

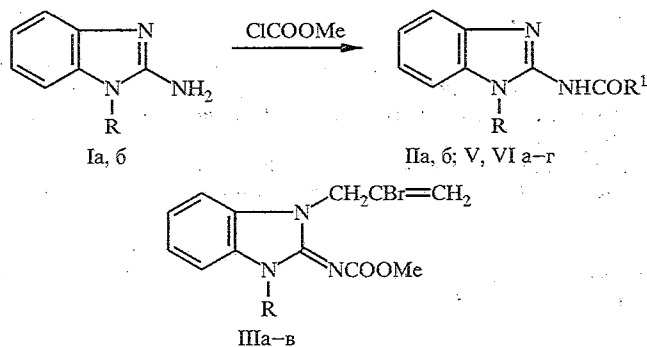
И. И. Попов, А. А. Зубенко

ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ

15*. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Исследованы методы синтеза и изучены некоторые превращения ацилированных производных бензимидазола.

При ацилировании 2-аминобензимидазола метилхлорформиатом вместо 2-бензимидазолилкарбамата — высокоактивного пестицидного препарата БМК — была получена смесь 1,3-диацил-2-имино- и 2-N,N-диациламинобензимидазолов [2]. Нами осуществлен синтез метилкарбаматов IIa,б с хорошим выходом путем ацилирования метилхлоркарбаматом 1-алкил-2-аминобензимидазолов Ia,б селективно по аминогруппе в условиях межфазного катализа в двухфазной системе хлороформ — тригидрат ацетата натрия.



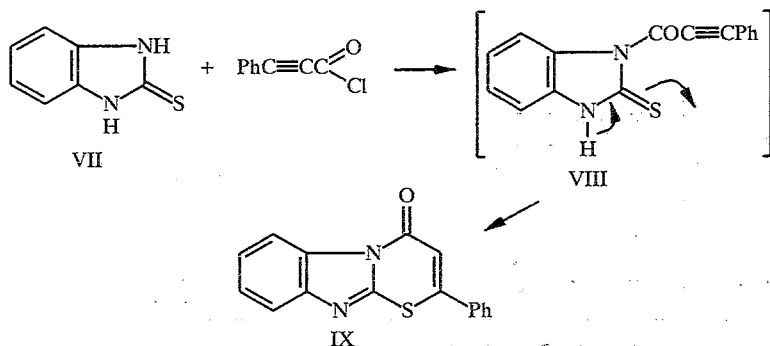
I—III, V, VI a R = Me; б R = Et; в R = CH₂Ph; г R = CH₂CH₂NEt₂; II R¹ = OMe;
 V R¹ = CH=CHPh; VI R¹ = CHBrCHBrPh

Синтез иминоэфиров IIIa,б путем кватернизации карбаматов IIa,б 2,3-дибромпропеном оказался безуспешным, по-видимому, вследствие снижения основности кольца гетероцикла ацилпроизводных IIa,б и влияния стерических факторов. Соединения IIIa—в синтезированы путем ацилирования 1-алкил-3-β-бромаллил-2-иминобензимидазолинов IVa—в, полученных по методу [3], метилхлорформиатом в двухфазной системе хлороформ—ацетат натрия.

Ацилирование хлорангидридами α,β-ненасыщенных арилкарбоновых кислот труднорастворимых аминов Ia—г успешно проведено в растворе ДМФА; полученные с хорошим выходом амиды Va—г действием брома в хлороформе были переведены в амиды α,β-дибромфенилпропионовой кислоты VIa—г.

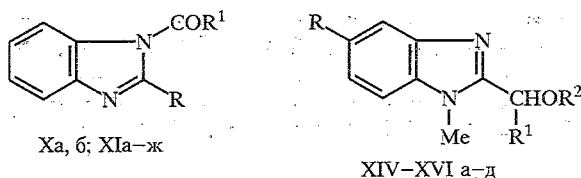
* Сообщение 14 см. [1].

Аналогично амину Ia [4] бензимидазол-2-тион (VII) легко вступает в реакцию с хлорангидридом фенилпропиоловой кислоты при 25 °С в растворе ТГФ в присутствии пиридина. Реакция завершается внутримолекулярной циклизацией образующегося вначале амида VIII и приводит к соединению IX, которое получено ранее при взаимодействии тиона VII с этилфенилпропиолатом [5].



Синтез соединений Xa,б и XIa—ж осуществлен путем ацилирования бензимидазола XII и его производных XIIIa—ж хлорангидридами α,β -непредельных арилкарбоновых кислот в растворе безводного ТГФ или ацетона в присутствии пиридина. Следует заметить, что 1-ацилбензимидазолы легко вступают в реакцию переацилирования. Так, при кипячении соединения Xб с диэтиламином в спирте образуются циннамоилэтиламинид и бензимидазол.

Реакция 2-гидроксиалкилбензимидазолов XIVa—д с хлорангидридом фенилпропиоловой кислоты проходит экзотермично в растворе ТГФ или ацетона в присутствии пиридина, а с циннамоилхлоридом — лишь при нагревании; выход эфиров XVa—д и XVIa—д высокий.



X R = H, a R¹ = C ≡ C — Ph; б R¹ = CH = CHPh; XI R¹ = CH = CHC₆H₄NO₂-*m*; XIII a R = H;
б R = CH₂Ph; в R = фурил-2; г R = фурил-2-CH = CH;
д R = 5-нитрофурил-2-CH = CH; e R = CH = CHC₆H₄NO₂-*m*;
ж R = CH = CHC₆H₄NO₂-*p*;

XIV—XVI a R = R¹ = CH₃; б R = OCH₃, R¹ = CH₃; в R = CH₃, R¹ = H; г R = OCH₃, R¹ = H; д R = H,
R¹ = CH₃; XIV R² = H; XV R² = COC ≡ CPh; XVI R² = COCH = CHPh

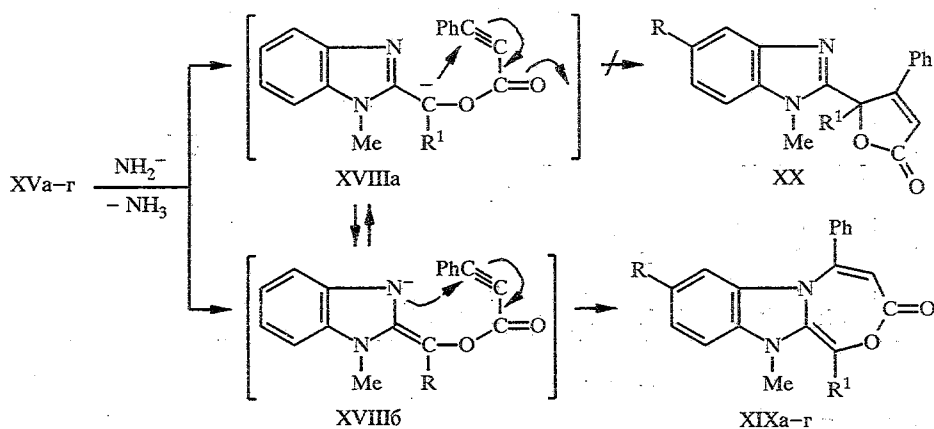
Бромированием эфиров XVIa,б получены эфиры α,β -дибромфенилпропионовой кислоты XVIIa,б, осуществить превращение которых в эфиры XVa,б действием KOH в ТГФ при 20 °С или этилата натрия в этаноле не удалось вследствие легко протекающего отщепления ацильной группы. При взаимодействии фенилпропиолатов XVa—г с амидом натрия в ТГФ наряду с продуктами гидролиза — карбинолами XIVa—г — образуются с низким выходом циклические эфиры XIXa—г. По-видимому, при действии амида натрия на эфиры XVa—г генерируется мезомерный анион XVIIIб, в котором осуществляется внутримолекулярная атака N-нуклеофильного центра по активированной ацетиленовой группе, приводящая к замыканию семизвенного цикла.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %				T _{пл.} , °C	ИК спектры, ν , см ⁻¹				Выход, %
		C	H	Hal	N	C	H	Hal	N		C=O	C=C, C=N	C—O—C	N—H	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
IIa	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂ ·2H ₂ O	51,0	6,5		17,8	49,8	6,2		17,4	111...1113	1775	1660	1330		71
IIб	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ ·2H ₂ O	51,5	6,6		16,7	51,8	6,7		16,5	140...142	1775	1660	1330		70
IIIa	C ₁₃ H ₁₄ BrN ₃ O ₂	48,0	4,4	25,0	13,4	48,1	4,3	24,7	13,0	104...106	1760	1660	1330		72
IIIб	C ₁₄ H ₁₆ BrN ₃ O ₂	49,4	4,8	24,0	12,7	49,7	4,7	23,7	12,4	211...213	1740	1670	1255		75
IIIв	C ₁₉ H ₁₈ BrN ₃ O ₂	56,6	4,5	19,7	10,8	57,0	4,5	20,0	10,5	272...274	1670	1580	1250		70
Va	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O	74,0	5,2		14,9	73,6	5,4		15,2	160	1680			3425	71
Vб	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O	74,2	5,5		14,1	74,2	5,8		14,4	228...229	1690			3290	81
Vв	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O	78,0	5,1		12,3	78,2	5,4		11,9	205...206	1640			3295	75
Vг	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O	72,6	7,3		15,7	72,9	7,2		15,5	202...203	1640			3360	68
VIa	C ₁₇ H ₁₅ Br ₂ N ₃ O	47,0	3,2	36,2	9,8	46,7	3,4	36,6	9,6	207...208	1675			3320	96
VIб	C ₁₈ H ₁₇ Br ₂ N ₃ O	48,2	3,5	35,2	9,1	47,9	3,8	35,5	9,3	142	1720			3320	96
VIв	C ₂₃ H ₁₉ Br ₂ N ₃ O	54,0	3,4	31,0	8,1	53,8	3,7	31,2	8,2	168	1640			3310	94
VIг	C ₂₂ H ₂₆ Br ₂ N ₄ O	51,0	4,8	30,3	10,8	50,6	5,0	30,7	10,7	223	1695			3400	89
IX	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ OS	69,5	3,6	S 11,3	10,5	69,1	3,6	S 11,5	10,1	187...188	1680				84
Xa	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O	69,7	4,1		11,0	78,0	4,0		11,4	149...150	1685	2215 (C ≡ C)			94
Xб	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	77,1	4,9		11,0	77,4	4,8		11,3	217...218	1700	1625			90
XIa	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₃	65,6	3,5		14,0	65,5	3,8		14,3	219...220	1690	1639			96
XIб	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ O ₃	72,0	4,2		11,3	72,1	4,4		11,1	111...112					92
XIв	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄	67,1	3,5		12,0	66,9	3,6		11,7	209...210					84
XIг	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₄	69,0	4,0		11,0	68,6	3,9		10,9	164...165					88
XId	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O ₆	61,1	3,5		13,3	61,4	3,3		13,0	185...186					91
XIe	C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₅	65,2	4,0		12,9	65,5	3,6		12,7	150...151					87
XIж	C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₅	64,9	3,4		13,0	65,5	3,6		12,7	280					71
XVa	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	75,4	5,8		8,9	75,5	5,7		8,8	105...106	1718	1608	1310		70

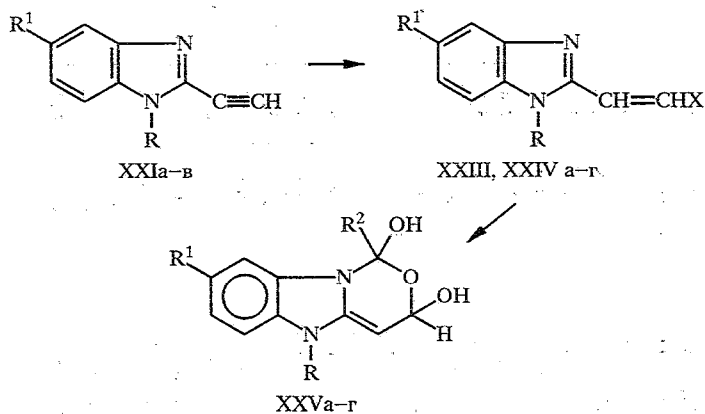
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
XVб	$C_{20}H_{18}N_2O_3$	72,0	5,4		8,3	71,9	5,4		8,4	116...117	1720	1630, 1611	1312, 1265		68
XVв	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	74,7	5,1		9,0	75,0	5,3		9,2	143...144	1728	1611	1268, 1265		67
XVг	$C_{19}H_{16}N_2O_3$	71,0	4,8		8,9	71,3	5,0		8,8	130...131	1728	1630, 1612	1282, 1265		75
XVд	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	75,2	5,2		9,7	75,0	5,3		9,2	121...123	1722	1610	1310, 1260		71
XVIа	$C_{20}H_{20}N_2O_2$	74,8	6,5		8,6	75,0	6,3		8,8	127...128	1785	1718, 1638	1310		78
XVIб	$C_{20}H_{20}N_2O_3$	71,0	5,8		8,7	71,4	6,0		8,3	140...142	1730	1712, 1645	1270		70
XVIв	$C_{19}H_{18}N_2O_2$	74,2	5,8		9,0	74,5	5,9		9,2	131...133	1726	1708, 1652	1285, 1275		74
XVIг	$C_{19}H_{18}N_2O_3$	71,0	5,8		8,9	70,8	5,6		8,7	158...159	1718	1700, 1640	1280, 1265		65
XVIд	$C_{19}H_{18}N_2O_2$	74,1	5,6		8,2	74,5	6,0		8,3	105...107	1645	1610, 1555	1250		72
XVIIа	$C_{20}H_{20}Br_2N_2O_2$	50,2	3,8	33,0	5,6	50,0	4,2	33,3	5,8	149...150	1750	1610, 1630	1275		50
XVIIб	$C_{20}H_{20}Br_2N_2O_3$	48,7	4,3	32,5	5,2	48,4	4,0	32,3	5,6	171...173	1732	1627, 1636	1270		57
XIXа	$C_{20}H_{18}N_2O_2$	75,2	5,4		8,7	75,5	5,7		8,8	77...79	1695	1610	1275		21
XIXб	$C_{20}H_{18}N_2O_3$	72,1	5,4		8,6	71,9	5,4		8,4	102...103	1694	1590	1280		25
XIXв	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	74,6	5,2		8,9	75,0	5,3		9,2	139...140	1680	1608	1282		26
XIXг	$C_{19}H_{16}N_2O_3$	71,0	4,8		8,8	71,3	5,0		8,8	182...183	1675	1635, 1605	1282		30
XXIIIа	$C_9H_7ClN_2$	60,9	3,5	19,8	15,9	60,5	3,9	19,9	15,7	155		1640		3470	75
XXIIIб	$C_9H_7BrN_2$	48,0	3,5	36,3	12,5	48,3	3,1	35,9	12,6	144		1638		3465	80
XXIIIв	$C_{10}H_9ClN_2$	62,1	4,3	18,0	14,6	62,3	4,7	18,4	14,5	83...84		1640			69
XXIIIг	$C_{10}H_9BrN_2$	50,3	3,8	34,1	11,8	50,6	3,8	33,8	11,8	80...81		1640			71
XXVа	$C_{11}H_{12}N_2O_3$	59,6	5,5		12,5	60,0	5,4		12,7	129...131		1650	3150...3500		85
XXVб	$C_{12}H_{14}N_2O_3$	61,6	6,5		12,1	61,5	6,0		11,9	122...125		1660	3150...3500		88
XXVв	$C_{13}H_{16}N_2O_3$	62,5	6,2		11,3	62,9	6,4		11,3	107...110		1660	3100...3500		80
XXVг	$C_{13}H_{16}N_2O_3$	63,2	6,4		11,5	62,9	6,4		11,1	131...133		1650	3100...3500		75

* Растворитель для кристаллизации: II — смесь этилацетат—петролейный эфир; XXV — смесь этилацетат—спирт, 5:1; XXIIIа — этилацетат; XXIIIв,г — гексан; XXIIIб и XV — водный спирт; для остальных — спирт.



В ИК спектрах полученных соединений XIXa—г заметно значительное снижение частоты поглощения карбонильной группы до $1695...1675 \text{ см}^{-1}$ относительно $\nu_{\text{C=O}}$ исходных фенилпропиолатов XVa—г, а также эфиров XVIa—г и XVIIa,б, что характерно для карбонильной группы, сопряженной с внутрициклической двойной связью. Несоответствие этих частот значениям $\nu_{\text{C=O}}$ α,β -непрѣдельных γ -лактонов — $1740...1760 \text{ см}^{-1}$ [6] — дает основание исключить для полученных соединений альтернативную структуру изомерных производных фуранона XX.

Трудности внутримолекулярной циклизации соединений XVa—д обусловлены, по-видимому, недостаточно высокой кислотностью протонов α -метиленового звена производных бензимидазола XVa—д, вследствие чего атака амида натрия переключается на сложноэфирную группу. Вместе с тем 2-бензимидазолильная группа обладает высокой электрофильностью и способна эффективно стабилизировать анион α -метиленового звена боковой цепи. Мы показали, что 2-этинилбензимидазолы XXIa,б неожиданно легко присоединяют галогеноводороды HCl и HBr в растворе спирта или тетрагидрофурана при 20°C , образуя β -галогенвинилпроизводные XXIIIa—г, которые с хорошим выходом можно получить также при непродолжительном кипячении соединений XXIa,б в водном растворе галогеноводородных кислот. Возможность протекания этой реакции обусловлена, по-видимому, нуклеофильным механизмом присоединения галогеноводорода.



XXI a $R=R^1=H$; б $R=Me, R^1=H$; в $R=R^1=Me$; XXIII $R^1=H$, а $R=H, X=Cl$; б $R=H, X=Br$; в $R=Me, X=Cl$; г $R=Me, X=Br$; XXIV, XXV $R=Me$; а $R^1=R^2=H, X=COOH$; б $R^1=H, R^2=Me, X=COCH_3$; в $R^1=H, R^2=Et, X=COC_2H_5$; г $R^1=R^2=Me, X=COCH_3$

Неидентичность соединения XXIIIг с изомерным ему 1-метил-2- α -бром-винилбензимидазолом, полученным ранее с помощью реакции Виттига [7], подтверждается отличием их точек плавления: соответственно 80...81 и 72 °С. Эффект стабилизации промежуточного бензимидазолианиона, обусловленный природой гетероцикла [8], аналогичен влиянию карбонильной группы в этилкетонах, которые весьма легко присоединяют галогеноводороды по нуклеофильному механизму [9]; лимитирующей стадией реакции является присоединение аниона X⁻ с последующей быстрой стадией протонирования [10].

В связи с изложенным представлялось интересным исследовать возможность синтеза производных винилацетата в ряду бензимидазола путем присоединения уксусной кислоты к 2-этинилбензимидазолам. В ряду ацетиленовых соединений синтез винилацетатов осуществляют с помощью катализаторов [11]. При кипячении соединения XXIб с 80...90% уксусной кислотой в отсутствие катализатора реакция завершается в течение 1 ч (контроль с помощью ТСХ на окиси алюминия в хлороформе по убыванию концентрации соединения XXIб). Однако физико-химические свойства полученного соединения заметно отличаются от ожидаемых свойств винилацетата XXIVб: продукт реакции осмояется при растворении его в CF₃COOH, нерастворим в апротонных органических растворителях, хорошо растворим в воде и имеет незначительную хроматографическую подвижность. По-видимому, реакция соединения XXIб с уксусной кислотой приводит вначале к винилацетату XXIVб, который в результате внутримолекулярной циклизации с участием молекулы воды превращается в соединение XXVб. В ИК спектре последнего не обнаруживается полосы поглощения карбонильной группы, имеются полосы поглощения 1660 (C=C) и 3150...3500 см⁻¹ (ассоциированная ОН группа). Аналогично соединению XXIб с уксусной кислотой реагирует соединение XXIв.

Муравьиная и пропионовая кислоты реагируют с соединением XXIб аналогично уксусной, образуя циклические соединения XXVa,в. Участие воды в указанных превращениях подтверждается тем, что при взаимодействии соединения XXIб с безводной пропионовой кислотой вместо соединения XXVв образуется сложная смесь веществ, легко растворяющихся в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Tesla BS-487 С (80 МГц) в CF₃COOH (внутренний стандарт ГМДС). Хроматографирование проводили на Al₂O₃ III степени активности по Брокману в хлороформе. Физико-химические характеристики полученных соединений и данные ИК спектров приведены в таблице.

1-Метил-2-бензимидазолилметилкарбамат (IIa). К раствору 1,47 г (0,01 моль) амина Ia в 20 мл хлороформа добавляют 1,36 г (0,01 моль) тригидрата ацетата натрия, к кипящей реакционной смеси — по каплям 1 мл (12 ммоль) метилового эфира хлоругольной кислоты при энергичном перемешивании. Выдерживают на горячей бане 0,5 ч, добавляют 50 мл воды и перемешивают 1 ч. Хлороформенный слой отделяют и упаривают; остаток (густое масло) затвердевает при растирании с ацетоном. Выход дигидрата соединения IIa 1,7 г. Соединение IIб получают аналогично.

Метилкарбаматы IIIa—в удобно получать из гидробромидов иминов IVa—в [3]: перемешивают 0,01 моль гидробромид амина IVa—в с 10 мл 10% водного раствора соды и 40 мл хлороформа до полного перехода образующегося имиона в хлороформенный слой. Далее реакцию проводят аналогично приведенной для соединения IIa.

1-Алкил-2-циннамоламинобензимидазолы Va—г. К раствору 0,02 моль амина Ia—г и 1,6 мл (0,02 моль) пиридина в 7 мл ДМФА при перемешивании и охлаждении льдом добавляют по каплям раствор 3,4 г (24 ммоль) хлорангидрида коричной кислоты в смеси 5 мл бензола и 2 мл ДМФА и перемешивают 0,5 ч. Бензол удаляют и к остатку приливают 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и эфиром.

1-Алкил-2-(α,β -дибром- β -фенилпропиониламино)бензимидазолы (VIa—г). К раствору 0,01 моль амида Va—г в 10 мл хлороформа добавляют при перемешивании 0,5 мл (0,01 моль) брома в 3 мл хлороформа и перемешивают 1 ч, растворитель удаляют, осадок промывают на фильтре водой.

2-Фенил-4Н-тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-2-он (IX). Раствор 1,5 г (0,01 моль) тиона VII в 10 мл безводного пиридина добавляют при -10°C и перемешивании к 1,64 г (0,01 моль) хлорангидрида фенилпропиоловой кислоты в 2 мл безводного ТГФ. Реакционную смесь выдерживают при -10°C 20 мин, оставляют на 6 ч при комнатной температуре, добавляют 50 мл воды, перемешивают и осадок отфильтровывают.

1-Фенилпропилилбензимидазол (Xa). К раствору 1,18 г (0,01 моль) бензимидазола и 0,8 мл безводного пиридина в 10 мл безводного ТГФ при 0°C добавляют по каплям 1,64 г (0,01 моль) хлорангидрида фенилпропиоловой кислоты в 2 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают при 0°C 0,5 ч, оставляют на 1 ч при 20°C , затем разбавляют 30 мл воды, выпавший осадок соединения Xa отфильтровывают и промывают водой. Ацилпроизводные Xб и XIa—ж получают аналогично описанному для соединения Xa.

2- α -Ацилоксиалкилбензимидазолы (XV, XVI, XVII). А. К раствору 0,02 моль карбинола XIVa—д в 10 мл безводного ТГФ добавляют по частям при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ 3,3 г (0,02 моль) хлорангидрида фенилпропиоловой кислоты, а затем 1,6 мл безводного пиридина. Реакционную смесь оставляют на 40 мин, после чего разбавляют водой, затем раствором соды. Выпавший осадок отфильтровывают, маточный раствор экстрагируют хлороформом, получая дополнительно менее очищенный продукт реакции. Спектр ПМР соединения XVв: 7,5, 7,3, 7,0 (8H, м, аром.), 5,5 (2H, с, $-\text{CH}_2\text{O}$); 3,9 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$); 2,2 (3H, с, $\text{Ar}-\text{CH}_3$); XVг: 7,4, 7,0, 6,7 (8H, м, аром.); 5,3 (2H, с, $-\text{CH}_2\text{O}$); 3,6 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3,3 м. д. (3H, с, CH_3O).

Б. К раствору 5 ммоль карбинола XIVa—д в минимальном количестве безводного ацетона при перемешивании добавляют 0,84 г (5 ммоль) хлорангидрида коричной кислоты, упаривают ацетон до образования вязкой массы, затем добавляют 0,5 мл пиридина, интенсивно перемешивают и реакционную смесь нейтрализуют раствором соды; выпавший осадок отфильтровывают.

В. К раствору 3,1 г (0,01 моль) эфира XVIa в 10 мл хлороформа добавляют при перемешивании 2 г (0,8 мл, 12,5 ммоль) брома в 1 мл хлороформа и оставляют на ночь. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой и кристаллы эфира XVIIa переносят на фильтр. Соединение XVIIб получают аналогично эфиру XVIIa.

8-R-3-Оксо-5-фенил-11-метил-1-R'-1,4-оксазепино[3,4-*a*]бензимидазолы (XIXa—г). К раствору 15 ммоль эфира фенилпропиоловой кислоты XVa—д в 3 мл безводного ТГФ добавляют 0,3 г тонкоизмельченного амида натрия и оставляют при периодическом встряхивании реакционной смеси на 3...4 дня. Реакционную смесь осторожно разлагают 5 мл воды, экстрагируют хлороформом, экстракт дважды промывают водой и удаляют растворитель. Хроматографируют на окиси алюминия в эфире.

2-(β -Галогенвинил)бензимидазолы (XXIIIa—г). А. Раствор 3 ммоль 2-этинилбензимидазола XXIa,б в 3 мл 5% водного раствора HCl или HBr кипятят 10 мин, охлаждают, нейтрализуют раствором бикарбоната натрия, отфильтровывают соединения XXIIIa,б, соединения XXIIIв,г экстрагируют хлороформом, растворитель удаляют.

Б. В раствор 3 ммоль соединения XXIa,б в 3 мл спирта пропускают в течение 30 с слабый ток HCl или HBr и оставляют на ночь. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой. Соединения XXIIIa—г выделяют аналогично описанному в п. А; выход соответственно 80, 79, 78 и 84%.

В. Реакцию проводят аналогично описанному в п. Б, заменив спирт 4 мл безводного ТГФ. Выпавший осадок гидрогалогенидов XXIa,б оставляют на сутки. Кристаллы образовавшихся гидрогалогенидов XXIIIa—г отфильтровывают и переводят в свободные основания методом, аналогичным описанному в п. А. Выход соединений XXIIIa—г: 85, 88, 79 и 82%.

Взаимодействие 2-этинилбензимидазолов с низшими карбоновыми кислотами. Раствор 0,4 г (3 ммоль) соединения XXIб в 8 мл 90% муравьиной, 80% уксусной или 90% пропионовой кислот кипятят соответственно 6, 1,5, 2 ч. Избыток кислоты отгоняют в вакууме при $60\text{--}70^\circ\text{C}$, остаток соединения XXVa кристаллизуют из смеси этанол—этилацетат (1 : 5); остаток соединения XXVб растирают с хлороформом, соединения XXVв — с ацетоном, затем отфильтровывают и кристаллизуют из смеси этанол—этилацетат, 1 : 5. Для синтеза соединения XXVг раствор 0,34 г (2 ммоль) соединения XXIв в 6 мл 80% уксусной кислоты кипятят 4 ч и выделяют продукт реакции аналогично методу получения соединения XXVб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов И. И., Константинович А. А. // ХГС. — 1996. — №10. — С. 1352.
2. Симонов А. М., Анисимова В. А. // ХГС. — 1975. — № 7. — С. 867.
3. Попов И. И., Ткаченко П. В., Симонов А. М. // ХГС. — 1975. — № 3. — С. 396.
4. Ткаченко П. В., Симонов А. М., Попов И. И. // ХГС. — 1978. — № 1. — С. 90.
5. Nair M. D., Nagarajan K., Desai J. A. // Indian J. Chem. — 1979. — Vol. 19B(6). — P. 479.
6. Казизина Л. А., Куплетская И. В. // Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971. — С. 244.
7. Зубенко А. А., Попов И. И., Симонов А. М. // ХГС. — 1978. — № 8. — С. 1111.
8. Walba H., Murray W. L., Knutson G., Diaz A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1966. — Vol. 88. — P. 1692.
9. Немировский В. Д., Челпанова Л. Ф., Петров А. А. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 2552.
10. Островерхов В. Г., Шилов Е. А. // Укр. хим. журн. — 1956. — Т. 22. — С. 743.
11. Химия ацетиленовых соединений / Под ред. Г. Вийе. — М.: Химия, 1973. — С. 135.

Ростовский государственный университет,
Ростов-на-Дону 344090

Поступило в редакцию 21.02.96