

делах 4,33—4,61 м.д., и 5,0—5,10 м.д., мультиплеты протонов бензольных колец в пределах 6,55—8,45 м.д. и уширенный сигнал гидроксильного протона в области 2,90—3,78 м.д.

Экспериментальная часть

Исходные эпоксикетоны были получены щелочным эпоксидированием соответствующих халконов. Их температуры плавления соответствовали литературным. ИК-спектры были записаны на спектрофотометре UR-20 для 0,1 М растворов веществ в хлороформе. Спектры ПМР записывались на спектрометре Tesla-BS 467 А для насыщенных растворов веществ в дейтерохлороформе, внутренний эталон — ТМС. Контроль за ходом реакций осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol в системе гексан — эфир 3:1.

Взаимодействие эпоксихалконов I—VIII с *n*-тиокрезолом в диметилформамиде. 1. 0,01 моль эпоксикетонов I—VIII и 1,5 г (0,012 моль) *n*-тиокрезола в 20 мл очищенного [5] диметилформамида выдерживали при комнатной температуре в течение 6 сут. Продукты реакции высаживали добавлением ледяной воды, выпавшие осадки промывали 50 %-ным спиртом, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода. В случае метоксиэпоксидов VII, VIII были выделены *n*-толилфенацилсульфид XV с выходом 65 %, $t_{пл.}$ 36 °С 6 и *n*-толил-*n*-метоксифенацилсульфид XVI с выходом 63 %, $t_{пл.}$ 56—57 °С (из спирта). Найдено, %: С 70,7; Н 6,43; $C_{16}H_{16}O_2S$. Вычислено, %: С 70,6; Н 5,9.

2. Аналогичную приведенному опыту реакцию смесь кипятили 1,5 ч с обратным холодильником, охлаждали и обрабатывали описанным образом. Выделенные кетосульфиды перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Получили 1,3 г (56 %) *n*-толилфенацилсульфида XV с $t_{пл.}$ 35—36 °С [6], 2,3 г (73 %) *n*-толил-*n*-бромфенацилсульфида (XVII) с $t_{пл.}$ 114 °С [7] и 1,9 г (65 %) *n*-толил-*n*-нитрофенацилсульфида XVIII с $t_{пл.}$ 85—86 °С. Найдено, %: С 62,6; Н 4,4 $C_{15}H_{13}NO_3S$. Вычислено, %: С 62,8; Н 4,6.

Взаимодействие эпоксикетонов I—VIII с *n*-тиокрезолом в хлористом метиле. Раствор, содержащий 0,01 моль эпоксикетона и 0,012 моль тиокрезола в 50 мл очищенного [5] хлористого метилена, выдерживали при комнатной температуре в течение 20 сут. Из реакционных смесей эпоксикетонов постепенно начинали выпадать кристаллы оксикетосульфидов XIII и XIV. Через 12 сут растворитель упарили в вакууме, остатки перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода. Получили 3,2 г (82 %) 3-гидрокси-2(4-толилтио)-3(4-нитрофенил)-1-фенилпропана-1 (XIII) с $t_{пл.}$ 157 °С и 3,0 г (78 %) 3-гидрокси-2(4-толилтио)-3-нитрофенил)-1-фенилпропанон-1 (X) с $t_{пл.}$ 122 °С.

Список литературы

1. Малашко П. М., Тищенко И. Г. // ЖОрХ. 1969. Т. 5. С. 70.
2. Тищенко И. Г., Малашко П. М., Емельянов Е. П. // Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза. Л., 1967. С. 46.
3. Тищенко И. Г., Малашко П. М. А. с. 180190. СССР // БИ 1966. № 7. С. 12.
4. Семенова С. С., Караван В. С. // Вопросы физической органической химии. Л., 1980. Вып. 1. С. 3.
5. Органикум: Практикум по органической химии. М., 1979, Т. 2. С. 442.
6. Vanfield J., Davies W., Gamble N. G. // J. Chem. Soc. 1956. P. 4791.
7. Dann O., Hiecke E., Hahn H., Misserre H., Lurdig G., Rosler R. // Ann. 1970. B. 734. S. 23.

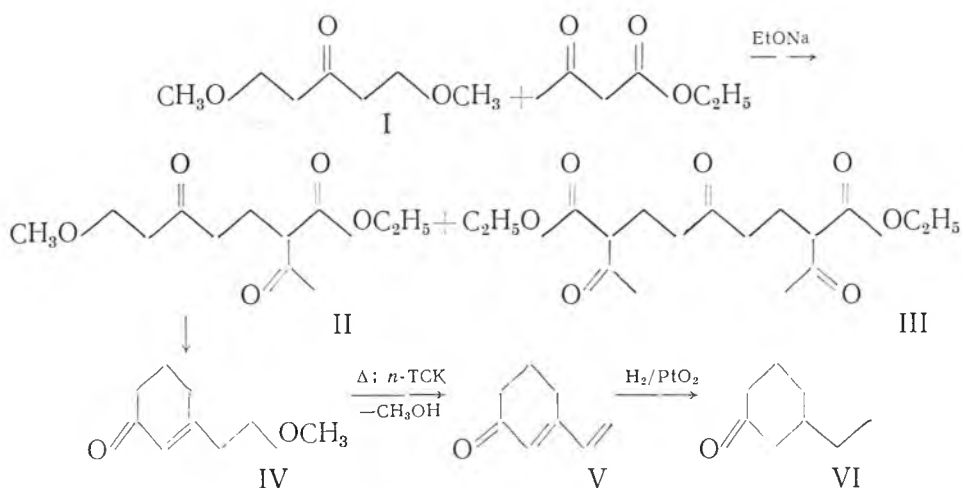
УДК 547.484+547.594

В. В. БЕРЕЗОВСКИЙ, И. Г. ТИЩЕНКО

О СИНТЕЗЕ 3-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНА НА ОСНОВЕ 1,5-ДИМЕТОКСИПЕНТАНОНА-3

Ранее нами сообщалось о синтезе 3-изобутенилциклогексен-2-онов на основе эфиров непредельных δ -кетокрбонновых кислот [1]. В продолже-

ние этой работы с целью получения 3-винилциклогексен-2-она, представляющего интерес для синтеза трициклических кетонов [2], исследована реакция присоединения по Михаэлю ацетоуксусного эфира к 1,5-диметоксипентанону-3 (I), как потенциальному α, β -енону. Показано, что это превращение проходит гладко в присутствии каталитического количества этилата натрия при комнатной температуре и завершается образованием этил-2-ацетил-7-метоксигептанон-5-оата (II) и небольшого количества триоксоэфира (III). Оксоэфир (II) при нагревании в смеси вода — уксусная и серная кислота претерпевает циклоальдолизацию с образованием 3-(2-метоксиэтил)циклогексен-2-она (IV). При разгонке над *p*-толуолсульфокислотой кетон (IV) отщепляет метанол, образуя 3-винилциклогексен-2-он (V), идентичный по физико-химическим константам полученному ранее иным способом [3]. Спектральные характеристики (табл. 1) согласуются с наличием в молекуле кетона (V) сопряженной группировки — $\text{COCH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Каталитическое гидрирование (V) проходит с поглощением количества водорода с расчетом на две двойные связи и дает 3-этилциклогексанон (VI). Строение остальных соединений (II—IV) подтверждено спектральными данными и результатами элементного анализа (табл. 1, 2).



Экспериментальная часть

Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировались с помощью ТСХ на пластинке Silufol с использованием в качестве растворителя смеси гептан — эфир (1:2). ИК спектры полученных соединений сняты на спектрофотометре UR-20 с использованием жидких пленок. Спектры ПМР сняты на спектрометре INM-PS-100, при этом использовались образцы в виде 10 %-ного раствора в CCl_4 с внутренним стандартом — ТМС.

Этил-2-ацетил-7-метоксигептанон-5-оат (II) и диэтил-2,9-диацетилнонанон-5-диоат (III). Смесь 0,25 моля ацетоуксусного эфира, 4 мл 15 %-ного этилата натрия и 0,2 моля 1,5-диметоксипентанона-3 (I) 4 перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. Обычной обработкой реакционной массы [1] и дробно-фракционной разгонкой в вакууме выделены последовательно оксоэфиры (II) и (III). БСК (II): $t_{\text{пл.}}$ 146 °С (сп.). Найдено, %: N 22,86; $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_6$. Вычислено, %: N 23,45. Трис-СК (III): $t_{\text{пл.}}$ 212 °С (сп.). Найдено, %: N 23,86; $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{N}_9$. Вычислено, %: N 24,55.

3-(2-Метоксиэтил)циклогексен-2-он (IV). 12 г кетоэфира (II) кипятили со смесью 16 мл воды, 13 мл уксусной и 3,5 мл серной кислоты в течение 6 ч. Реакционную массу охлаждали, экстрагировали хлористым метиленом. Экстракт промывали водным раствором бикарбоната нат-

Спектральные характеристики соединений (2—5)

| Номер соединения | ИК спектр: область поглощения (см^{-1}), тип колебаний | Спектр ПМР: сигнал (δ , м. д.), мультиплетность, группа |
|------------------|--|---|
| 2 | 1740 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ —гр.), 1715 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1230, 1180, 1160, 1120 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) | 1,25 т $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, 1,6—2 м CH (3), 2,09 с CH_3CO , 2—3 м C_2H (4, 6), 3,34 с CH_3O , 3,52 т CH (2), 3,82 т CH_2 (7), 4,13 кв $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ |
| 3 | 1745 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ —гр.), 1715 ($\nu_{\text{C}=\text{H}}$), 1230, 1180, 1150 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) | 1,25 т CH_3CHO , 1,6—2 м CH_2 (3, 7), 2,09 с CH_3CO , 2—3 м CH_2 (4, 6), 3,54 т CH(2) |
| 4 | 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, сопряж.), 1630 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1120 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) | 1,5—2,45 м CH_2 (4, 5, 6), 2,41 т $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 3,25 с OCH_3 , 3,51 т CH_2O , 5,76 т CH(2) |
| 5 | 3095 ($\nu_{\text{H}_2\text{C}=\text{C}}$), 1680 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1632, 1595 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $>\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 990, 910 ($\nu_{\text{H}_2\text{C}=\text{C}}$) [6] | 1,5—2,5 м CH_2 (4, 5, 6), 5,39 д $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, 5,79 д $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, 5,83 с CH (2), 6, 5 кв CH=. |

Таблица 2

Физико-химические константы соединений (2—5)

| Номер соединения | Выход | $t_{\text{кип}}^{\circ}$ °С (мм) | n_D^{20} | d_4^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | |
|------------------|-------|----------------------------------|------------|------------|------------|------|--|--------------|------|
| | | | | | С | Н | | С | Н |
| 2 | 65 | 131—132 (0,3) | 1,4565 | 1,0183 | 59,12 | 8,37 | $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ | 59,0 | 8,25 |
| 3 | 8 | 142—143 (0,2) | 1,4645 | 1,099 | 59,58 | 7,81 | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_7$ | 59,65 | 7,65 |
| 4 | 68 | 86—87 (1) | 1,4618 | 0,931 | 69,91 | 9,27 | $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ | 70,1 | 9,15 |
| 5 | 62 | 69—70 (1) | 1,5268 | 1,007 | 78,72 | 8,37 | $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ | 78,65 | 8,25 |

рия, удаляли растворитель. Фракционной разгонкой в вакууме остатка получили енон (IV).

3-Винилциклогексен-2-он (V). 7 г енона (IV) медленно разгоняли в вакууме (15—20 мм) в присутствии 0,15 г п-ТСК, 0,5 г гидрохинона и 0,1 г медного порошка. После вторичной фракционной разгонки получили диенон (V). 0,123 г (V) в 25 мл этанола гидрировали (49,5 мл водорода при 756 мм и 16 °С) в присутствии 30 мг окиси платины и получили 3-этилциклогексанон (VI) ($t_{\text{кип.}} 80\text{ }^{\circ}\text{C}/11\text{ мм.}$, $n_D^{20} 1,5221$; $t_{\text{пл.}} 2,4\text{-ДНФГ } 146\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]). Кетон (VI) идентифицировали по $t_{\text{пл.}} 2, 4\text{-ДНФГ}$ с образцом, полученным из этилвинилкетона и ацетоуксусного эфира [5]. Спектр УФ (V): $\lambda_{\text{max}} 257\text{ нм}$, $\epsilon_{\text{max}} 24450$ (в циклогексане); спектрофотометр СФ-26.

Список литературы

1. Тищенко И. Г., Березовский В. В., Кузьменок Н. М., Плахотнюк Н. Н. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геол. Геогр. 1976. № 1. С. 25.
2. Rapinose J. J., Sannie Ch. // Bull. Soc. France. 1956. P. 1429.
3. Назаров И. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 112. С. 1067.
4. Назаров И. Н., Торгов И. В. // Изв. АН СССР: ОХН. 1947. Вып. 5. С. 495.
5. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Aufl. 4. Bd. 7. Erg. 3(1). S. 82.
6. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1964. С. 63, 69, 75.