

ность H_2O (m/e 17) к ДМСО (m/e 78) — 0.17. Отношение площадей пиков m/e 78 и m/e 17 на термограмме — 6.32. Отношение молярных процентов ДМСО к H_2O — 1.07. Состав комплекса: $[\text{I}]_1 \cdot [\text{ДМСО}]_2$.

Литература

[1] G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polym. Sci., A1, 3135 (1963).

Поступило 12 VIII 1981

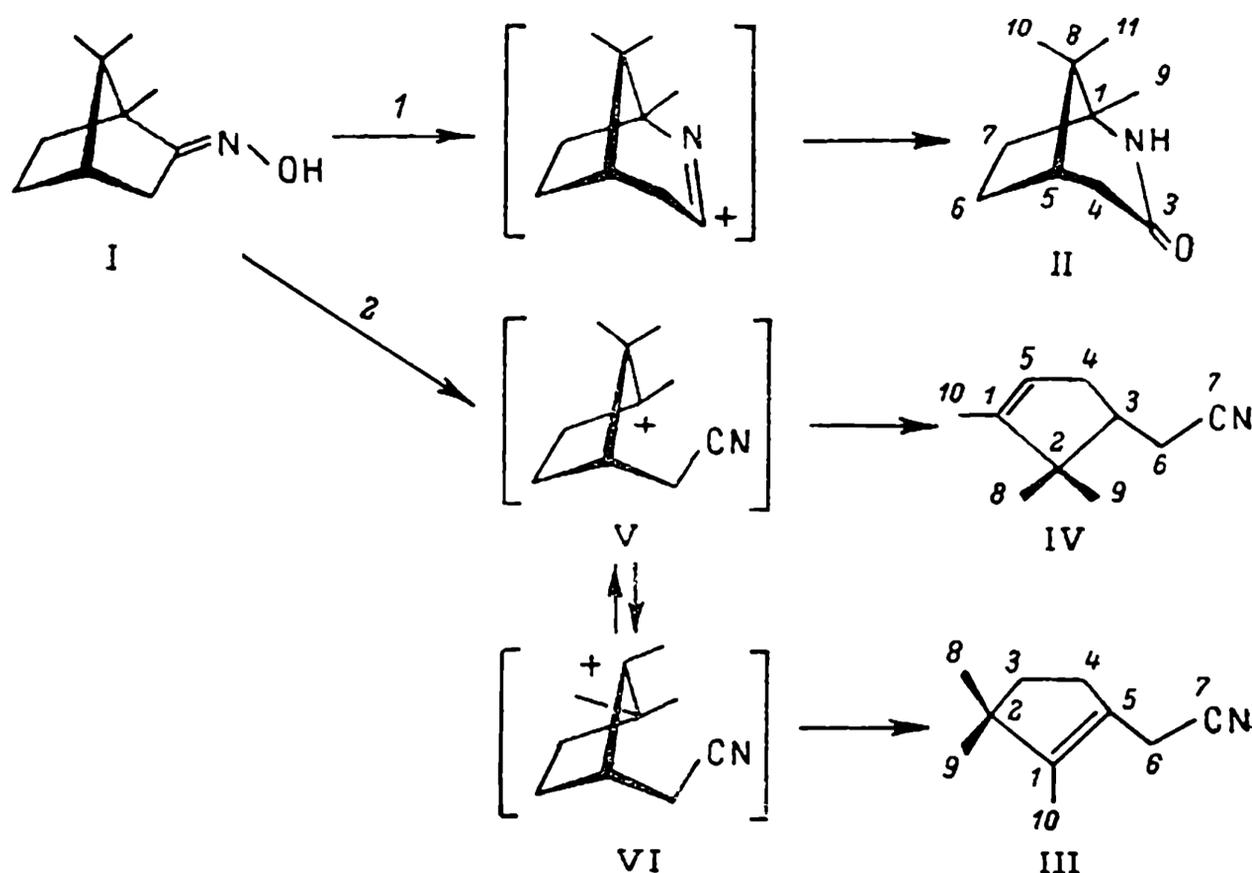
Журнал органической химии
том XVIII, вып. 5 (1982)

УДК 547.599.6

НОВОЕ В ПЕРЕГРУППИРОВКЕ ОКСИМА КАМФАРЫ ПО БЕКМАНУ

Н. Г. Козлов, Т. И. Пехк

По утвердившемуся в литературе мнению [1, 2], в условиях перегруппировки Бекмана оксим камфары (I) не дает продукта «нормальной» перегруппировки — 1,8,8-триметил-2-азабицикло[3.2.1]октан-3-она (II), а образует с количественным выходом β -нитрил камфолоновой кислоты (III). Нами впервые экспериментально установлено, что *E*-изомер оксима камфары в присутствии соляной кислоты частично перегруппировывается в лактам (II). ГЖХ анализ реакционной смеси показал, что наряду с нитрилом (III) в значительном количестве образуется ожидаемый лактам (II), а также α -нитрил камфолоновой кислоты (IV); это позволяет считать, что перегруппировка протекает по двум направлениям: 1 — образование лактама (II) за счет стереоспецифической миграции атома C^1 с образованием связи $\text{C}^1\text{—N}$; 2 — образование иона (V) с последующим превращением его либо в нитрил (IV), либо в ион (VI), стабилизирующийся в виде нитрила (III).



Перегруппировка Бекмана проведена по методике [1]: *E*-изомер оксима камфары (I) и конц. HCl в соотношении 1 : 1 кипятили 10 ч при температуре 110°C . В результате реакции по данным ГЖХ анализа образуется смесь нитрилов (III) и (IV) и лактама (II) в соотношении 3 : 1 : 1. Из реакционной смеси разгонкой в вакууме получена фракция с т. кип. $78\text{—}82^\circ\text{C}$ (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4670 (литературные данные [1]: т. кип. $80\text{—}82^\circ\text{C}$ (5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4670), состоящая из 85% β -нитрила камфолоновой

кислоты (III) [химические сдвиги ядер ^{13}C («Bruker WH-90», δ , м. д., ТМС): 144.2 (C^1), 122.4 (C^2), 117.6 (C^7), 47.3 (C^5), 38.5 (C^4), 32.5 (C^3), 26.2 ($\text{C}^8, 9$), 9.5 (C^{10})] и 15% α -нитрила камфоленовой кислоты (IV) [химические сдвиги ядер ^{13}C : 147.8 (C^1), 121.1 (C^5), 119.6 (C^7), 46.9 (C^2), 46.3 (C^3), 35.6 (C^4), 25.7 (C^8), 19.5 (C^9), 17.8 (C^6), 12.5 (C^{10})], ИК спектр («UR-20», см^{-1}): 2255 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Масс-спектр («Varian-MAT-311», m/e): 149, 134, 93. Найдено M 149.00 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено M 149.138. Кроме указанной при разгонке получена также фракция, содержащая 70% лактама (II), с т. кип. 98—99° С (2ммрт. ст.), n_D^{20} 1.4711. Химические сдвиги ядер ^{13}C однозначно подтверждают структуру вещества (II): 176.6 (C^3), 45.2 ($\text{C}^1, 8$), 42.8 (C^5), 38.5 (C^4), 37.5 (C^7), 30.0 (C^6), 23.7 (C^{11}), 21.8 (C^{10}), 18.4 (C^9). Найдено M 167.00 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено M 167.254.

Литература

[1] J. Soloduchо, A. Zabra, Pol. J. Chem., 53, 1497 (1979).

[2] G. Krow, S. Szezepanski, Tetrahedron Lett., 1980, 4593.

Поступило 24 XI 1981

Институт физико-органической химии

Академии наук Белорусской ССР

Минск

Институт химической и биологической физики

Академии наук Эстонской ССР

Таллин

Журнал органической химии
том XVIII, вып. 5 (1982)

УДК 547.792+547.172.72

УСТОЙЧИВЫЕ АЗОМЕНИМИНЫ НА ОСНОВЕ 4-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛИН-3,5-ДИОНА

И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, А. В. Лоркина

Взаимодействие diaзосоединений алифатического ряда с азодикарбонильными соединениями может происходить по нескольким направлениям, что всегда осложняет исследование этих процессов и нередко приводит к противоречивой интерпретации результатов [1]. Ранее нами показано, что реакция 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона (I) с ациклическими и циклическими α -дiazокарбонильными соединениями, а также с простейшими diaзоалканами приводит к образованию олигомеров [2].

В настоящей работе установлено, что совершенно иные результаты наблюдаются при взаимодействии вещества (I) с арил- и диарилдiazометанами (IIa—л): в этом случае с высокими выходами образуются стабильные азоменимины (IIIa—л).

Определение молекулярной массы азомениминов (IIIa—л) методом ИТЭК показывает, что они являются мономерами.

Дипольный характер структур (IIIa—л) подтверждается спектральными свойствами выделенных веществ, высокими значениями дипольных моментов, а также их способностью легко вступать в реакцию 1,3-циклоприсоединения. Так, синтезированные нами азоменимины реагируют в бензоле при комнатной температуре с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты, с этиловым эфиром акриловой кислоты, диметилловыми эфирами малеиновой и фумаровой кислот, с норборненом, образуя с высокими выходами соответствующие бис- и трициклические аддукты.

Таким образом, из полученных ранее [1, 2] и настоящих экспериментальных данных следует, что взаимодействие 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона (I) с алифатическими diaзосоединениями приводит либо к про-