

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**ЖУРНАЛ  
ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

**Том XV**

1979

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ



**«НАУКА»**  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Строение полученных соединений подтверждается данными ИК, ПМР [в случае соединения (IIa) — ЯМР  $^{13}\text{C}$ ] и масс-спектров.

6,11a,11c - Триокси-5-бензоил-6-фенилциклогексано [m, n] пергидроантрацен (IIa). Раствор 2.3 г дикетона (Ia) в 10 мл абсолютного ТГФ перемешивают 10 ч при 20° С с 0.2 г порошкообразного NaOH. Затем смесь разбавляют водой, отфильтровывают кристаллический осадок, который промывают водой, спиртом, сушат и перекристаллизовывают из бензола. Получают 1.0 г (43%) хроматографически однородного продукта (IIa). Т. пл. 268—269° С. ИК спектр («UR-20»,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3354 (OH), 2910, 2840 ( $\text{CH}_2$ ), 1653 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ ), 1593, 1576 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Масс-спектр («MX-1303», m/e): 460 (M), 442, 424, 406, 319, 301. ПМР спектр («Bruker НХ-90Е»,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д., TMC): 0.5—2.0 (22H), 4.0 (кв, 1H), 4.96, 5.66, 6.07 (3 с, 3OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  («Bruker НХ-90Е»,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д., TMC): 19.8, 21.6, 23.6, 25.7, 26.4, 28.0, 28.6, 29.4, 36.1 (9 $\text{CH}_2$ ), 46.0 (2CH), 51.6 (2CH), 52.2 (1CH), 71.8, 75.1, 79.6 (C—O), 123.3, 126.9, 128.2, 128.7, 133.7, 136.1, 144.6 (2 $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 206.2 (C=O). Найдено %: С 78.24, 78.61; Н 7.89, 8.13;  $\text{N}_{\text{ант}}$  2.72, 3.15.  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ . Вычислено %: С 78.23; Н 7.88;  $\text{N}_{\text{ант}}$  3.00. M 460.

6,11a,11c - Триокси-5-бензоил-6-фенил-4,7-дигидроциклогексано [m, n] пергидроантрацен (IIб). Получают аналогично соединению (IIa). Выход 10%. Т. пл. 251—252° С (апетон). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3396 (OH), 2915, 2840 ( $\text{CH}_2$ ), 1662 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ ), 1594, 1576 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Масс-спектр («MX-1303», m/e): 496 (M), 478, 373. ПМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д., TMC): 0.8—2.1 (15H), 2.6 (кв, 1H), 3.1—3.2 (м, 2H), 5.2 (с, 1H), 4.6, 5.4, 5.8 (3с, 3OH). Найдено %: С 67.59, 67.80; Н 6.35, 6.76; S 12.31, 12.62;  $\text{N}_{\text{ант}}$  3.20, 3.05.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_2$ . Вычислено %: С 67.71; Н 6.49; S 12.91.  $\text{N}_{\text{ант}}$  3.00. M 496.

#### Литература

- [1] E. Knoevenagel, Lieb. Ann., 281, 25 (1894).
- [2] T. Rabe, F. Elze, Lieb. Ann., 323, 83 (1902).
- [3] A. C. Core, F. S. Fowcett, G. Munn, J. Am. Chem. Soc., 72, 3399 (1950).
- [4] М. Н. Тищенко, Уч. зап. Саратовск. ун-в., 71, 153 (1959); 75, 60 (1962).

Поступило 28 II 1979

Дальневосточный  
государственный университет  
Владивосток

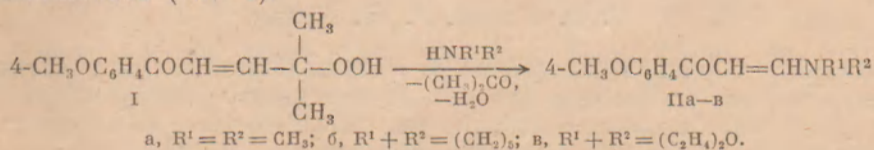
Журнал органической химии  
том XV, вып. 10 (1979)

УДК 547.447+547.582.3

#### О РЕАКЦИИ АЦИЛВИНИЛГИДРОПЕРОКСИДОВ С АМИНАМИ

Л. С. Новиков, В. А. Меженцев, И. Г. Тищенко

Известно, что при действии аминов на гидроперекиси последние превращаются в соответствующие спирты [1]. Нами установлено, что в случае  $\gamma$ -гидропероксициклоолефинов (I) реакция с вторичными аминами протекает с образованием в качестве главных продуктов соответствующих  $\beta$ -аминоенонов (IIa—в).



Эта реакция является новым примером  $\beta$ -винильного замещения, сопровождающегося разрывом углерод—углеродной связи, и аналогична

реакциям нуклеофильного замещения, отмеченным в ряду ацилвинилпиптрилов [2].

Строение полученных  $\beta$ -аминоенонов (IIa—в) подтверждено ИК, ПМР и масс-спектрами, а также встречным синтезом соединения (IIa) по известной методике [3]. В ИК спектрах соединений (IIa—в) по сравнению с исходной гидроперекисью (I) наблюдается сдвиг полосы поглощения карбонильной группы ( $1675\text{ см}^{-1}$ ) в коротковолновую область ( $1632\text{—}1640\text{ см}^{-1}$ ). Масс-спектры высокого разрешения соединений (IIa—в) содержат пики молекулярных ионов ( $M^+$ ) и подтверждают наличие следующих фрагментов:  $R^+$ ,  $RCO^+$ ,  $RCOCH=CH^+$  и  $NR^1R^2$ .

1 - (4 - М е т о к с и ф е н и л) - 3 - д и м е т и л а м и н о - 2 - п р о п е н - 1 - о н (IIa). К раствору 0.9 г соединения (I) в 10 мл метанола прибавляли 3.3 мл 33% водного раствора диметиламина и выдерживали в течение 4 ч. Реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали продукт бензолом. Бензольные вытяжки промывали водой, сушили, растворитель упаривали, к остатку добавляли гексан и отфильтровывали продукт (IIa). Выход 0.6 г (74%), т. пл.  $92\text{—}93^\circ\text{C}$  (бензол—гексан). Спектр ПМР (100 МГц,  $CDCl_3$ , TMS,  $\delta$ , м. д.): 3.0 с (6H), 5.76 д (1H), 7.78 д (1H), 3.85 с (3H), 6.94 д (2H), 7.9 д (2H).

1 - (4 - М е т о к с и ф е н и л) - 3 - п и п е р и д и н о - 2 - п р о п е н - 1 - о н (IIб). Получен аналогично выдерживанием смеси 1.4 г соединения (I) и 1 мл пиперидина в 25 мл метанола в течение суток. Выход 1.1 г (77%), т. пл.  $99\text{—}100^\circ\text{C}$  (бензол—гексан). Спектр ПМР (100 МГц,  $CCl_4$ , TMS,  $\delta$ , м. д.): 1.57 с (6H), 3.12 с (4H), 3.62 с (3H), 5.45 д (1H), 7.2 д (1H), 6.54 д (2H), 7.45 д (2H).

1 - (4 - М е т о к с и ф е н и л) - 3 - м о р ф о л и н о - 2 - п р о п е н - 1 - о н (IIв). Раствор 2.2 г соединения (I) и 1 мл морфолина в 40 мл метанола выдерживали в течение суток. Реакционную смесь выливали в воду и выпавший продукт отфильтровывали. Выход 1.7 г (76%), т. пл.  $97\text{—}98^\circ\text{C}$  (бензол—гексан). Спектр ПМР (100 МГц,  $CDCl_3$ , TMS,  $\delta$ , м. д.): 3.34 т (4H), 3.77 т (4H), 3.62 с (3H), 5.9 д (1H), 7.5 д (1H), 6.95 д (2H), 7.9 д (2H).

#### Литература

- [1] В. Л. Антоповский. Органические перекисные инициаторы. Изд. «Химия», М., 60 (1972).  
[2] А. Н. Несмеянов. Избр. тр. Изд. АН СССР, т. 3, 204 (1959).  
[3] F. Clesse, H. Quinlou, Bull. Soc. chim., 1969, 1943.

Поступило 15 I 1979

Минский  
государственный педагогический институт  
имени А. М. Горького

Журнал органической химии  
том XV, вып. 10 (1979)

УДК 547.721+547.362

#### РЕАКЦИЯ РЕАКТИВА ГРИНЬЕРА ИЗ ПРОПАРГИЛБРОМИДА С $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОНОМ. ОБРАЗОВАНИЕ 2,2-ДИПРОПИНИЛТЕТРАГИДРОФУРАНА

С. Ф. Карасев, Р. М. Кулиев

Лактоны обычно взаимодействуют с магниорганическими соединениями, образуя оксикетоны или замещенные диолы. Нами обнаружено, что при реакции молярного избытка реактива Гриньяра, полученного из пропаргилбромидов, с  $\gamma$ -бутиролактоном образуется продукт внутримолекулярной дегидратации ожидаемого 1,4-диола (I) с перемещенными кратными связями — 2,2-дипропинилтетрагидрофуран (II).