

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

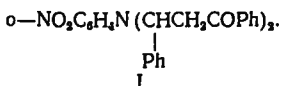
УДК 547.442.5

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

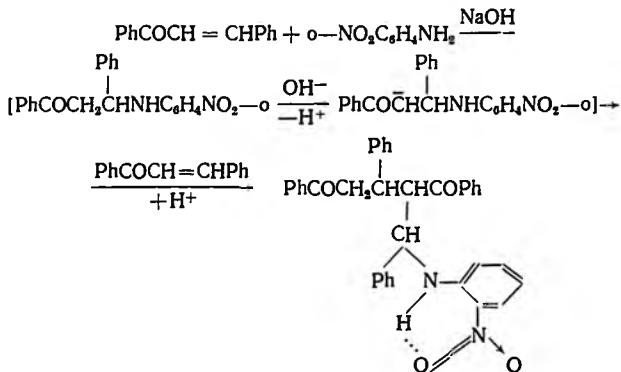
#### ОБ ОДНОЙ ОШИБОЧНОЙ ТРАКТОВКЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ХАЛКОНА С ОРТО-НИТРОАНИЛИНОМ

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-

данном элементного анализа, продуктом конденсации двух молекул халкона с одной молекулой *o*-нитроанилина:



Исследование строения образующегося соединения (I) с привлечением ИК, ПМР-и масс-спектров показало, однако, что такое утверждение является ошибочным. В действительности при взаимодействии указанных компонентов в условиях основного катализа образуется изомерный приведенному аддукту (I) аминокетон 5-(*o*-нитроанилино)-4-бензоил-1, 3, 5-трифенил-1-пентанон (II). Образование последнего в присутствии гидроксида натрия можно рассматривать как разновидность конденсации Михаэля, протекающей по схеме:



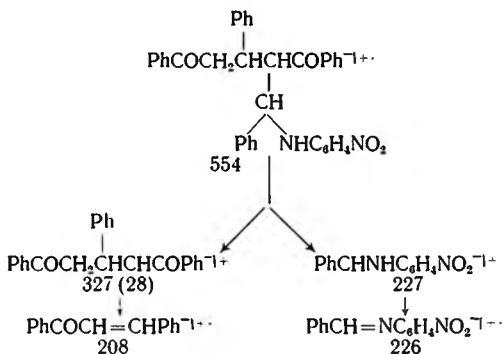
II

В ИК спектре аминокетона (II), записанного в КВг, валентные колебания NH и C=O групп проявляются в области 3305 и 1680, 1652 см<sup>-1</sup>. В ИК спектре соединения (II), снятого в растворе хлороформа, поглощению карбонильных групп соответствует только одна полоса при 1668 см<sup>-1</sup>. Валентным колебаниям NH группы отвечает полоса при 3325 см<sup>-1</sup>, положение которой не изменяется и при записи ИК спектров разбавленных растворов (CCl<sub>4</sub>, 10<sup>-3</sup> M).

В спектре ПМР аминокетона (II) (раствор в CDCl<sub>3</sub>) наблюдаются следующие сигналы: мультиплет с центром при 3,44 м. д. (две АВ-системы 2H, CH<sub>2</sub>), мультиплет с центром при 4,08 м. д. (метинный протон — X-часть, CHCH<sub>2</sub>), дублет дублетов с центрами при 4,44 и 4,54 м. д. (метинный протон в α-положении к бензоильной группе, CHCOPh) и дублет дублетов с центрами при 5,08 и 5,15 м. д. (метинный протон в α-положении к атому азота, CHNH). Сигнал при 9,88 м. д., представляющий собой уширенный дублет (*J*=7,8 Гц), обусловлен резонансом аминного протона, что подтверждается его обменом на дейтерий в присутствии следов трифторуксусной кислоты. Сигналы ароматических протонов (24 H) находятся в интервале δ 6,40—8,28 м. д. Для правильного отнесения химических сдвигов протонов, проявляющихся в спектре в виде мультиплета с центром при 6,52 м. д. (2 H) и слегка расщепленного дублета с центром при 8,16 м. д. (1 H, *J*=8 Гц), нами записан спектр ПМР исходного *o*-нитроанилина, который показал, что эти протоны относятся к протонам ароматического кольца аминного фрагмента аминокетона. Как видно из спектра ПМР, химический сдвиг аминного протона смещен в сторону слабого поля по сравнению с химическим сдвигом аминного протона в

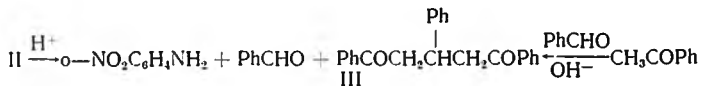
5-( $\alpha$ -нафтиламино)-4-бензоил-1, 3, 5-трифенил-1-пентаноне (6,54 м. д.) [5] на 3,34 м. д. вследствие электронного влияния нитрогруппы и наличия внутримолекулярной водородной связи.

В масс-спектре аминокдикетона (II) наблюдаются пики молекулярного иона  $M^+$  (554) и ряда фрагментов (приведены пики ионов с интенсивностью  $>40\%$  от максимального): 73 (43), 77 (58), 78 (42), 104 (42), 105 (80), 106 (42), 180 (47), 206 (44), 208 (51), 209 (43), 220 (45), 226 (100), 227 (49), 295 (42), 328 (40). Как видно из масс-спектра, записанного при ионизирующем напряжении 70 эВ, интенсивность молекулярного иона составляет около 1,5%. Максимальной интенсивностью обладает пик, отвечающий азометиновому фрагменту  $[PhCH=NC_6H_4NO_2]^+$  ( $m/z$  226), который может образоваться при масс-спектрометрической перегруппировке по типу перегруппировки Мак-Лафферти или в результате распада аминокдикетона по  $\beta$ -углеродной связи с образованием двух фрагментов с  $m/z$  327 и 227, дальнейшая фрагментация последнего дает пик с максимальной интенсивностью:



Таким образом, анализ спектральных данных, а также данные ТСХ показывают, что выделенный аминокдикетон (II) является одним индивидуальным диастереомером из четырех теоретически возможных.

Аминокдикетон (II) легко превращается в присутствии кислых агентов в 1, 3, 5-трифенил-1, 5-пентандион (III). Так, при выдерживании раствора аминокдикетона (II) в трифторуксусной кислоте в течение суток или при кипячении в смеси уксусной и соляной кислот в отношении 2 : 1 происходит его расщепление по типу ретроальдольного распада до дикетона (III), бензальдегида и о-нитроанилина:



Строение дикетона (III) подтверждено ИК, ПМР- и масс-спектрами, а также встречным синтезом из ацетофенона и бензальдегида [6].

ИК спектр дикетона (III) ( $CCl_4$ ,  $cm^{-1}$ ): 1680 ( $C=O$ ). ПМР спектр ( $CCl_4$ ,  $\delta$ , м. д., ТМС): центр мультиплета АВ, А'В' 3,18 (4 Н),  $J_{AB} = J_{A'B'} = 8$  Гц; Х-часть — центр мультиплета 3,85 (1 Н). Мультиплет ароматических протонов (15 Н) находится в интервале  $\delta$  6,84—7,90 м. д. Масс-спектр ( $m/e$ ): 328 (M), 208, 105, 77.

#### Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol, элюент эфир — гексан (2 : 1) (проявление в парах йода). Спектры ПМР записаны на спектрометре JNM PS-100 при

рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры сняты на спектрофотометре Spесord 75 IR. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

**5-(о-Нитроанилино)-4-бензоил-1,3,5-трифенил-1-пентанол (II).** а) [1]. К раствору 4 г (0,019 г-мол) халкона и 2,62 г (0,019 г-мол) о-нитроанилина в 115 мл этилового спирта прибавляют 4 г NaOH в небольшом количестве воды. Выпавший осадок промывают водой, затем горячим спиртом и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Получают 1,05 г (19 %) аминокдикетона (II), представляющего собой иглы светлоранжевого цвета;  $t_{пл} = 240-241^\circ\text{C}$ . По данным [1],  $t_{пл} = 243^\circ\text{C}$ .

б) К раствору 4,16 г (0,02 г-мол) халкона и 3,45 г (0,02 г-мол) о-нитроанилина в 40 мл изопропилового спирта прибавляют 1 мл насыщенного метанольного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь оставляют на сутки при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом и перекристаллизовывают из смеси диоксиана с изопропиловым спиртом (1:2). Получают 1,55 г (28 %);  $t_{пл} 240-241^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 78,18; Н 5,74; N 4,94.  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 77,96; Н 5,45; N 5,05. Проба смешения аминокдикетона (II), полученного по известной методике а) и предложенной нами (методика б), не дала депрессии температуры плавления.

**Кислотное расщепление 5-(о-нитроанилино)-4-бензоил-1,3,5-трифенил-1-пентанона.** Раствор 1 г аминокдикетона (II) в 10 мл трифторуксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение суток, затем нагревают до кипения в течение 5 мин, охлаждают и выливают в воду. Образовавшиеся продукты экстрагируют эфиром, вытяжки промывают водой, нейтрализуют поташом и после отгонки растворителя бензилидендиацетофенон (III) и о-нитроанилин выделяют с количественным выходом хроматографированием на колонке с силикагелем, элюируя дикетон (III) в качестве первой зоны, элюент эфир — гексан (1:1). Температура плавления бензилидендиацетофенона и о-нитроанилина соответствовала данным литературы (84 [6] и  $71,5^\circ\text{C}$ ). Бензальдегид выделяют из реакционной смеси после разбавления водой путем отгонки его с водяным паром и идентифицируют по 2,4-динитрофенилгидразону ( $t_{пл} = 236^\circ\text{C}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tambor J., Wildi F.— Ber., 1898, B. 31, T. 1, S. 349.
2. Veilst., 1931, B. 14, S. 108.
3. Houben-Weyl.— Methoden der organischen Chemie, 1957, B. 11/1, S. 288.
4. Cromwell N. H.— Chem. Rev., 1946, v. 38, p. 83.
5. Сытин В. Н., Тищенко И. Г., Бубель О. Н.— Докл. АН БССР, 1982, т. 26, № 8, с. 719.
6. Kostanecki S t., Rossbach G.— Ber., 1896, B. 29, T. 2, S. 1488.