

Сравнение ФХ малосеребряной пленки (нанос серебра 0,76 г/м²), усиленной в МБФП после монованной и двухванной обработки

ФХ пленки при $\gamma = 6$	Сбор обработки пленки	
	монованный	двух ванный
$S_{0,2+D_b}$, лк ⁻¹ ·с ⁻¹	0,28	0,27
$D_{\max}$	3,0	3,0
Db	0,01	0,01
τ усиления, мин	5	6

Интересно отметить, что усиление изображения, полученного монованной обработкой пленки после экспонирования, происходило более эффективно, чем после двухванной обработки. Это можно объяснить различной структурой частиц проявленного серебра, полученных монованной и двухванной обработкой [6] и, следовательно, его различной каталитической активностью по отношению к реакции осаждения меди из раствора МБФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haist G. Monobath Manuel. — N.-Y. — London, 1969.
2. Кириллов Н. И. Основы процессов обработки кинофотоматериалов. — М., 1977.
3. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М., 1971.
4. Биктимиров Р. С. и др. — Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1980, т. 25, с. 282.
5. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Капариха А. В., Рогач Л. П., Браницкий Г. А. А. с. 678458 (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений. — Оpubл. в БИ, 1979, № 29, с. 182.
6. Newman A. A. — J. Phot. Sci., 1967, v. 15, p. 124.

Поступила в редакцию
30.11.81.

НИИ ФХП, КазНИИтехфотопроект

УДК 547.823. + 547.818.1

А. М. ЗВОНОВ, А. П. ЛУГОВСКИЙ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

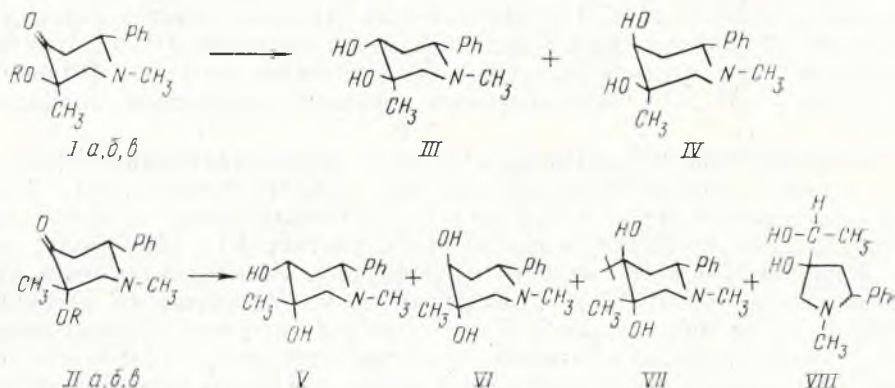
СТЕРЕОХИМИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 3-ОКСИ-4-ПИПЕРИДОНОВ И ИХ ЭФИРОВ

При восстановлении стереоизомерных 3-окси-4-пиперидонов (Ia, IIa) боргидридом натрия образуются смеси диастереомерных диолов, количественное соотношение которых определяется пространственной ориентацией гидроксильной группы [1]. Так, при восстановлении 3е-окси-4-пиперидона (Ia) количественное соотношение 3е, 4е-диола (III) и 3е, 4а-диола (IV) составляет 90 : 10 соответственно, а при восстановлении 3а-окси-4-пиперидона (IIa) соотношение 3а, 4е-диола (V) и 3а, 4а-диола (VI) составляет 52 : 48 соответственно.

С целью разработки препаративного метода синтеза индивидуальных 3,4-диоксипиперидинов с заданной конфигурацией вторичной гидроксильной группы у С-4 в настоящем сообщении нами изучено восстановление стереоизомерных 3-ацетокси-4-пиперидонов (Iб, IIб) и 3-триметилсилилокси-4-пиперидонов (Iв, IIв) боргидридом натрия, а также взаимодействие 3-окси-4-пиперидонов (Ia, IIa) с трет-бутилмагнийхлоридом.

Установлено, что при восстановлении пиперидонов (Iб, в) боргидридом натрия образуются смеси 3е, 4е-диола (III) и 3е, 4а-диола (IV), количественное соотношение которых составляет 90 : 10 и 85 : 15 соответ-

ственно. Таким образом, ацетатная и триметилсилильная защита гидроксильной группы V 3е-окси-4-пиперидона (Ia) практически не влияет на стереоселективность процесса, и восстановление боргидридом натрия пиперидонов (Ia—в) может быть использовано только для препаративного получения 3е, 4е-диола (III).



Известно, что трет-бутилмагнийхлорид успешно используется для восстановления циклических кетонов, причем стереохимический результат реакции обычно противоположный, чем при использовании боргидрида натрия [2]. Действительно, при взаимодействии 3е-окси-4-пиперидона (Ia) с трет-бутилмагнийхлоридом в качестве единственного продукта образуется 3е, 4а-диол (IV).

Взаимодействие 3а-окси-4-пиперидона (IIa) также приводит только к продукту восстановления из экваториальной области — 3а, 4а-диолу (VI). Однако, наряду с диолом (VI), происходит образование продукта присоединения трет-бутилмагнийхлорида-диола (VII), и диоксипиролидина (VIII), который образуется при восстановлении промежуточного 3-ацетил-1-метил-3-окси-5-фенилпиролидина — продукта ацилоновой перегруппировки 3а-окси-4-пиперидона (IIa).

При восстановлении пиперидонов (IIб, в) боргидридом натрия образуются смеси 3а, 4е-диола (V) и 3а, 4а-диола (VI), количественное соотношение которых составляет 70 : 30 и 80 : 20 соответственно. Преимущественное образование диола (V) при восстановлении эфиров (IIб, в) по сравнению с пиперидоном (IIа) можно объяснить исключением участия гидроксильной группы в переходном циклическом комплексе [1]. Таким образом, превращение пиперидона IIа в его триметилсилиловый эфир IIв с последующим восстановлением может быть использовано для препаративного получения 3а, 4е-диола (V).

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ в CCl_4 с концентрацией 0,005 М при толщине поглощающего слоя 10 мм сняты на приборе UR-20. Спектры ГМР 10 %-ных растворов соединений в CDCl_3 сняты на приборе Varian NA-100Д-15, внутренний стандарт ГМДС. Тонкослойное хроматографирование проводили на пластинках с незакрепленной окисью алюминия II степени активности, элюент — смесь этилацетата с метанолом 10 : 0,1.

3-Триметилсилилокси-4-пиперидоны (Iв, IIв). К раствору 21,9 г (0,1 моль) пиперидона (Iа, IIа) в 150 мл хлороформа прибавили 16,3 г (0,15 моль) триметилхлорсилана и 15,1 г (0,15 моль) триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали при 20—25 °С 12 ч, растворитель отогнали, остаток обработали 100 мл 10 %-ного раствора поташа. Маслообразный продукт экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия и после удаления растворителя хроматографировали на Al_2O_3 II степени активности, элюент — смесь эфира и гексана 1 : 10. Соединения Iв, IIв получены с выходом 83—87 % в виде бесцветных подвижных жидкостей.

В ИК спектрах этих соединений отсутствовали полосы гидроксильного поглощения, а в спектрах ПМР наблюдался сигнал группировки $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ — при 0,15 м. д.

Восстановление пиперидонов (Iб, в, IIб, в) боргидридом натрия. К раствору 0,8 г (2,7 ммоль) соединений (Iб, в) или (IIб, в) в 20 мл этилового спирта прибавляли порциями 1 г NaBH_4 . Реакционную смесь выдерживали при 20—25 °С 2 ч, растворитель отогнали, остаток подкислили до pH 5,0 5 %-ной серной кислотой, затем кипятили 1 ч для снятия силильной или ацетатной защиты и подщелачивали поташом. Выделившиеся диолы (III, IV) экстрагировали эфиром и разделяли аналогично [1].

Взаимодействие пиперидонов (Iа, IIа) с трет-бутилмагнийхлоридом. К раствору трет-бутилмагнийхлорида, приготовленного из 4,8 г (0,2 моль) магния и 18,5 г (0,2 моль) трет-бутилхлорида в 700 мл тетрагидрофурана, прибавляли при 10—15 °С раствор 4,4 г (0,02 моль) пиперидона (Iа, IIа) в 100 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь выдерживали при 10—15 °С 2 ч, разлагали 20 мл насыщенного раствора хлористого аммония и 20 мл 25 %-ного раствора аммиака. Органический слой отделяли и сушили поташом. В случае пиперидона (Iа) после отгонки растворителя и кристаллизации остатка из смеси гексана и тетрагидрофурана получено 4,1 г (92 %) 3е, 4а-диоксипиперидина (IV).

В случае пиперидона (IIа) после отгонки растворителя остаток продуктов реакции разделяли хроматографически на основной Al_2O_3 LSL 5/40, элюент — эфир 250 мл, затем смесь эфира и ацетона 1 : 1 250 мл и, наконец, метанол 150 мл. Выделены: исходный Iе, 3е-диметил-3а-окси-5е-фенил-4-пиперидон (IIа, 28 %), 4е-трет-бутил-1е, 3е-диметил-3а, 4а-диокси-5е-фенилпиперидин (VII, 12 %), Iе, 3е-диметил-3а, 4е-диокси-5е-фенилпиперидин (V, 30 %), 3-ацетил-1-метил-3-окси-5-фенилпирролидин (11 %), 1-метил-3-окси-3-1-оксизтил-5-фенилпирролидин (14 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я., Звонок А. М., Хильманович Л. А. — ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 643.
2. Nutzel K. in Houben-Weyl, Methoden der organischen chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, Band XIII/2a, s. 297.

Поступила в редакцию
12.12.81.

Кафедра органической химии

УДК 576.8(28)

Г. А. ИНКИНА

ЧИСЛЕННОСТЬ БАКТЕРИЙ В ЗАРОСЛЯХ И ОБРАСТАНИЯХ ВЫСШИХ ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ

Бактериоперифитон на высших водных растениях играет существенную роль в процессах деструкции органического вещества в водоемах. В связи с этим мы попытались оценить численность эпифитных бактерий на макрофитах и количество микроорганизмов в воде зарослей оз. Нарочь.

Наблюдения проводили в июле 1978 г. в пору наиболее интенсивной вегетации большинства водных растений. Определяли обсемененность бактериями погруженных листьев рдеста блестящего, элодеи и хары. Для количественного учета эпифитных бактерий 1 г зеленой массы переносили в колбочки со стерильной водой. Для более полного смыва микроорганизмов содержимое колбочек энергично встряхивали в течение 20 мин. В полученной суспензии определяли общую численность бактерий методом прямого счета.