

Ж. А. Красная

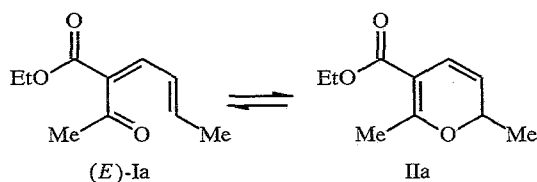
ВАЛЕНТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОН \rightleftharpoons 2Н-ПИРАН

(ОБЗОР)

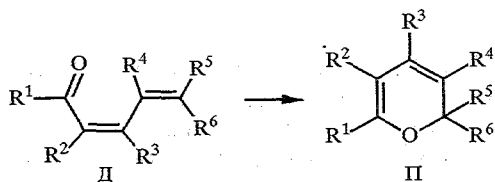
Обобщены исследования автора и сотрудников по синтезу α,α -дикарбонилсодержащих диенов различного строения и изучению методами ЯМР ^1H , ^{13}C , УФ, ИК спектроскопии и импульсного фотолиза их валентной изомеризации в 2Н-пираны.

Изомеризация, происходящая только за счет перераспределения электронов связей без какой-либо миграции атомов или групп, получила название валентной. Хотя этот термин не является точным и в некоторых работах рассматриваемое явление называют «электроциклической циклизацией», «валентной таутомерией» и др., мы используем термин «валентная изомеризация» как наиболее укоренившийся.

В большинстве опубликованных работ вывод о существовании валентной изомеризации основывался главным образом на косвенных данных, так как непосредственно удавалось наблюдать лишь один валентный изомер [1—8]. Примеры, где обнаружено равновесие между обоими валентными изомерами, приведены в обзорах [1, 2] и в работах [9—15]. До появления в 1970 году нашей первой работы [16], в которой обнаружена валентная изомеризация 3-карбэтоксигепта-3,5-диен-2-она (*E*)-Ia в соответствующий замещенный 2Н-пиран IIa, в литературе существовал только один пример — *цис*- β -ионон, в котором было зафиксировано равновесие между обоими валентными изомерами [17]:



В дальнейшем нами было предпринято прямое систематическое исследование валентной изомеризации диенон \rightleftharpoons 2Н-пиран на примере α,α -дикарбонилзамещенных диенов различного строения и функционально замещенных 2Н-пиранов, которые ранее не были известны.



В данном обзоре обобщены результаты этих исследований.

Нами изучено влияние заместителей и растворителей на положение равновесия, определены термодинамические и активационные параметры этого процесса, а также влияние растворителей на параметры активации.

Особый интерес представляло исследование валентной изомеризации в ряду диеновых δ -аминокарбонильных соединений. Мы полагали, что δ -аминодиеноны и 2-амино-2Н-пираны должны значительно различаться по положению полосы поглощения в электронных спектрах, так как

аминогруппа в 2Н-пиранах выведена из цепи сопряжения. Вследствие этого можно было ожидать, что упомянутые соединения окажутся простейшими фотохромами.

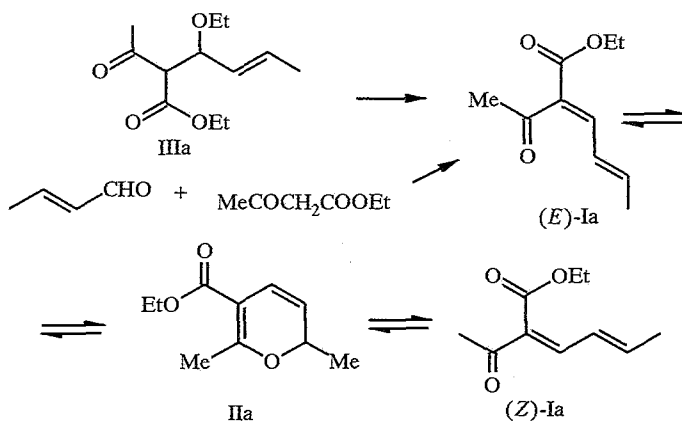
Нами были впервые синтезированы диеновые δ -диметиламинокарбонильные соединения, содержащие в γ -положении заместитель (F, Cl, Br, CN, Me, Ph, OEt, NMe₂, *i*-Pr), на примере которых обнаружена и изучена валентная изомеризация δ -аминодиенон \rightleftharpoons 2-амино-2Н-пиран. В последние годы синтезированы также δ -гетарил- α,α -дикарбонилсодержащие диены и изучена их валентная изомеризация.

Равновесие Д \rightleftharpoons П исследовано методами ЯМР ¹H, ¹³C, УФ и ИК спектроскопии, а также импульсного фотолиза. При этом большое внимание уделено рассмотрению возможностей и границ применения каждого из спектральных методов для установления строения валентных изомеров и изучения равновесия между ними.

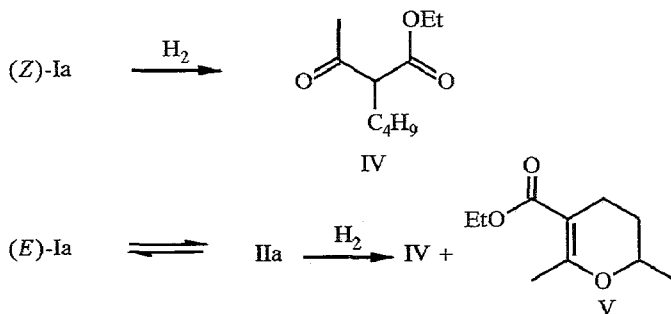
Поскольку валентная изомеризация диенонов в значительной степени зависит от их пространственного строения, был разработан основанный на анализе спектров ЯМР надежный метод установления конфигурации трехзамещенной α,β -двойной связи в диенонах [18, 19].

ВАЛЕНТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 3-КАРБЭТОКСИГЕПТА-3,5-ДИЕН-2-ОНА (Ia)

Диеновый кетоэфир Ia и находящийся с ним в равновесии пиран IIa были получены путем отщепления спирта от этоксибутиенилзамещенного β -кетоэфира IIIa, а также реакцией Кневенагеля между кротоновым альдегидом и ацетоуксусным эфиром [16]:



Синтезированный обоими методами кетоэфир Ia представлял собой смесь (E)- и (Z)-изомеров по α,β -двойной связи в соотношении 3 : 2 (по ГЖХ), которую удалось разделить многократным фракционированием. Выделенные изомеры имели один и тот же элементный состав и одинаковые УФ спектры, различающиеся только значением коэффициента экстинкции. Однако изучение спектров ПМР показало, что один изомер индивидуален (ему приписана Z-конфигурация), а второй представляет собой смесь 2Н-пирана IIa и кетоэфира (E)-Ia (*транс*-конфигурация MeCO и H β) в соотношении 1 : 1, которая на ГЖ хроматограмме дает один пик. Для окончательного доказательства присутствия 2Н-пирана кетоэфир (Z)-Ia и смесь (E)-Ia \rightleftharpoons IIa подвергли гидрированию, в результате которого из (Z)-Ia был получен только бутилацетоуксусный эфир IV, а из (E)-Ia \rightleftharpoons IIa образовалась смесь эфира IV и дигидропирана V:



Дигидропиран V образовался в результате неполного гидрирования 2Н-пирана IIa, что согласуется с данными [20]. То, что валентные изомеры (E)-Ia и IIa находятся между собой в равновесии, следовало из спектров ПМР, снятых при разных температурах. При повышении температуры концентрация кетоэфира (E)-Ia увеличивается, а 2Н-пирана IIa падает. При возвращении к исходной температуре восстанавливается первоначальный вид спектра. (E)- и (Z)-изомеры кетоэфира Ia также находятся между собой в равновесии, однако время установления такого равновесия существенно больше, чем время установления равновесия (E)-Ia \rightleftharpoons IIa. В CCl₄, CHCl₃ и других растворителях из кетоэфира (Z)-Ia и из смеси (E)-Ia \rightleftharpoons IIa через месяц образуется трехкомпонентная смесь (E)-Ia \rightleftharpoons IIa \rightleftharpoons (Z)-Ia одного и того же состава.

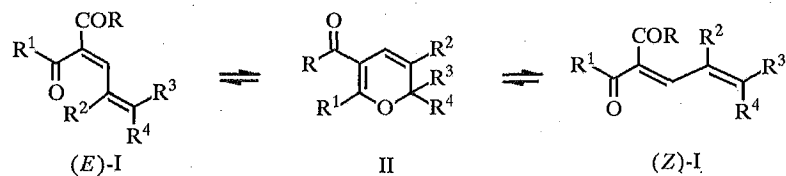
Следует отметить, что в работе [21] сообщено о получении описанного выше кетоэфира Ia из кротонового альдегида и ацетоуксусного эфира в диоксане под действием TiCl₄, однако без указания на наличие в нем (E)-, (Z)-изомеров и 2Н-пирана.

СИНТЕЗ α,α -ДИКАРБОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Для выяснения влияния структурных факторов на валентную изомеризацию диенон \rightleftharpoons 2Н-пиран нами был синтезирован ряд α,α -дикарбонилзамещенных диенов, строение которых представлено в табл. 1. Большинство соединений получено по реакции Кневенагеля из α,β -непредельных альдегидов (катализатор пиперидин или смесь пиперидина и ледяной AcOH). В тех случаях, когда этим путем α,α -дикарбонилзамещенные диены и триены получить не удалось, они были синтезированы из β -этоксикалкензамещенных diketонов IIIг,д и кетоэфиров IIIб,в:



Iб, IIIб R = OEt, R³ = R⁴ = H; Iг, IIIв R = OMe, R³ = R⁴ = H; Iз, IIIг R = R³ = R⁴ = Me;
Iж, IIIд R = R⁴ = Me, R³ = H (Iз также хорошо образуется по реакции Кневенагеля из β,β -диметилакролеина и ацетилацетона [23])

Строение α,α -дикарбонилсодержащих диенов и их равновесный изомерный состав*

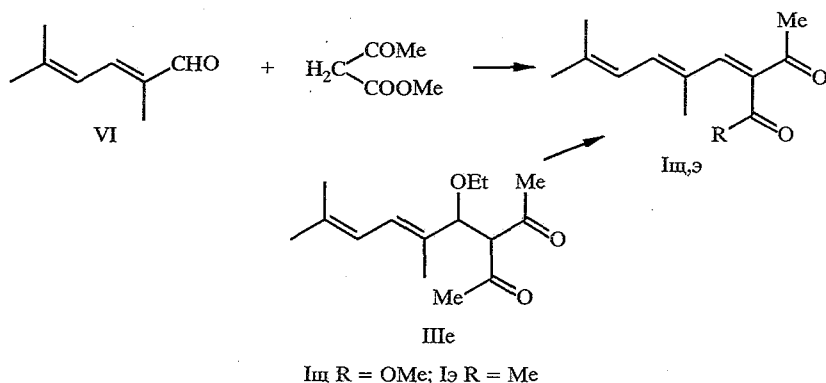
Соединение	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Изомерный состав продукта реакции в равновесии (масс. %)			Литература
						(E)-I	II	(Z)-I	
$(E)\text{-Ia} \rightleftharpoons \text{IIa} \rightleftharpoons (Z)\text{-Ia}$	EtO	Me	H	H	Me	30	30	40	[16]
$(E)\text{-Iб} \rightleftharpoons \text{IIб} \rightleftharpoons (Z)\text{-Iб}$	EtO	Me	H	H	H	45	30	25	[22]
$(E)\text{-Iв} \rightleftharpoons \text{IIв} \rightleftharpoons (Z)\text{-Iв}$	EtO	Me	H	Me	Me	17	68	15	[22]
$(E)\text{-Iг} \rightleftharpoons \text{IIг} \rightleftharpoons (Z)\text{-Iг}$	MeO	Me	H	H	H	43	37	20	[23]
$(E)\text{-Iд} \rightleftharpoons \text{IIд} \rightleftharpoons (Z)\text{-Iд}$	MeO	Me	H	H	Me	40	40	20	[23]
$(E)\text{-Iе} \rightleftharpoons \text{IIе} \rightleftharpoons (Z)\text{-Iе}$	MeO	Me	H	Me	Me	26	62	12	[23]
$\text{Iж} \rightleftharpoons \text{IIж}^{*2}$	Me	Me	H	H	Me	72	28	—	[23]
$\text{Iз} \rightleftharpoons \text{IIз}^{*2}$	Me	Me	H	Me	Me	64	36	—	[23]
$(E)\text{-Iи} \rightleftharpoons \text{IIи} \rightleftharpoons (Z)\text{-Iи}$	<i>t</i> -BuO	Me	H	Me	Me	18	17	65	[23]

(E) -Iк \rightleftharpoons IIк \rightleftharpoons (Z) -Iк	EtO	p -O ₂ NC ₆ H ₄	H	Me	Me	84	9	7	[23]
(E) -Iл \rightleftharpoons (Z) -Iл	EtO	Ph	H	H	Me	67	—	33	[22]
(E) -Iм \rightleftharpoons (Z) -Iм	EtO	Ph	H	Me	Me	86	—	14	[23]
(E) -Iн \rightleftharpoons (Z) -Iн	EtO	Me	H	H	Ph	60	—	40	[22]
Io* ²	Me	Me	H	H	Ph	100	—	—	[23]
IIп \rightleftharpoons (Z) -IIп	MeO	Me	Me	Me	Me	0	83	17	[23]
IIр	MeO	Me	Me	H	Ph	0	100	0	[25]
IIс	Me	Me	Me	Me	Me	0	100	0	[23]
IIт	Me	Me	Me	H	Ph	0	100	0	[25]
IIу	EtO	Ph	Me	Me	Me	0	100	0	[23]
(E) -Iф \rightleftharpoons IIф \rightleftharpoons (Z) -Iф	MeO	Me	H	H	цикло-C ₆ H ₁₁	30	23	47	[24]
IIх	MeO	Me	Me	H	цикло-C ₆ H ₁₁	0	100	0	[24]
(E) -Iц \rightleftharpoons IIц \rightleftharpoons (Z) -Iц	MeO	Me	H		(CH ₂) ₅	16	67	17	[24]
IIч	MeO	Me	Me		(CH ₂) ₅	0	100	0	[24]
(E) -Iш \rightleftharpoons IIш \rightleftharpoons (Z) -Iш	MeO	Me	H		(CH ₂) ₄	47	31	22	[24]
(E) -Iщ \rightleftharpoons (Z) -Iщ	MeO	Me	Me	H	CH=CMe ₂	75	0	25	[25]
Io* ²	Me	Me	Me	H	CH=CMe ₂	100	0	0	[25]

* Состав определен методом ПМР в CDCl₃ при 30 °С.

*² (E) - и (Z) - не различаются (топомеры).

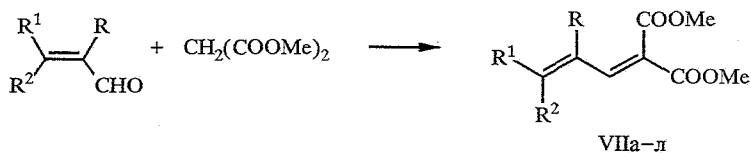
По реакции Кневенегеля (катализатор пиперидин) триены Ищ,э образуются с выходами не более 15% и содержат трудноотделимую примесь исходного альдегида VI. При использовании методики [21] (катализатор $TiCl_4$) триеновый кетоэфир Ищ был синтезирован с выходом 30%.



Однако дикетон Иэ этим способом получить также не удалось — он был получен с небольшим выходом при отщеплении EtOH от этоксидикетона IIIe с помощью Al_2O_3 .

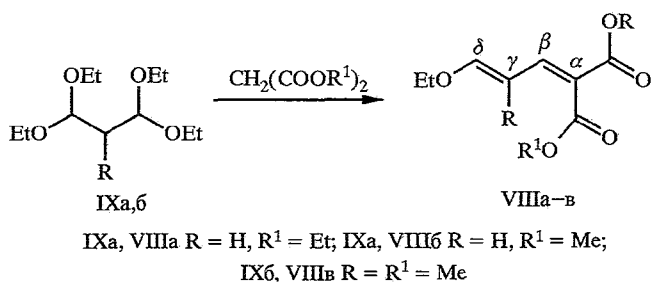
Все синтезированные диеновые и триеновые кетоэфиры дают на ГЖ хроматограмме два пика, отнесенные по аналогии с кетоэфиром Ia к (*Z*)- и (*E*)-изомерам; в ряде случаев их удалось разделить путем фракционирования в вакууме, дробной кристаллизацией или препаративной хроматографией.

В результате конденсации сопряженных альдегидов с диметилмалонатом были получены диеновые диэфиры VIIa—л:



VIIa R = R¹ = H, R² = Me; VIIб R = H, R¹ = R² = Me; VIIв R = R¹ = R² = Me; VIIг R = R¹ = H, R² = Ph; VIIд R = Me, R¹ = H, R² = Ph; VIIе R = Me, R¹ = H, R² = CH=Me₂; VIIж R = R¹ = H, R² = цикло-C₆H₁₁; VIIз R = Me, R¹ = H, R² = CH=Me₂; VIIи R = H, R¹ + R² = (CH₂)₅; VIIк R = Me, R¹ + R² = (CH₂)₅; VIIл R = H, R¹ + R² = (CH₂)₄

Диеновые δ-этоксидиэфиры VIIa—в получены при конденсации тетраэтоксипропанов IXa,б с диалкилмалонатами [23, 26]:



Получить диеновые δ-этоксикетоэфиры и дикетоны из IXa,б и ацетоуксусного эфира и ацетилацетона не удалось.

Синтезированные α,α -дикарбонилзамещенные диены и триены изучены с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C , УФ и ИК спектров. Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C оказались весьма информативными при установлении строения и конфигурации валентных изомеров.

В спектрах ЯМР ^1H химические сдвиги протонов при C(4), C(3), C(2) и Me групп при C(2) в 2Н-пиранах сдвинуты в сильное поле по сравнению с соответствующими протонами в диенонах. Нами впервые определены значения химических сдвигов и КССВ ^{13}C , ^1H для α,α -дикарбонилзамещенных диенов и соответствующих 2Н-пиранов [28].

Значения химических сдвигов C(6) в 2Н-пиранах составляют 160...165 м. д., а соответствующего углерода C=O в группе MeCO (PhCO) 199...203 м. д. Атомы C(2), C(4) и C(5) 2Н-пиранов по сравнению с соответствующими углеродными атомами диенонов имеют значительно меньшие значения химических сдвигов. Наибольшее различие (74 м. д.) наблюдается для Cδ и C(2), отличающихся друг от друга гибридизацией.

О принадлежности сигналов к (E)- или (Z)-изомеру судили по значениям констант $^3J_{\text{CO},\text{H}\beta}$ и химических сдвигов атомов ^{13}C группы CO. В результате изучения спектров ЯМР ^{13}C широкого круга (Z)- и (E)-изомеров синтезированных нами сопряженных ω -амино-, алкокси-, алкил-, диалкил-, фенилзамещенных β -дикарбонильных соединений было установлено, что КССВ $^3J_{\text{CO},\text{H}\beta}$ и химические сдвиги атомов ^{13}C группы CO являются стереоспецифичными: $^3J_{\text{CO},\text{H}\beta}(\text{цис}) < ^3J_{\text{CO},\text{H}\beta}(\text{транс})$ [18], $\delta\text{CO}(\text{цис}) < \delta\text{CO}(\text{транс})$ [19].

УФ спектры диенонов и 2Н-пиранов имеют длинноволновый максимум поглощения практически в одной и той же области, однако существенно различаются по интенсивности. У 2Н-пиранов коэффициент экстинкции (ϵ) равен 3380...4660, в то время как у диенонов он значительно выше (17000...24000). Кроме того, у 2Н-пиранов в отличие от диенонов наиболее коротковолновый максимум (205...217 нм) — самый интенсивный, $\epsilon = 11000...17000$. Это дает возможность по УФ спектрам качественно судить о наличии валентных изомерных форм в изученном ряду функционально замещенных диенов.

Значительно труднее установить присутствие валентных изомеров по ИК спектрам, так как полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями карбонила и сопряженных двойных связей, часто перекрываются. Тем не менее ИК спектры позволяют оценить существенность различий в содержании валентных изомеров в чистом виде и в растворе.

Все синтезированные жидкие α,α -дикарбонилсодержащие диены имеют практически одинаковые ИК спектры в пленке (чистое вещество) и в растворе CCl_4 [23], что свидетельствует о несущественном изменении состава равновесной смеси валентных изомеров в чистом жидком веществе и в растворителе. На примере кетозифира Ie это подтверждено и спектрами ПМР [23].

Иная картина наблюдалась в случае дикетона Iз. При охлаждении равновесной смеси Iз \rightleftharpoons Пз выделен кристаллический дикетон Iз, который при растворении в органических растворителях (CCl_4 , EtOH) подвергается валентной изомеризации в 2Н-пиран IIз, в результате чего образуется равновесная смесь Iз \rightleftharpoons Пз. Это превращение легко прослеживается с помощью ИК и УФ спектров [23].

Содержание валентных изомеров в равновесной смеси (E)-диенон I \rightleftharpoons 2Н-пиран II при 30 °C в CDCl_3 , наблюдаемое в спектрах ПМР, приведено в табл. 1. Эти данные позволяют рассмотреть влияние структурных факторов на равновесие D \rightleftharpoons П.

Последовательное замещение атомов водорода при Cδ на группу Me или пентаметиленовую (соединения Ia—з, Iy) приводит к увеличению содержания 2Н-пиранов. Дестабилизация диенонов происходит, по-видимому, за счет увеличения стерического напряжения между заместителями. Введение в α -положение заместителей, оказывающих более сильное

электрооакцепторное влияние (ср. дикетоны Iж,з и кетоэфир Iд,е), приводит к дополнительной стабилизации диенонов и увеличению их содержания. Диеноны становятся термодинамически более выгодными при удлинении сопряженной системы путем введения в δ -положение фенильной группы (соединения Iн,о) или двойной связи (соединения Iщ,э).

Особенно сильное смещение равновесия, в результате которого удастся наблюдать только 2Н-пиран, происходит при замещении атома водорода при C_γ на группу Me. Кетоэфир Iм и дикетон Iо существуют только в диеноновой форме, а их гомологи с метильной группой в γ -положении Iу и Iт полностью превращаются в 2Н-пираны Iу и Iт.

Сильное дестабилизирующее влияние на диенон объемного заместителя при C_γ объясняется тем, что в *s-транс*-конформере по β,γ -связи имеется значительное стерическое взаимодействие заместителя при C_α , находящегося в *транс*-положении к H_β , с водородом или заместителем при C_γ .

КССВ $J_{\beta,\gamma}$, равная 12...12,5 Гц, для ряда α,α -дикарбонилзамещенных диенов дает основание предполагать, что изученные диеноны существуют преимущественно в виде *s-транс*-конформеров по связи $C\beta-C_\gamma$ (*s-цис*-конформация, по-видимому, реализуется в переходном состоянии валентной изомеризации).

Тот факт, что γ -метилзамещенные триеноны Iщ,э находятся только в открытой форме, однозначно объяснить нельзя. Поскольку кетоэфир Iщ представляет собой смесь (*E*)- и (*Z*)-изомеров, а триенон Iэ является дикетоном, в них отсутствуют стереохимические препятствия для циклизации, связанные с изомерией по α,β -двойной связи. Нельзя исключить и то, что триеноны Iщ,э, возможно, существуют в *s-цис*-конформации по связи $C\beta,\gamma$ и тогда группа Me при C_γ из-за пространственных взаимодействий не будет приводить к дестабилизации открытой формы.

Ни в одном из диеновых диэфиров VIIа—л пирановая форма не была обнаружена. В работе [26] нами сообщалось, что диеновые δ -этоксидиэфиры VIIа,б, по данным спектров ЯМР 1H , содержат 20% 2Н-пирана, однако отнесение резонансных сигналов к 2Н-пиранам оказалось ошибочным, так как они принадлежат не 2Н-пиранам, а геометрическим изомерам диеновых δ -этоксидиэфиров с (*Z*)-конфигурацией протонов по γ,δ -двойной связи ($^3J_{\gamma,\delta} = 6$ Гц) [24].

Следует отметить, что в 1997 году в работе [15] изучено взаимодействие некоторых сопряженных альдегидов с замещенными алкил-3-оксобутаноатами в условиях межфазного катализа, приводящее к трехкомпонентным смесям (*E*)- и (*Z*)-изомеров диенонов и 2Н-пиранов. Среди последних есть равновесные смеси (*E*)-Iд,е \rightleftharpoons Iд,е \rightleftharpoons (*Z*)-Iд,е, полученные нами ранее, причем в работе [15] подтверждены наши данные.

Изучение влияния растворителей ($CDCl_3$, CD_3OD , CD_3NO_2 , CD_3CN , $(CD_3)_2SO$) на положение равновесия валентных изомеров показало, что равновесие заметно смещается в сторону образования диенонов в апротонных диполярных растворителях [27]. Термодинамические параметры валентных изомеров и параметры активации валентной изомеризации определены на примере соединений Iг,е,з, в которых наблюдаются оба валентных изомера (табл. 2) [27]. Кинетические измерения выполнены методом уравнивания.

Для выяснения влияния растворителя на параметры активации дикетона Iз измерения сделаны в $CDCl_3$, CD_3OD и CD_3CN .

Во всех случаях значения энтальпии диенонов (H_d°) заметно выше энтальпии 2Н-пиранов, что согласуется с наблюдаемым увеличением содержания диенонов при повышении температуры. Как и следовало ожидать, для более упорядоченной циклической формы энтропия пиранов ниже энтропии диенонов. Полученные значения ΔG^\ddagger (21,88...22,86) мало различаются во всех рассмотренных случаях.

Термодинамические и активационные параметры валентной изомеризации в $CDCl_3$

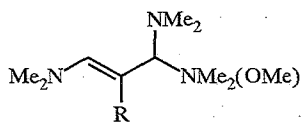
Соединение	$\Delta H^\circ = H^\circ_{II} - H^\circ_{I}$, ккал/моль	$\Delta S^\circ = S^\circ_{II} - S^\circ_{I}$, кал/моль град
(E)-I _r = II _r = (Z)-I _r	-2,07	-5,6
(E)-I _e = II _e = (Z)-I _e	-3,73	-10,2
I ₃ = II ₃	-2,22	-8,7
I ₃ = II ₃ [*]	—	—
I ₃ = II ₃ ^{*2}	—	—

Соединение	Диенон → пиран			Пиран → диенон		
	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , кал/моль град	ΔG^\ddagger , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , кал/моль град	ΔG^\ddagger , ккал/моль
(E)-I _r = II _r = (Z)-I _r	18,09	-14,4	22,45	19,03	-10,9	22,33
(E)-I _e = II _e = (Z)-I _e	16,21	-18,3	21,75	16,38	-19,5	22,29
I ₃ = II ₃	14,93	-24,6	22,38	15,01	-23,2	22,04
I ₃ = II ₃ [*]	13,21	-30,3	22,39	13,37	-29,0	22,16
I ₃ = II ₃ ^{*2}	17,68	-17,1	22,86	17,97	-12,91	21,88

* В CD_3OD .*2 В CD_3CN .

**СИНТЕЗ ДИЕНОВЫХ И ТРИЕНОВЫХ
ω-ДИМЕТИЛАМИНО-γ-ЗАМЕЩЕННЫХ α-КАРБОНИЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
В 2-ДИМЕТИЛАМИНО-3-ЗАМЕЩЕННЫХ 2Н-ПИРАНАХ**

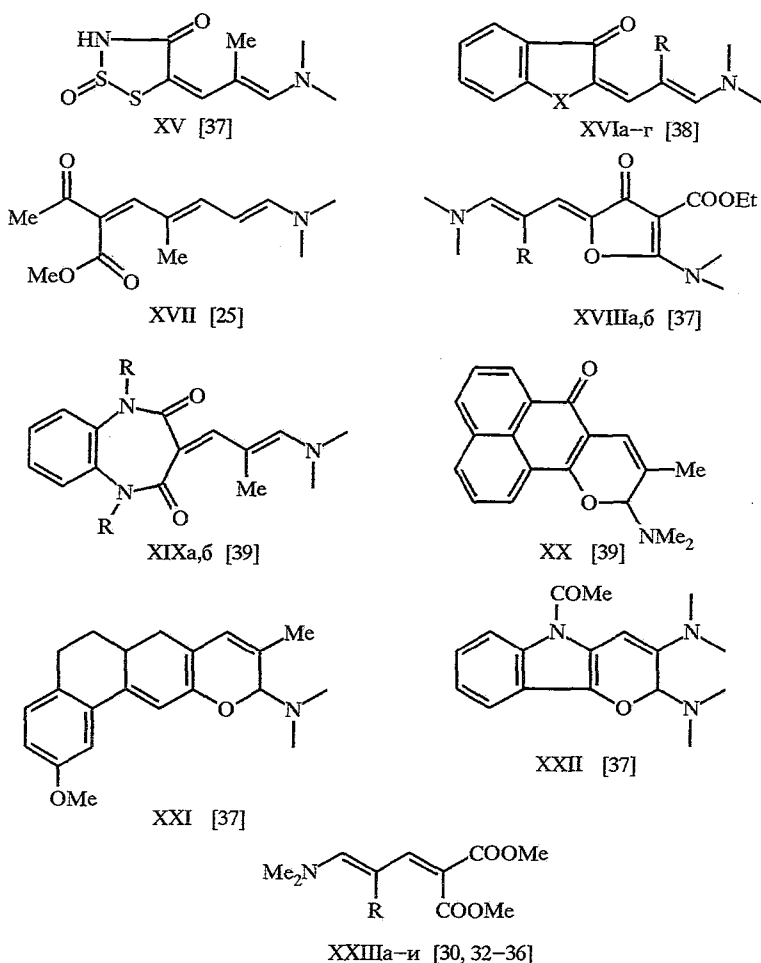
2Н-Пирановая форма в диеновых δ-диметиламинодикетонах и кетозфирах $RCO-C(COR^1)=CH-CH=CHNMe_2$ [29] не была обнаружена. Учитывая, что введение Me группы в γ-положение диенонов I_r-у привело к полному смещению равновесия в сторону 2Н-пиранов, мы синтезировали ранее не известные δ-аминокарбонильные соединения, имеющие заместитель в γ-положении. В качестве исходных веществ для синтеза таких соединений использовали амины (или аминалеацетаты) α-замещенных β-диметиламиноакролеинов Ха-и [30, 31].



Ха-и

а R = Me, б Ph, в Cl, г Br, д OEt, е CN, ж F, з i-Pr, и NMe_2

Оказалось, что амины Ха-и обладают высокой реакционной способностью. Их конденсация с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, не требует катализатора и практически не сопровождается образованием побочных продуктов. Полученные при этом вещества XI—XIV представлены в табл. 3, формулы синтезированных аналогично соединений XV—XXIII — на с. 1452.



XVI a X = NH; XVI б,в,г X = CO; XVIa,б, XVIII, XIXб, XXIIIa R = Me; XVIв, XVIIIб, XXIIIб R = Cl;
 XVIг, XXIIIв R = CN; XIXa R = H; XXIIIг R = Ph; XXIIIд R = Br; XXIIIе R = OEt; XXIIIж R = F;
 XXIIIз R = *i*-Pr; XXIIIи R = NMe₂

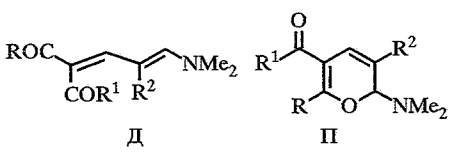
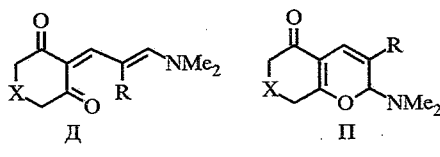
Триеновый кетоэфир XVII получен взаимодействием кетоэфира XIa с реактивом Йодича [25].

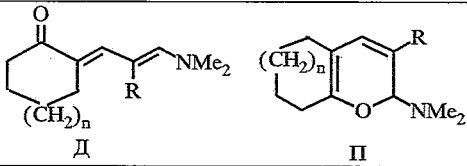
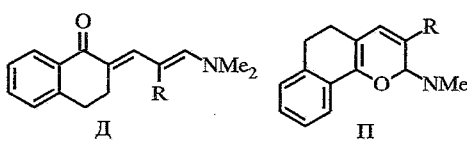
Строение синтезированных веществ установлено на основании данных изучения ЯМР ¹H, ¹³C и УФ спектров, откуда однозначно следует, что соединения, имеющие в γ -положении атом F или группу CN, а также все диэфиры XXIIIa—и находятся только в открытой диеноновой форме; соединения, имеющие в γ -положении группу *i*-Pr или NMe₂, находятся только в циклической форме в виде 2H-пиранов. Соединения XV, XVIa—г, XVII, XVIIIa,б, XIXa,б, XX—XXII существуют в виде одного валентного изомера, приведенного выше. Триеновый кетоэфир XVII представляет собой, по данным РСА и ЯМР ¹³C, (*Z*)-изомер по α,β -двойной связи [25].

Кетоны XIIIг—ж, содержащие пятичленный цикл, представляют собой (*E*)-изомеры (*транс*-расположение CO и C γ). В отличие от них кетоны XIIIa—в, содержащие шестичленный цикл, представляют собой смеси 2H-пиранов и диенонов в виде (*E*)-изомеров.

В соединениях XIa—д,к,л,о,у,ф, XIIIa—в и XIVa,б, содержащих в γ -положении атомы Cl, Br, Me, Ph или OEt группу, в ряде растворителей устанавливается динамическое равновесие Д \rightleftharpoons П.

Строение и выходы γ -функциональнозамещенных δ -диметиламинодиенонов и 2Н-пиранов

Соединение	Валентный изомер*				Выход, %	Литература
		R	R ¹	R ²		
XIa	Д = П	Me	OMe	Me	90	[30,32]
XIб	Д = П	Me	OMe	Ph	60	[32]
XIв	Д = П	Me	OMe	Cl	88	[33]
XIг	Д = П	Me	OMe	Br	70	[34]
XIд	Д = П	Me	OMe	OEt	45	[34]
XIе	Д	Me	OMe	CN	80	[34]
XIж	Д	Me	OMe	F	94	[35]
XIз	П	Me	OMe	<i>i</i> -Pr	72	[36]
XIи	П	Me	OMe	NMe ₂	76	[36]
XIk	Д = П	Ph	OEt	Me	60	[32]
XIl	Д = П	Ph	OEt	Ph	70	[32]
XIm	Д	Ph	OEt	Cl	53	[33]
XIn	Д	Ph	OEt	Br	64	[34]
XIo	Д = П	Ph	OEt	OEt	64	[34]
XIp	Д	Ph	OEt	CN	50	[34]
XIр	Д	Ph	OEt	F	78	[35]
XIс	П	Ph	OEt	<i>i</i> -Pr	79	[36]
XIт	П	Ph	OEt	NMe ₂	65	[36]
XIy	Д = П	Me	Me	Me	88	[32]
XIf	Д = П	Me	Me	Br	51	[34]
XIx	Д	Me	Me	CN	80	[34]
XIц	П	Me	OMe	<i>i</i> -Pr	80	[36]
XIч	П	Me	OMe	NMe ₂	90	[36]
						
		X	R			
XIIa	Д = П* ²	CMe ₂	Me		73	[32]
XIIб	Д = П* ²	CMe ₂	Cl		63	[33]
XIIв	Д = П* ²	CMe ₂	OEt		40	[34]
XIIг	Д	CMe ₂	CN		44	[34]
XIIд	Д	CMe ₂	F		10	[35]
XIIе	П	CMe ₂	<i>i</i> -Pr		46	[36]
XIIж	П	CMe ₂	NMe ₂		70	[36]
XIIз	Д = П* ²	CH ₂	Me		60	[37]
XIIи	Д = П* ²	CH ₂ CH ₂	Me		30	[37]

Соединение	Валентный изомер*			Выход, %	Литература
		n	R		
XIIIa	Д = П	1	Me	55	[32]
XIIIб	Д = П	1	Cl	10	[33]
XIIIв	Д = П	1	OEt	44	[34]
XIIIг	Д	0	Me	41	[32]
XIIIд	Д	0	Cl	38	[33]
XIIIе	Д	0	Br	10	[34]
XIIIж	Д	0	OEt	52	[34]
					
		R			
XIVa	Д = П		Me	60	[32]
XIVб	Д = П		Cl	65	[33]

* Д = П — соединение находится в виде равновесной смеси валентных изомеров, содержание которых зависит от растворителя. Д — соединение находится только в диеновой форме. П — соединение находится только в пирановой форме.

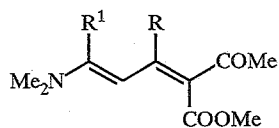
*² Равновесие Д = П существенно смещено в сторону 2Н-пирана.

О наличии обоих валентных изомеров свидетельствуют два набора сигналов в спектрах ЯМР ¹³С, и ¹Н, а также данные УФ спектров, в которых имеются полосы поглощения обоих валентных изомеров*.

В табл. 4 приведено содержание валентных изомеров кетозэфиров XIa—и,ш, различающихся только характером заместителя при С_γ, в одних и тех же растворителях. Данные табл. 4 позволяют сделать вывод о том, что с увеличением объема заместителя при С_γ-независимо от его электронной природы растет содержание 2Н-пирановой формы. Эта закономерность наблюдается и в других γ-замещенных диенонах. Следует отметить, что кетозэфиры XIж,е,ш, существующие только в диеновой форме, представляют собой смеси (E-) и (Z)-изомеров по α,β-двойной связи, т. е. в них присутствует (E)-изомер, в котором возможна циклизация.

* В спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С кетозэфиров XI а,б наблюдается только один набор резонансных сигналов даже в тех растворителях, где, по данным УФ спектров, присутствуют оба валентных изомера в сравнимых количествах. Такую усредненную картину в спектрах ЯМР следует объяснить относительно низким энергетическим барьером валентной изомеризации [40].

Дестабилизация диеноновой формы, приводящая к равновесной смеси Д \rightleftharpoons П либо к одному П, в случае объемных заместителей вызвана стерическими взаимодействиями между С=О ацетильной группы и заместителем при С_γ в (E)-изомере кетоэфира, способном к циклизации.



XXIVa,б

a R = H, R¹ = Me [36], б R = Me, R¹ = H [36]

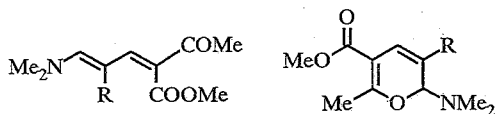
Введение заместителей в β- или δ-положение (кетоэфиры XXIVa,б) не приводит к появлению 2Н-пирановой формы.

Методами ЯМР ¹H, ¹³C, УФ и ИК спектроскопии было показано, что ряд γ-замещенных δ-диметиламинодиенонов обладает сольвато- и термохромными свойствами. Растворители оказывают очень большое влияние на положение равновесия Д \rightleftharpoons П [40]. Так, кетоэфиры XIa—д,к,л и diketоны XIy,ф в гексане, Сl₂С=ССl₂ и ССl₄ находятся в виде 2Н-пиранов, а в воде — в виде δ-аминодиенонов.

Как и предполагалось, δ-аминодиеноны и их валентные изомеры — 2Н-пираны — значительно различаются по УФ спектрам. В УФ спектрах при переходе от гексана (λ_{max} 294...300 нм, ε 4500...6500) к воде (λ_{max} 390...420, ε 40000...50000) наблюдается значительное bathochromное смещение (Δλ_{max} 90...125 нм).

Т а б л и ц а 4

Содержание 2Н-пирана в смеси Д \rightleftharpoons П кетоэфиров XIa—и,ш в различных растворителях



Соединение	R	R _B ⁺² , Å	Содержание 2Н-пирана*, %		
			CDCl ₃	CD ₃ CN	CD ₃ OD
XIш	H	1,2	0	0	0
XIж	F	1,35	0	0	0
XIе	CN	—	0	0	0
XIв	Cl	1,80	73	27	16
XIг	Br	1,95	89	50	75 ⁺³
XId	OEt	—	92	56	47
XIa	Me	2,0	97 ⁺⁴	89 ⁺⁴	88 ⁺⁴
XIб	Ph	1,7	98 ⁺⁴	70 ⁺⁴	67 ⁺⁴
XIи	NMe ₂	—	100	100	100
XIз	<i>i</i> -Pr	—	100	100	100

* По данным спектра ПМР.

⁺² Ван-дер-ваальсовый радиус.

⁺³ При -35°C.

⁺⁴ По данным УФ спектров.

В ряде органических растворителей присутствуют оба валентных изомера. При увеличении способности растворителя к специфической сольватации, характеризующейся параметром E_t , существенно возрастает содержание диеновой формы. Особенно сильное смещение равновесия происходит при увеличении содержания воды в органических растворителях. В циклических дикетонах XIIa—в,з,и равновесие в органических растворителях существенно сдвинуто в сторону 2Н-пирановой формы. В циклических кетонах XIIIa—в и XIVa,б влияние растворителя на равновесие $D \rightleftharpoons P$ сказывается незначительно. Полученные данные показывают, что при отсутствии в 2Н-пиране заместителя, содержащего карбонильную группу, концентрация диеновой формы в растворителях, способных к специфической сольватации, практически не увеличивается. На существование δ -аминодиенов в виде того или иного валентного изомера может оказывать влияние агрегатное состояние. Так, кетозфир XIa и кетон XIIIв в кристаллическом состоянии — диеноны, а в расплаве — 2Н-пираны. На примере кетозфиров XIa,д,о показано, что при повышении температуры, также как и в диеновых кетозфиров, не содержащих группу NMe_2 , равновесие $D \rightleftharpoons P$ смещается в сторону диеновой формы.

ФОТОХРОМИЗМ γ -ЗАМЕЩЕННЫХ δ -ДИМЕТИЛАМИНОДИЕНОВ

Изучение методом импульсного фотолиза ряда синтезированных γ -замещенных δ -диметиламинодиенов показало, что многие из них обладают фотохромными свойствами [33, 34, 41]. Так, импульсное облучение УФ светом на частоте поглощения 2Н-пиранов (290 нм) соединений XIa,в,д,о и XIIIв в гектане приводит к фотораскрытию пиранового цикла с образованием (*Z*)-изомеров диенов (λ_{max} 380...400 нм), которые после прекращения облучения изомеризуются в (*E*)-изомеры (λ_{max} 350...370 нм) с последующей их циклизацией в 2Н-пираны. В кетоне XIIIв наблюдаемая изомеризация соответствует переходу (*E*) \rightarrow (*Z*) \rightarrow П. 2Н-Пираны, являющиеся валентными изомерами соответствующих дикетонов XIу, XIIIв, также подвергаются обратимой фотоизомеризации в диеновую форму.

Выше было показано, что δ -диметиламинодиеноны, содержащие в γ -положении *i*-Pr или NMe_2 группу, независимо от растворителя существуют только в 2Н-пирановой форме. Однако импульсное облучение этих 2Н-пиранов в полярном растворителе (*i*-PrOH), стабилизирующем открытую диеновую форму, приводит к обратимому фоторазрыву связи С—О пиранового цикла с образованием соответствующих диеноновых форм. Для некоторых из этих соединений фотоизомеризацию в диеновую форму удалось наблюдать и в неполярных средах.

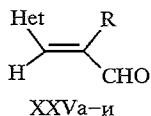
Кинетические и активационные параметры фотоизомеризации $D(Z) \rightarrow D(E)$ и циклизации ($D \rightarrow P$) представлены в работе [34].

Для всех изученных соединений величины свободной энергии активации циклизации (ΔG^\ddagger) близки (17...19 ккал/моль) и существенно ниже (на 3...5 ккал/моль), чем ΔG^\ddagger циклизации рассмотренных выше диеновых α,α -дикарбонильных соединений, не содержащих группу NMe_2 . Полученные значения ΔG^\ddagger близки соответствующим значениям ΔG^\ddagger для циклизации мероцианиновых форм спиропиранов в спироциклические с замыканием связи С—О [42].

Относительно низкие значения свободной энергии активации (*Z*), (*E*)-изомеризации вокруг связи $C_\alpha=C_\beta$ (13...14 ккал/моль) согласуются с данными спектров ЯМР 1H и ^{13}C , в которых линии (*E*)- и (*Z*)-изомеров в XIa,в,д,о при 20 °С отдельно не наблюдаются, что связано, по-видимому, с усреднением их химических сдвигов вследствие быстрого вращения вокруг связи $C_\alpha=C_\beta$, характерного для аналогичных диеновых δ -амино- α,α -дикарбонильных соединений, не содержащих заместителя при C_γ [43].

СИНТЕЗ δ -ГЕТАРИЛ- α,α -ДИКАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВ
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

С целью изучения влияния гетарильных заместителей в δ -положении α,α -дикарбонилсодержащих диенов на их валентную изомеризацию осуществлена реакция Кневенагеля β -гетарил- α,β -непредельных альдегидов (XXVa—и) с метиловыми и этиловыми эфирами ацетоуксусной (XXVIa,б) или малоновой кислоты (XXVIIa,б) [44].



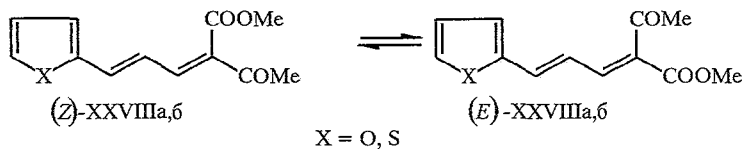
XXVa Het = фурил-2, R = H; XXVб Het = тиенил-2, R = H; XXVв Het = пиридил-2, R = H;
XXVг Het = пиридил-3, R = H; XXVд, Het = пиридил-4, R = H; XXVe Het = фурил-2, R = Me;
XXVж Het = тиенил-2, R = Me; XXVз Het = пиридил-2, R = Me; XXVi Het = пиридил-3, R = Me

Исходные альдегиды XXVa,б,е—з получены в результате альдольной конденсации гетероциклических альдегидов с уксусным и пропионовым альдегидами [45—47]. Следует отметить, что для синтеза α -метилзамещенных альдегидов XXVж,з, а также XXVi оказался удобным недавно разработанный способ альдольной конденсации в гетерофазной системе [47], непригодный, однако, для синтеза β -пиридилакролеинов XXVв—д.

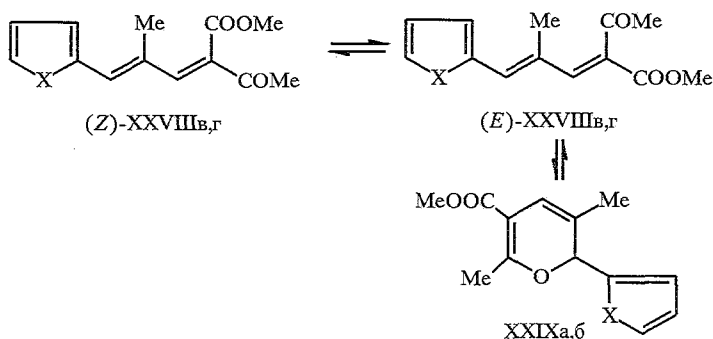
В литературе неоднократно указывалось на то, что конденсация ацетальдегида с альдегидами пиридинового ряда протекает с очень низкими выходами [48, 49]. Лучшим способом синтеза β -пиридилакролеинов XXVв—д оказалась реакция Виттига между соответствующими пиридинальдегидами и (формилметил)трифенилфосфораном [50], несмотря на необходимость получения последнего. β -(Пиридил-2)акролеин XXVв нам также удалось получить с выходом 15% по достаточно простой методике, предложенной для синтеза β -(пиридил-4)акролеина XXVд, путем альдольной конденсации 2-пиридинальдегида с ацетальдегидом в бензоле в присутствии морфолинацетата [49]. Попытка получить это соединение конденсацией 2-пиридинальдегида с литиевым производным основания Шиффа $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}(t\text{-Bu})$ [51] оказалась неудачной.

Конденсация альдегидов XXVa—и с эфирами XXVI и XXVIIa,б осуществлена в присутствии катализатора (пиперидина или смеси пиперидина и ледяной уксусной кислоты). Строение образующихся продуктов установлено по данным ЯМР ^1H , ^{13}C и УФ спектров.

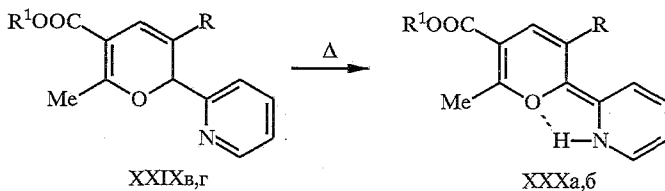
Из β -фурил- и β -тиенилакролеинов XXVa,б и кетоэфира XXVIa образуются соответствующие диеновые кетоэфиры XXVIIa,б в виде равновесной смеси (*E*)- и (*Z*)-изомеров по α,β -двойной связи с содержанием (*Z*)-изомера 54 и 60% соответственно.



Из α -метилзамещенных β -фурил- и β -тиенилакролеинов XXVe,ж и кетоэфира XXVIa помимо (*Z*)- и (*E*)-изомеров диенов XXVIIв,г образуются 2Н-пираны XXIXa,б (12...13%).



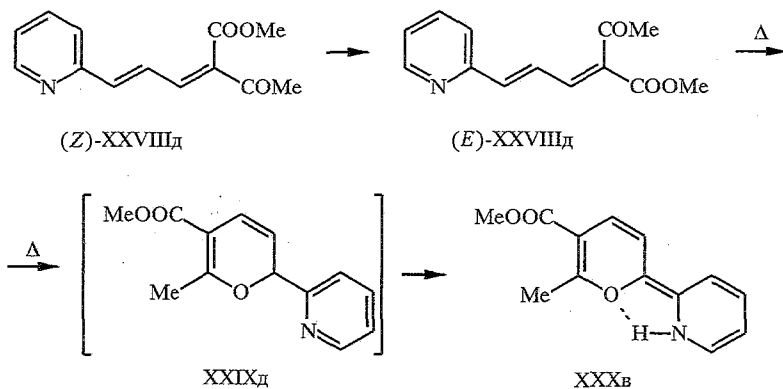
При конденсации α -метил- β -(2-пиридил)акролеина XXVз с кетоэфирами XXVIa,б образуются только пираны XXIXв,г:



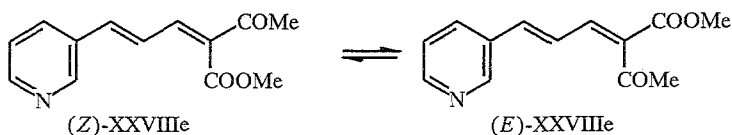
XXIXв, XXX R = R¹ = Me; XXIXг, XXXб R = Me, R¹ = Et

Обнаружено, что пираны XXIXв,г при перегонке или нагревании неожиданно превращаются в 3,6-диметил-5-карбалкокси-2-(пиридил-2)пираны XXXа,б, представляющие собой хелаты с внутримолекулярной водородной связью.

При реакции β -(2-пиридил)акролеина XXVв с кетоэфиром XXVIa образуется смесь 40 : 60 (*E*)- и (*Z*)-изомеров кетоэфира XXVIIIд, который при нагревании циклизуется в илиденовый пиран XXXв.



В результате конденсации β -(3-пиридил)акролеина XXVг с кетоэфиром XXVIa образуется кетоэфир XXVIIIе в виде равновесной смеси 55 : 45 (*Z*)- и (*E*)-изомеров.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuthan J.* // Adv. Heterocycl. Chem. — 1983. — Vol. 34. — P. 249.
2. *Дрыгина О. В., Гарноеский А. Д., Казанцев А. В.* // ХГС. — 1985. — № 3. — С. 291.
3. *Fischer G. W., Zimmermann Th.* // Z. Chem. — 1983. — Bd 23. — S. 333.
4. *Fischer G. W., Zimmermann Th., Weissenfels M.* // J. prakt. Chem. — 1983. — Bd 325. — S. 729.
5. *Zimmermann Th., Fischer G. W.* // J. prakt. Chem. — 1986. — Bd 328. — S. 373, 567.
6. *Yoshida H., Nakajima M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1984. — Vol. 57. — P. 734.
7. *Каргаполова И. Ю., Орлова Н. А., Герасимова Т. Н.* // ХГС. — 1991. — № 8. — С. 1100.
8. *Effenberger F. Johann W.* // Chem. Ber. — 1992. — Bd 125. — S. 2583.
9. *Брень В. А., Ситкина Л. М., Дубоносов А. Д., Минкин В. И., Княжанский М. И.* // ДАН. — 1983. — Т. 272. — С. 1382.
10. *Дубоносов А. Д., Ситкина Л. М., Брень В. А., Бушков А. Я., Минкин В. И.* // ХГС. — 1984. — № 9. — С. 1171.
11. *Ohler E., Zbiral E.* // Chem. Ber. — 1985. — Bd 118. — S. 2917.
12. *Yamamoto V., Kume T., Akiba K.* // Heterocycles. — 1987. — Vol. 26. — P. 1495.
13. *Obrecht D.* // Helv. chim. acta. — 1991. — Vol. 74. — P. 27.
14. *Nawayata S., Houk K. N.* // Tetrah. Lett. — 1992. — Vol. 33, N 7. — P. 883.
15. *Moerhoff C. M.* // Synthesis. — 1997. — N 6. — P. 685.
16. *Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1970. — № 10. — С. 2318.
17. *Marvell E. N., Caple G., Gosink T. A., Zimmer G.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1966. — Vol. 88. — P. 619.
18. *Богданов В. С., Уграк Б. И., Красная Ж. А., Стыценко Т. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 2. — С. 356
19. *Богданов В. С., Красная Ж. А., Стыценко Т. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 6. — С. 1304.
20. *Vader F. E.* // Helv. chim. acta. — 1953. — Vol. 36. — P. 215.
21. *Lehnert W.* // Tetrahedron. — 1972. — Vol. 28. — P. 663.
22. *Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Зарипова М. Ш., Кучеров В. Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — № 10. — С. 2356.
23. *Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1979. — № 4. — С. 816.
24. *Красная Ж. А., Богданов В. С., Бурова С. А., Смирнова Ю. В.* // Изв. РАН. Сер. хим. — 1995. — № 11. — С. 2212.
25. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 8. — С. 1815.
26. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 11. — С. 2561.
27. *Прокофьев Е. П., Красная Ж. А., Литвак К. М.* // Изв. АН СССР. — 1979. — № 4. — С. 766.
28. *Прокофьев Е. П., Красная Ж. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 5. — С. 1011.
29. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1972. — № 10. — С. 2213.
30. *Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1978. — № 1. — С. 123.
31. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 1. — С. 106.
32. *Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Яковлев И. П., Лубуж Е. Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 10. — С. 2325.
33. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С., Даева Е. Д., Дворников А. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1985. — № 5. — С. 1075.
34. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С., Дворников А. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 6. — С. 1323.
35. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С., Монич Н. В., Кульчицкий М. М., Пазенок С. В., Ягупольский Л. М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 3. — С. 636.
36. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С., Дворников А. С.* // ХГС. — 1988. — № 10. — С. 1325.
37. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1987. — № 4. — С. 821.
38. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Гусев Д. Г., Прокофьев Е. П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986. — № 7. — С. 1596.
39. *Красная Ж. А., Гречкина Е. В., Богданов В. С.* // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — № 2. — С. 285.
40. *Прокофьев Е. П., Красная Ж. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 10. — С. 2284.
41. *Дворников А. С., Красная Ж. А., Малкин Я. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1981. — № 2. — С. 390.

42. Малкин Я. Н., Кузьмин В. А., Мартынова В. П., Захс Э. Р., Эфрос Л. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1975. — № 10. — С. 2189.
43. Prokof'ev E. P., Krasnaya Zh. A., Kucherov V. F. // Org. Magn. Res. — 1974. — Vol. 6. — P. 240.
44. Красная Ж. А., Бурова С. А., Богданов В. С., Смирнова Ю. В. // ХГС. — 1997. — № 4. — С. 483.
45. Пономарев А. А. // Синтезы и реакции фурановых веществ. — Изд-во Саратовского ун-та, 1960. — С. 51, 53.
46. Keskin H., Miller R. E., Nord F. F. // J. Org. Chem. — 1951. — Vol. 16. — P. 199.
47. Крышталь Г. В., Жданкина Г. М., Серебряков Э. П. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 1325.
48. Hagedorn J., Hohler W. // Angew. Chem. — 1975. — Bd 87. — S. 486.
49. Лейтис Л. Я., Рубина К. И., Гольдберг Ю. Ш., Янсоне Д. И., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1980. — № 4. — С. 469.
50. Carsky P., Hunig S., Stemmler J., Scheutzov D. // Lieb. Ann. Chem. — 1980. — N 2. — S. 291.
51. Wittig G., Frommelt H. D. // Chem. Ber. — 1964. — Bd 97. — S. 3548.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913, Россия
e-mail: L112@snearn.2bitnet

Поступило в редакцию 25.12.98