

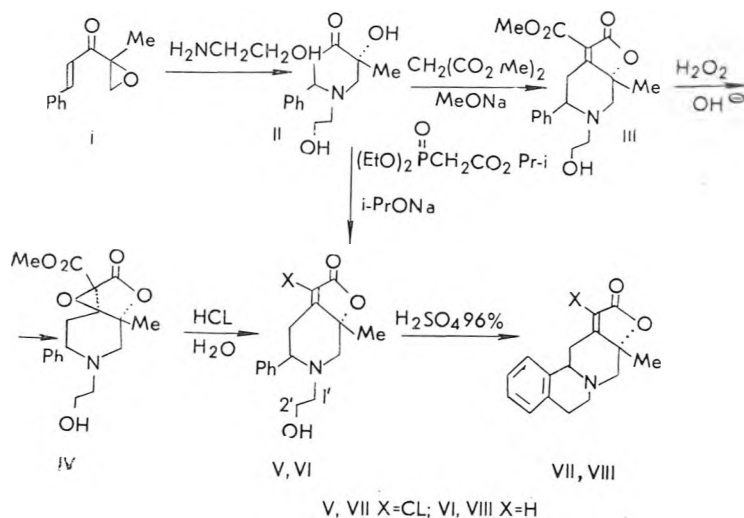
10. Mac Gragh A., Koski N. S. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 2375.
11. Kneubuhl F., Koski N. S., Gaughey N. S. Ibidem. 1961. V. 83. № 7. P. 1607.
12. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
13. Falk J. E. Porphyrins and metalloporphyrins. New York. 1975.
14. Березин Б. Д., Койфман О. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2389.
15. Соловьев К. Н. Строение молекул порфина и его производные / Препринт ИФ АН БССР. 1969. № 6.
16. Врублевский А. И., Глазков Ю. В., Качура Т. Ф. // ЖПС. 1984. Т. 41. № 4. С. 620.
17. Врублевский А. И. Спектроскопическое изучение ассоциатов и экстра-комплексов порфиринов меди: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1985. 18 с.
18. Гинзбург С. Ф., Бривина Л. П., Пономарев Г. В., Ольшанская Н. Б., Храпов В. В. // Коорд. химия. 1977. Т. 3. № 7. С. 77.

УДК 547.823

Г. В. ПШЕНИЧНЫЙ, В. А. МАШЕНКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

СИНТЕЗ БЕНЗО [a] ФУРО [2, 3-g] ХИНОЛИЗИНОВ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ 6-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-2-ОКСО- 5-ФЕНИЛФУРО [2, 3-с] ПИПЕРИДИНОВ

Ранее [1] мы сообщали о внутримолекулярной циклизации N-аллилзамещенных 2-оксофуоро [2, 3-с] пиперидинов в бензо[a]фуоро[2, 3-g] хинолизины с метильной группой у C₇, отсутствующей в природных соединениях. С целью синтеза более близких аналогов природных соединений нами осуществлен синтез N-(2-гидроксиэтил)пиперидона II, который далее превращен по предложенному ранее [1] пути в хинолизидин VII и через реакцию Виттига — Хорнера в хинолизидин VIII.



Следует отметить, что циклизация N-(2-гидроксиэтил)пиперидинов протекает медленнее соответствующих N-аллилзамещенных пиперидинов, что может быть связано с меньшей устойчивостью первичных карбкатионов по сравнению со вторичными [2]. Увеличение времени циклизации соединений V, VI приводит к частичному осмолению исходных веществ и продуктов реакции, что, естественно, снижает выход реакции. Так, при выдерживании реакционной смеси более 7 ч степень превращения увеличивается, но выход целевых продуктов не возрастает.

Состав и строение соединений II—VIII подтверждены данными

элементного анализа, масс-, ИК и ПМР спектров. Следует отметить, что хинолизидины VII, VIII имеют *транс*-В/С-сочленение, что следует из наличия полос Больмана [3] в ИК спектрах в области 2700—2850 см⁻¹.

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ в C₂Cl₄ сняты на спектрофотометре UR-20. Спектры ПМР растворов соединений в CDCl₃ получены на спектрометре Bruker WM-360 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Молекулярные ионы регистрировались на масс-спектрометре Varian MAT-311 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Индивидуальность полученных соединений контролировали данными ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Хроматографическое разделение веществ осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 40/100, соотношение сорбент — вещество 100 : 1, элюент эфир — гексан 2 : 1. Физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

Характеристика синтезированных соединений II — VIII

Номер соединения	Выход	t _{пл} , °C	N, %		Брутто-формула	ИК спектр	M ⁺
			най-дено	вычислено			
II	71	84—85	5,74	5,62	C ₁₄ H ₁₉ NO ₃	3525, 1730	249
III	35	128—129	4,70	4,23	C ₁₈ H ₂₁ NO ₅	3625, 3550, 1790, 1715, 1660	331
IV	64	масло	4,15	4,03	C ₁₈ H ₂₁ NO ₆	3625, 3550, 1800, 1770	347
V	83	148—149	4,74	4,55	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₃	3625, 3550, 1800, 1665	303
VI	54	108—109	5,2	5,1	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	3625, 3550, 1785, 1665	273
VII	11	160—161	4,85	4,83	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₂	2810, 2765, 1790, 1670	289
VIII	10	152—154	5,39	5,47	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	2805, 2765, 1770, 1655	255

3е-Гидрокси-1-(2-гидроксиэтил)-3а-метил-6е-фенил-4-пиперидон (II). Растворяют 0,08 моль циннамопlockсирана I в 100 мл диоксана, добавляют 0,14 моль моноэтаноламина и 15 мл воды. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре до исчезновения по данным ТСХ соединения I, упаривают и остаток растворяют в 10 %-ной соляной кислоте. Раствор выдерживают при комнатной температуре 10 ч и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют, выделившийся продукт экстрагируют бензолом, сушат бензольный раствор сульфатом натрия, упаривают и остаток кристаллизуют из смеси изопропиловый спирт — гексан. Спектр ПМР: δ 1,62 (с, 3-CH₃); 2,08 (дт, 13,0 Гц, 3,5 Гц, 3,5 Гц, 1'-H); 2,30 (д, 11,0 Гц, 2-H_a); 2,53 (дд, 14,5 Гц, 3,5 Гц, 5-H_e); 2,68 (дд, 13,0 Гц, 9,5 Гц, 5,5 Гц, 1'-H); 2,86 (дд, 14,5 Гц, 11,5 Гц, 5-H_a); 3,27 (д, 11,0 Гц, 2-H_e); 3,40 (ддд, 10,5 Гц, 5,5 Гц, 3,5 Гц, 2'-H); 3,51 (дд, 11,5 Гц, 3,5 Гц, 6-H_a); 3,65 (ддд, 10,5 Гц, 9,5 Гц, 3,5 Гц, 2'-H); 3,86 (с, OH); 7,23—7,37 (м, 5 H_{аром}) м. д.

6е - (2-Гидроксиэтил) -3-карбметокси-8а-метил-2-оксо-5е-фенилфу-ро[2, 3-с]пиперидин (III), 6е-(2-гидроксиэтил)-3-карбметокси-8а-метил-2-оксо-5е-фенил-3, 9е-эпоксифу-ро [2, 3-с] пиперидин (IV) и 6е-(2-гидроксиэтил)-8а-метил-2-оксо-5е-фенил-3-хлорфу-ро[2, 3-с]пиперидин (V) получены по методикам [4].

6е-(2-Гидроксиэтил)-8а-метил-2-оксо-5е-фенилфу-ро [2, 3-с] пиперидин (VI). К 0,011 моль изопропилата натрия в 25 мл изопропилового спирта приливают 0,012 моль изопропилового эфира диэтилфосфонуксусной кислоты и добавляют при перемешивании и охлаждении проточной водой 0,01 моль пиперидона II. После полного растворения пиперидона II

реакционную смесь нейтрализуют уксусной кислотой, упаривают, остаток растворяют в диэтиловом эфире и промывают водой. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток растворяют в 20 мл изопропилового спирта и добавляют 0,02 моль изопропилата натрия. Реакционную смесь выдерживают 5 ч и обрабатывают обычным образом. Лактон VI кристаллизуют из изопропилового спирта. Спектр ПМР: δ 1,66 (с, 8-CH₃); 2,00 (с, OH); 2, 10 (дт, 13,5 Гц, 4,0 Гц, 4,0 Гц, 1'-H); 2,13 (д, 10,5 Гц, 7-H_a); 2,58 (ддд, 13,2 Гц, 10,5 Гц, 1,8 Гц, 4-H_a); 2,65 (ддд, 13,5 Гц, 9,0 Гц, 5,0 Гц, 1'-H); 2,82 (дд, 13,2 Гц, 3,5 Гц, 4-H_c); 3,25 (дд, 10,5 Гц, 3,5 Гц, 5-H_a); 3,36 (ддд, 10,5 Гц, 5,0 Гц, 4,0 Гц, 2'-H); 3,45 (д, 10,5 Гц, 7-H_c); 3,58 (ддд, 10,5 Гц, 9,0 Гц, 4,0 Гц, 2'-H); 5,65 (д, 1,8 Гц, 3-H); 7,23 — 7,38 (м, 5 H_{аром}) м. д.

3а, 4, 6, 7, IIb, 12-Гексагидро-3а-метил-1-Х-2-оксобензо[а]фуоро[2, 3-г]хинолизин (VII, VIII); 1г лактона V, VI выдерживают в 3 мл 96 %-ной серной кислоты при 110—115 °С в течение 7 ч. Реакционную смесь разбавляют 30 мл воды и выдерживают еще 1 ч при той же температуре. Раствор охлаждают, нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия и упаривают. Хинолизидины VII, VIII отделяют от соединений V, VI хроматографически (выход в расчете на израсходованное исходное вещество соответственно 35 и 25 %). Спектр ПМР VII: δ 1,67 (с, 3а-CH₃); 2,36 (д, 10,8 Гц, 4-H_a); 2,38 (дд, 13,2 Гц, 10,8 Гц, 12-H_a); 2,67 (дт, 11,4 Гц, 11,4 Гц, 3,2 Гц, 6-H_a); 2,73 (ддд, 15,5 Гц, 3,2 Гц, 1,5 Гц, 7-H_c); 3,00 (ддд, 11,4 Гц, 5,0 Гц, 1,5 Гц, 6-H_c); 3,18 (ддд, 15,5 Гц, 11,4 Гц, 5,0 Гц, 7-H_a); 3,29 (д, 10,8 Гц, 4-H_c); 3,34 (дд, 10,8 Гц, 3,5 Гц, IIb-H_a); 3,50 (дд, 13,2 Гц, 3,5 Гц, 12-H_c); 7,14—7,28 (м, 4 H_{аром}) м. д. Спектр ПМР VIII: δ 1,62 (с, 3а-CH₃); 2,33 (д, 10,5 Гц, 4-H_a); 2,43 (ддд, 12,6 Гц, 10,5 Гц, 1,8 Гц, 12-H_a); 2,64 (дт, 11,5 Гц, 11,5 Гц, 3,0 Гц, 6-H_a); 2,72 (ддд, 16,2 Гц, 3,0 Гц, 1,5 Гц, 7-H_c); 2,98 (ддд, 11,5 Гц, 5,5 Гц, 1,5 Гц, 6-H_c); 3,17 (ддд, 16,2 Гц, 11,5 Гц, 5,5 Гц, 7-H_a); 3,27 (д, 10,5 Гц, 4-H_c); 3,30 (дд, 10,5 Гц, 3,0 Гц, IIb-H_a); 3,36 (дд, 12,6 Гц, 3,0 Гц, 12-H_c); 5,80 (д, 1,8 Гц, 1-H); 7,09—7,24 (м, 4 H_{аром}) м. д.

Список литературы

1. Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1987. № 1. С. 66.
2. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 1. С. 183.
3. Bohlmann F. // Chem. Ber. 1958. Bd. 91. № 10. S. 2157.
4. Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 3. С. 17.

УДК 677.862.25:661.728.8

Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, В. М. СИДЕРКО,
Л. А. СУДНИК, Д. Д. ГРИНШПАН, Ф. Н. КАПУЦКИН

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ

Для стабилизации смесей полимеров, в частности целлюлозы и ее производных с синтетическими полимерами, используют соответствующие привитые сополимеры. Причем на скорость расслаивания смесей воздействуют и состав привитого сополимера, и молекулярная масса его боковых цепей [1]. В данной работе изучено влияние степени прививки (СП_р) и молекулярной массы (ММ) привитых цепей на свойства растворов и пленок сополимеров целлюлозы с полиметилметакрилатом (ПММА) с целью определения возможности их дальнейшего использования в качестве стабилизирующих добавок к смесям полимеров.