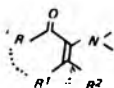


УДК 547.592

Г. И. ПОЛОЗОВ, И. Г. ТИЩЕНКО

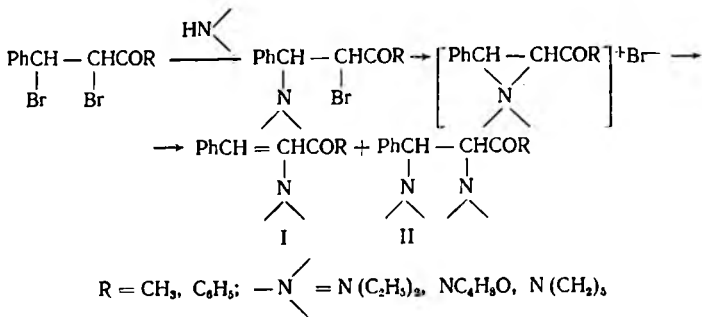
ХИМИЯ α -ЕНАМИНОКЕТОНОВ α -Амино- α,β -непредельные соединения, содержащие фрагмент

своеобразного слияния енаминной группировки с α,β -непредельной карбонильной системой, известны уже продолжительное время. Однако эти соединения, включающие электронодонорную аминогруппу и сильную электроноакцепторную карбонильную группу, присоединенные к одному и тому же атому углерода двойной связью и именуемые далее α -енаминокетоны (ЕК), до сих пор не привлекли должного внимания исследователей, особенно со стороны химиков-теоретиков. В отличие от хорошо изученных и широко применяемых в органическом синтезе енаминов [1] и β -аминоенонов [2—4] синтезу и изучению химических свойств ЕК посвящено относительно небольшое число работ. Можно надеяться, что доступность и весьма высокая реакционная способность ЕК привлекут более пристальное внимание химиков к этому классу соединений. Значимость ЕК определяется также биологической активностью отдельных представителей [5—7]. В последнее время найдено, что ЕК являются составным элементом важных природных антибиотиков, обладающих широким спектром действия. К ним относятся примокарцин [8], манумицин [9], митомицин С [10], фолипомидин [11], сарубицин А [12] и некоторые другие [13—15].

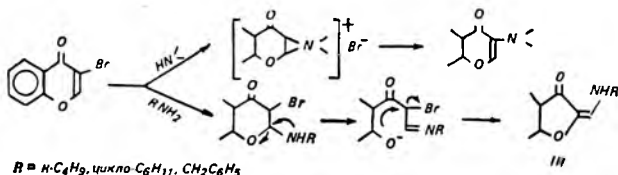
Настоящий обзор впервые систематизирует литературный материал по этому классу соединений до конца 1983 г. и имеет целью рассмотрение методов синтеза, строения и синтетических приложений ЕК для органического синтеза.

Методы синтеза ЕК

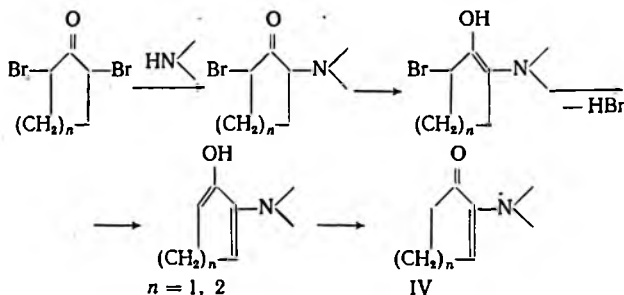
Аминирование галогенкетонатов. Впервые ЕК получены бромированием α,β -непредельных кетонатов с последующим их аминированием [16]. Исследованию этой реакции посвящена серия работ Кромвелла и сотр. При взаимодействии дибромхалконов с вторичными аминами первоначально было установлено образование только ненасыщенных α -аминокетонатов (I) [17], в дальнейшем показано [18—20], что в реакции образуются также α,β -диаминокетонаты (II). Механизм реакции предполагает образование внутренних четвертичных аммониевых солей:



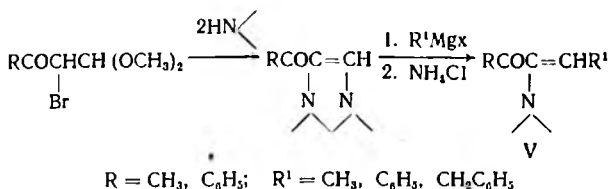
3-Бензохромон с вторичными аминами реагирует аналогично [21], однако реакция с первичными аминами сопровождается сужением цикла с образованием продуктов перегруппировки (III) [22]:



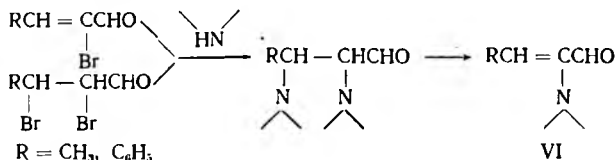
Взаимодействие 2,5-дибромциклопентанона с морфолином в эфирном растворе приводит к получению ЕК (IV) с высоким выходом [23, 24], однако 2,6-дибромциклогексанон в этой реакции наряду с (IV) с выходом 26 % образует продукт перегруппировки Фаворского — 1-циклопентенкарбосиморфолид. Соотношение ЕК : амид существенно зависит от растворителя [25]: в более полярном преимущественно образуется ЕК (97 % в гексаметилфосфортриамиде), в менее полярном — амид (96 % в хлороформе). Авторы предполагают, что механизм образования IV включает нуклеофильное замещение атома брома с последующим 1,4-отщеплением HBr:



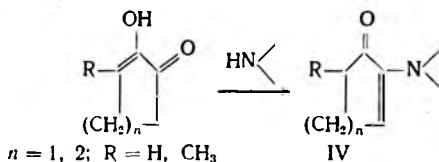
ЕК алифатического ряда (V) получены действием реактивов Гриньяра на ендиаминокетоны [26, 27] согласно схеме:



Действием вторичных аминов (диметиламин, пиперидин, морфолин) на α -бром- или α, β -дибромзамещенные альдегиды с хорошим выходом получены соответствующие формилпроизводные енаминов (VI) [28]:



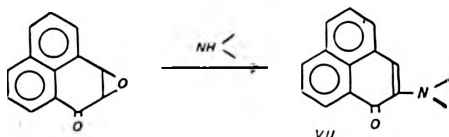
Взаимодействие α -дикетонов с аминами. Реакция α -дикетонов с аминами является общим удобным способом получения ЕК, особенно широко используемым в ряду циклических α -дикетонов, существующих преимущественно в енольной форме. Так, реакцией 1,2-циклопентандиона [24, 29], 3-метил-1,2-циклопентандиона [30, 31], 1,2-циклогександиона [32—36] с вторичными аминами получены ЕК IV:



Реакция проводится, как правило, в кипящем бензоле с азеотропным удалением воды, выход ЕК составляет 60—95%. Использование первичных аминов в этом методе, однако, малопрочно, применение метанола в качестве растворителя снижает выход ЕК до 40% [34].

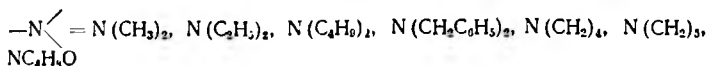
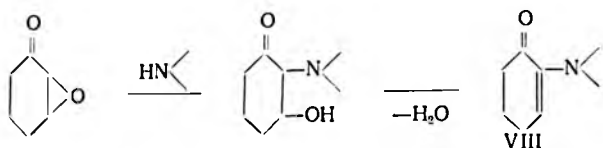
Реакция α -эпоксикетон с аминами. Известно, что аминолиз эпокси-халконов и α, β -эпоксикетон алифатического ряда приводит к α -оксид- β -аминокетонам вследствие раскрытия эпоксидного цикла со стороны β -углеродного атома [37]. В этом отношении циклические α, β -эпоксикетон занимают особое место, так как претерпевают нуклеофильное раскрытие эпоксицикла со стороны α -углеродного атома. Образующиеся при этом α -амино- β -оксикетоны способны легко (часто самопроизвольно) дегидратироваться с образованием циклических ЕК с препаративным выходом.

Кромвелл [38], по-видимому, впервые изучил реакцию 8,9-эпокси-перифлафтохинона-7 с морфолином и пиперидином, в результате которой получены ЕК (VII):



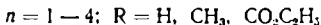
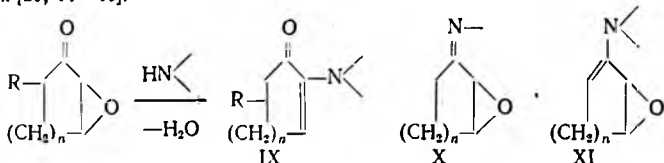
Аналогичные продукты получены при использовании 4,5-эпоксандростан-3-он-17-ола [39].

В 1970 г. американскими [40] и независимо от них советскими химиками [41] было сообщено о получении 2-аминозамещенных циклогексен-2-она-1 (VIII) реакцией 2,3-эпоксциклогексанона с вторичными аминами:



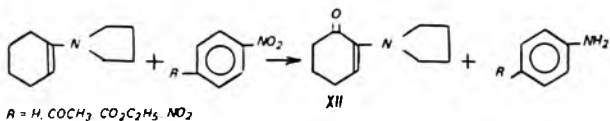
Позднее в эту реакцию были введены первичные [42] и вторичные несимметричные амины [43].

Алициклические α, β -эпоксикетоны различной степени замещения в водно-спиртовых средах легко реагируют с аммиаком и различными первичными и вторичными аминами, образуя ЕК с хорошими выходами [29, 44—46]:

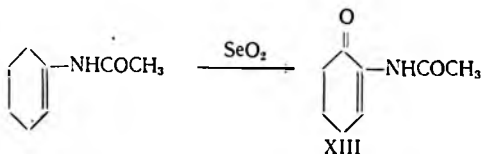


Следует отметить, что взаимодействие эпоксикетонов с первичными (метиламин, циклогексиламин) или вторичными циклическими аминами в апротонном растворителе (эфир, бензол) протекает с участием карбонильной группы и приводит к образованию соответственно эпоксиаминов (X) [47] и эпоксиенаминов (XI) [48].

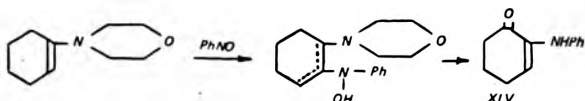
Другие методы получения. ЕК могут быть получены окислением енаминов [33]. Так, 1-пирролидиноциклогексен в сухом этилацетате окисляется кислородом при комнатной температуре в ЕК (XII) за 20 мин с выходом 17%. Этот же енамин был окислен с помощью ароматических нитросоединений, выход XII составил 30% [32]:



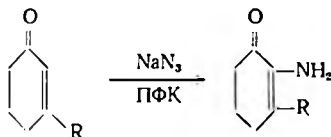
Окисление 1-ацетиламиноциклогексена двуокисью селена в кипящем дioxане дает ацетилированный ЕК (XIII) с выходом 39% [49]:



Взаимодействие нитрозобензола с морфолиноциклогексеном [50] также приводит к получению ЕК (XIV) с хорошим выходом:



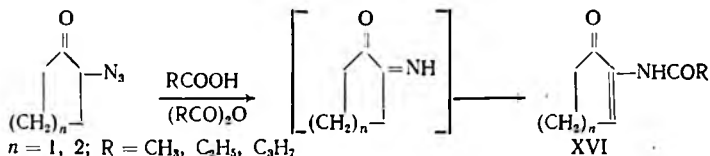
ЕК (XV) получены действием азидов на непредельные кетоны в присутствии полифосфорной кислоты [51]:



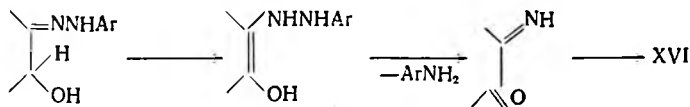
R = H, CH₃, C₆H₅

XV

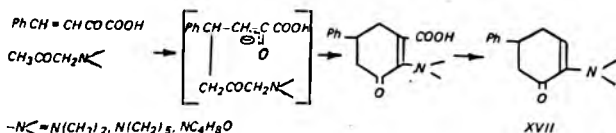
Термическое разложение 2-азидоциклогексанона в органических кислотах в присутствии одноименного ангидрида приводит к получению 2-N-ациламиноциклогексенонов (XVI) с выходом 50—80 % [52]. Сходное разложение претерпевает и 2-азидоциклопентанон [53]:



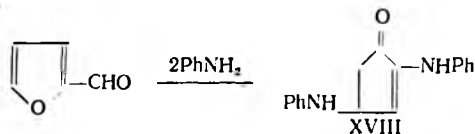
Арилгидразоны циклических ацилонов при нагревании в уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида также распадаются по N-N-связи с образованием ариламина и XVI [54]:



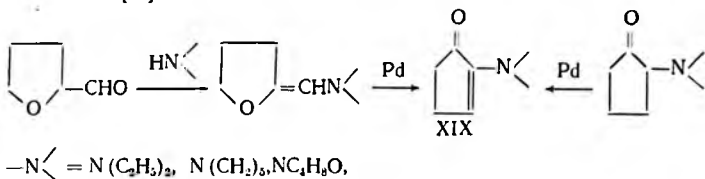
Показано [55], что конденсация бензилиденпировиноградной кислоты с аминоацетонами приводит к образованию ЕК, содержащих карбоксильную группу, легкое декарбоксилирование которых приводит к ЕК (XVII):



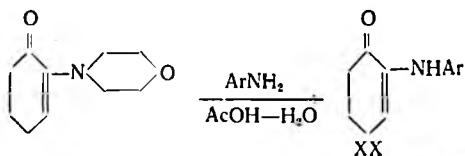
Продукт реакции фурфуrolа с анилином [56], как показали спектральные исследования [57, 58], имеет структуру ЕК (XVIII):



ЕК ряда циклопентана (XIX) могут быть получены с высокими выходами каталитической циклоизомеризацией продуктов реакции тетрагидрофурурола с вторичными аминами [59], а также каталитическим дегидрированием соответствующих α -аминокетонов над палладием при 350—370 °С [60]:



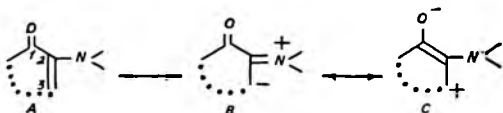
Авторами настоящей работы показано, что 2-морфолиноциклогексенон может служить удобным исходным объектом в реакции трансаминирования с целью получения 2-N-ариламинозамещенных ЕК (XX), выход которых приближается к количественному:



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, n - \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, p - \text{BrC}_6\text{H}_4, o - \text{HOC}_6\text{H}_4, o - \text{HOCC}_6\text{H}_4$

Структура и реакционная способность ЕК

Для описания распределения электронной плотности в молекуле ЕК предложены три возможные канонические формулы А—С [36]:



Если структура В является доминирующей, следует ожидать повышения нуклеофильности С-3-атома и, следовательно, ЕК будут реагировать как енамины. С другой стороны, если структура С более правильно отражает значения парциальных зарядов на атомах кислорода и углерода, химическое поведение ЕК будет напоминать поведение α, β -ненасыщенных систем. В литературе отсутствуют какие-либо сведения об относительных величинах зарядов в молекуле ЕК, поэтому относительный вес структур В и С можно оценить лишь качественно.

Хорошо известно, что в енаминах С-2-атом обладает повышенной нуклеофильностью вследствие делокализации свободной электронной пары атома азота и резонансный сигнал винильного протона в спектрах ПМР сдвигается в сторону сильных полей, что может служить качествен-

ной оценкой «енаминной» реакционной способности. Основой для подобной оценки в случае ЕК может также служить сравнение величин химических сдвигов протона при С-3 по отношению к химическим сдвигам протона при С-2 в енаминах и протона при С-3 в α , β -непредельных кетонах. Хотя подобное косвенное «измерение» электронной плотности на указанных выше углеродных атомах интуитивно кажется вполне разумным, в настоящее время оно, к сожалению, не может быть проверено экспериментом.

Значения химических сдвигов (δ , м. д.) для винильного протона циклических енаминов, ЕК, α , β — непредельных кетонов и β — енаминокетонов*

n	-N<	Енамины	$\Delta\delta_1$	ЕК	$\Delta\delta_2$	α , β -енон	β -енаминокетон	$\Delta\delta_3$
n = 1	Ry**	4,00	1,82	5,82	1,93	7,75(H β)	4,87	0,87
	Rp	4,25	1,57	5,82	1,93		5,05	0,68
	Mr	4,37	1,95	6,32	1,43		4,92	0,76
	Dm	4,16	1,93	6,09	1,66		5,06	0,79
	Ry	4,27	1,27	5,54	1,45			
n = 2	Rp	4,53	1,35	5,88	1,11	6,99(H β)	5,24	0,67
	Mr	4,57	1,18	5,75	1,24			
	Dm	4,46	1,32	5,78	1,21			

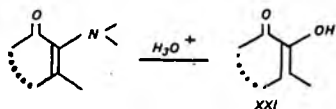
* Данные взяты из работ [24, 29, 36, 40]. ** Ry = N(CH₂)₄, Rp = N(CH₂)₃, Mr = N(CH₂)₂, Dm = N(CH₂)₂. $\Delta\delta_1 = \delta_{(ЕК)} - \delta_{(енамин)}$; $\Delta\delta_2 = \delta_{(\alpha, \beta-енон)} - \delta_{(ЕК)}$; $\Delta\delta_3 = \delta_{(\beta-енаминокетон)} - \delta_{(енамин)}$.

Из данных спектров ПМР (см. таблицу) следует, что сигнал винильного протона ЕК находится в значительно более слабых полях по сравнению с соответствующим сигналом в енаминах и этот факт можно, в первом приближении, отнести за счет большего дефицита электронной плотности на С-3-атоме ЕК. Следовательно, можно полагать, что при одинаковых заместителях и размерах цикла С-3-атом в ЕК более электрофилен, чем в енаминах.

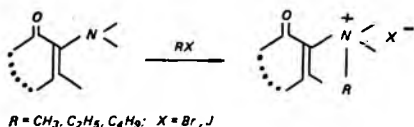
Интересно сравнить величины химических сдвигов соответствующих винильных протонов для указанных в таблице соединений с целью качественной оценки их относительной «енаминной» активности на основе приведенных $\Delta\delta$. Можно видеть, что ЕК занимают промежуточное положение между енаминами ($\Delta\delta_1 = 1,18 - 1,95$) и α , β -непредельными кетонами ($\Delta\delta_2 = 1,11 - 1,93$) и являются значительно более «слабыми» енаминами, чем β -енаминокетоны ($\Delta\delta_3 = 0,67 - 0,87$).

Наличие в ИК спектрах ЕК интенсивных полос поглощения в областях 1710—1680 и 1610—1600 см⁻¹ для пятичленных [24, 29] и 1710—1660, 1640—1610 см⁻¹ для шестичленных ЕК [40—45], практически совпадающих с соответствующими полосами поглощения α , β -непредельных кетонов, однозначно указывает на существование сопряжения карбонильной группы с двойной связью в ЕК.

Таким образом, на основании спектральных данных можно предположить, что для ЕК структура С является более приемлемой, чем «енаминная» структура В. Такой вывод вполне подтверждается имеющимися экспериментальными фактами. Так, по сравнению с енаминами ЕК весьма устойчивы к гидролизу, который осуществляется, как правило, в присутствии сильной кислоты [24, 26, 29, 44, 51] и приводит к получению α -дикетонов (XXI):

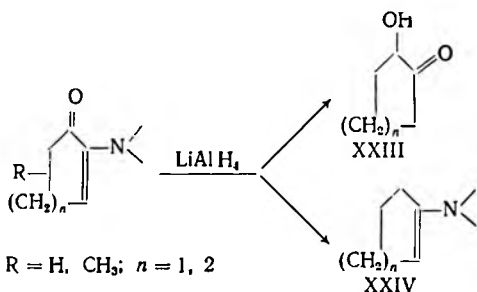


Отмечалось, например, что ЕК XII растворим в водной кислоте без гидролиза и не реагирует с этилакрилатом при кипячении в диоксане в течение трех суток [32], что подтверждает относительно высокую энергию структуры В, которая должна принимать участие в процессах гидролиза или присоединения, вероятно, вследствие влияния соседней электроноакцепторной карбонильной группы. Взаимодействие ЕК с галондными алкилами [24, 61, 62] протекает только как N-алкилирование с образованием солей аммония (XXII), C-алкилированные продукты, характерные для енаминов, в данной реакции не образуются.

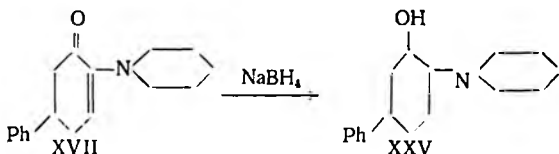


Реакции α -енаминокетонов

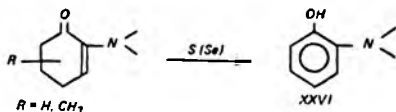
Описано немного примеров использования ЕК в органическом синтезе, касающихся главным образом превращений циклических ЕК. Так, показано, что гидрирование их над двуокисью платины приводит к селективному восстановлению двойной связи и образованию α -аминокетонов [41, 44, 45]. При использовании в качестве восстановителя алюмогидрида лития течение реакции зависит от мольного соотношения реагентов: при эквимолекулярном соотношении с выходом 60—70 % были получены ацилоны (XXIII), применение 2—3-кратного избытка восстановителя приводит к получению енаминов (XXIV) [63]:



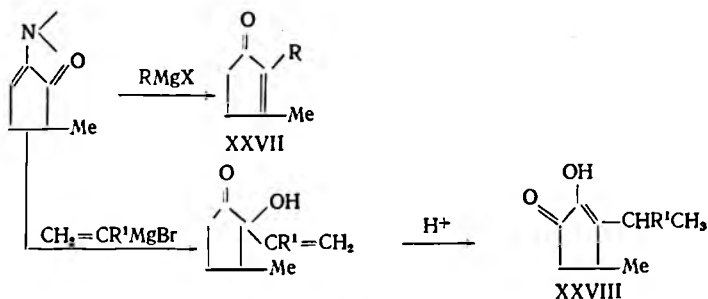
Действием борогидрида натрия в метаноле на ЕК XVII получен аминокциклогексанол (XXV) [64]:



Дегидрирование шестичленных ЕК в *o*-аминофенолы (XXVI) легко протекает при нагревании их с эквимолекулярным количеством серы или селена [63]:

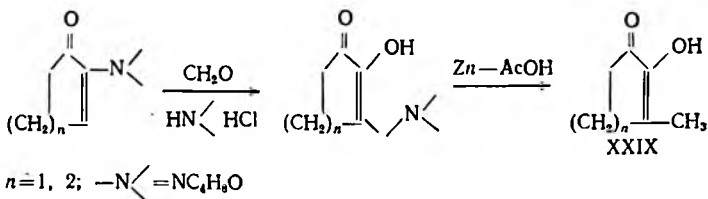


ЕК циклопентанового ряда служили исходными продуктами в синтезе дигидроjasмона [30] и 2-алкилзамещенных производных 3-метил-2-циклопентенона (XXVII) [31]. Продукты взаимодействия ЕК с винил-магнийбромидами в кислой среде перегруппировываются в 1,2-дикетоны (XXVIII) [65]:

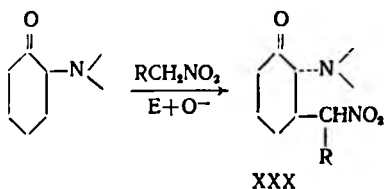


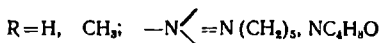
$R = \text{н-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{цикло-C}_6\text{H}_{11}; R' = \text{H, CH}_3$

Реакция Манниха в применении к ЕК позволила получить ряд циклических 1,2-дионов [24, 66]; некоторые из них, например, XXIX, являются ценными продуктами пищевой и парфюмерной промышленности:

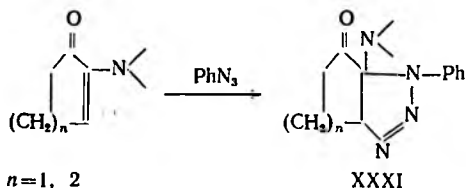


Попытки ввести в реакцию с ЕК IV ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры, вторичные амины были безуспешными [67], однако шестичленные ЕК реагируют с нитроалканами, образуя аддукты (XXX) с умеренными выходами:

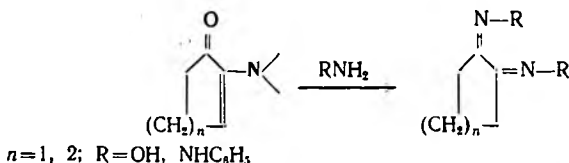




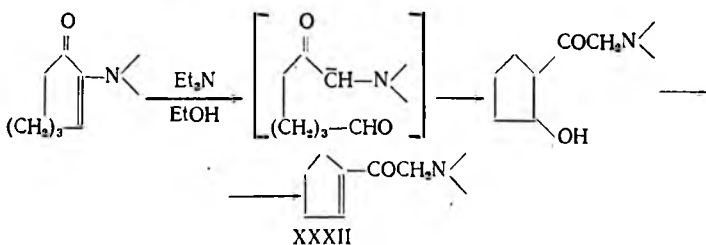
Присоединение фенилазида к IV [67], как и в случае енаминов, протекает региоспецифично с образованием производных триазолина (XXXI):



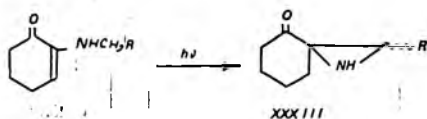
Взаимодействие ЕК с фенилгидразином приводит к бис-фенилгидразонам соответствующих α -дикетонов [67], в случае применения абсолютного спирта в качестве растворителя был получен монофенилгидразон [68]. Аналогично протекает реакция с гидроксиламином [69], полученные диоксими находят применение в качестве хелатирующих агентов для экстракции ионов тяжелых металлов.



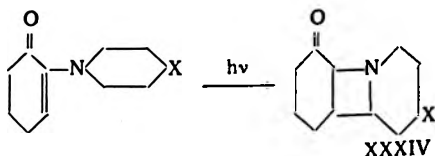
Показано [46, 70], что 2-амино-2-циклопентеноны изомеризуются под действием триэтиламина в 1-аминоацетилциклопентены (XXXII):



Французскими химиками изучалось фотохимическое поведение ЕК. При фотоллизе 2-алкиламиноциклогексенонов образуются α -кетоазетидины (XXXIII) [71]:

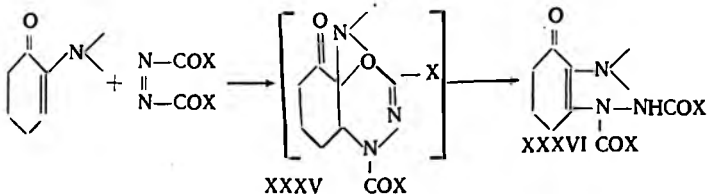


Фотолиз 2-диалкиламинозамещенных циклогексенонов приводит к образованию α -кетоазетидинов (XXXIV) [62]:



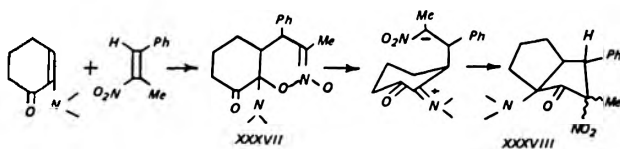
X=CH₂, O

Диэтоксикарбонилдимид присоединяется к ЕК с образованием производных 2-амино-3-(N, N'-диэтоксикарбонил) гидразиноклогексен-2-она (XXXVI) [72], в качестве промежуточного продукта с количественным выходом выделен 1, 3, 4-оксадиазин (XXXV):



X=OC₂H₅; -N<=N(CH₂)₆, NC₄H₉O

Весьма интересна протекающая с сужением цикла реакция 2-морфолиноклогексенона с 1-фенил-2-нитропропеном [73]:



Механизм этой реакции предполагает нуклеофильное расщепление N-оксид-1,2-оксазина (XXXVII) с образованием дипольного интермедиа и последующим переносом отрицательного заряда на карбонильный атом кислорода. 1,2-Сдвиг соседней метиленовой группы дает конечный продукт (XXXVIII).

ЛИТЕРАТУРА

- Hickmott P. W. *Tetrahedron*, 1982, v. 38, No 14, p. 1975; No 23, p. 3363.
- Фрейманис Я. Ф. Химия етаминокетонов, етаминиминнов, етаминоттонов.— Рига, 1974.
- Greenhill J. V.—*Chem. Soc. Rev.*, 1977, v. 6, No 3, p. 277.
- Якимович С. И., Зерова И. В.—*Вопросы физической органической химии*, вып. 1.—Л., 1980, с. 45.
- Пат. Швейцарии 439864, 1974; опубл. в БИ, 1974, № 30.
- Ahmed F. R., Bagli J., Canada.—*J. Chem.*, 1982, v. 60, No 21, p. 2687.
- Osman S. A. A., Abdalla A. A., Alaib M. O.—*J. Pharm. Sci.*, 1983, v. 72, No 1, p. 68.
- Bowman R. E., Closier M. D., Islip P. J.—*Tetrahedron Lett.*, 1964, p. 1897.
- Schroeder K., Zeeck A.—*Tetrahedron Lett.*, 1973, No 50, p. 4995.
- Chin I-Ching, Kohn H.—*J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, No 17, p. 2857.
- Takahashi S., Serita K., Arai M.—*Tetrahedron Lett.*, 1983, v. 24, No 5, p. 499.
- Tresselt D., Eckardt K., Ihn W., Radics L., Reihardt G.—*Tetrahedron*, 1981, v. 37, No 10, 1961.

13. Muroi M., Haibara K., Asai M., Kamiya K., Kishi T.—*Tetrahedron*, 1981, v. 37, No 6, p. 1123.
14. Noble M., Noble D., Sykes R. B.—*J. Antibiot.*, 1977, v. 30, p. 455.
15. Hornemann U., Eggert J. H., Honor D. P.—*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, p. 11.
16. Dufraisse C., Moureu H.—*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1927, v. 41, p. 1370.
17. Cromwell N. H.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, p. 1672.
18. Cromwell N. H.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, p. 2897.
19. Cromwell N. H., Cram D. J.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1943, v. 65, p. 301.
20. Cromwell N. H., Witt I. H.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1943, v. 65, p. 308.
21. Winter C. W., Gamilton C. S.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 3999.
22. Gammil R. B., Nash S. A., Mizsak S. A.—*Tetrahedron Lett.*, 1983, v. 24, No 33, p. 3435.
23. Sato K., Kojima Y., Sato H.—*J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, No 7, p. 2374.
24. Sato K., Inoue S., Kitagawa T., Takahashi T.—*J. Org. Chem.*, 1973, v. 38, No 3, p. 551.
25. Sato K., Inoue S., Ohashi M., Kuranami S.—*Chem. Lett.*, 1975, p. 405.
26. Duhamel P., Duhamel L., Truxillo V.—*Tetrahedron Lett.*, 1974, p. 51.
27. Duhamel L., Ple G., Commare P., C. r. 1974, v. 278, serie C, p. 1113.
28. Klein J. L., Combrct J. C.—*Bull. Soc. Chim. Fr.*, part. 11, 1983, p. 28.
29. Тищенко И. Г., Полозов Г. И.—*Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.*, 1975, № 2, с. 29.
30. Dahill R. T., Jr.—*J. Org. Chem.*, 1966, v. 31, p. 2694.
31. Заявка Нидерландов 6604284, 1966; С. А. 1967, v. 66, 46137.
32. Danishefsky S., Cavanaugh R.—*Chem. and Ind. (London)*, 1967, p. 2171.
33. Jerussi R. A.—*J. Org. Chem.*, 1969, v. 34, p. 3468.
34. Ковалева В. Н., Козлов Н. С.—*ЖОрХ*, 1973, т. 9, № 11, с. 2254.
35. Ohashi M., Takahashi T., Inoue S., Sato K.—*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, v. 48, p. 1892.
36. Cone E. J., Garner R. H., Hayes A. W.—*J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, p. 4436.
37. Семенова С. Н., Караван В. С.—*Вопросы физической органической химии*, вып. 1, Л., 1980, с. 3.
38. Cromwell N. H., Carps D. B., Palmer S. E.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 1226.
39. Irmischer K.—*Tetrahedron Lett.*, 1964, No 38, p. 2707.
40. Tobias M. A., Strong J. G., Napier R. P.—*J. Org. Chem.*, 1970, v. 37, No 26, p. 1709.
41. Ковалева В. Н., Миндель М. С., Козлов Н. С.—*Докл. АН БССР*, 1970, т. 14, № 7, с. 626.
42. Ковалева В. Н., Емельянов Н. П., Козлов Н. С.—*Докл. АН БССР*, 1971, т. 15, № 7, с. 617.
43. Козлов Н. С., Ковалева В. Н., Монсеенок Л. И.—*Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук*, 1980, № 1, с. 85.
44. Тищенко И. Г., Полозов Г. И.—*Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.*, 1972, № 2, с. 23.
45. Тищенко И. Г., Полозов Г. И.—*Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.*, 1975, № 2, с. 21.
46. Баленкова Е. С., Горохова М. А., Фролов Е. Б.—*Вестн. Московского ун-та. Сер. 2, хим.*, 1978, т. 19, № 3, с. 346.
47. Баленкова Е. С., Горохова М. А.—*ЖОрХ*, 1977, т. 13, № 8, с. 1625.
48. Полозов Г. И., Тищенко И. Г., Абрамов А. Ф.—*ЖОрХ*, 1980, т. 16, с. 765.
49. Boar R. B., McGhie J. F., Robinson M., Barton D. H. R., Horwell D. C., Stick R. V.—*J. Chem. Soc., Perkin I*, 1975, p. 1237.
50. Lewis J. W., Myers P. L.—*J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1972, p. 2521.
51. Mitsuhashi K., Nomura K.—*Chem. Pharm. Bull.*, 1965, v. 13, p. 951.
52. Ермолаев К. М.—*ЖОрХ*, 1972, т. 8, с. 1828.
53. Ермолаев К. М., Майминд В. И.—*ЖОрХ*, 1969, т. 5, с. 1218.
54. Shemyakin M. M., Maimind V. I., Ermolaev K. M., Bamdas E. M.—*Tetrahedron*, 1965, v. 21, p. 2771.
55. Koffet J. C., Jung L., Cordier P.—*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, No 12, p. 4320.
56. Барвинок М. С., Куприк В. С., Мазурик В. В., Семенов Г. И.—*ЖОХ*, 1961, т. 31, № 2, с. 632.
57. Lewis K. G., Mulguiney C. E.—*Chem. and Ind. (London)*, 1968, p. 1249.
58. Boyce G. A., Hooper D. L.—*Chem. and Ind. (London)*, 1970, p. 871.
59. Караханов Р. А., Вартамян М. М., Апаиднев Р. Б., Игнатенко А. В.—*ЖОрХ*, 1982, т. 18, № 1, с. 226.
60. Караханов Р. А., Вартамян М. М., Апаиднев Р. Б., Каржавина Н. П.—*Изв. АН СССР. Сер. хим. наук*, 1982, с. 1905.
61. Ковалева В. Н., Стремек И. П., Козлов Н. С.—*ЖОрХ*, 1976, т. 12, № 1, с. 76.
62. Arnould J. C., Cossy J., Pete J. P.—*Tetrahedron*, 1980, v. 36, N 11, p. 1585.

63. Тищенко И. Г., Полозов Г. И.—Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 6, с. 96.
 64. Koffet J. C., Jung L., Cordier P.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, No 12, p. 4324.
 65. Maignan C., Rouessac F.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1973, No 4, p. 1454.
 66. Ohashi M., Takahashi T., Inoue S., Sato K.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, No 6, p. 1892.
 67. Полозов Г. И., Тищенко И. Г.—Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, № 3, с. 62.
 68. Яхонтов Л. Н., Ллушаков Р. Г., Проинна Е. В., Смирнова В. Г.—Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 2, с. 389.
 69. Заявка ФРГ 2747657, 1977; С. А., 1979, v. 91, 123462.
 70. Баленкова Е. С., Горохова М. А.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 896.
 71. Arnould J. C., Cossy J.—Pete J. P., Tetrahedron, 1981, v. 37, No 10, p. 1921.
 72. Forchiassin M., Pitacco G., Risaliti A., Russo C., Valentin E.—J. Teterocycl. Chem., 1983, v. 20, No 2, p. 305.
 73. Barbarella G., Pitacco G., Russo C., Valentin E.—Tetrahedron Lett., 1983, v. 24, No 15, p. 1621.

Поступила в редакцию
15.10.83.

НИИ ФХП

УДК 541.11

*А. С. СКОРОПАНОВ, Т. А. КИЗИНА, И. А. БУЛГАК,
 Г. С. ПЕТРОВ, А. А. ВЕЧЕР, Н. Л. СИКОРСКАЯ,
 Ю. Н. НОВИКОВ, М. Е. ВОЛЬПИН*

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОИСТОГО СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА ПЕРВОЙ СТУПЕНИ С $FeCl_3$

Слоистые соединения графита (ССГ) с хлоридом железа (III) в качестве компонента внедрения являются одними из наиболее изученных представителей этого класса неорганических веществ. Однако литературные сведения относительно особенностей их поведения при нагреве недостаточно полны, а зачастую и противоречивы [1—5]; для ССГ- $FeCl_3$ первой ступени они практически полностью отсутствуют. Информация же такого рода необходима для решения вопросов практического использования материалов при повышенных температурах, кроме того, она дает представление об особенностях межчастичного взаимодействия в веществах. Это диктовало необходимость комплексного исследования свойств I ступени ССГ- $FeCl_3$ в условиях теплового воздействия на него.

Цель настоящей работы — проведение термического анализа (ТА) до 800 К слоистого соединения графита с хлоридом трехвалентного железа состава $C_{7,7}FeCl_3$.

Синтез и идентификация соединения проводились, как и ранее в [1, 5]; $C_{7,7}FeCl_3$ представляет собой ССГ первой ступени с содержанием $FeCl_3$ в 63,7 вес %.

Исследование $C_{7,7}FeCl_3$ выполнялось методами динамической термогравиметрии (ТГ), количественного дифференциального термического анализа (ДТА), тройного теплового моста с привлечением рентгенофазового (РФА), спектрометрического и спектроскопического анализов. ДТА проводился как и в [6], ТГ осуществлялся на весах Мак-Бена [7], с помощью установки тройного теплового моста [8] выполнялось определение теплоемкости (C_p) в температурном интервале 350—520 К (с ошибкой не более 3 %). Состав твердых остатков после прогрева $C_{7,7}FeCl_3$ анализировался химически (реакции на $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$), с помощью РФА (CuK_{α} -излучение), а также гамма-резонансной спектроскопии; состав газовой атмосферы изучался на времяпролетном масс-спектрометре МСХ-4. Тепловое расширение соединения изучалось с помощью кварцевого dilatометра нашей конструкции, подобной [9].

Опыты выполнялись многократно на порошках $C_{7,7}FeCl_3$ с размерами частиц менее 0,25 мм массой 30 мг при скорости нагрева 1, 3,5, 5 К/мин в вакууме (1,2—1,5 Па). Теплоемкость и термическое расширение ССГ