

ются изломы, связанные, видимо, с фазовыми переходами от орторомбической к ромбоэдрической модификации [2]. Энергия активации, рассчитанная по данным измерения термо-э. д. с., составляет около 4 кДж/моль. Это в 3,5—4,5 раза меньше энергии активации, рассчитанной из измерений удельного сопротивления, что свидетельствует о малом вкладе теплового возбуждения носителей заряда и служит подтверждением полярного механизма проводимости [8].

Коэффициент температурного расширения образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в области 320—1000 К мало зависит от состава. Его величина уменьшается от $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $x=0$ до $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $x=0,9$.

Список литературы

1. Wollan E. O., Koehler W. C. // Phys Rev.—1955.—V. 100.—№ 2.—P. 545.
2. Wold A., Arnett J. // J. Phys. Chem. Sol.—1959.—V. 9.—P. 176.
3. Богущ А. К., Павлов В. И., Башкиров Л. А., Балыко Л. В. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1982.—№ 1.—С. 5.
4. Павлов В. И., Богущ А. К., Бычков Г. Л. // Изв. АН СССР. Неорг. матер.—1984.—Т. 20.—№ 5.—С. 863.
5. MacChesney J. B., Sauer H. A. // J. Amer. Cer. Soc.—1962.—V. 45.—№ 9.—P. 416.
6. Ненашева Е. А., Картенко Н. Ф., Ротенберг Б. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер.—1980.—Т. 16.—№ 11.—С. 1999.
7. Bahadur O., Parkash O. // J. Sol. State Chem.—1983.—V. 46.—№ 2.—P. 197.
8. Gerthsen P., Hardtl K. H. // Z. Naturforsch.—1962.—B. 17a.—S. 514.

УДК 547.822.3

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

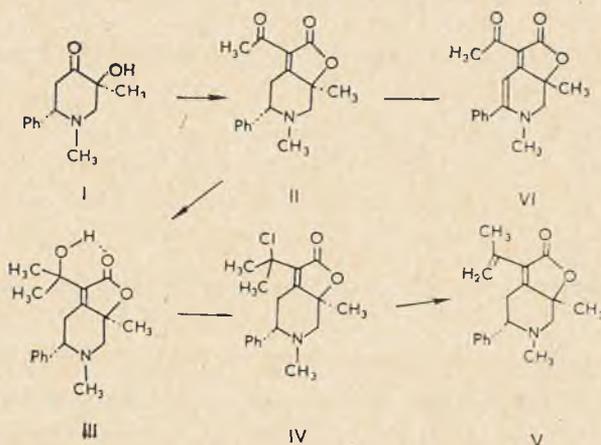
СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ 2-ОКСОФУРО[2, 3-с]ПИПЕРИДИНОВ НА ОСНОВЕ 3ε-ГИДРОКСИ-4-ПИПЕРИДОНА

Соединения, в которых лактонный цикл конденсирован с пиперидиновым, представляют большой интерес в связи с их биологической активностью [1], возможностью синтеза из них природных веществ [2], а также как аналоги 8-азастероидов [3].

С целью синтеза новых пиперидинкарболактонов для последующих испытаний на биологическую активность нами с помощью метода синтеза α -ацетил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов на основе α -кетолов [4] взаимодействием 3ε-гидрокси-1ε, 3α-диметил-6ε-фенил-4-пиперидона (I) [5] с дикетеном получен пиперидинкарболактон II и исследованы некоторые его превращения. Так, взаимодействие лактона II с метилмагниййодидом протекает преимущественно по ацетильной группе с образованием соединения III, замещением гидроксильной группы которого на хлор под действием треххлористого фосфора и последующим дегидрохлорированием получен лактон V. Следует отметить, что при взаимодействии ацетиллактона II с метилмагниййодидом в присутствии кислорода идет процесс дегидрирования и с выходом до 15 % образуется лактон VI. Лактон VI получен с высоким выходом разработанным нами методом окислительного дегидрирования ацетиллактона II перекисью водорода в присутствии ацетата марганца.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ПМР, ИК и масс-спектров, а также данными элементного анализа. Колебания лактонной карбонильной группы в ИК спектрах соединений II, IV и V проявляются в области $1760\text{—}1765 \text{ см}^{-1}$, что характерно для ненасыщенных γ -лактонов [6]. Образование внутримолекулярной водородной связи в лактоне III и дополнительное сопряжение карбонильной группы в лактоне VI приводит к сдвигу этих колебаний в низкочастотную область. В спектрах ПМР соединений II—V протоны пиперидино-

вого цикла проявляются в виде двух спиновых систем: АМХ и АХ, анализ которых указывает на кресловидную конформацию цикла и экваториальную ориентацию метильной группы у атома азота [7]. Близость химических сдвигов метиленовых протонов в лактоне V позволяет предположить для него *S*-*цис*-конформацию диенового фрагмента.



Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ с CCl_4 и CHCl_3 сняты на спектрофотометрах Specord 75 JR и UR-20. Спектры ПМР 5—10 %-ных растворов в CDCl_3 получены на спектрометрах Tesla BS-567A (100 МГц) и Bruker WM-360 (360 МГц) с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Молекулярные ионы регистрировались на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. В масс-спектрах всех полученных соединений пики молекулярных ионов отвечают вычисленным молекулярным массам.

3-Ацетил-6е, 8а-диметил-2-оксо-5е-фенилфуро [2, 3-с] пиперидин (II). К раствору 18 г пиперидона I в 40 мл толуола добавили при охлаждении проточной водой 8 мл дикетена и 0,2 мл триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали в течение суток при температуре 18—20 °С. После упаривания реакционной смеси остаток растворили в 40 мл толуола, добавили 0,2 мл триэтиламина и оставили на ночь при той же температуре. Растворили при нагревании выпавший осадок, добавив 100 мл толуола, промыли толуольный раствор водой, сушили сульфатом натрия и пропустили через тонкий слой силикагеля марки L40/100. После упаривания части толуола остаток кристаллизовали из смеси толуол — гексан. Получено 20,8 г, выход 89 %, $t_{\text{пл}}$ 138—139 °С. Найдено, %: N 4,7. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено, %: N 4,9. ИК спектр (CHCl_3): 1760, 1685, 1630. Спектр ПМР: δ 1,70 (с, 8- CH_3), 2,00 (с, 6- CH_3), 2,16 (д, 10,5 Гц, 7- H_a), 2,50 (дд, 13,5 Гц, 10,5 Гц, 4- H_a), 2,52 (с, $\text{CH}_3\text{-C=O}$), 2,94 (дд, 10,5 Гц, 3,5 Гц, 5- H_a), 3,32 (д, 10,5 Гц, 7- H_e), 3,76 (дд, 13,5 Гц, 3,5 Гц, 4- H_e), 7,26—7,50 (м, $\text{H}_{\text{аром}}$).

6е, 8а - Диметил - 2 - оксо - 5е - фенил - 3 - (1 - гидрокси - 1 - метил - этил) - фуру [2, 3 - с] пиперидин (III). К раствору 3,5 г ацетиллактона II в 350 мл эфира прибавили при перемешивании в атмосфере аргона раствор метилмагнийиодида, полученный из 1 г магния и 3,5 г йодистого метила в 70 мл эфира. Реакционную смесь обработали 50 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония, водный слой отделили, эфирный промыли водой, сушили сульфатом натрия и упарили. Кристаллизацией из смеси толуол — гексан получено 2,5 г, выход 67 %, $t_{\text{пл}}$ 142—143 °С. Найдено, %: N 4,4. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Вычислено, %: N 4,7. ИК спектр (CHCl_3): 3585, 3465, 1735, 1660. Спектр ПМР: δ 1,44 и 1,48 (два с, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$), 1,62 (с, 8- CH_3), 1,97 (с, 6- CH_3), 2,04 (д, 10,5 Гц,

7-Н_a), 2,43 (дд, 13,5 Гц, 11,0 Гц, 4-Н_a), 2,82 (дд, 11,0 Гц, 3,0 Гц, 5-Н_a), 3,23 (д, 10,5 Гц, 7-Н_e), 3,31 (дд, 13,5 Гц, 3,0 Гц, 4-Н_e), 3,68 (с, ОН), 7,22—7,40 (м, Н_{аром}).

6е, 8а-Диметил-2-оксо-5е-фенил-3-(1-метил-1-хлорэтил)-фуоро [2, 3-с] пиперидин (IV). К раствору 0,8 г лактона III в 100 мл хлористого метилена прилили 4 мл треххлористого фосфора и оставили на ночь при температуре 18—20 °С. Реакционную смесь подщелочили гидрокарбонатом натрия, промыли водой и сушили сульфатом натрия. После упаривания растворителя остаток кристаллизовали из смеси толуол — гексан. Получено 0,67 г, выход 79 %, $t_{пл}$ 110,5—111 °С. Найдено, %: N 4,3. C₁₈H₂₂ClNO₂. Вычислено, %: N 4,4. ИК спектр (CCl₄): 1765, 1660. Спектр ПМР: δ 1,69 (с, 8-CH₃), 1,90 и 1,94 (два с, (CH₃)₂CCl), 2,00 (с, 6-CH₃), 2,07 (д, 10,5 Гц, 7-Н_a), 2,47 (дд, 13,5 Гц, 11,0 Гц, 4-Н_a), 2,90 (дд, 11,0 Гц, 3,0 Гц, 5-Н_a), 3,25 (д, 10,5 Гц, 7-Н_e), 3,62 (дд, 13,5 Гц, 3,0 Гц, 4-Н_e), 7,21—7,42 (м, Н_{аром}).

6е, 8а-Диметил-3-изопропенил-2-оксо-5е-фенилфуоро [2, 3-с] пиперидин (V). К раствору 0,64 г лактона IV в 15 мл изопропилового спирта при кипячении прибавили в течение 15 мин 0,2 г изопропилата натрия. После охлаждения реакционной смеси растворитель упарили, остаток сушили сульфатом натрия и упарили. Кристаллизацией из смеси бензол — гексан получено 0,45 г, выход 80 %, $t_{пл}$ 98—98,5 °С. Найдено, %: N 4,9. C₁₈H₂₁NO₂. Вычислено, %: N 4,9. ИК спектр (CCl₄): 1760, 1660, 1630. Спектр ПМР: δ 1,66 (с, 8-CH₃), 1,97 (ушир. с, 6-CH₃ и CH₃-C=CH₂), 2,05 (д, 10,5 Гц, 7-Н_a), 2,46 (дд, 12,5 Гц, 10,0 Гц, 4-Н_a), 2,80 (дд, 10,0 Гц, 3,0 Гц, 5-Н_a), 2,98 (дд, 12,5 Гц, 3,0 Гц, 4-Н_e), 3,24 (д, 10,5 Гц, 7-Н_e), 5,10—5,20 (м, C=CH₂), 7,22—7,40 (м, Н_{аром}).

3-Ацетил-6,8-диметил-2-оксо-5-фенилфуоро [2, 3-с] пиперидин-4-ен (VI). а) Выделен при хроматографии продуктов взаимодействия ацетиллактона II с метилмагниййодидом, как указано выше, в воздушной атмосфере (силикагель марки L40/100, элюент эфир — гексан 4 : 1). Выход 15 %.

б) К раствору 1 г лактона II в 20 мл метанола, 25 мл диоксана и 0,5 мл уксусной кислоты добавили раствор 0,5 г ацетата марганца и 1 г ацетата натрия в 10 мл воды. Затем прилили 5 мл 26 %-ного раствора перекиси водорода и 5 мл насыщенного водного раствора гидрокарбоната натрия. Реакционную смесь разбавили 100 мл воды и экстрагировали бензолом. Сушили поташом и после упаривания части бензола остаток кристаллизовали из смеси бензол — гексан. Получено 0,85 г, выход 85 %, $t_{пл}$ 182—187 °С. Найдено, %: N 5,0. C₁₇H₁₇NO₃. Вычислено, %: N 4,9. ИК спектр (CHCl₃): 1735, 1645, 1560, 1500. Спектр ПМР: δ 1,51 (с, 8-CH₃), 2,42 (с, CH₃-C=O), 3,04 (с, 6-CH₃), 3,42 и 3,72 (два д, 12,5 Гц, 7-CH₂), 6,20 (с, 4-Н), 7,20—7,31 (м, 2 Н_{аром}), 7,35—7,43 (м, 3 Н_{аром}).

Список литературы

1. Takemura S., Miki Y., Kuroda M., Ozaki T., Suzuki A. // Chem. Pharm. Bull.—1982.—V 30.—№ 3.—P. 1084.
2. Ramesh M., Shanmugam P. // Indian J. Chem.—1984.—23 B.—№ 2.—P. 110.
3. Лахвич Ф. А., Лис Л. Г., Ахрем А. А. // Успехи химии.—1984.—Т. 53.—Вып. 6.—С. 1014.
4. Lacey R. N. // J. Chem. Soc.—1954.—P. 816.
5. Станншевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я. // ЖОрХ.—1971.—Т. 7.—Вып. 12.—С. 2612.
6. Катрицкий А. Р., Эмблер А. П. // Физические методы в химии гетероциклических соединений.—Л.—1966.—С. 494.
7. Быстров В. Ф. // Успехи химии.—1972.—Т. 41.—Вып. 3.—С. 531.