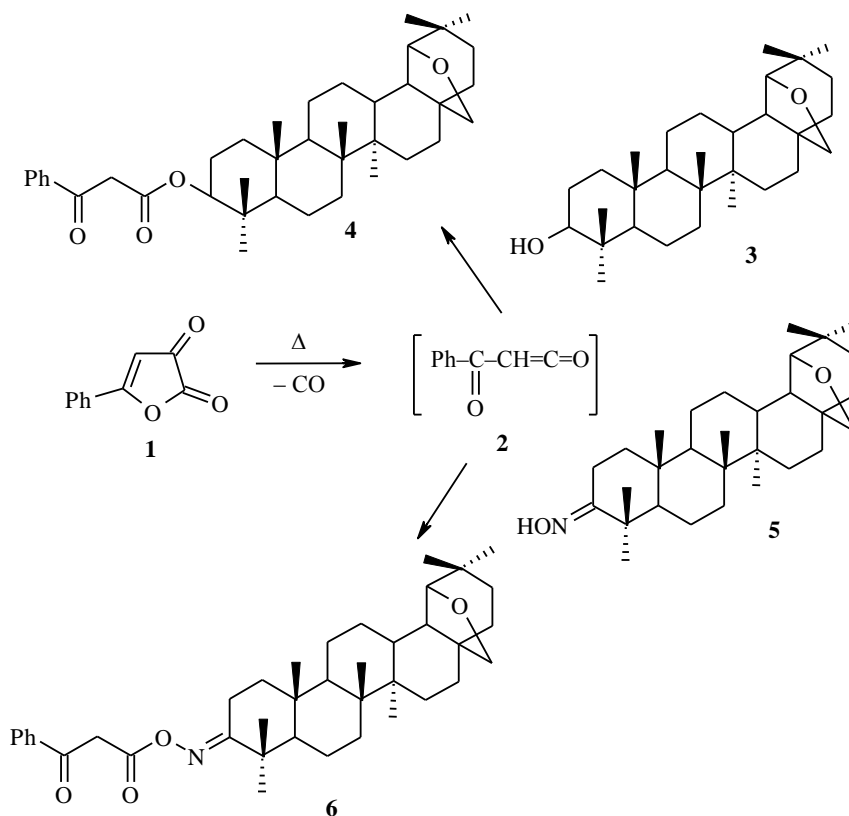


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

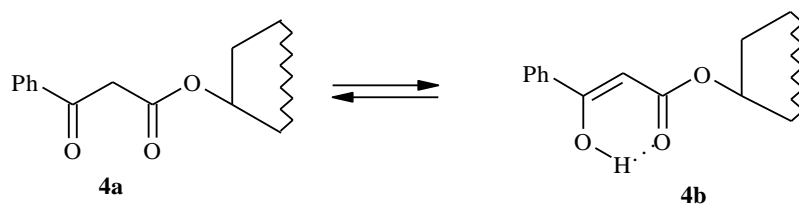
БЕНЗОИЛАЦЕТИЛИРОВАНИЕ АЛЛОБЕТУЛИНА И ОКСИМА АЛЛОБЕТУЛОНА БЕНЗОИЛКЕТЕНОМ, ГЕНЕРИРУЕМЫМ *in situ* ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ 5-ФЕНИЛ-2,3-ДИГИДРОФУРАН-2,3-ДИОНА

Ключевые слова: аллобетулин, оксим аллобетулона, бензоилкетен, бензоилуксусные эфиры аллобетулина и оксима аллобетулона, бензоилацетилирование.

Первичные и вторичные спирты раскрывают цикл 5-арил-2,3-дигидро-фуран-2,3-дионов при комнатной температуре с образованием соответствующих эфиров ароилпировиноградных кислот [1]. В отличие от указанных спиртов аллобетулин (**3**) вступает в реакцию с 5-фенил-2,3-дигидро-фуран-2,3-дионом (**1**) при 110 °С и образует соответствующий О-бензоил-уксусный эфир **4**. По-видимому, его образование связано с промежуточным генерированием бензоилкетена **2**, который бензоилацетирует гидроксильную группу аллобетулина.



Такое необычное протекание реакции по всей видимости связано с наличием в реагенте **3** объемного полициклического заместителя, затрудняющего нуклеофильное присоединение гидроксильной группы по α -карбонилу фурандиона **1**, что исключает раскрытие гетероцикла по связи O-C₍₂₎ [2]. В растворе дейтерохлороформа соединение **4** находится как в кетоформе **4a**, так и в енольной форме **4b**. Соотношение кето- и енольной форм составляет 9:1.



В аналогичных условиях реагирует с фурандионом **1** и оксим алло-бетулона (**5**). Продуктом реакции в этом случае является О-бензоилацетат оксима аллобетулона (**6**). Реакция фурандиона **1** с оксимом **5** может протекать одновременно в двух направлениях: с генерированием бензоилкетена и последующим бензоилацетилизацией оксимной группы реагента; с промежуточным образованием О-бензоилпирувата оксима аллобетулона, декарбонизирующего в условиях реакции в О-бензоилацетат **6** [3]. Это соединение на 100% находится в кетоформе.

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 (δ 0.05 м. д.).

О-Бензоилацетат аллобетулина (4). Раствор 0.68 ммоль соединения **1** и 0.68 ммоль соединения **3** кипятят 30 мин в 30 мл безводного толуола. Растворитель отгоняют, осадок перекристаллизовывают из ДМСО, т. пл. 234–236°C, выход 61%. ИК спектр, ν , cm^{-1} , 1710 (C=O сл. эфирн.), 1670 (C=O кетон.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.64–3.70 (49H, набор сигналов алифатических протонов); 3.92 (2H, с, COCH_2CO); 5.60 (1H, с, =CH–); 7.32–7.89 (5H, м, C_6H_5); 12.61 (1H, с, OH). Найдено, %: C 79.5; H 9.4. $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 79.6; H 9.5.

О-Бензоилацетат оксима аллобетулона (6). Раствор 0.9 ммоль соединения **1** и 0.9 ммоль соединения **5** кипятят 30 мин в 30 мл безводного толуола. Растворитель отгоняют, осадок перекристаллизовывают из смеси этанол–хлороформ, 10:1, т. пл. 245–246 °C, выход 70%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (C=O сл. эфирн.), 1660 (C=O кетон.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.73–3.72 (48H, набор сигналов алифатических протонов); 4.13 (2H, с, COCH_2CO); 7.27–7.92 (5H, м, C_6H_5). Найдено, %: C 77.7; H 9.1; N 2.2. $\text{C}_{39}\text{H}_{55}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 77.9; H 9.2; N 2.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, С. П. Тендрякова, Ю. А. Налимова, Г. Д. Плахина, *ХТС*, 1030 (1977).
2. Ю. С. Андрейчиков, Ю. А. Налимова, М. И. Вахрин, С. П. Тендрякова, А. П. Козлов, *ХТС*, 744 (1982).
3. Д. Д. Некрасов, В. Г. Чиж, Ю. С. Андрейчиков, Р. Р. Махмудов, *Хим.-фарм. журн.*, **28**, 30 (1994).

Д. Д. Некрасов, А. С. Обухова

Пермский государственный университет,
Пермь 614990, Россия
e-mail: cheminst@mpm.ru

Поступило в редакцию 20.05.2005