

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**ЖУРНАЛ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Том XIV

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



Ленинград
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1978

свидетеля идентифицированы этиловые эфиры бромуксусной (VI), фумаровой (транс-VII) и малеиновой (цис-VII) кислот и бензол. В отдельном опыте показано, что бензол образуется при нагревании дибромида (IV) в пентадекане с CuSO_4 , восстановленным каплей диазоэфира (II). Это второй пример дегидробромирования галогеноциклоалкена (ср. [2]) в присутствии «модифицированного» катализатора [5].

Литература

[1] Т. В. Мандельштам, Т. В. Иванова, Э. М. Харичева, *ЖОрХ*, 12, 761 (1976). — [2] Э. М. Харичева, Т. В. Мандельштам, Л. М. Емельянова, *ЖОрХ*, 10, 757 (1974). — [3] Kiyoshi Sakashita, *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 13 (1959), цит. по С. А., 53, 6762 (1959). — [4] Fr. Johnson, *Chem. Rev.*, 68, 375 (1968). — [5] М. И. Комендантов, И. А. Дьяконов, И. Гохманова, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, 1, 209 (1965).

Поступило 10 V 1977

Ленинградский
государственный университет
имени А. А. Жданова

Журнал органической химии
том XIV, вып. 4 (1978)

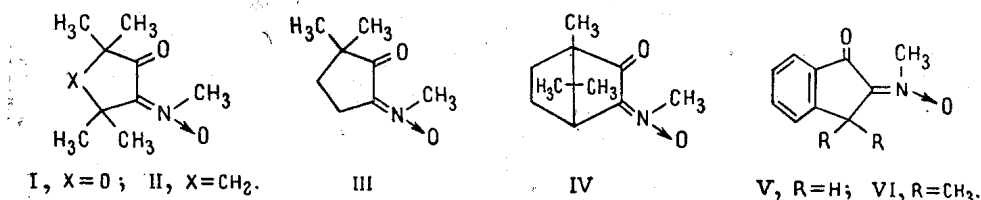
УДК 547.514.474.1+541.144

E,Z-ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ α -КЕТОНИТРОНОВ

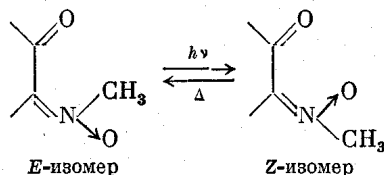
Л. Л. Родина, И. Куруц, А. И. Щербань, И. К. Коробицына

Фотохимическая E,Z-изомеризация, характерная для соединений, содержащих связь $\text{C}=\text{N}$, в ряду нитронов почти не изучена [1-3].

Нами установлено, что при УФ облучении (погружной ртутной лампой среднего давления «Наран S-81» с пирексовым фильтром) циклических α -кетонитронов — 4-N-метилнитроно-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она (I), 2-N-метилнитроно-3,3,5,5-тетраметилциклопентанона (II), 2-N-метилнитроно-5,5-диметилциклопентанона (III),* 3-N-метилнитроно-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-она (IV), 2-N-метилнитроноинданона (V) и 2-N-метилнитроно-3,3-диметилинданона (VI) — в различных растворителях (пентан, диэтиловый эфир, метиловый спирт) наблюдается фотохимическая изомеризация термически более стабильного E-изомера в менее стабильный Z-изомер.



Структура изомерным нитронам приписана на основании значений некоторых физических характеристик: дипольных моментов, ИК, УФ и ПМР спектров.



Так, в спектрах ПМР (записанных на приборах «Varian EM-360» с рабочей частотой 60 МГц и «Varian HA-100/15D» с рабочей частотой 100 МГц в CDCl_3 , внутренний стандарт — ТМС) E-изомеров сигнал метильной группы при атоме азота смещен в сторону более слабых полей сравнительно с положением этого сигнала в спектрах Z-изомеров вследствие эффекта разэкранирования со стороны карбонильной группы. Например, для соединения (I-E) (т. пл. 57°C) сигнал метильной группы находится при $\delta 4.10$ м. д., а для изомерного ему соединения (I-Z) (т. пл. $130-132^\circ\text{C}$) — при $\delta 3.88$ м. д.; для соеди-

* Облучали лампой «ДРЛ-400» в CD_3OD при -23°C ; спектр ПМР получен при той же температуре.

нения (IV-E) (маслообразное вещество) — при δ 4.05 м. д., а для его изомера (IV-Z) (т. пл. 130—132° С) — при δ 3.79 м. д.; для соединения (VI-E) (т. пл. 148—149° С) δ 4.35 м. д., а для соединения (VI-Z) (т. пл. 138—139° С) — δ 4.03 м. д.

В некоторых случаях, например для соединений (I, IV, VI), фотоизомеризация происходит с выходом 40—60% и может служить методом синтеза менее стабильного Z-изомера. Одновременно наблюдаются и другие фотохимические процессы, которые становятся особенно заметными при увеличении времени облучения.

Литература

- [1] К. Коуано, Y. Такака, J. Phys. Chem., 69, 2545 (1965). — [2] J. S. Splitter, T. M. Su, H. Оно, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 93, 4075 (1971). — [3] H. I. Aurich, U. Grigo, Chem. Ber., 109, 200 (1976).

Поступило 4 VII 1977

Ленинградский
государственный университет
имени А. А. Жданова

Журнал органической химии
том XIV, вып. 4 (1978)

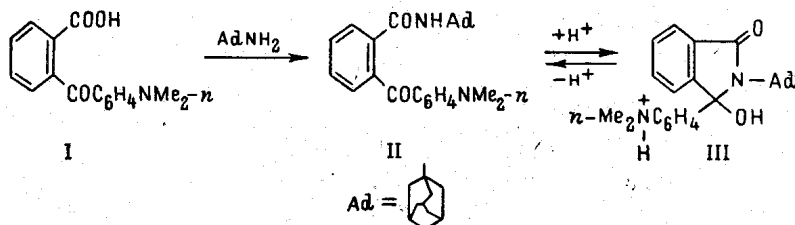
УДК 547.589.5+542.952.1

О КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ ИЗОМЕРИИ N-(1-АДАМАНТИЛ)-2-(4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОИЛ)БЕНЗАМИДА

Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер

Показано [1], что N-незамещенный, N-(метил-, этил- и фенил)-2-(4-диметиламинобензоил)бензамиды в кристаллическом состоянии имеют открытую структуру, а в растворах устанавливается равновесие между открытой и кольчатой формой 3-оксииндолинонов.

При действии 1-аминоадамантиана на 2-(4-диметиламинобензоил)бензойную кислоту (I) [2] нами получен ее N-(адамантил-1)амид, который существует в открытой форме (II) как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. Амид (II) из-за пространственного экранирования атома азота объемистым заместителем не изомеризуется в кольчатую форму в условиях щелочного катализа (ср. [3]).



В ИК спектре амида (II) наблюдаются полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, амид-I, амид-II и узкая полоса N—H. В УФ спектре в этаноле имеется полоса при 356 нм, характерная для сопряженной системы Ar—CO—Ar—NMe_{2-n} [4].

Сопоставление ИК спектров амида (II) со спектрами N-(метил-, этил- и фенил)-амидов 2-(4-диметиламинобензоил)бензойной кислоты позволяет сделать заключение, что последние, вопреки данным [1], в кристаллическом состоянии имеют кольчатую структуру 2-R-3-окси-3-(4-диметиламинофенил)изоиндолинонов. Это подтверждают широкие полосы связанных групп O—H (MBC), явно отличающиеся от узкой полосы N—H, наблюдаемой в спектре амида (II).

Протонирование диметиламиногруппы в амиде (II) приводит к циклизации (II → III). Так, в ИК спектре солянокислой соли (III) имеется $\nu(\text{C}=\text{O})$ изоиндолинона и широкая полоса $\nu(\text{O—H})$. В УФ спектре амида (II), снятом в растворе 1 н. HCl в этаноле наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы при 356 нм (ϵ 3000), по сравнению со спектром раствора (II) в этаноле, а в растворе 5 н. HCl в этаноле эта полоса полностью исчезает. Депротонирование соединения (III) сопровождается раскрытием цикла (III → II).

При превращении (II → III) проявляется действие сильного электроноакцептора — группы HN(Me)₂, повышающего электрофильность углеродного атома кетогруппы настолько, что возможно внутримолекулярное присоединение к кетогруппе амидной группы CONHR даже со столь объемистым заместителем, каким является 1-адамантил.

N-(1-Адамантил)-2-(4-диметиламинобензоил)бензамид (II). 0.005 г-мол кислоты (I) и 0.005 г-мол 1-аминоадамантиана нагревают при