Краткие сообщения

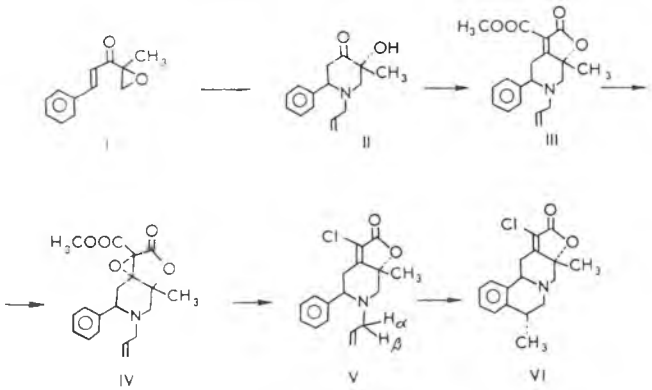
УДК 547.822.3

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

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА БЕНЗО[a]ФУРОХИНОЛИЗИНОВ

Некоторые лактоны бензо[a]хинолизинового ряда проявляют высокую биологическую активность [1]. В то же время единственным методом их получения является конденсация 3,4-дигидроизохинолинов с производными 3-ацетилтетроновой кислоты и ацетилбутиролактона [2, 3].

Нами разработан новый метод синтеза бензо[a]фурохинолизинов, основанный на кислотно катализируемой циклизации 6-аллилзамещенных 2-оксофуро [2,3-c] пиперидинов.



6-Аллил-8а-метил-2-оксо-5е-фенил-3-хлорфуро [2,3-c] пиперидин V получен по предложенной нами ранее методике [4] из моноэпоксида I без кристаллизации промежуточных продуктов II—IV. Выход 55 %, $t_{пл}$ 131—132 °С. Найдено, %: N 4,5. $C_{17}H_{18}ClNO_2$. Вычислено, %: N 4,6. ИК спектр (C_2Cl_4): 1670, 1790. Спектр ПМР ($CDCl_3$): δ 1,66 (с, 8-CH_3), 2,03 (д, 10,0 Гц, 7-H_a), 2,45 (дд, 13,5 Гц, 10,5 Гц, 4-H_a), 2,54 (дд, 14,0 Гц, 7,0 Гц, H_α), 2,94 (дд, 13,5 Гц, 3,0 Гц 4-H_e), 3,18 (дд, 10,5 Гц, 3,0 Гц, 5-H_a), 3,00—3,22 (м, H_β), 3,38 (д, 10,0 Гц, 7-H_e), 4,88—5,20 (м, CH=CH_2), 5,50—5,92 (м, OH=CH_2), 7,25—7,42 м, $H_{аром}$).

1 г лактона V выдерживали в 2 мл концентрированной серной кислоты при 110—115 °С в течение 2,5 ч. Реакционную смесь разбавили 20 мл воды и выдерживали еще 0,5 ч при той же температуре. Раствор охлаждали, подщелачивали карбонатом натрия, экстрагировали эфиром и сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток кристаллизовали из смеси изопропиловый спирт—гексан. Получено 0,76 г 3а, 4, 6, 7, 11*вα*, 12-гексагидро-3аβ, 7α-диметил-1-хлоробензо[a]фуро[2,3-*g*]хинолизина VI, выход 76 %, $t_{пл}$ 143—144 °С. Найдено, %: N 4,4. $C_{17}H_{18}ClNO_2$. Вычислено, %: N 4,6. ИК спектр (C_2Cl_4): 1670, 1790, 2765, 2805. Спектр

ПМР ($CDCl_3$): δ 1,20 (д, 7,5 Гц, 7-CH_3), 1,58 (с, 3а-CH_3), 2,26 (д, 10,8 Гц, 4-H_a), 2,30 (т, 11,3 Гц, 6-H_a), 2,32 (дд, 13,4 Гц, 10,8 Гц, 12-H_a), 2,90 (дд, 11,3 Гц, 5,3 Гц, 6-H_e), 3,11—3,24 (м, 7-H_a), 3,28 (д, 10,8 Гц, 4-H_e), 3,29 (дд. 10,8 Гц, 3,5 Гц, 11*в*-H_a), 3,43 (дд. 13,4 Гц, 3,5 Гц, 12-H_e), 7,16—7,24 (м, $H_{аром}$).

Список литературы

1. Ахрем А. А., Лахвич Ф. А., Лис Л. Г., Кузьмицкий Б. Б. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1982. С. 81.
2. Ахрем А. А., Лахвич Ф. А., Лис Л. Г., Пшеничный В. Н. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. С. 1396.
3. Ахрем А. А., Лахвич Ф. А., Пырко А. Н., Лис Л. Г. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. С. 2565.
4. Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. 1985. № 3. С. 17.

УДК 541.13

А. А. ВЕЧЕР

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА

В работе [1] описано электрохимическое поведение композитов бисилицид тантала — графит, которые готовились прессованием смесей порошков с последующим спеканием в атмосфере водорода при 1000—1100 °С. Авторами обнаружено, что зависимость поляризации электродов от состава описывается кривой с минимумом около 5 мас.% графита (рис. 3 в [1]). Этот факт в [1] объяснен тем обстоятельством, что добавление в электрод графита затрудняет образование пленки оксида кремния и, кроме того, повышает электропроводность этой пленки, но при увеличении содержания графита в электроде более 10 мас.% процесс начинает протекать на участках из чистого графита, активность которого несколько ниже, чем бисилицида тантала. Однако можно предложить другое объяснение наблюдаемому явлению.

В системе тантал — кремний образуется несколько силицидов разного состава [2], из которых ближайшим по составу к бисилициду тантала является Ta_5Si_3. При операции спекания бисилицида тантала с графитом при 1000—1100 °С вполне вероятно протекание реакции:

$$5TaSi_2 + 7C = Ta_5Si_3 + 7SiC. \qquad (1)$$

Расчет энтальпии этой реакции, по данным справочника [3], дает для 298 К величину —230 кДж, которую можно принять за оценку свободной энергии Гиббса реакции (1), так как изменение энтропии в результате твердофазных реакций составляет обычно единицы или немногие десятки Дж·$К^{-1}$ [3].

Для полного протекания реакции (1) необходимо всего 6,6 мас.% графита, поэтому можно предположить, что минимум при 5 мас.% графита на рис. 3 в [1] связан с переходом $TaSi_2$ в другое соединение, а именно: в Ta_5Si_3, которое может обладать иными электрохимическими свойствами, чем $TaSi_2$. Свое влияние окажет также и карбид кремния.

Нельзя исключить и процесс полного перехода бисилицида тантала в карбид тантала:

$$TaSi_2 + 3C = TaC + 2SiC$$

с тепловым эффектом —170 кДж [3], для чего необходимо 13 мас.% графита.

Таким образом, термообработка композитов бисилицид тантала — графит может привести к появлению самых разнообразных силицидных и карбидных фаз, и интерпретация электрохимических свойств композитов, помимо знания валового состава, требует сведений и об их фазовом составе.