

պիրազոլինի հալոգենացման արգասիքի դեհիդրոհալոգենացումով հիմքի շրա-  
յին լուծույթով միջֆազային կատալիզի պայմաններում:

## A PREPARATIVE METHOD FOR TETROLIC ACID SYNTHESIS

G. A. CHUKHAJIAN, I. M. ROSTOMIAN and A. G. ISRAELIAN

A convenient method for the preparation of tetrollic acid by the dehydrohalogenation of the halogenated product of methylpyrrolizone obtained by the condensation of acetoacetates with hydrazine has been developed. The dehydrohalogenation process has been realized in an aqueous alkaline solution and in the presence of interphase transfer catalysts.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО, 35, 432 (1903).
2. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959 (1) 95; М. D. Dohnol, Chem. Listy, 45, 452 (1951); С. А., 46, 7521 (1952).
3. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ЖОХ, 26, 1945 (1956).
4. Вейгандт-Хильгстаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 693.
5. L. A. Carplno, J. Am. Chem. Soc., 80(5), 599 (1958).
6. F. M. Simmrass, P. Weyerstahl, Synthesis, 1981 (1), 72; РЖХ, 18Ж, 90 (1981).
7. T. Cartlus, R. Jay, J. Prakt. Chem., 39 (2), 27 (1989).
8. E. Muckermann, Ber, 42, 3449 (1909).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 9, стр. 567—576 (1983 г.)*

УДК547.38=547.539

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### XCVI. СИНТЕЗ *n*-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,5-ДИМЕТИЛГЕКСИЛБЕНЗОЛОВ. ПОИСК НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ЮВАБИОНА

А. П. ХРИМЯН, Г. М. МАКАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1982

Осуществлен синтез производных 1,5-диметилгексилбензола с различными заместителями в *n*-положении на основе 5-бром-2-метил-1-пентен-3-ина и *n*-замещенных ацетофенонов. Зафиксирована высокая стереоселективность дегидратации ениновых  $\beta$ -спиртов и региоселективность гидратации диенных.

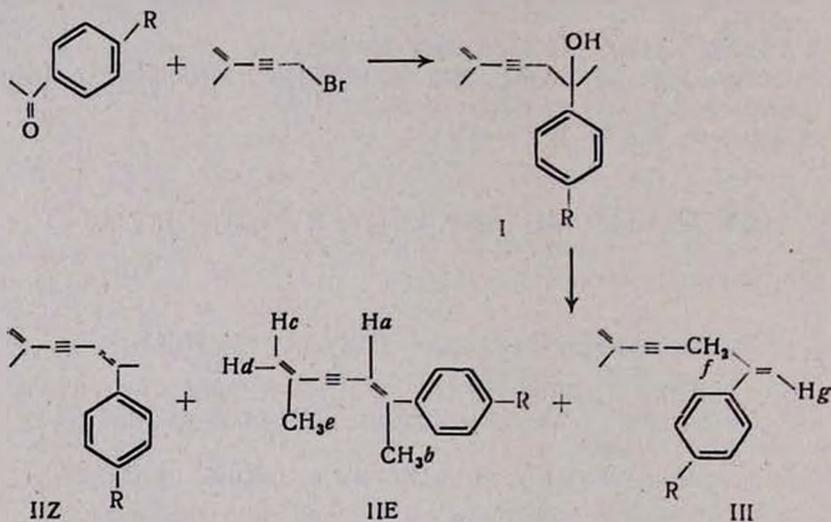
Табл. 2, библ. ссылок 9.

Производные эфиров *n*-1,5-диметилгексилбензойной кислоты, известные в литературе как ароматические аналоги ювабиона, обладают ювенильно-гормональной активностью на клопах Руггосогиде и *Dysdercus* [1]. Испытание большого числа этих соединений, содержащих в боковой цепи двойные связи, атомы галогена, карбонильную и гидроксильную группы, показало, что для проявления активности необходимо сохране-

ние окелета ювабиона, и не столь важен характер заместителей в боковой цепи. С другой стороны, замена сложноэфирной группировки в *m*-положении бензольного кольца на оксиметильную существенно понижает ювенильно-гормональное действие [1].

С целью получения обстоятельного ответа на вопрос, определяется ли ювенильно-гормональная активность ароматических аналогов ювабиона наличием *m*-сложноэфирной группировки, в настоящей работе синтезированы и испытаны различные ароматические соединения со скелетом ювабиона, содержащие вместо сложноэфирной группы атомы водорода, хлора, брома, метильную и этильную группы.

Синтез указанных соединений осуществлен на основе 5-бром-2-метил-1-пентен-3-ина и *m*-замещенных ацетофенонов с использованием порошкообразного цинка в эфире или ТГФ. При этом практически не образуется алленовый изомер, о чем говорит отсутствие в ИК спектре полосы в области  $1950\text{ см}^{-1}$ . Наибольшие выходы ениновых  $\beta$ -спиртов достигаются при использовании 10% избытка бромидов, который в условиях реакции подвергается в незначительной степени побочным процессам с образованием низкокипящих продуктов.



а) R=H; б) R=CH<sub>3</sub>; в) R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г) R=Cl; д) R=Br

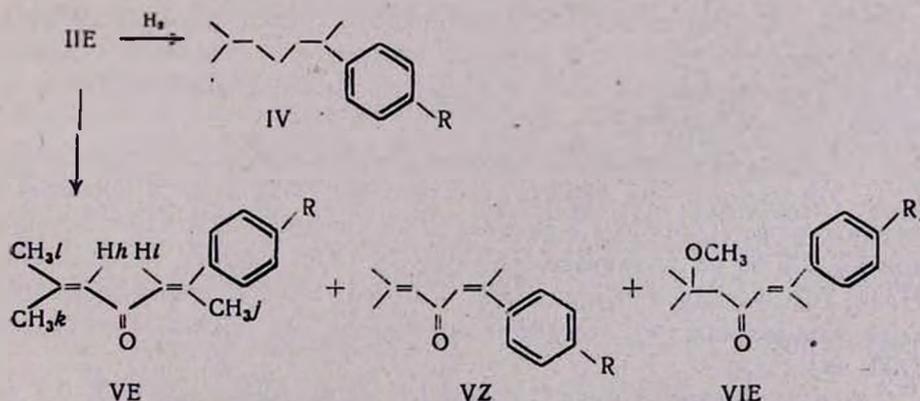
Для осуществления дегидратации карбинолов I были использованы различные реагенты. Ввиду инертности I к *m*-толуолсульфохлориду неудачной оказалась попытка дегидратации I через промежуточные тозилаты [2]. Поставленная цель была достигнута использованием оксихлорида фосфора в пиридине. При этом наблюдалась высокая (70,0—73,7%) стереоселективность дегидратации, приводящая в основном к термодинамически более устойчивому IIe-изомеру. Количество IIz-изомера составляет 6,2—13,7%. Заслуживает внимания тот факт, что при дегидратации, проведенной в довольно жестких условиях (90—95°, 1,5 ч), образуется неожиданно большое количество несопряженного диенина III (14,4—23,5%). Последний, однако, не вызывает осложнений в препаративном плане для получения IIe. Используя свойство ал-

дилацетиленов подвергаться прототропной изомеризации в сопряженные енины [3], нам удалось перевести III в II обработкой смеси метанольным раствором едкого натра. Чистота выделенных фракционированием IIE составляет 96—98% (по ГЖХ). Смесь изомерных диенинов анализировали при помощи ГЖХ и ПМР.

В спектре ПМР смеси видны квартеты в области 5,82—5,90 м. д. от протонов IIE-изомера. Аналогичные сигналы от Z-изомера наблюдаются при 5,65 м. д. Такое различие обусловлено диамагнитной анизотропией бензольного кольца, дезэкранирующего протон, находящийся к нему в *цис*-положении [4, 5]. Метильные группы CH<sub>3</sub>*b* E-изомера также резонируют в более слабом поле по сравнению с Z-изомером. Кроме химических сдвигов указанных протонов IIE и IIZ, изомеры отличаются константой спин-спинового взаимодействия J<sub>a-b</sub>, которая в случае E-изомера составляет 1,2—1,4, а Z-изомера—1,6—1,9 Гц. Найденные данные находятся в согласии с литературными по спин-спиновому взаимодействию β-замещенных α-метилстиролов [4]. Несопряженные диенины III образуют в ПМР спектре характерные мультиплеты от протонов CH<sub>2</sub>*f* и Hg при 2,35 и 5,43 м. д., соответственно.

Восстановлением IIE водородом в присутствии окиси платины по Адамсу получены соответствующие предельные аналоги IV.

Известно, что гидратация диенинов, содержащих изопропенильный фрагмент, в основном протекает таким образом, что карбонильная группа становится рядом с изопропенильной [6]. Изучение катализируемой сернокислрой ртутью кислотной гидратации диенинов IIE показало, что направление присоединения воды, независимо от природы R, обратно ожидаемому и сопровождается прототропной изомеризацией, приводя к дивинилкетонам V. Реакционная способность диенинов IIE в этой реакции зависит от заместителя R. Наиболее активны диенины с R=CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. При переходе к R=Cl и Br склонность к гидратации уменьшается (см. exper. часть).



Подобная закономерность может быть объяснена исходя из имеющихся представлений о характере гидратации тройной связи как электрофильном оксимеркурировании с последующим протодемеркурированием [7]. Нетрудно видеть, что образование винильного катионидного интермедиата наиболее предпочтительно в β-положении по отношению к изопр-

пенильной группе, где возможна эффективная стабилизация его со стороны бензольного кольца и *n*-заместителя.

Спектральное различие VE и VZ изомеров проявляется прежде всего в разности химических сдвигов  $H_i$  и  $CH_2j$  в спектре ПМР. В E-изомере они резонируют в более слабом по сравнению с Z-изомером поле. В E-изомере они испытывают значительную магнитную анизотропию со стороны бензольного кольца и карбонильной группы [4], соответственно, и резонируют в более слабом поле по отношению к Z-изомеру. Однако в отличие от II константа спин-спинового взаимодействия  $J_{ij}$  в VE и VZ одинакова (1,2—1,4 Гц) и, следовательно, не может служить для распознавания изомеров.

Наряду с E и Z-дивинилкетонами V при гидратации IIE (б, в, г) в сырой смеси обнаружены также метоксикетоны VIE—продукты присоединения метанола к двойной связи VE ( $\delta_{осн}$ , 3,12 м. д., с.  $\delta_{сн}$ , 2,57 м. д., с). При перегонке смеси над *n*-толуолсульфокислотой аналогично [8] регенерируется двойная связь и кетоны V выделяются методом колоночной хроматографии. В случае IIг выделены также продукты расщепления дивинилкетонв — *n*-хлорацетофенон и E-4-(*n*-хлорфенил)-3-пентен-2-он.

Синтезированные соединения Ib, IIa,б, IVб,д, Vд,б, были тестированы на ювенильно-гормональную активность в лабораторных условиях в Институте защиты растений МСХ Арм.ССР на гусеницах озимой совки и совки ипсилон VI возраста. Ни в одном случае не наблюдалось морфогенетических нарушений, что свидетельствует об отсутствии ювенильно-гормональной активности.

Таким образом, нами получены новые данные о необходимости наличия сложноефирной группировки в молекулах ароматических аналогов ювабиона для проявления ювенильно-гормональной активности.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в  $CCl_4$  на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применен ГМДС (приведены химсдвиги в м. д. по б шкале и константы спин-спинового взаимодействия J в Гц).

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое или растворе  $CCl_4$ , УФ спектры—на «Specord» в гексане. ГЖХ анализ проведен на хроматографе ЛХМ-8МД 5-ой модели на колонке 2 м×3 мм, заполненной 5% ХЕ-60 на хроматоне NAW-DMCS (0,3—0,4 мм), газ-носитель—гелий. ТСХ выполнен на пластинках Силуфол УФ-254, проявитель—пары йода. Колоночная хроматография проведена на силикагеле ЛС (40/100 мк).

2-(*n*-Замещенный фенил)-6-метил-6-гексен-4-ин-2-олы I. К 0,2 г-ат активированного порошкообразного цинка в 10 мл абс. бензола добавляют 10—15 мл эфира или тетрагидрофурана (д). Затем при перемешивании прикапывают 10—15 капель смеси 0,14 моля 5-бром-2-метил-1-пентен-3-ина и 0,1 моля ароматического кетона в 35—40 мл эфира (тетрагидрофурана). Смесь осторожно подогревают до начала экзотермической

реакции, после чего прикапывают остальное количество смеси бромиды и кетона таким образом, чтобы реакционная смесь равномерно кипела. По окончании прикапывания смесь дополнительно нагревают 20—30 мин, охлаждают, выливают в 100 мл ледяной воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют 3 раза эфиром. Объединенный эфирный экстракт промывают насыщенным раствором поташа до нейтральной реакции и высушивают над сернистым магнием. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме. После перегонки низкокипящих фракций собирают карбинолы I, некоторые физико-химические константы и спектральные данные которых приведены в табл. 1 и 2.

2-(*n*-Замещенный фенил)-6-метил-2,6-гептадиен-4-ин II. К раствору 0,045 моля карбинола I в 8,1 мл пиридина при перемешивании добавляют порциями 4,5 мл  $\text{POCl}_3$  в 5,4 мл пиридина. Затем нагревают реакционную смесь при 85—95° 1,5 ч. После охлаждения содержимое выливают в 50 мл ледяной воды, подкисленной 3% соляной кислотой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт нейтрализуют 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промывают водой и высушивают над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления эфира получают смесь трех изомерных диенинов IIЕ, IIЗ и III. Соотношение Е : З : III составляет соответственно: а) 70,0 : 8,50 : 21,50; б) 71,90 : 13,70 : 14,40; в) 73,7 : 8,8 : 17,5; г) 70,88 : 10,77 : 18,35; д) 70,3 : 6,2 : 23,5. Полученные смеси диенинов прибавляют к 48 мл 5% метанольного раствора  $\text{NaOH}$ . Смесь кипятят 3,5—4 ч, удаляют большую часть метанола, оставшуюся часть нейтрализуют 5% соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над  $\text{MgSO}_4$ . Соотношение Е : З — а) 92,2 : 7,8; б) 90,9 : 9,1; в) 91,0 : 9,0; г) 90,5 : 9,5; д) 92,6 : 7,4. После удаления эфира остаток фракционируют и выделяют IIЕ, физико-химические константы которых приведены в табл. 1, а спектральные данные — в табл. 2.

2-(*n*-Замещенный фенил)-6-метилгептан IV. Раствор 0,00416 моля диенина II (а, б и д) и 10 мл абс. этанола в присутствии катализатора — окиси платины по Адамсу взбалтывают в атмосфере водорода. По окончании поглощения водорода раствор отфильтровывают, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме, получают IVа [9], IVб и IVд (табл. 1 и 2).

Гидратация диенинов II. К смеси 2,3 г  $\text{HgSO}_4$ , 0,05 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 34 мл 90% метанола прикапывают 0,0143 моля диенина IIЕ. Реакционную смесь кипятят в течение б) 1,5, в) 2,0, г) 4,0 и д) 7,0 ч, после чего фильтруют, нейтрализуют раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагируют эфиром, высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления эфира остаток перегоняют в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты (кроме IIд), подвергают колоночной хроматографии (кроме IIв). Соотношение VE : VZ — б) 91,1 : 8,9; в) 91,9 : 8,1; г) 88,0 : 12,0; д) 89,2 : 10,8.

IIб — элюент гексан : эфир, 8 : 1. Выделено: I фр, — 856 мг (28,0% /о VбЕ,  $R_f$  0,38 (гексан : эфир, 8 : 1),  $t_{\text{удерж.}}$  3,87 мин (19 ... мл/мин).  
Найдено %: С 83,47; Н 8,24.  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ . Вычислено %: С 84,11; Н 8,41  
УФ спектр,  $\mu\text{м}$ : 295 (26200). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 885, 1510, 1570 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  
1590 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}=\text{C}$ ), 1615, 3030 [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ], 1660 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектр:  
1,82 д ( $\text{CH}_3/l$ ,  $J=1,2$ ), 2,13 д ( $\text{CH}_3/k$ ,  $J=1,2$ ), 2,32 с ушир. ( $\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$ ),  
2,49 д ( $\text{CH}_2/j$ ,  $J=1,4$ ), 6,1 кв. кв. ( $\text{H}_b$ ,  $J_1=J_2=1,2$ ), 6,41 кв ( $\text{H}_l$ ,  $J=1,2$ ),

## Соединения I, II и IV

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		
					C	H	Hal
Ia	73	108—109/1	0,9922	1,5478	83,95	7,96	—
Iб	59	124—127/3	0,9230	1,5440	84,10	8,43	—
Iв	41	132—136/2	0,9127	1,5410	84,21	8,77	—
Iг	45	121—122/0,5	1,1463	1,5558	71,45	6,96	15,07
Id	62	134—135/1	1,1926	1,5665	59,70	5,58	28,12
IIaE	50	83,5—86/1	0,9427	1,6125	92,00	8,18	—
IIбE	51	114—115/3	0,8845	1,6180	91,74	8,12	—
IIвE	44	141—142/2	0,8762	1,6055	92,95	6,58	—
IIгE	47	121—123/2	1,1116	1,6138	77,09	6,69	13,14
IIдE	52	148—150/2	1,1578	1,6361	64,12	5,61	29,46
IVa	64	75—76/3	—	1,4855	88,03	11,20	—
IVб	50	74—76/1	—	1,4952	89,33	11,45	—
IVд	52	110—112/2	—	1,5080	62,97	7,93	20,50

а) эфир : гексан, 1 : 1; б) эфир : гексан, 1 : 8; в) эфир : гексан 1 : 2.

Таблица 1

Вычислено, %			R <sub>f</sub>	ГЖХ: t <sub>удерж.</sub> мин T <sub>кол.</sub> , °C; V, мл/мин
C	H	Hal		
84,00	8,00	—	0,43 <sup>a</sup>	6,9; 155; 33
84,11	8,41	—	0,42 <sup>a</sup>	1,4; 190; 41
84,92	8,55	—	0,60 <sup>a</sup>	4,8; 171; 45
71,21	6,40	15,14	0,70 <sup>a</sup>	7,0; 173; 45
60,21	5,38	28,71	0,32 <sup>a</sup>	2,9; 190; 43
92,30	7,70	—	0,57 <sup>b</sup>	5,2; 162; 25
91,84	8,16	—	0,69 <sup>c</sup>	1,3; 190; 41
93,20	6,80	—	0,60 <sup>b</sup>	6,9; 148; 45
77,59	6,00	12,80	0,44 <sup>a</sup>	13,5; 150; 45
64,36	4,99	30,65	0,67 <sup>c</sup>	13,5; 157; 70
88,42	11,58	—	—	— — —
88,72	11,28	—	0,73 <sup>a</sup>	0,3; 190; 47
62,45	7,81	29,74	0,73 <sup>b</sup>	3,5; 151; 52

## Спектральные характеристики соединений I, II и IV

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda$ , $\text{нм}$ ( $\epsilon$ )	ПМР спектр, $\delta$ , $\mu. \text{д.}$ : ( $J$ , Гц)
1	2	3	4
Ia	700, 750, 770, 860, 1440, 1490, 3030 3065 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 900, 1610, 3095 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3440, 3560 (ОН)	210 (20000), 223 (18000), 233 (15000)	1,52 с [ $3\text{H}$ , $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ], 1,73 д д ( $3\text{H}$ , $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , $J_1=J_2=1,2$ ), 2,46 с ( $1\text{H}$ , ОН), 2,68 с ( $\text{CH}_2$ , $2\text{H}$ ), 5,1 м ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7,27 м ( $5\text{H}$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ )
Iб	820, 860, 1460, 1510, 3025, 3055 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 895, 1610, 3095 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3440, 3560 (ОН)	228 (18000), 237 (15000), 217 (14000)	1,42 с [ $3\text{H}$ , $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ], 1,69 д д ( $3\text{H}$ , $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ), $J_1=J_2=1,2$ ), 2,20 с. ушнр (ОН, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,49 с ( $1\text{H}$ , ОН), 2,58 с ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 5,02 м ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7,1 м (4H, центр AA'BB' системы, $\text{C}_6\text{H}_4$ )
Iв	830, 860, 1460, 1510 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 900, 1610, 3100 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3440, 3560 (ОН)	—	1,12 т ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , $J=7,0$ ), 1,50 с [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ], 1,71 д д ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ , $J_1=J_2=1,2$ ), 2,52 кв ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , $J=7,0$ ), 2,62 с ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ), 2,63 с. ушнр ( $1\text{H}$ , ОН), 5,08 м ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 6,93–7,45 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ )
Iг	830, 860, 1460, 1490, 1570 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 900, 1610, 3100 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3430, 3540 (ОН)	228 (20000)	1,52 с [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ], 1,75 д д ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ , $J_1=J_2=1,2$ ), 2,67 с ( $\text{CH}_2$ ), 2,75 с. ушнр (ОН), 5,11 м ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7,1–7,5 м ( $\text{C}_6\text{H}_4$ )
Iд	850, 1435, 1460, 1490 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 900, 1615, 3110 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 2235 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3440, 3575 (ОН)	223 (30000), 232 (28000)	1,50 с [ $3\text{H}$ , $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ], 1,74 д д ( $3\text{H}$ , $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , $J_1=J_2=1,2$ ), 2,65 с ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 2,82 с ( $1\text{H}$ , ОН), 5,12 м ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7,35 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ )
IIaE	690, 760, 1450, 1495, 1580, 3025, 3060, 3080 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 895, 1620, 3100 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 850, 1600, 3040 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 2190, 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	298 (22000)	1,8 д д ( $\text{CH}_2e$ , $J_E=1,4$ , $J_Z=1,9$ ), 2,15 д ( $\text{CH}_2b$ , $J=1,4$ ), 5,1 кв (Hd, $J=1,9$ ), 5,17 кв (Hc, $J=1,4$ ), 5,84 кв (Ha, $J=1,4$ ), 7,0–7,4 м ( $5\text{H}$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ )
IIaZ	—	—	1,67 д д ( $\text{CH}_2e$ , $J_E=J_Z=1,4$ ), 2,02 л ( $\text{CH}_2b$ , $J=1,6$ ), 5,15 м (Hc, Hd), 5,65 кв (Ha, $J=1,6$ ), 7,2 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )

1	2	3
II6E	815, 860, 1450, 1510, 1565, 3060 ( $C_6H_4$ ), 890, 1610, 3100 ( $CH_2=C$ ), 1590, 3030 ( $C_6H_4C=C$ ), 2180, 2230 ( $C\equiv C$ )	283 (17000)
II6Z	—	—
IIвE	830, 1460, 1515, 3030 ( $C_6H_4$ ), 895, 1610, 3100 ( $CH_2=C$ ), 1590 ( $C=CC_6H_4$ ), 2190, 2230 ( $C\equiv C$ )	300 (30000)
IIrE	830, 1490, 1550, 3040 ( $C_6H_4$ ), 900, 1610, 3100 ( $CH_2=C$ ), 1590 ( $CH=CC_6H_4$ ), 2190 ( $C\equiv C$ )*	—
IIrZ	—	—
IIдE	820, 1490, 3040 ( $C_6H_4$ ), 900, 1615, 3105 ( $CH_2=C$ ), 1590 ( $CH=CC_6H_4$ ), 2190, 2325 ( $C\equiv C$ )	303 (28000)
IIдZ	—	—
IVa	700, 735, 765, 1490, 1590, 3030, 3090, 3065 ( $C_6H_5$ )	—
IVб	820, 1515, 3010, 3030, 3060 ( $C_6H_4$ )	—
IVд	825, 1490, 1580, 3035, 3050, 3070 ( $C_6H_4$ )	210 (12000), 222 (12600), 228 (9060)

\* Спектры сняты в  $CCl_4$ .

1,8 дд ( $\text{CH}_3e$ ,  $J_E=1,4$ ,  $J_Z=1,9$ ), 2,12 д ( $\text{CH}_3b$ ,  $J=1,4$ ), 2,19 с. ушпр.  
(3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5,09 кв ( $\text{Hd}$ ,  $J=1,9$ ), 5,17 кв ( $\text{Hc}$ ,  $J=1,4$ ), 5,82 кв  
( $\text{Ha}$ ,  $J=1,4$ ), 7,1 м ( $\text{C}_6\text{H}_4$ )

1,75 дд ( $\text{CH}_3e$ ,  $J_E=J_Z=1,4$ ), 2,02 д ( $\text{CH}_3b$ ,  $J=1,6$ ), 2,19 с. ушпр.  
( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5,12 м ( $\text{Hc}$ ,  $\text{Hd}$ ), 5,60 кв ( $\text{Ha}$ ,  $J=1,6$ ), 7,1 м ( $\text{C}_6\text{H}_4$ )

1,15 т ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $J=7,0$ ), 1,90 дд ( $\text{CH}_3e$ ,  $J_1=1,9$ ,  $J_2=1,4$ ), 2,22 д  
( $\text{CH}_3b$ ,  $J=1,4$ ), 2,55 кв ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J=7,0$ ), 5,16 кв ( $\text{Hd}$ ,  $J=1,9$ ),  
5,25 кв ( $\text{Hc}$ ,  $J=1,4$ ), 5,90 кв ( $\text{Ha}$ ,  $J=1,4$ ), 6,93–7,4 м ( $\text{C}_6\text{H}_4$ )

1,90 дд ( $\text{CH}_3e$ ,  $J_1=1,4$ ,  $J_2=1,9$ ), 2,20 д ( $\text{CH}_3b$ ,  $J=1,2$ ), 5,21 кв ( $\text{Hd}$ ,  
 $J=1,9$ ), 5,26 кв ( $\text{Hc}$ ,  $J=1,2$ ), 5,90 кв ( $\text{Ha}$ ,  $J=1,2$ ), 7,25 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ )

1,78 дд ( $\text{CH}_3e$ ,  $J_1=1,4$ ,  $J_2=1,9$ ), 2,10 д ( $\text{CH}_3b$ ,  $J=1,9$ ), 5,15 м ( $\text{Hc}$ ,  
 $\text{Hd}$ ), 5,65 кв ( $\text{Ha}$ ,  $J=1,9$ ), 7,2–7,62 м ( $\text{C}_6\text{C}_4$ )

1,89 дд ( $\text{CH}_3e$ ,  $J_E=1,2$ ,  $J_Z=1,6$ ), 2,20 д ( $\text{CH}_3b$ ,  $J=1,2$ ), 5,2 кв ( $\text{Hd}$ ,  
 $J=1,6$ ), 5,23 кв ( $\text{Hc}$ ,  $J=1,2$ ), 5,9 кв ( $\text{Ha}$ ,  $J=1,2$ ), 7,35 м ( $\text{C}_6\text{H}_4$ )

1,78 дд ( $\text{CH}_3e$ ,  $J_E=J_Z=1,4$ ), 2,08 д ( $\text{CH}_3b$ ,  $J=1,6$ ), 5,25 м ( $\text{Hc}$ ,  $\text{Hd}$ ),  
5,65 кв ( $\text{Ha}$ ,  $J=1,6$ ), 7,35 м ( $\text{C}_6\text{H}_4$ )

0,79 д [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ,  $J=6,0$ ], 1,19 д ( $\text{CH}_3$ ,  $J=7,0$ ), 0,95–1,8 м (7H),  
2,52 т. кв (1H,  $\text{CHC}_6\text{H}_5$ ,  $J_1=J_2=7,0$ ), 7,08 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

0,79 д [6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ,  $J=6,0$ ], 1,16 д ( $\text{CH}_3$ ,  $J=7,0$ ), 0,96–1,79 м (7H)  
2,14 с. ушпр (3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,59 т. кв (1H,  $\text{CHC}_6\text{H}_4$ ,  $J_1=J_2=7,0$ ),  
7,0 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ )

0,79 д [ $(\text{CH}_3)_2$ ,  $J=6,0$ ], 1,17 д ( $\text{CH}_3$ ,  $J=7,0$ ), 1,0–1,8 м (7H),  
2,59 т. кв (1H,  $\text{CHC}_6\text{H}_4$ ,  $J_1=J_2=7,0$ ), 6,17 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ )

7,1—7,43 м ( $C_6H_4$ ): II фр. — 55,0 мг (1,8%) V6Z,  $R_f$  0,29 (гексан:эфир, 8:1),  $t_{удерж.}$  1,5 мин (190°, 45 мл/мин). ИК спектр\*,  $cm^{-1}$ : 1515, 3035 ( $C_6H_4$ ), 1610 ( $C_6H_4C=C$ ), 1620 [ $(CH_3)_2C=C$ ], 1660 ( $C=O$ ). ПМР спектр: 1,55 д ( $CH_2l$ ,  $J=1,2$ ), 1,97 д ( $CH_3k$ ,  $J=1,2$ ), 2,10 д ( $CH_2j$ ,  $J=1,2$ ), 2,31 с ушир. ( $CH_2C_6H_4$ ), 5,52 кв. кв. ( $Hh$ ,  $J=J_2=1,2$ ), 5,95 кв. ( $Hi$ ,  $J=1,4$ ), 7,05 м ( $C_6H_4$ ).

Ив — после перегонки выделено: 1,2 г смеси с 80% содержанием VвЕ,  $t_{удерж.}$  3,85 мин (200°, 45 мл/мин). ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1510, 1570 ( $C_6H_4$ ), 1590 ( $C_6H_4C=C$ ), 830, 1615 [ $(CH_3)_2C=C$ ], 1665 ( $C=O$ ). ПМР спектр; 1,18 т ( $CH_2CH_2$ ,  $J=7,0$ ), 1,83 д ( $CH_2l$ ,  $J=1,2$ ), 2,15 д ( $CH_3k$ ,  $J=1,2$ ), 2,49 д ( $CH_2j$ ,  $J=1,4$ ), 2,62 кв ( $CH_2CH_2$ ,  $J=7,0$ ), 6,11 кв. кв ( $Hh$ ,  $J_1=J_2=1,2$ ), 6,41 кв ( $Hi$ ,  $J=1,4$ ), 7,11—7,43 м ( $C_6H_4$ ).

Иг — элюент гексан:эфир, 8:1. Выделено 102 мг смеси Е и ZVг,  $R_fE$  0,30,  $R_fZ$  0,23 (гексан:эфир, 8:1),  $t_{удерж.}$  Е 6,5 мин, Z 4,0 мин, (192°, 45 мл/мин). Найдено %: Н 71,21; Н 6,40; Cl 15,14.  $C_{14}H_{16}ClO$ . Вычислено %: С 70,98; Н 6,32; Cl 14,80. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1490, 1570 ( $C_6H_4$ ), 1590 ( $C_6H_4C=C$ ), 1615 [ $(CH_3)_2C=C$ ], 1665 ( $C=O$ ). ПМР спектр: Е—1,84 д ( $CH_2l$ ,  $J=1,2$ ), 2,12 д ( $CH_3k$ ,  $J=1,2$ ), 2,43 д ( $CH_2j$ ,  $J=1,4$ ), 6,05 кв. кв. ( $Hh$ ,  $J_1=J_2=1,2$ ), 6,34 кв ( $Hi$ ,  $J=1,4$ ), 7,30 м ( $C_6H_4$ ). Z—1,62 д ( $CH_2l$ ,  $J=1,2$ ), 1,95 д ( $CH_3k$ ,  $J=1,2$ ), 2,07 д ( $CH_2j$ ,  $J=1,4$ ), 5,70 кв. кв. ( $Hh$ ,  $J_1=J_2=1,2$ ), 6,0 кв ( $Hi$ ,  $J=1,4$ ), 7,1—7,3 ( $C_6H_4$ ).

Выделено также 37,0 мг смеси *n*-хлорацетофенона ( $t_{удерж.}$  0,33 мин, 192°) и Е-4-(*n*-хлорфенил)-3-пентен-2-она ( $t_{удерж.}$  1,75 мин, 192°). ПМР спектр: 2,15 с, 2,43 д ( $J=1,2$ ), 2,51 с, 6,40 кв. ( $J=1,2$ ), 7,33 м, 7,6 м (центр АА'ВВ' системы ароматических протонов *n*-хлорацетофенона).

Ид — элюент эфир:гексан, 7:1. Выделено: I фр. — 123,0 мг (3,08%) VдЕ,  $R_f$  0,38 (эфир:гексан, 7:1),  $t_{удерж.}$  8,0 мин (190°, 41 мл/мин). Найдено %: Н 60,39; Н 6,80; Br 28,40.  $C_{14}H_{15}BrO$ . Вычислено %: С 60,22; Н 5,37; Br 28,67. ИК спектр\*,  $cm^{-1}$ : 1490, 1570 ( $C_6H_4$ ), 1600 ( $C_6H_4C=C$ ), 1620 [ $(CH_3)_2C=C$ ], 1670 ( $C=O$ ). УФ спектр,  $\lambda$ , нм: 295 (26200), 233 (11000), 227 (12000). ПМР спектр: 1,83 д ( $CH_2l$ ,  $J=1,4$ ), 2,12 д ( $CH_3k$ ,  $J=1,4$ ), 2,45 д ( $CH_2j$ ,  $J=1,4$ ), 6,1 кв. кв. ( $Hh$ ,  $J_1=J_2=1,4$ ), 6,40 кв ( $Hi$ ,  $J=1,4$ ), 7,23—7,60 м ( $C_6H_4$ ); II фр — 105,0 мг (2,68%) VдZ,  $R_f$  0,24 (эфир:гексан, 7:1),  $t_{удерж.}$  4,0 мин (190°, 41 мл/мин). ИК спектр\*,  $cm^{-1}$ : 825, 1490 ( $C_6H_4$ ), 1590 ( $C_6H_4C=C$ ), 1625 [ $(CH_3)_2C=C$ ], 1665 ( $C=O$ ). ПМР спектр: 1,62 д ( $CH_2l$ ,  $J=1,2$ ), 1,93 д ( $CH_3k$ ,  $J=1,2$ ), 2,07 д ( $CH_2j$ ,  $J=1,4$ ), 5,63 кв. кв. ( $Hh$ ,  $J_1=J_2=1,2$ ), 6,0 кв ( $Hi$ ,  $J=1,4$ ), 6,93—7,45 м ( $C_6H_4$ ).

\* Спектры сняты в  $CCl_4$ .

