

Окраска АОП устойчива к действию солнечной радиации и атмосферной коррозии. АОП, окрашенные в золотистый цвет и уплотненные в кипящей дистиллированной воде в течение 30 мин, не изменяют цвета при воздействии солнечного и ультрафиолетового света (падающий поток 10^{-1} Дж/см²·с) в течение 50 ч и воздействии влажной атмосферы (относительная влажность 98 %) при температуре 40 °С в течение 56 суток (ГОСТ 9.031-74).

Список литературы

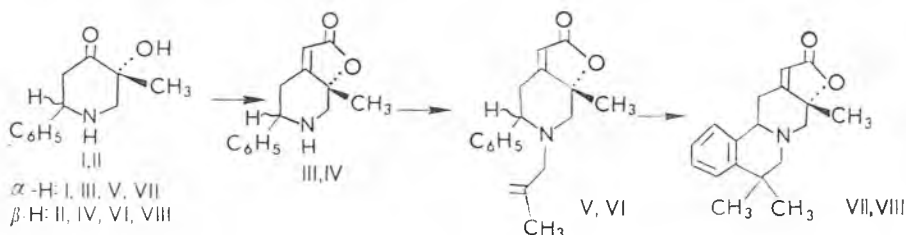
1. Негманн Е. // *Galvanotechnik*. V. 63. № 2. 1972. С. 110.
2. Шишкина С. В., Мамаев В. И., Бармина С. В. Анодное окисление алюминия и его практическое применение: Тез. докл. республ. науч.-техн. семинара «Анод-88». Казань, 1988. С. 51.
3. Грпльхес С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. Л., 1985. С. 60.
4. Воеводина Н. М., Лебедева М. И. Экономика и технология гальванического производства. М., 1986. С. 70.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений М.; Л., 1966. С. 706.

УДК 547.823

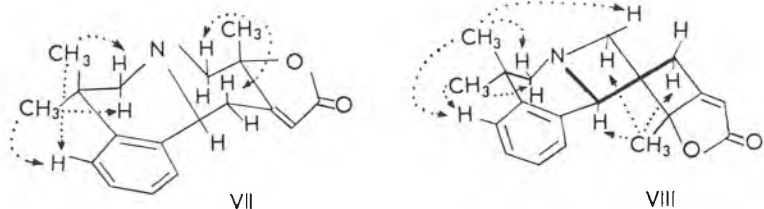
ВУ ДИНЬ ХОАНГ, Г. В. ПШЕНИЧНЫЙ,
В. А. МАШЕНКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 3а, 4, 6, 7, 11b, 12-ГЕКСАГИДРО-3а, 7, 7-ТРИМЕТИЛ-2-ОКСОБЕНЗО [а]ФУРО[2, 3 — g]ХИНОЛИЗИНОВ

В продолжение исследований по синтезу бензо[а]фуоро[2, 3—g]хинолизинов [1] нами впервые изучена циклизация *N*-металлилзамещенных 2-оксофуоро [2, 3—с] пиперидинов в кислой среде. В качестве исходных соединений выбраны пиперидоны I, II, [2], использование которых позволяет легко формировать лактонный цикл [3] и вводить функциональный заместитель *N*-алкилированием. Так, РО-олефинированием пиперидонов I, II и дальнейшим алкилированием полученных лактонов III, IV металлилхлоридом синтезированы соединения V, VI. При нагревании лактонов V, VI в смеси трифторуксусной и серной кислот с высоким выходом образуются хинолизины VII, VIII:



Соединения III—VII имеют кресловидную конформацию пиперидинового цикла, что следует из данных ИК и ПМР спектров (табл. 1) и хорошо согласуется с ранее полученными результатами для 7-метилбензо[а]фуоро[2, 3—g]хинолизинов [1]. Строение полученных хинолизинов VII, VIII дополнительно анализировали с помощью спектров ЯМР (табл. 2) и экспериментов по ядерному эффекту Оверхаузера (ЯЭО). Присутствие полос Больмана в ИК спектрах в области 2700—2850 см⁻¹ [4] указывает на наличие в этих соединениях более двух атомов водорода, находящихся в α -положении к атомам азота и имеющих трансориентацию C—H-связей по отношению к неподеленной электронной паре гетероатома. Эксперименты по ЯЭО свидетельствуют об отчетливых диполь-дипольных взаимодействиях (указаны пунктирными стрелками) атомов водорода метильных групп с соседствующими пространственно протонами:



Отнесение сигналов в спектрах ЯМР¹³С хинолизинов VII, VIII выполнено с учетом их мультиплетности и ранее полученных результатов [1, 5].

Изменение обычно кресловидной конформации в бензо[а]хинолизиновых цикла С[5] в случае лактона VIII связано, на наш взгляд, с необходимостью снятия стерических напряжений, возникающих между C₍₇₎—CH_{3(a)} и C₍₄₎—H_(a).

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Номер соединения	Брутто-формула	<i>t</i> _{пл.} , °С	ИК спектр, ν, см ⁻¹	ПМР спектр, δ, м. д. (<i>J</i> , Гц)	Выход, %
III	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂	149—150	1650 1760	1,67 (с, 7а—CH ₃); 1,89 (с, NH); 2,49 (д.д.д. 13,0, 11,0, 1,5, 4—H _a); 2,64 (д. 11,0, 7—H _a); 2,89 (д.д. 13,0, 3,0, 4—H _e); 3,46 (д. 11,0, 7—H _e); 3,63 (д. д. 11,0, 3,0, 5—H _a); 5,73 (д. 1,5, 3—H); 7,26—7,42 (м, 5 H аром)	83
IV	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂	108—109	1650 1760	1,59 (с, 7а—CH ₃); 2,19 (с, NH); 2,59 (д. 12,0, 7—H _a); 2,86 (д.д.д. 14,0, 8,0, 1,5, 4—H _a); 3,11 (д. 12,0, 7—H _e); 3,42 (д. 14,0, 4—H _e); 4,56 (д. 8,0, 5—H _e); 5,70 (д. 1,5, 3—H); 7,17—7,36 (м, 5 H аром)	74
V	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	76—78	1650 1760	1,65 (с, CH ₃ —C=); 1,68 (с, 7а—CH ₃); 1,85 (д. 11,0, 7—H _a); 2,29 и 3,05 (два д. <i>J</i> _{ге_м} =13,0, CH ₂ —C=); 2,60 (д.д.д. 13,5, 11,0, 1,5, 4—H _a); 2,85 (д. д. 13,5, 3,5, 4—H _e); 3,12 (д. д. 11,0, 3,5, 5—H _a); 3,40 (д. 11,0, 7—H _e); 4,83 (с, =CH ₂); 5,69 (д. 1,5, 3—H); 7,26—7,43 (м, 5 H аром)	91
VI	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	124—125	1650 1765	1,69 (с, 7а—CH ₃); 1,79 (с, CH ₃ —C=); 2,73 и 3,13 (два д. <i>J</i> _{ге_м} =13,0, CH ₂ —C=); 2,76 (д. 11,0, 7—H _a); 2,96 (д. 11,0, 7—H _e); 3,01 (д.д. 14,0, 1,0, 4—H _e); 3,10 (д.д.д. 14,0, 6,5, 1,5, 4—H _a); 4,24 (д.д. 6,5, 1,0, 5—H _e); 4,84 и 4,91 (два с, =CH ₂); 5,81 (д. 1,5, 3—H); 7,13—7,19 (м, 2 H аром); 7,24—7,35 (м, 3 H аром)	94
VII	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	139—140	1645 1760 2745 2765 2800	1,27 и 1,41 (два с, 7—(CH ₃) ₂); 1,62 (с, 3а—CH ₃); 2,31 (д. 10,5, 4—H _a); 2,41 (д.д.д. 12,8, 10,8, 1,8, 12—H _a); 2,55 (с, 6—CH ₂); 3,14 (д. 10,5, 4—H _e); 3,29 (д.д. 10,8, 3,0, 11b—H _a); 3,36 (д.д. 12,8, 3,0, 12—H _e); 5,81 (д. 1,8, 1—H); 7,12—7,39 (м, 4 H аром)	90
VIII	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	165—167	1655 1760 2755 2780 2805 2845	1,20 и 1,29 (два с, 7—(CH ₃) ₂); 1,57 (с, 3а—CH ₃); 2,65 и 2,68 (два д. 12,5, 6—CH ₂); 2,75 (д. 11,0, 4—H _a); 3,07 (д. 11,0, 4—H _e); 3,11 (д.д.д. 14,0, 6,5, 1,5, 12—H _a); 3,15 (д.д. 14,0, 6,5, 12—H _e); 4,03 (т. 6,5, 11b—H); 5,63 (д. 1,5, 1—H); 7,05—7,33 (м, 4 H аром)	86

Таблица 2

Параметры спектров ЯМР ^{13}C

Номер соединения	д. м. д.											
	1	2	3а	4	6	7	11б	12	12а	7—(CH ₃) ₂	3а—CH ₃	Ar
VII	112,48	172,36	84,18	66,66	64,84	35,45	64,24	34,33	173,33	27,27 31,48	22,39	124,73 125,82 126,21 126,97 135,00 143,93
VIII	114,27	172,70	84,58	64,26	63,01	33,18	58,53	31,34	171,66	29,59 31,78	24,18	124,92 125,90 126,10 126,94 134,49 143,48

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ в CCl_4 сняты на приборе Specord-75 IR. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Bruker WM-360, эксперименты по ЯЭО проводили дифференциальным методом, внутренний стандарт — ГМДС. Данные элементного анализа C, H, N соответствуют вычисленным.

7а-Метил-2-оксо-5-фенилфуро[2, 3 — с] пиперидин (III, IV). К раствору изопропилата натрия, полученному из 2,53 г (0,11 моль) натрия и 250 мл изопропилового спирта, приливают 28,6 г (0,12 моль) изопропилового эфира диэтилфосфонуксусной кислоты и добавляют при перемешивании и охлаждении проточной водой 20,5 г (0,1 моль) пиперидона I, II. После его полного растворения реакционную смесь упаривают, остаток растворяют в эфире и промывают водой. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия, упаривают и остаток растворяют в 400 мл толуола, добавляют 0,82 г (0,01 моль) изопропилата натрия и кипятят в течение 1 ч с медленной отгонкой толуола. Реакционную смесь охлаждают, промывают водой, сушат сульфатом натрия и пропускают через тонкий слой силикагеля марки L 40/100. После отгонки части толуола остаток кристаллизуют из смеси толуол — гексан, 1 : 1.

7а-Метил-6-(2-метил-2-пропенил)-2-оксо-5-фенилфуро [2, 3 — с] пиперидин (V, VI). К 4,58 г (0,02 моль) лактона III, IV в 30 мл ацетонитрила прибавляют 5,8 мл (0,06 моль) металлхлорида и 5,2 мл (0,04 моль) диизопропилэтиламина. Реакционную смесь нагревают в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 40 ч. К охлажденной реакционной смеси добавляют 100 мл толуола, полученный раствор промывают водой, насыщенным раствором гидрокарбоната натрия и еще раз водой. Органический слой отделяют, сушат сульфатом натрия, упаривают и остаток кристаллизуют из смеси толуол — гексан, 1 : 1.

3а, 4, 6, 7, 11б, 12-Гексагидро-3а(β), 7, 7-триметил-2-оксобензо[а]фуоро [2, 3—g]хинолизин (VII, VIII). К раствору 5,66 г (0,02 моль) лактона V, VI в 10 мл трифторуксусной кислоты добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до кипения 10 мин. Реакционную смесь охлаждают и выливают в 100 мл воды, нейтрализуют 20 %-ным раствором гидроксида натрия. Выделившийся продукт экстрагируют бензолом, экстракт сушат сульфатом натрия и упаривают. Остаток кристаллизуют из смеси толуол — гексан, 1 : 1.

Список литературы

1. Пшеничный В. Г., Чаховский А. И., Мелентович Л. А., Захаревский А. С., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // ХГС. 1989. № 9. С. 1269.
2. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М. Там же. 1975. № 5. С. 670.
3. Пшеничный Г. В., Машенков А. В., Субоч В. П., Станишевский Л. С. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1988. № 1. С. 47.
4. Bohlmann F. // Chem. Ber. 1958. В. 91. N 10. S. 2157.
5. Sugiura M., Takao N., Iwasa K., Sasaki Y. // Chem. Pharm. Bull. 1979. V. 27. N 12. P. 3144.

УДК 541.133; 537.312.6

В. В. ХАРТОН, П. П. ЖУК,
А. А. ВЕЧЕР, А. А. ТОНОЯН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО СТРОНЦИЕМ

Сложные оксиды редкоземельных элементов LnTO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$; $\text{T} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$) со структурой перовскита являются эффективными электродными материалами различных электрохимических устройств