всего применяют безводный хлорид алюминия. При этом его следует брать в количествах эквивалентных количеству сложного эфира. Также можно использовать трифторид бора, трифторид висмута. В качестве катализатора могут выступать безводный фторид водорода, метансульфокислота и *n*-толуолсульфокислота. В качестве растворителя предлагалось использовать нитробензол, сероуглерод, петролейный эфир, хлорбензол. Также предлагалось осуществлять превращение без растворителя. Соотношение изомерных 4- и 2-гидроксиацетофенонов **3** и **4**, как правило, зависит от температуры реакции. При этом более высокие температуры способствуют перегруппировке в *o*-положение.

Нами исходя из фенола **1** взаимодействием с ацетилхлоридом в присутствии пиридина синтезирован фенилацетат **2**. Далее это соединение подвергли перегруппировке Фриса в присутствии хлорида алюминия в среде метиленхлорида. В результате удалось получить 4- и 2-гидроксиацетофеноны **3** и **4**.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. - М.: Химия, 1968. - С. 862-863.
2. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. Часть 2. Методы синтеза. М.: Изд-во иностранной литературы, 1952. - С. 547-551.
3. Синтезы органических препаратов. Сборник 2. Пер. с англ. А.Ф. Платэ, под ред. Б. А. Казанского. - М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1949. - С. 426-428.
4. Синтезы органических препаратов. Сборник 3. Пер. с англ. А.Ф. Платэ, под ред. Б. А. Казанского. - М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1952. - С. 524-527.
5. Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник / Государственный комитет химической промышленности при Госплане СССР; ред. Р. П. Ластовский. - М. : ИРЕА. Вып. 10. - 1964. С. 86-88.