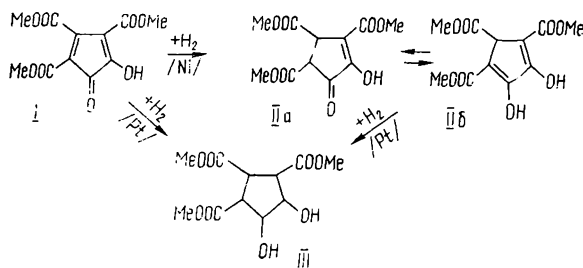


## 1,2-ДИОКСИ-3,4,5- ТРИ(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОПЕНТАН

Е. В. Кобылянский, И. М. Василькевич

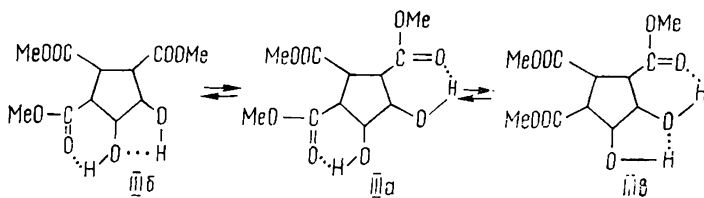
Двойные связи 2-окси-3,4,5-три(метоксикарбонил)циклопента-2,4-диен-1-она (I) в разной степени активированы заместителями [1]. В присутствии селективного катализатора (никель Ренея) соединение I гидрируется по одной двойной связи с образованием 2-окси-3,4,5-три(метоксикарбонил)циклопент-2-ен-1-она (IIa), находящегося в таутомерном равновесии с 1,2-диокси-3,4,5-три(метоксикарбонил)циклопента-2,5-диеном (IIб) [2]. Гидрирование соединений I и II на катализаторе Адамса приводит к полному насыщению кольца и образованию 1,2-диокси-3,4,5-три(метоксикарбонил)циклопентана (III)



Диол III — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных органических растворителях и воде, плохо — в неполярных: гексане, эфире,  $\text{CCl}_4$ . В отличие от I и II, соединение III не дает характерной реакции на енол с  $\text{FeCl}_3$ , не реагирует с бромом, не титруется щелочью и не метилируется диазометаном.

Строение III подтверждается данными ПМР-спектроскопии. Протоны кольца представлены (в хлороформе, очищенном по [3]) в виде двух пиков с плохо разрешающимся расщеплением: более острый пик — при  $\delta = 3,47$ , уширенный — при 4,35 м. д. Соотношение интегральных интенсивностей этих пиков равно 3:2. Сигналы метильных протонов сложноэфирных групп — три синглета:  $\delta = 3,77$ ; 3,80 и 3,85 м. д.; протоны гидроксильных групп в этих условиях ( $\sim 20^\circ$ ) не проявляются.

В спектре, снятом при  $-20^\circ$ , интенсивность сигнала при  $\delta = 4,35$  м. д. возрастает вдвое по сравнению со спектром, снятым при  $+20^\circ$ , и пик заметно раздваивается. Интенсивность сигнала при  $\delta = 3,47$  м. д. остается неизменной, что можно объяснить проявлением протонов OH-групп. Действительно, при добавлении трифторуксусной кислоты интенсивность сигнала при  $\delta = 4,35$  м. д. снова уменьшается вдвое. По-видимому, повышение температуры или добавление трифторуксусной кислоты приводит к ускорению внутримолекулярной переориентации водородных связей IIIa—IIIб—IIIв и исчезновению сигналов гидроксильных протонов (подобное явление наблюдалось ранее для соединения IIб [2]).



Строение соединения III подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре (таблетки KBr) наблюдается сильная полоса валентных колебаний OH-групп ( $3470 \text{ см}^{-1}$ ) и две полосы валентных колебаний несопряженных карбонильных групп ( $1735$  и  $1710 \text{ см}^{-1}$ ) в соотношении интенсивностей 2:1.

В колбу помещали 1,9 г (0,007 М) соединения II, 200 мл этанола и катализатор Адамса [4] (из 0,5 г  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и встряхивали в атмосфере водорода до полного прекращения поглощения последнего (9 сут). Катализатор отфильтровывали, этанол отгоняли в вакууме водоструйного насоса. К полученному бесцветному маслянистому веществу прибавляли эфир и растирали стеклянной палочкой. Полученное бесцветное кристаллическое вещество очищали кристаллизацией из этанола. Выход III 1,02 г (52,7%), т. п. 103,5--104,5°.

Найдено, %: С 47,92; Н 5,65; М 280 (эбуллиоскопия в бензоле).  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 47,83; Н 5,85; М 267,2.

Аналогично гидрируется соединение I.

1. Трикарбалкоксициклопентадиенолы-1,2 / Г. Ф. Дворко, Т. Ф. Карпенко, И. М. Василькевич, М. И. Зьола, В. П. Тихонов. — Укр. хим. журн., 1975, 41, № 7, с. 728—733.
2. 1,2-Диокси-3,4,5-трикарбалкокси-2,5-циклопентадиены / Е. В. Кобылянский, И. М. Василькевич, В. П. Тихонов, Г. Ф. Дворко. — Журн. орган. химии, 1975, 11, № 4, с. 726—732.
3. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М.: Иностр. лит., 1958.—519 с.
4. Бартошевич Р., Мечниковска-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений. — Там же, 1960.—406 с.

ВНИИПКнефтехим, Киев

Поступила  
28.01.83

УДК 547.521.7+543.878+541.515

## РАДИКАЛЬНОЕ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Н. А. Высоцкая, Л. Г. Шевчук, С. П. Гаврилова, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич

Известно, что устойчивые к окислению ароматические соединения легко окисляются в водных растворах при обычных температуре и давлении под действием ионизирующих излучений. Это объясняется участием в реакциях активных продуктов радиолиза воды — гидроксильных радикалов. Знание механизма их взаимодействия с ароматическими углеводородами важно в теоретическом и практическом отношениях. В связи с высокой активностью гидроксильных радикалов в реакциях с органическими молекулами необходимо было выяснить степень чувствительности этих радикалов к полярным влияниям заместителей. С этой целью методом конкурирующих акцепторов [1] определены относительные константы скорости реакций гидроксильных радикалов с бензолом, пиридином и фураном и их замещенными  $K_{\text{RH}+\text{OH}}/K_{\text{Ак}+\text{OH}}$ , где Ак — акцептор радикалов ОН (*n*-нитрозодиметиланилин), RH — исследуемое соединение (таблица). Такие данные для производных пиридина и фурана в литературе практически отсутствовали.

Для замещенных бензола найдена удовлетворительная корреляция полученных констант скорости с константами Гаммета ( $\rho=0,31$ ;  $r=0,93$ ). Значения  $\rho$  порядка  $-0,41$  и  $-0,5$  получены другими авторами методами конкурирующих акцепторов [2] и импульсного радиолиза [3]. Отрицательный знак величины  $\rho$  указывает на электрофильный характер исследованных реакций. Это согласуется с данными о распределении образующихся изомеров [4] и свидетельствует об электрофильных свойствах радикалов ОН. Небольшая величина  $\rho$ , ниже, чем в обычных реакциях электрофильного замещения, говорит о незначительном разделении зарядов в переходном комплексе радикального гидроксирования бензола.

Как видно из таблицы, константы скорости реакции замещенных пиридинов в несколько раз меньше, чем бензола, что согласуется с меньшей реакционной способностью пиридинового ядра по отношению