

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. ЛЕНСОВЕТА
МИНИСТЕРСТВА ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

ТРУДЫ II МЕЖВУЗОВСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
1976 г.

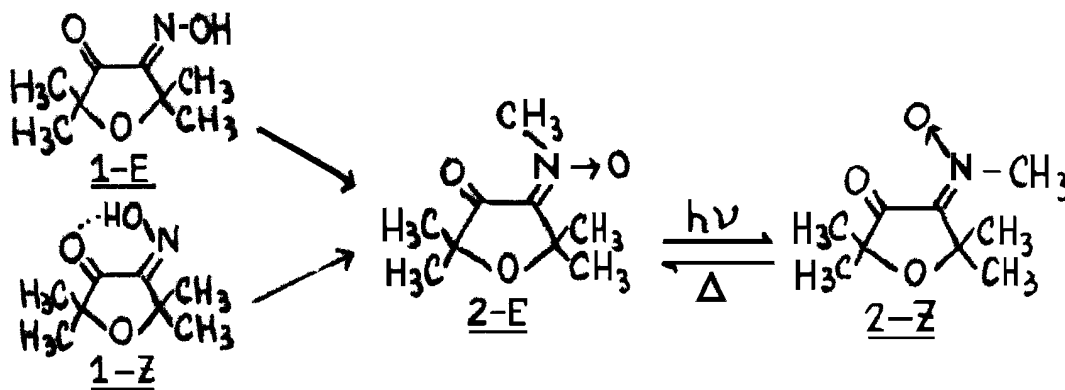
УДК 541.144.7+547.742

Й. Куруц

СИНТЕЗ, ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ И РЕАКЦИИ 1.3-
-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ N-МЕТИЛНИТРОНА- α -4-(2,2,5,5,-
ТЕРАМЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНОНА-3)

Нами установлено, что при обработке как E-, так и Z-изомера 4-изонитрозо-2,2,5,5,-тераметилтетрагидрофуранона-3 (I E и I Z) эфирным раствором диазометана образуется с почти количественным выходом только E-изомер N-метилнитрона- α -(2,2,5,5,-тетраметилтетрагидрофуранона-3) (2 E). При алкилировании серебряной соли оксима (I E или I Z) иодистым метилом нитрон 2 E образуется с 33% выходом.

При УФ-облучении нитрона 2 E в пентане наблюдается изомеризация, в результате которой удается выделить нитрон 2 Z с выходом 62.5%. При термоллизе происходит обратный переход.

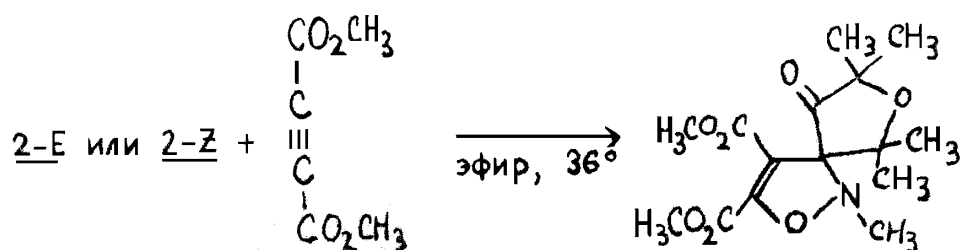


Структура изомерным нитронам приписана на основании анализа их спектров ПМР и дипольных моментов (для Z - нитрона 5,38 D, для E-изомера 1,13 D).

С помощью спектроскопии ПМР исследована кинетика Z-E изомеризации, определена константа скорости изомеризации при 50°: $K_{50} (1.45 \pm 0.25) \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.

Отметим, что описанная реакция является первым примером Z-E-изомеризации N-метилнитронов.

Выделенные изомерные нитроны способны вступать в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с диметилловым эфиром ацетилдикарбоновой кислоты. В обоих случаях в качестве единственного продукта всегда образуются 1,3 аддукт 2-метил-4,5-дикарбометокси- Δ^4 -изоксазолин-3-спиро-4-(2,2,5,5-тераметилтетрагидрофуранон-3). Реакционная способность Z-изомера в этом процесее, однако, значительно выше.



Так, из E-изомера через 17 часов образуется аддукт с выходом 38.8%, в то время как Z-изомер взаимодействует с ацетилендикарбоновым эфиром количественно.