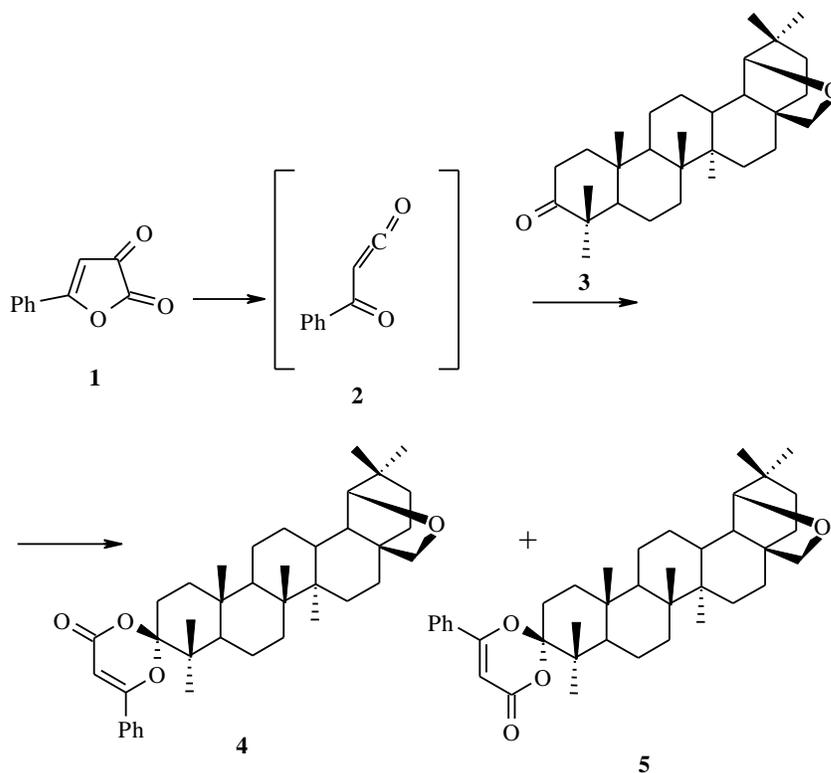


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОРЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОИЛКЕТЕНА С АЛЛОБЕТУЛОНОМ

Ключевые слова: аллобетулон, бензоилкетен, спиро-1,3-диоксин-4-он, 5-фенил-2,3-дигидрофуран-2,3-дион, [4+2]-циклоприсоединение.

5-Фенил-2,3-дигидрофуран-2,3-дион (**1**) является удобным синтоном для генерирования бензоилкетена [1]. В реакциях с кетонами бензоилкетен (**2**) образует 2,2-дизамещенные 6-фенил-1,3-диоксин-4-оны [2]. В реакции бензоилкетена **2**, полученного *in situ* из фурандиона **1**, с аллобетулоном (3-кето-19,28-оксидолеаном) (**3**) [3] неожиданно были выделены два стереоизомерных спироаддукта **4, 5**.



Исходя из интегральной интенсивности синглета группы СН диоксино-нового цикла в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси оптические изомеры образуются в соотношении 1:2.

Изученное превращение протекает по типу гетерореакции Дильса–Альдера с инверсией электронного влияния в аддендах, где в качестве гетеродиена выступает бензоилкетен **2**, а гетеродиенофила – кетогруппа аллобетулона **3**. Оптические изомеры разделены колоночной хроматографией. Получены бесцветные кристаллические соединения с R_f 0.55 и 0.50, имеющие близкие спектральные характеристики.

В спектре ЯМР ^1H соединений **4, 5** присутствует набор сигналов ароматических протонов с центром при 7.45 м. д., синглет метинового протона диоксинового цикла в области 5.78 и 5.82 м. д., а также набор протонов конденсированной системы олеана.

Спирол(6-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-диоксин)-2R(S),3'-(19',28'-оксидоолеан)]-4-оны (4, 5). Раствор 0.01 моль соединения **1** и 0.01 моль соединения **3** в 50 мл безводного бензола кипятят 5 ч. Растворитель удаляют, смолообразный остаток хроматографируют на колонке (Silikagel L 100/250), элюируют смесью этилацетат–гексан, 1:5. Перекристаллизовывают из гексана.

Соединение 4, R_f 0.55 (Silufol UV-254, этилацетат–гексан, 1:5), т. пл. 200–202 °С (из гексана), $[\alpha]_D^{18} = 17.5^\circ$ (хлороформ). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1715 (C=O), 1615 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.45 (5H, м, Ph); 5.78 (1H, с, =CH–); 3.71 (1H, д, 28-H); 3.71 (1H, с, 19-H); 3.38 (1H, д, 28-H); 2.48 (1H, т, 2-H); 2.44 (1H, т, 2-H); 1.84 (2H, т, д, 1-H); 0–1.8 (42H, набор сигналов алифатических протонов). Найдено: m/z 586 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_4$. Вычислено: $M = 586.86$.

Соединение 5, R_f 0.50 (Silufol UV-254, этилацетат–гексан, 1:5), т. пл. 149–151 °С (из гексана), $[\alpha]_D^{18} = 52.2^\circ$ (хлороформ). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1725 (C=O), 1615 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.45 (5H, м, Ph); 5.81 (1H, с, =CH–); 3.72 (1H, д, 28-H); 3.46 (1H, с, 19-H); 3.39 (1H, д, 28-H); 2.48 (1H, т, 2-H); 2.43 (1H, т, 2-H); 1.90 (2H, т, д, 1-H); 0–1.8 (42H, набор сигналов алифатических протонов). Найдено: m/z 587 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_4$. Вычислено: $M = 586.86$.

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на приборе MERCURYplus 300 (300 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры получены на приборе MX-1310 при токе эмиссии 1000 мА, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура испарителя 120 °С, температура источника 200 °С. Угол вращения определен на поляриметре Perkin–Elmer 341 (с1 CHCl_3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Д. Некрасов, *ХГС*, 291 (2001).
2. Д. Д. Некрасов, *ХГС*, 1011 (2001).
3. Н. Schulze, Н. Pieron, *Ber.*, **2**, 2332 (1922).

Д. Д. Некрасов, А. Е. Рубцов, А. Г. Толстикова

Пермский государственный университет,
Пермь 614990, Россия
e-mail: Aleksandr.Rubtsov@psu.ru

Поступило в редакцию 30.12.2003