

фузионных процессов, где основную роль играет объемная диффузия. Источником диффузии служил «эталон», содержащий радиоактивный углерод  $C^{14}$  в твердом растворе аустенита. Смесь (20 г Fe, 193 г C и 0,007 г  $C^{14}$ ) тщательно перемешивалась в течение 30 мин, после чего прессовались брикеты  $10 \times 5$  мм под давлением  $7 \text{ т/см}^2$ . Образцы спекались в атмосфере водорода, очищенного от кислорода и влаги, при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Микроструктура и автордиография спеченных образцов показали, что углерод полностью растворен в аустените с появлением перлитной структуры. Свободный углерод не был обнаружен, но в поверхностном слое наблюдалось обезуглероживание. Поэтому с обоих торцов образца снималось по 0,7—0,8 мм слоя. Интенсивность излучения обработанных поверхностей была одинаковой и составляла около 30 000 имп/мин. Далее были приготовлены композиции из трех образцов: статика, эталон, бризантные; динамика, эталон, бризантные; динамика, эталон, статика. Образцы контактировались с помощью специального прижимного устройства. Для улучшения контакта соприкасающиеся поверхности образцов тщательно отполировывались. Поскольку размер брикетов во всех случаях был одинаков, давление в контактном сечении было постоянным. Диффузионные отжиги проводились при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Радиометрический анализ показал, что наименьшая подвижность углерода в образцах статического прессования. В динамических и бризантных брикетах распределение углерода примерно одинаково. В образцах, полученных с использованием энергии взрыва, преобладает объемный характер диффузии, который определяется наличием металлического контакта за счет высоких температур и давлений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вязников Н. Ф., Ермаков С. С.—Металлокерамические материалы и изделия.— М., 1967.
2. Кидин И. Н. и др.—Материалы IX Всесоюзной конференции по порошковой металлургии.— Рига, 1968.
3. Федорченко И. М. и др.—Порошковая металлургия, 1970, № 1, с. 30.
4. Меерсон Г. А. и др.—Порошковая металлургия, 1970, № 2, с. 38.
5. Кидин И. Н. и др.—В сб.: Металлокерамические конструкционные материалы.— Киев, 1972, с. 77.
6. Грузин П. Л.—Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 2, с. 289.
7. Болтакс Б. И.—Диффузия в полупроводниках.— М., 1961.
8. Darken L. S. et al.—J. Metals, 1951, p. 1174.

Поступила в редакцию  
09.02.80.

НИИ ФХП

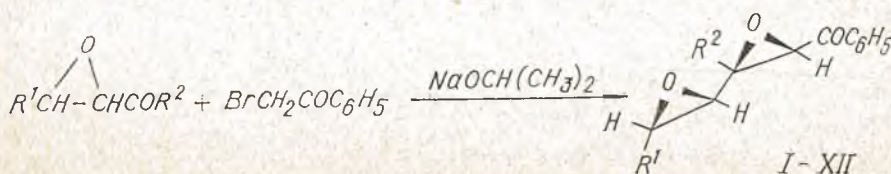
УДК 547.717'572

В. И. ТЫВОРСКИЙ, И. Г. ТИЩЕНКО, А. С. КУХАРЕВ

#### КОНДЕНСАЦИЯ БЕНЗОИЛОКСИРАНОВ С ФЕНАЦИЛБРОМИДОМ

Некоторые эпоксиды халконов в процессе их получения по Дарзану—Видману в условиях избытка галогенметиленовой компоненты образуют кетодиэпоксиды [1].

В настоящей работе мы изучили реакцию различным образом замещенных бензоилоксиранов с фенацилбромидом в присутствии эквивалента изопропилата натрия. При этом с выходом 25—60% получены арилзамещенные 1-фенил-2,3,4,5-диэпокси-1-алканоны (I—XII) (табл. 1):





$R^1=H, R^2=C_6H_5(I); R^1=CH_3, R^2=C_6H_5(II); R^1=R^2=C_6H_5(III);$   
 $R^1=4-CH_3C_6H_4, R^2=C_6H_5(IV); R^1=3-NO_2C_6H_4, R^2=C_6H_5(V); R^1=$   
 $=4-NO_2C_6H_4, R^2=C_6H_5(VI); R^1=C_6H_5, R^2=4-NO_2C_6H_4(VII);$   
 $R^1=3-NO_2-4-CH_3OC_6H_3, R^2=C_6H_5(VIII); R^1=4-BrC_6H_4, R^2=$   
 $=C_6H_5(IX); R^1=C_6H_5, R^2=4-BrC_6H_4(X); R^1=3-ClC_6H_4, R^2=$   
 $=C_6H_5(XI); R^1=4-ClC_6H_4, R^2=C_6H_5(XII).$

В реакцию конденсации с фенацилбромидом, как оказалось, вступают лишь незамещенные в бензоильном радикале оксираны или те из них, которые содержат электроноакцепторные заместители в указанном фрагменте. Электронодонорные группы понижают активность карбонильной компоненты, что характерно для реакции Дарзана—Видмана [2]. Действительно, нам не удалось выделить ожидаемый кетодиэпоксид при взаимодействии 3-фенил-2-(4-метоксибензоил) оксирана с фенацилбромидом.

Бензоилоксираны, фенацилбромид и изопропилат натрия вводились в реакцию в мольном отношении 1 : 1,3 : 1,3. Избыток фенацилбромида относительно карбонильной компоненты необходим в связи с его неизбежным расщеплением на побочный процесс самоконденсации, приводящий к образованию смеси изомерных дифенацилбромидов [3]. Максимальные выходы диэпоксидалканонов I—XII получаются при осторожном приливании к раствору бензоилоксирана в сухом эфире или тетрагидрофуране поочередно аликвот растворов фенацилбромида и изопропилата натрия, содержащих эквимолярные количества последних. Этим достигается постоянный избыток бензоилоксирана в смеси по отношению к фенацилбромиду, что уменьшает возможность его самоконденсации.

Строение полученных 1-фенил-2,3,4,5-диэпоксид-1-алканонов (I—XII) подтверждено данными элементного анализа, ИК спектров и спектров ПМР.

ИК спектры соединений I—XII характерны для ароматических кетодиэпоксидов и содержат полосу поглощения в области 1680—1685  $cm^{-1}$ , соответствующую валентным колебаниям СО-группы бензоильного радикала, а также полосы поглощения эпоксидных циклов в области 860—920 и 1200—1230  $cm^{-1}$ . Скелетные колебания ароматических ядер проявляются при 1585—1600 и 1460—1475  $cm^{-1}$ , а полосы валентных колебаний С—Н эпоксидциклов и ароматических колец наблюдаются в области 3005—3080  $cm^{-1}$ . Для соединений V—VIII, кроме того, характерны интенсивные полосы поглощения при 1350 и 1530  $cm^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям нитрогруппы, связанной с бензольным кольцом [4].

Спектры ПМР (табл. 2) также подтверждают строение соединений I—XII и свидетельствуют о выделении из реакционной смеси только одного из четырех теоретически возможных стереоизомеров. Ранее [5] на примере подобной конденсации бензоилоксиранов с эфирами монохлоруксусной кислоты нами показано, что преимущественно образующиеся диастереомеры диэпоксидсоединений имеют относительную конфигурацию 3-С- и 4-С- атомов, приведенную на схеме. Химический сдвиг протона 2-Н характерен для эпоксидов халконов с цис-расположением арильной и ароильной групп [6], что указывает на транс-конфигурацию 2,3-эпоксидцикла соединений I—XII (относительно  $R^2$  и Н). Транс-конфигурация 4,5-эпоксидцикла I—XII установлена по вициальной константе спин-спинового взаимодействия  $J_{4-Н, 5-Н}=2$  Гц [6]. Спектры ПМР всех указанных соединений содержат в области 7,14—8,02 м. д. сигналы ароматических протонов, причем два орто-протона бензоильной группы дают сигнал в более слабом поле (7,85—8,02 м. д.).

При взаимодействии 3-(4-хлорфенил)-2-бензоилоксирана с фенацилбромидом, помимо основного продукта реакции XII, с небольшим выходом получено изомерное ему диэпоксидсоединение XIII (см. табл. 1). Химический сдвиг протона 2-Н в спектре ПМР XIII (см. табл. 2) характерен для цис-расположения фенила и 2-Н в халконэпоксидах [6], а



Таблица 1

## Арилзамещенные 2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-алканы (I—XIII)

Номер соединения	Название	Выход, %	$t_{пл}$ , °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
I	1, 3-дифенил-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	30	126—127	76,5	5,3	$C_{17}H_{14}O_3$	76,7	5,3
II	1, 3-дифенил-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-гексанон	35	138—139	77,1	5,9	$C_{18}H_{16}O_3$	77,1	5,8
III	1, 3, 5-трифенил-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	41	152 <sup>a</sup>	81,1	5,1	$C_{23}H_{18}O_3$	80,7	5,3
IV	1, 3-дифенил-5-(4-толил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	36	144	80,6	5,8	$C_{24}H_{20}O_3$	80,9	5,7
V	1, 3-дифенил-5-(3-нитрофенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	54	198—200	71,7	4,6	$C_{23}H_{17}NO_5^r$	71,3	4,4
VI	1, 3-дифенил-5-(4-нитрофенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	48	199 <sup>b</sup>	71,0	4,5	$C_{23}H_{17}NO_5^d$	71,3	4,4
VII	1, 5-дифенил-3-(4-нитрофенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	54	134—135	71,5	4,6	$C_{23}H_{17}NO_5^e$	71,3	4,4
VIII	1, 3-дифенил-5-(3-нитро-4-метоксифенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	25	184	68,8	4,8	$C_{24}H_{19}NO_6$	69,1	4,6
IX	1, 3-дифенил-5-(4-бромфенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	55	179—181	66,0	4,2	$C_{23}H_{17}BrO_3$	65,6	4,1
X	1, 5-дифенил-3-(4-бромфенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	60	157—158	65,8	4,3	$C_{23}H_{17}BrO_3$	65,6	4,1
XI	1, 3-дифенил-5-(3-хлорфенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	55	114—115	73,7	4,7	$C_{23}H_{17}ClO_3$	73,3	4,6
XII	1, 3-дифенил-5-(4-хлорфенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	39	165 <sup>a</sup>	72,9	4,9	$C_{23}H_{17}ClO_3$	73,3	4,6
XIII	1, 3-дифенил-5-(4-хлорфенил)-2, 3, 4, 5-диэпоксид-1-пентанон	5	136—140	73,6	4,9	$C_{23}H_{17}ClO_3$	73,3	4,6

<sup>a</sup>  $t_{пл}$  156°C [1]; <sup>b</sup>  $t_{пл}$  207°C [1]; <sup>c</sup>  $t_{пл}$  171°C [1]; <sup>r</sup> Найдено, %: N 3,5. Вычислено, %: N 3,6; <sup>d</sup> Найдено, %: N 3,6. Вычислено, %: N 3,6. <sup>e</sup> Найдено, %: N 3,6. Вычислено, %: N 3,6.

$J_{4-H, 5-H} = 2$  Гц свидетельствует о транс-конфигурации 4,5-эпоксидцикла. При этом соединения XII и XIII, вероятно, имеют различную относительную конфигурацию 3-С- и 4-С-атомов, так как эти кетодиэпоксиды не взаимопревращаются в присутствии изопропилата натрия [5].

## Экспериментальная часть

Спектры ПМР 10 %-ных растворов соединений I—XIII в  $CHCl_3$  записаны на спектрометре Varian HA-100 с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт — ГМДС. ИК спектры  $10^{-1}M$  растворов веществ в  $CHCl_3$  получены на инфракрасном спектрофотометре Spereord 75 IR в области  $400—3700\text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2

Спектры ПМР диэпоксиспиртанов (I—IV, VII—IX, XII, XIII)

Номер соединения	Химический сдвиг $\delta$ , м. д.			
	2—Ha	4—Hб	5—Hб	CH <sub>2</sub>
I	4,41	3,54 <sup>в</sup>	2,77 <sup>в</sup> (5—CH <sub>2</sub> )	—
II	4,46	3,32	3,12 <sup>в</sup>	1,26 (дублет, J = 6 Гц)
III	4,58	3,62	3,98	—
IV	4,58	3,64	3,95	2,23 <sup>а</sup>
VII	4,66	3,62	3,97	—
VIII	4,59	3,62	3,95	3,80 <sup>а</sup>
IX	4,94 <sup>г</sup>	4,14 <sup>г</sup>	4,27 <sup>г</sup>	—
XII	4,59	3,61	3,97	—
XIII	4,14	3,26	3,84	—

<sup>а</sup> Синглет; <sup>б</sup> дублет; J<sub>4—H, 5—H</sub> = 2Гц; <sup>в</sup> мультиплет; <sup>г</sup> спектр записан в диметилсульфоксиде.

**Получение арилзамещенных 2,3,4,5-диэпоксиспиртанов (I—XIII).**  
 К раствору 10 ммоль соответствующего бензоилоксирана в 100 мл сухого эфира или тетрагидрофурана при интенсивном перемешивании и охлаждении до  $-8$ — $-5$ °C приливали поочередно пятую часть раствора 13 ммоль фенацилбромида в 50 мл сухого эфира и по каплям — пятую часть раствора 13 ммоль металлического натрия в 15 мл изопропилового спирта, доведенного сухим эфиром до объема 60 мл. После добавления каждой последующей порции алкоголя смесь перемешивали 5—10 мин. Через 1 ч избыток основания нейтрализовывали ледяной уксусной кислотой до pH 6—7, реакционную смесь обрабатывали 50 мл воды, нерастворившиеся кристаллические продукты VI, VII, IX, X отделяли, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из смеси изопропиловый спирт — метилэтилкетон (1:1). Эфирный слой сушили безводным сульфатом натрия и остаток после удаления растворителя кристаллизовали из смеси изопропиловый спирт — эфир (4 — 7:1). Из маточников кристаллизации диэпоксида XII дробной кристаллизацией выделили его изомер XIII.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bodfors S.—Ber., 1916, Bd. 49, S. 2795.
2. Sipos G., Schöbel G., Balaspiri L.—Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1971, v. 68, p. 149.
3. Stevens C. L., Church R. J., Traynelis V. J.—J. Org. Chem., 1954, v. 19, p. 522.
4. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений.—М., 1977, с. 160.
5. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Тыворский В. И., Глазков Ю. В., Машенков В. А., Хильманович Л. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1973, № 1, с. 26.
6. Weber F. G., Liepert H.—Z. Chem, 1980, Bd. 20, S. 22.

Поступила в редакцию  
16.11.81.

Кафедра органической химии