



Таблица I

## Характеристика полученных соединений (II—XI)

Номер соединения	Название	Выход, %	$t_{кип}^{\circ} \text{С. Р.}$ мм рт. ст.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						С	Н		С	Н
II	2-изопропил-2-формилоксиран-диэтилацеталь	81	86—87 (12)	0,9361	1,4214	63,68	10,42	$C_{10}H_{20}O_3$	63,80	10,71
III	2-окси-3-метокси-2-этилпропаналядиэтилацеталь	76	97 (10)	0,9651	1,4256	58,21	10,62	$C_{10}H_{22}O_4$	58,22	10,74
IV	2-окси-3-пропокси-2-этилпропаналядиэтилацеталь	81	115 (11)	0,9386	1,4260	61,58	11,28	$C_{12}H_{26}O_4$	61,50	11,18
V	2-окси-3-изопропокси-2-этилпропаналядиэтилацеталь	69	109 (11)	0,9343	1,4242	61,68	11,08	$C_{17}H_{26}O_4$	61,50	11,18
VI	2-окси-3-бутокси-2-этилпропаналядиэтилацеталь	80	124—125 (10)	0,9343	1,4287	63,02	11,27	$C_{13}H_{26}O_4$	62,87	11,36
VII	2-окси-3-пропокси-2-изопропилпропаналядиэтилацеталь	67	116—117 (10)	0,9389	1,4292	62,95	11,22	$C_{13}H_{26}O_4$	62,87	11,36
VIII	2-окси-3-фенокси-2-этилпропаналядиэтилацеталь	82	113—114 (1)	1,0388	1,4900	67,18	8,92	$C_{15}H_{24}O_4$	67,14	9,01
IX	2-окси-3-фенокси-2-изопропилпропаналядиэтилацеталь	76	120—121 (1)	1,0272	1,4886	68,15	9,22	$C_{16}H_{26}O_4$	68,05	9,28
X	2-окси-3-бутилтно-2-этилпропаналядиэтилацеталь	83	99—100 (1)	0,9706	1,4620	59,25	10,62	$C_{13}H_{26}O_3S^a$	59,65	10,67
XI	2-окси-3-бутилтно-2-изопропилпропаналядиэтилацеталь	81	106—107 (1)	0,9715	1,4626	60,78	10,66	$C_{14}H_{30}O_3S^b$	60,39	10,86

а — найдено, % S = 12,02. Вычислено, % S = 12,12.

б — найдено, % S = 11,39. Вычислено, % S = 11,51.

Параметры спектров ПМР соединений (II—XI)

Номер соединения	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д. (характер протонов, $J$ , Гц)
II	0,87, 0,97 дд [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH, 7]; 1,16, 1,20 дт (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 7); 1,85—2,3 м [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH]; 2,48, 2,66 дд (CH <sub>2</sub> -цикла, 5,5); 3,3—3,7 м (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 4,17 с (CH  )
III	0,82 т (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , 7); 1,18 т (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 7); 1,33 к (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , 7); 1,96 с (OH); 3,02—3,90 м (CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 3,35 с (CH <sub>3</sub> O); 4,25 с (CH).
IV	0,58—1,7 м (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 1,95 с (OH); 3,0—3,9 м (CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 4,22 с (CH).
V	0,82 т (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C, 7); 1,08 д [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH, 7)]; 1,13, 1,15 дт (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 7); 1,35—1,62 м (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 1,09 с (OH); 3,15—3,84 м (CH—O—CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 4,25 с (CH).
VI	0,62—1,63 м (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 2,11 с (OH); 3,16—3,88 м (CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 4,28 с (CH).
VII	0,90 д [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH, 7]; 1,16 т (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 7); 1,36—2,01 м [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH]; 2,16 с (OH) 3,08—3,90 м (CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 4,35 с (CH).
VIII	0,96 т (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C, 7); 1,13 т (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 7); 1,33—1,93 м (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C); 2,06 с (OH); 3,26—3,96 м (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—CH <sub>2</sub> ); 4,40 с (CH); 6,61—7,43 м (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).
IX	0,98 д [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH, 7]; 1,15 т (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 7); 1,8—2,3 м [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH]; 2,16 с (OH); 3,3—4,13 м (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—CH <sub>2</sub> ); 4,50 (CH); 6,66—7,40 м (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).
X	0,66—1,83 м (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —C, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 2,13 с (OH); 2,43 т (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —S—CH <sub>2</sub> , 6,8); 2,46, 2,65 дд (CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S—CH <sub>2</sub> , 13); 3,33—3,95 м (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 4,30 с (CH).
XI	0,87 т (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , 7); 6,85 д [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH, 7]; 1,14 т (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 7); 1,29—1,63 м (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); 1,67—2,07 м [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH, OH]; 2,42 т (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —S—CH <sub>2</sub> , 6,8); 2,46, 2,65 дд (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —S—CH <sub>2</sub> , 13); 3,22—3,89 м (2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 4,28 с (CH).

Строение синтезированных соединений (II—XI) подтверждено данными элементного анализа (табл. 1), ПМР — (табл. 2) и ИК спектрами.

В ПМР спектрах соединений (III—IX) сигналы неэквивалентных протонов метиленовых групп, связанных с кислородом, частично или полностью перекрываются с мультиплетом аналогичных протонов этокси-групп в области 3,0—4,13 м. д. И только в случае соединения (V) сигнал указанных протонов удается выделить в виде двух дублетов с  $\delta$  3,20 и 3,33 м. д. и КССВ, равной 10 Гц. ПМР спектры продуктов меркаптолиза (X—XI) значительно проще, так как сигналы протонов метиленовых групп, связанных с атомами кислорода и серы, не перекрываются. При этом неэквивалентные протоны метиленовой группы, связанной с атомом серы, дают два дублета с одинаковыми для обоих соединений  $\delta = 2,46$  и  $\delta = 2,65$  м. д. ( $J = 13$  Гц).

В целом число сигналов в ПМР спектрах, их мультиплетность и химические сдвиги (см. табл. 2) соответствуют структуре соединений (II—XI),

образующихся путем раскрытия эпоксицикла со стороны незамещенного атома углерода.

В ИК спектрах разбавленных растворов ( $10^{-3}$  мол/л) соединений (III—XI) в  $CCl_4$  имеются узкие полосы средней интенсивности в области  $3530—3565\text{ см}^{-1}$ , обусловленные наличием связанных внутримолекулярно гидроксильных групп. Очень сильное поглощение в области  $1050—1125\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии эфирных связей. Для всех указанных соединений отсутствует поглощение в области  $800—900\text{ см}^{-1}$ , которое отмечено у исходных ацеталей (I, II) и относится к валентным колебаниям эпоксицикла.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений (II—XI) сняты на спектрофотометре UR-20 в растворе  $CCl_4$ , ПМР спектры — на спектрометре Varian-NA-100 с рабочей частотой 100 МГц (10 %-ные растворы в  $CCl_4$ , внутренний стандарт TMC). Индивидуальность синтезированных соединений установлена методом ТСХ на пластинках Silufol.

Диэтилацеталь 2-изопропил-2-формилоксирана (II) получен по известной методике [4]. Его физико-химические константы и ПМР-спектр приведены в табл. 1 и 2.

**Диэтилацетали 2-окси-3-алкокси-2-алкилпропаналей (III—VII).** К раствору 50 мг гидроксида натрия в 50 мл метилового, пропилового, бутилового или изо-пропилового спирта добавляли при перемешивании 0,05 моля ацеталей формилоксиранов (I, II). Затем реакционную смесь кипятили в течение 25—30 ч (в случае соединения (V) 60 ч), избыток спирта отгоняли и перегонкой при пониженном давлении выделяли продукты (III—VII).

**Диэтилацетали 2-окси-3-фенокси-2-алкилпропаналей (VIII—IX).** К смеси 45 мг гидроксида натрия и 0,05 моля фенола добавляли при перемешивании 0,05 моля соответствующего ацетала (I, II). Затем реакционную смесь кипятили в течение 5 ч. Продукты реакции выделяли перегонкой при пониженном давлении.

**Диэтилацетали 2-окси-3-бутилтио-2-алкилпропаналей (X—XI).** 0,005 моля гидроксида калия растворяли в 40 мл 80 %-ного этанола. К полученному раствору добавляли 0,06 моля бутилмеркаптана и при перемешивании в течение получаса приливали 0,05 моля ацетала (I, II). Затем реакционную смесь оставляли при комнатной температуре в течение 48 ч. После отгонки растворителя и избытка бутилмеркаптана продукты реакции выделяли перегонкой при пониженном давлении. Выход и физико-химические константы соединений (X—XI) приведены в табл. 1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 18.
2. Ревинский И. Ф., Тищенко И. Г., Нахар Прадип.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 2, с. 75.
3. Wright J. B. et al.— J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 1690.
4. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Vann Ess P. R.— J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4883.

Поступила в редакцию  
12.04.83.

Кафедра органической химии

УДК 547.442.5

В. Н. СЫТИН, И. Г. ТИЩЕНКО,  
В. П. СУБОЧ, Л. И. КРАСОВСКАЯ

#### ОБ ОДНОЙ ОШИБОЧНОЙ ТРАКТОВКЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ХАЛКОНА С ОРТО-НИТРОАНИЛИНОМ

В работе [1], вошедшей в справочную химическую литературу [2, 3], а также в обзор [4], продукту щелочной конденсации халкона с о-нитроанилином приписано строение N, N-бис-( $\alpha$ -фенацилбензил)-о-нитроанилина (I), содержащего третичный атом азота и являющегося, судя по-