

54
A 88

сисош

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР

Объединенный Ученый Совет по химии и химической
технологии

Л. Ш. АНАРКУЛОВА

СИНТЕЗЫ НЕКОТОРЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА,
ИХ ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
И РОСТОВАЯ АКТИВНОСТЬ

(072 — органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТАШКЕНТ — 1968

13

СК

Работа выполнена аспирантом ордена Трудового Красного Знамени Института химии растительных веществ АН УзССР в Институте химии природных соединений АН СССР.

Научные руководители:

доктор химических наук **Г. П. Шемякина**
кандидат химических наук **В. М. Андреев**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук **М. А. Аскар**
кандидат химических наук **Н. К. Рожкова**

На внешнюю рецензию работа направлена во Всесоюзный научно-исследовательский институт химических средств защиты растений.

Автореферат разослан « 5 » февраля 1968 г.

Защита диссертации состоится « 6 » марта 1968 г. на заседании Объединенного Ученого Совета по химии и химической технологии АН УзССР.

Отзывы просим направлять по адресу: г. Ташкент, ГСП, ул. Черданцева, 19.

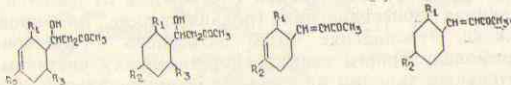
С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке АН УзССР (ул. А. Тукаева, 1).

Ученый секретарь Совета,
кандидат технических наук **Н. Д. Рябова**

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A 88

За последние годы в Лаборатории химии ростовых веществ Института химии природных соединений АН СССР синтезировано большое число новых стимуляторов роста растений, относящихся к классу циклоалифатических β -кетолов и α, β -непредельных кетонов:



Биологические испытания показали, что активность этих стимуляторов весьма избирательна и соединения, ускоряющие рост одной какой-нибудь культуры, могут не оказывать никакого действия на другую. Выяснилось также, что достаточно небольшого изменения в химическом строении ростового вещества, чтобы увеличить или, наоборот, уничтожить его физиологическую активность. На основании всех этих данных в Лаборатории начато систематическое изучение связи между ростостимулирующим действием новых ростовых веществ и их химическим строением. Ожидается, что в результате исследования будут найдены определенные закономерности, которые помогут выявить реакционный центр молекулы и другие группировки, ответственные за проявление биологического действия, вследствие чего станет возможным осуществлять направленный синтез наиболее активных структур. Предполагается также, что накопление подобных сведений будет способствовать выяснению зависимости характера и степени биологической активности от химического строения соединений, а следовательно, изучению механизма их действия на растительный организм.

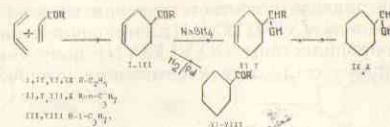
Настоящая работа, представляющая собой часть проводимого в Лаборатории исследования, посвящена синтезу некоторых альдегидов, кетонов, diketонов, спиртов, гликолей, карбоновых кислот, их эфиров, кетокислот, кетозфиров и лак-

тонов Δ^3 — циклогексенового и циклогексанового рядов и изучению их ростовой активности в лабораторных и полевых условиях. Исходными веществами для получения указанных соединений послужили продукты диевой конденсации различных диенофилов типа акриловой кислоты с дивинилом, выбор которых определялся необходимостью исключения на первых стадиях исследования возможности и образования структурных и пространственных изомеров.

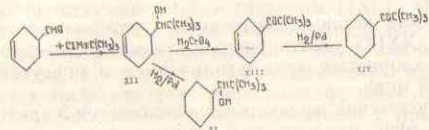
Работами Лаборатории было показано, что производные Δ^3 — циклогексена с полярной группировкой в боковой цепи, к которым относятся многие из рассматриваемых ростовых веществ, отличаются своим химическим поведением от их предельных аналогов. Карбонильная группа в таких соединениях менее активна в нуклеофильных реакциях (этинилирование по Фаворскому), реакционная способность их двойной связи в реакциях присоединения (роданирование, бромирование) понижена. Это явление было объяснено существованием внутримолекулярного взаимодействия между частичным положительным зарядом на углероде функциональной группы в боковой цепи и π -электронами двойной связи (супра-аннуляриный эффект). Не исключена возможность, что внутримолекулярные взаимодействия подобного рода имеют значение также и для ростовой активности соединений, в которых они проявляются. Поэтому с целью обнаружения такого взаимодействия в работе проводилась сравнительная оценка реакционной способности двойной связи синтезированных производных Δ^3 — циклогексена путем определения их бромных чисел. Одновременно изучались ультрафиолетовые спектры поглощения этих соединений, а в случае некоторых кетонов также определялись интегральные интенсивности карбонильной группы.

СИНТЕЗ РОСТОВЫХ ВЕЩЕСТВ

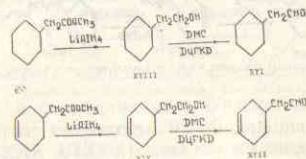
Алкилкетоны Δ^3 — циклогексенового ряда (I—III), содержащие карбонильную функцию непосредственно около кольца, синтезированы диевой конденсацией дивинила с соответствующими алкилвинилкетонами. Гидрирование с палладиевым катализатором непредельных кетонов (I—III), а также алкилциклогексенилкарбинолов (IV, V), полученных в свою очередь, восстановлением кетонов (I, II) борогидридом натрия, привело к кетонам (VI—VIII) и вторичным спиртам (IX, X) циклогексанового ряда:



При реакции Гриньяра Δ^3 — циклогексенальдегида (XI) с хлористым трет-бутилмагнем образовался ожидаемый трет-бутилциклогексен-3-илкарбинол (XII). Окисление последнего реактивом Джонса привело к трет-бутилкетону (XIII), давшему при гидрировании соответствующий предельный аналог (XIV):



Для синтеза циклогексилуксусного (XVI) и циклогексен-3-илуксусного (XVII) альдегидов метиловые эфиры циклогексилуксусной и циклогексен-3-илуксусной кислот восстановлены алюмогидридом лития в соответствующие спирты (XVIII, XIX), которые затем окислены диметилсульфоксидом (ДМС) в присутствии дициклогексилкарбондимида (ДЦГКД):



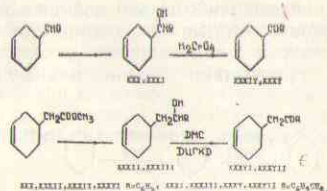
Синтез циклогексилметил- и циклогексен-3-илметилалкилкетонов, то есть кетонов, карбонил которых отделен от кольца метиловым звеном, осуществлен из хлорангидридов циклогексилуксусной и циклогексен + 3-илуксусной кислот. Так, действие на эти хлорангидриды диазометана и последующая обработка неочищенных диазокетонов йодистоводород-

ной кислотой привели к соответствующим метилкетонам (XX, XXI). Этилкетоны (XXII, XXIII), *n*-пропилкетоны (XXIV, XXV), и изопропилкетоны (XXVI, XXVII) получены реакцией хлорангидридов с соответствующими цинкорганическими соединениями:



Аналогичные кетоны, содержащие группировку трет-бутила (XXVIII, XXIX) синтезированы взаимодействием хлорангидридов с хлористым трет-бутилмагнием в присутствии полу-хлористой меди.

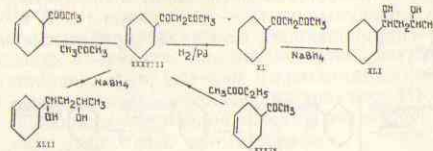
Для получения арилкетонов циклогексен-3-альдегид и метиловый эфир циклогексен-3-илуксусной кислоты превращены по реакции Гриньяра в соответствующие фенил- и бензилкарбинолы (XXX—XXXIII):



Окисление циклогексен-3-иларилкарбинолов (XXX, XXXI) реактивом Джонса при 0—20° протекало достаточно гладко и привело к ожидаемым кетонам (XXXIV, XXXV) с выходами ~ 70%. Напротив, окисление карбинолов (XXX—XXXI) в отвечающие им кетоны (XXXVI, XXXVII) удалось осуществить только с помощью диметилсульфоксида в присутствии диметилсульфоксидимидов.

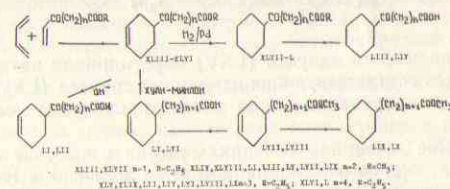
При конденсации метилового эфира циклогексен-3-карбоновой кислоты с ацетоном под влиянием металлического натрия получен 1-(циклогексен-3-ил)-бутандион-1,3(XXXVIII),

который образовался и при Кляйзенской конденсации метилциклогексен-3-илкетона (XXXIX) с этилацетатом:



Гидрирование β-дикетона (XXXVIII) с палладиевым катализатором привело к 1-циклогексилбутандиону-1,3 (XL), а восстановление β-дикетонов (XXXVIII, XL) борогидридом натрия к соответствующим 1,3-гликолям ((XLI, XLII)).

Соединения, описанные выше, содержат одну или две одинаковые функциональные группировки — кето- или оксигруппы. Для выяснения влияния на физиологическую активность присутствия в молекуле двух различных функций получены некоторые кетокислоты Δ³-циклогексенового и циклогексанового рядов и их эфиры. Кетоэфиры Δ³-циклогексенового ряда (XLIII—XLVI) синтезированы с выходами 45—65% диеновой конденсацией дивинила с эфирами соответствующих непредельных алифатических кетокислот:



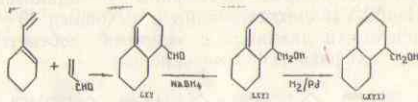
При гидролизе непредельных кетоэфиров (XLIV, XLV) 20%-ным раствором едкого калия в разбавленном метаноле выделены кетокислоты (LI, LII), а при восстановлении по Хуан-Милюну — соответствующие Δ³-циклогексенилалкановые кислоты (LV, LVI), превращенные затем в метиловые эфиры (LVII, LVIII). Гидрирование изображенных на предыдущей схеме Δ³-циклогексеновых соединений привело к их предельным аналогам.

При попытке восстановления эфиров γ-(циклогексен-3-

-ил) — γ — кетомасляной (XLIV) и δ — (циклогексен-3-ил) — δ — кетовалерьяновой (XLV) кислоты борогидридом натрия получены не ожидаемые оксифиры, а продукты отщепления от них молекулы спирта — γ — лактон (LXI) и δ — лактон (LXII), гидрированные затем в предельные аналоги (LXIII, LXIV):

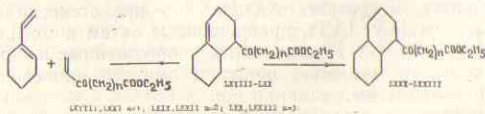


Поскольку ростовая активность бициклических соединений ряда Δ^4 — окталины и декалина в работах Лаборатории ранее не проверялась, были получены также некоторые бициклические производные без разделения их на индивидуальные изомеры. Диеновая конденсация 1-винил — Δ^1 — циклогексена с акролеином привела к смеси изомерных бициклических альдегидов (LXV):



При восстановлении аддукта (LXV) борогидридом натрия получена смесь соответствующих изомерных спиртов (LXVII), которая при гидрировании дала смесь предельных спиртов (LXVIII).

Кипячение 1-винил — Δ^1 — циклогексена в толуоле с различными ω — карбалкоксивинилкетонами привело к соответствующим кетозфирам Δ^4 — окталинового ряда (LXVIII — LXX), которые гидрированием с оксью платины переведены в предельные аналоги (LXXI — LXXIII):



Все описанные выше бициклические соединения представляют собой смеси структурных, а, возможно и пространственных изомеров, в которых, по-видимому, преобладают орто-аддукты.

Строение синтезированных в работе соединений вытекает из методов их получения. Оно подтверждено данными элементарного анализа, превращением в кристаллические производные, а в ряде случаев дополнительно доказано ИК-спектрами. Индивидуальность соединений каждый раз проверялась с помощью газо-жидкостной хроматографии.

ИЗУЧЕНИЕ РОСТОВОЙ АКТИВНОСТИ

1. Лабораторные испытания

Ростовая активность полученных соединений изучалась в отделе стимуляции и торможения физиологических процессов у растений Института экспериментальной биологии растений АН УзССР. Испытания проводились на семенах хлопчатника сорта 108-ф путем замачивания их в течение 6 или 12 часов в водных эмульсиях препаратов четырех концентраций: 0,01%, 0,001%, 0,0001% и 0,00001%. После замачивания семена выдерживались в термостате при 27° и через 24 часа производился учет проросших семян, количество которых выражалось в процентах по отношению к контролю (чистая вода), принятому за 100%. Все опыты проводились в четырехкратной повторности.

Среди карбонильных соединений наибольшую активность проявило простейшее из них — циклогексанальдегид (LXXIV), повышающий степень прорастания хлопчатника в концентрации 0,001% (при времени замачивания 6 часов) более, чем вдвое. При переходе к метилциклогексилкетону и другим предельным алкилкетонам (VI—VIII) наблюдалось резкое падение активности. Введение Δ^3 — двойной связи в циклогексановое кольцо альдегида (LXXIV) и кетонов (VI—VIII) наблюдалось резкое падение активности. Введение Δ^3 — двойной связи в циклогексановое кольцо альдегида (LXXIV) и кетонов (VI—VIII) снижало их ростовую активность; исключение составили этилциклогексен-3-илкетон (I) и изопропилциклогексен-3-илкетон (III). β — Дикетон (XXXVIII) совершенно не обладает ростостимулирующим действием, что может быть связано с его способностью к енолизации. Вероятность такого объяснения

подтверждается почти полным отсутствием ростовой активности и у всех β -кетозэфиров.

Переход от альдегидов и кетонов к соответствующим спиртам сопровождался, вообще говоря, некоторым падением ростовой активности. Весьма высокую активность проявили бициклический карбинол (LXVI), который увеличивал прорастание семян хлопчатника в 1,5—2 раза при замачивании в течение 6 часов, циклогексилкарбинол (LXXV) (замачивание 12 часов), этилциклогексилкарбинол (IX) (замачивание 6 часов). Введение Δ^3 -двойной связи в этом случае приводит к изменению стимулирующей рост активности не ингибирующую.

Из кетозэфиров наибольшим действием обладал предельный моноциклический γ -кетозэфир (XLVIII), увеличивший прорастание семян хлопчатника вдвое при времени замачивания 12 часов. Довольно активными оказались δ -кетозэфиры декалинового (LXXIII) (замачивание 12 часов) и окталинового (LXX) (замачивание 6 часов) рядов. В полтора раза увеличилось число проросших семян хлопчатника после замачивания в течение 12 часов в эмульсии предельного ϵ -кетозэфира (L). Для всех кетозэфиров моноциклического ряда при введении Δ^3 -двойной связи происходило падение активности на 25—30%. Напротив, для кетокислот (LI—LIV), которые вообще малоактивны, такой закономерности не наблюдалось.

γ - и δ -Лактоны (LXI—LXIV) отличались небольшой активностью, в то время как непредельный δ -лактон (LXII) проявил значительное биологическое действие уже в минимальных концентрациях.

Среди 45 испытанных в лабораторных условиях препаратов кроме активных ростовых веществ (XLVIII, LXI, LXII, LXXIV) обнаружены также соединения, задерживающие прорастание семян хлопчатника, то-есть обладающих ингибирующей активностью (XXXIX, XLV, LXVIII).

2. Мелкоделяночные испытания

Отработанные в результате лабораторных испытаний 17 наиболее активных препаратов (а также циклогексен-3-илуксусная кислота) проходили затем полевые испытания на делянках площадью 6—10 кв. м. на участке Института экспериментальной биологии растений АН УзССР. Семена хлопчатника сорта 108-ф замачивались в 0,001%-ных водных эмульсиях препаратов около 20 часов и высевались в грунт, после чего за ростом и развитием растений велись систематические наб-

людения. Все опыты проводились в четырехкратной повторности.

На 16 июля 1966 года опытные растения по высоте главного стебля и закладки первого симподия не отличались от контрольных однако, у них наблюдалось отчетливо выраженное уменьшение числа моноподиальных (ростовых) и, наоборот, увеличение количества симподиальных (плодовых) ветвей. Так, на 2 плодовые ветви больше контроля имели растения, выросшие из семян обработанные бициклическим спиртом (LXVI). Растения в вариантах с обработкой семян эмульсиями кетозэфиров (XLVII, XLVIII) и кетона (I) имели на 1 симподий больше, чем контрольные.

Положительное действие на плодоношение хлопчатника оказал целый ряд препаратов: лактоны (LXI—LXIII), спирты (LXVI, LXXV), бициклический кетозэфир (LXXII). Растения опытных вариантов, развившихся из семян, обработанных этими препаратами, имели на 1—1,5 коробочки больше, чем контрольные.

Увеличение урожая хлопка-сырца имело место преимущественно для тех случаев, где наблюдалось повышенное плодоношение. Превышали контрольные растения по урожаю варианты с использованием кетона (VII), циклогексилкарбинола (LXXV), кетозэфира (LXXIII), лактона (LXI). Особенно интересным оказался этиловый эфир δ -декалил — δ -кетовальериновой кислоты (LXXIII), с обработанной которым делянки получен урожай хлопка-сырца на 35% больше контрольного.

Для изучения действия новых ростовых веществ на хлопчатнике в полевых условиях применялась также и другая методика испытаний, а именно — опрыскивание листовой поверхности растений, 0,001%-ными эмульсиями исследуемых препаратов в начале цветения. Для этих опытов было отобрано 11 препаратов, опрыскивание проведено 27 июля 1966 года, а 12 сентября осуществлен учет плодоношения хлопчатника, причем отчетливый положительный эффект получен для целого ряда препаратов.

Результаты последующего подсчета урожайных данных показали, что опрыскивание хлопчатника в период начального цветения имело существенное преимущество перед предпосевным замачиванием семян приводя к значительно большему повышению урожая хлопка-сырца. Высокую активность при этом (в противоположность опытам с замачиванием семян), проявили в основном карбонильные соединения с Δ^3 -двойной

связью (II, XI, XXXVIII, LXV), тогда как кетозфиры были либо совсем неактивны (LXX), либо даже тормозили развитие растений (LXIX).

Таким образом, сравнение двух методов полевых испытаний ростстимулирующих препаратов (предпосевное замачивание семян и опрыскивание в начале цветения) отчетливо указывает на значительное преимущество последнего из них. Очевидно, что действие стимуляторов в обоих случаях протекает по разным механизмам, затрагивающим, вероятно, различные ферментные системы растений.

Результаты испытания синтезированных нами производных циклогексана и Δ^3 -циклогексена не дали пока еще достаточных оснований для каких-либо обобщающих выводов относительно связи между химическим строением ростовых веществ и их биологическим действием. Прделанное исследование представляется собой лишь первый шаг к решению этой сложной задачи, но вместе с тем оно определенно указывает на целесообразность и перспективность продолжения начатой работы.

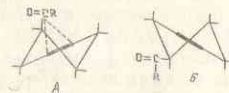
ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1. Реакционная способность двойной связи

Процент присоединения брома к двойной связи конформационно подвижной системы отражает сумму всех полярных и стерических эффектов. Поскольку супра-аннулярное взаимодействие должно быть обусловлено величиной δ^+ на С-атоме карбонила и степенью реализации конформации с аксиальным полярным заместителем (А), мы, в первую очередь, изучили зависимость степени дезактивации двойной связи от электроотрицательности заместителя при карбониле. Очевидно, что наибольшую информацию удалось бы получить при параллельном определении положения конформационного равновесия для исследуемых соединений, что представляет собой совершенно самостоятельную и сложную задачу. В литературе, однако, имеются указания на то, что энергия конверсии для производных циклогексена значительно меньше, чем для соединений ряда циклогексана и, следовательно, доля аксиальной конформации у них выше. Выбор изученных нами соединений был, в известной мере, случайным, так как их синтез диктовался прежде всего интересами, связанными с испыта-

ниями на ростовую активность. Тем не менее нам удалось сделать ряд наблюдений, которые, хотя и не позволяли заметно приблизиться к выяснению природы супра-аннулярного взаимодействия, однако, представляют несомненный интерес.

В качестве первых объектов исследования реакционной способности двойной связи были выбраны циклогексен-3-альдегид (XI) и циклогексен-3-алкилкетоны (I—III, XIII, XXXIX), содержащие метил, этил, и-пропил, изопропил, трет-бутил.



Из таблицы 1 видно, что процент присоединения брома к циклогексен-3-альдегиду (XI) заметно меньше, чем к соответствующему углеводороду — метилциклогексену-3 (LXXVI). При переходе к кетонам с неразветвленным алкилом (I, II, XXXIX) степень дезактивации двойной связи, то-есть разность между процентом присоединения брома к углеводороду (LXXVI) и кетонам, увеличивается обратно пропорционально электроотрицательности алкилов. Обратный ход зависимости объясняется, по-видимому, одновременным возрастанием экранирования двойной связи алкильным заместителем. В случае изопропил- и трет-бутилкетонов (III, XIII) конформационное равновесие оказывается резко смещенным в сторону конформации с экваториальным положением боковой цепи (Б), поскольку процент присоединения брома к этим соединениям близок к таковому для углеводорода (LXXVI).

Таблица 1

Соединения	Присоединение В, в %
XI	71
XXXIX	77
I	73
II	71
III	86
XIII	91
LXXVI	92

Как следует из рассмотрения пространственных моделей Стюарта-Бриглеба, расположение карбонила не непосредственно у шестичленного цикла, а на расстоянии метиленового

звена от него допускает большее сближение боковой цепи и π — электронного облака двойной связи (образование шести-членного «квазицикла»), чем в рассмотренных выше системах. Это обстоятельство увеличивает вероятность реализации супра-аннулярного взаимодействия, что в свою очередь, может повлечь за собой смещение конформационного равновесия ($B^- \rightarrow \Gamma$) в сторону формы с аксиальной полярной группировкой (B):



Определение процента присоединения брома показало, что наблюдающееся в соединениях (XXI, XXIII, XXV, XXVII) (см. табл. 2) понижение реакционной способности двойной связи оказывается большим, чем для циклогексен-3-илалкилкетонов. Последовательное увеличение степени дезактивации двойной связи при переходе от циклогексен-3-илацетона (XXI) к циклогексен-3-илметилпропилкетону (XXVII), как и для ряда циклогексен-3-илалкилкетонов (I—III, XIII, XXXIX), коррелируется с электроотрицательностью соответствующих алкилов. В случае циклогексен-3-илметил-трет-бутилкетона (XXIX) обнаруживается резкое возрастание процента присоединения брома, что свидетельствует об отсутствии каких-либо взаимодействий между двойной связью и заместителем и указывает на предпочтительность для данного соединения конформации с экваториальной боковой цепью (Γ).

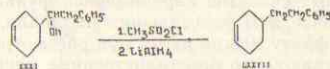
Таблица 2

Соединения	Присоединение Br, %
XVII	73
XXI	69
XXIII	53
XXV	43
XXVII	31
XXIX	94

Увеличение дезактивации Δ^2 — двойной связи, происходящее при удалении карбонила на CH_2 — звено от цикла (см. табл. 1 и 2), убедительно показывает, что эта дезактивация не

может быть объяснена одним лишь индуктивным влиянием боковой цепи.

Для выяснения природы супра-аннулярного взаимодействия казалось интересным также проследить влияние на реакционную способность Δ^2 — двойной связи, с одной стороны, возможность сопряжения карбонила и фенильного радикала, а с другой — присутствие рядом с карбонилем группировок, проявляющих электрооакцепторные свойства. Для этой цели были выбраны циклогексен-3-ил- и циклогексен-3-ил-мезиларилкетоны (XXXIV—XXXVII), а для сравнения — соответствующий углеводород — фенилциклогексен-3 (LXXVII), специально синтезированный нами из циклогексен-3-илбензилкарбинола (XXXI) превращением его в мезилат и последующим восстановлением алюмогидридом лития в тетрагидрофуране:



Результаты bromирования арилкетонов (табл. 3) указывают на большую дезактивацию двойной связи в соединениях с циклогексен-3-илметильной группировкой по сравнению с двойной связью циклогексенильных производных, как это уже наблюдалось нами ранее при bromировании циклогексен-3-илалкилкетонов и их гомологов, содержащих CH_2 — звено между кетогруппой и циклогексеновым кольцом.

Таблица 3

Содержание	Присоединение Br, %
XXXIV	91
XXXV	94
XXXVI	73
XXXVII	74
LXXVII	86

Из таблицы 3 видно далее, что наличие или отсутствие сопряжения между карбонилем и ароматическим радикалом в молекуле исследуемых веществ никак не сказывается на степени дезактивации двойной связи: кетоны (XXXIV) ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$

1695 см⁻¹) и (XXXV) ($\nu_{C=O}$ 1720 см⁻¹) бромруются одинаково легко и, по-видимому, они, как и соответствующие трет-бутилкетоны (XIII и XIX) существуют в экваториальной конформации (Г). Напротив, для циклогексен-3-илметиларилкетонов (XXXVI, XXXVII), у которых имеется возможность большего сближения взаимодействующих групп, в известной степени реализуется и конформация с аксиальной боковой цепью (В). Однако ИК-спектр показывает, что в случае кетона (XXXVI) копланарность кетогруппы и фенила нарушена ($\nu_{C=O}$ 1740 см⁻¹) и это не дает возможности окончательно решить вопрос о существовании связи между реакционной способностью Δ^3 -двойной связи и наличием сопряжения.

Обращает на себя внимание тот факт, что фенетилциклогексен-3 (LXXVII) бромруется труднее, чем арилкетоны (XXXVI) и (XXXVII). Это различие не может быть следствием индуктивного влияния боковой цепи, поскольку электроакценторные свойства карбонильной функции несомненно гораздо сильнее, чем фенетильного радикала. Объяснения наблюдаемому факту можно найти при рассмотрении моделей, которые показывают, что пространственные препятствия, испытываемые боковой цепью в аксиальной конформации (В) в случае кетонов с объемистым фенильным радикалом (XXXVI, XXXVII) намного больше, чем для фенетилциклогексена (LXXVII), вследствие чего аксиальная конформация заместителя в углеводороде становится более вероятной, чем в этих кетонах. Находясь в аксиальной конформации, фенетильная цепь весьма существенно экранирует Δ^3 -двойную связь, понижая тем самым ее реакционную способность. Таким образом, разницу между степенью бромирования фенетилциклогексена-3 и арилкетонов, содержащих CH_2 -звено между карбонилем и циклом (XXXVI, XXXVII), можно считать мерой участия карбонила в закреплении аксиальной конформации полярного заместителя.

При изучении реакционной способности соединений с двумя карбонильными функциями (β -дикетона, кетокислот и их эфиров) Δ^3 -циклогексенового ряда следовало считать с тем, что супра-аннулярное взаимодействие у них может осложняться другими влияниями. Так, несомненно, надо было принимать во внимание возможность кето-енольной таутомерии для β -кетосоединений (XXXVIII и XLIII)* и кето-лак-

* Специальным опытом было показано, что при -40° кето-енольное равновесие для β -дикетона (XXXVIII) и β -кетозфира (XLIII) вачело сдвинуто в сторону кетотормы, так как бромирование в этих условиях предельных аналогов (XL, XLVI) не происходит.

тойной таутомерии для β и δ -кетокислот (LI, LII). Казалось бы вероятным также, что на степени супра-аннулярного взаимодействия в случае первых членов ряда может заметно сказаться отрицательный индуктивный эффект второй функциональной группы.

Из рассмотрения результатов бромирования β -дикетона (XXXVIII) и β -кетозфира (XLIII) (см. табл. 4) видно, что введение второй функциональной группы практически не влияет на процент присоединения брома (ср. табл. 1). Возрастание степени дезактивации двойной связи в ряду кетозэфиров (XLIII—XLV) с увеличением числа метиленовых звеньев, разделяющих карбонильную и карбоксильную группы, может быть обусловлено взаимодействием, возникающим между сложноэфирной группировкой и двойной связью, а также дополнительным экранированием последней (Д).



Меньшая степень дезактивации Δ^3 -двойной связи в γ - и δ -кетокислотах по сравнению с их эфирами, вероятно, обусловлена происходящим в условиях бромирования смещения кето-лактольного таутомерного равновесия кислот в сторону циклической формы, не способной участвовать в рассматриваемом взаимодействии.

Таблица 4

Соединения	Присоединение Br, %
XLIII	72
XLIV	66
XLV	62
LI	83
LII	73
LVI	92
LVII	90
XXXVIII	65
LXXXVIII	94

Для оценки сравнительной степени участия сложноэфирной и карбоксильной группы соединений (XLIII—XLV, LI, LII) на активность Δ^3 -связи цикла определен также процент присоединения брома к эфирам Δ^3 -циклогексенилалкановых ксе-

лот (LVII, LVIII). Оказалось, что в этих соединениях реакционная способность двойной связи близка к таковой углеводорода — 1, 2, 6 — триметилциклогексена—3 (LXXVII) и, следовательно, в этих соединениях предпочтительной оказывается конформация с экваториальным расположением боковой цепи (E).

2. Электронные и колебательные спектры поглощения

Мы изучили также электронные и колебательные спектры некоторых синтезированных нами соединений, поскольку ранее в Лаборатории на примере метилзамещенных альдегидов Δ^3 —циклогексенового ряда было показано, что супра-аниулярное взаимодействие проявляется как в возбужденном, так и в основном состоянии молекулы. При сравнении УФ-спектров метил-, этил-, *n*-пропил-, изопропил- и трет-бутилциклогексенил-кетонов, (I—III, XIII, XXXIX) со спектрами предельного соединения—метил-(2,6—диметилциклогексил) — кетона и соответствующего углеводорода — 1, 2, 6—триметилциклогексена-3 — были замечены определенные закономерности. Так, если спектр метилкетона (XXXIX) мало отличается от аддитивного спектра изолированных хромофоров, то в спектрах этилкетона (I) и пропилкетона (II) обнаруживается новая полоса в области 260 м μ (ϵ 80—350), а полоса в области 180 м μ смещается в сторону коротких волн; в то же время положение и интенсивность полосы запрещенного $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода остаются прежними. При этом оказывается, что изменения в УФ-спектрах кетонов (I, II, XXXIX) происходят параллельно с изменением реакционной способности их двойной связи: процент присоединения брома к указанным соединениям уменьшается в порядке (Me) > (Et) > (*n*-Pr). В то же время изопропил- и трет-бутилкетоны (III, XIII), в спектрах которых нет отклонений от аддитивности, присоединяют бром с такой же легкостью, как и соответствующий углеводород (LXXVI).

УФ-спектры других изученных нами карбонильных соединений — алкилциклогексен-3-илметилкетонов (XVII, XXI, XXIII, XXV, XXVII, XXIX) и кетозэфиров (XLIII—XLV) — практически аддитивны и обнаружить существование внутримолекулярного взаимодействия в случае этих соединений с помощью УФ-спектров не удается.

На основании полученных данных по интегральной интенсивности невозможно сделать однозначные выводы о ее соотношении со степенью внутримолекулярного взаимодействия.

Так, у *n*-пропилкетона (XXV) наблюдается увеличение интенсивности полосы C=O по сравнению с непредельными соединениями (II) и (XIII). Однако соответствующий предельный аналог (XXIV) также обнаруживает повышенную интенсивность полосы карбонильной группы.

Для разрешения этого вопроса несомненно требуется привлечение более широкого экспериментального материала.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован последовательный ряд циклогексен-3-илалкилкетонов и циклогексен-3-илметилалкилкетонов с алкилами от метила до трет-бутила.

2. Из указанных Δ^3 —циклогексеновых кетонов получены соответствующие предельных спирты, а также кетоны и спирты циклогексенового ряда.

3. Синтезированы циклогексен-3-иларилкетоны и отвечающие им спирты с карбониллом (или гидроксиллом), расположенным непосредственно около циклогексенового кольца или на расстоянии метиленовой группы от него.

4. Получен ряд бифункциональных соединений (гликолей, β —дикетонов, лактонов, β -, γ -, δ - и ϵ —кетокислот и кетоэфиров), содержащих Δ^3 —циклогексеновое и циклогексановое кольцо, а также кетозэфиров, производных Δ^4 —окталина и декалина.

5. Изучена ростовая активность 45 синтезированных соединений в лабораторном тесте на прорастание семян хлопчатника и сделана попытка рассмотрения связи между химическим строением препаратов и их биологическим действием.

6. Проведены испытания 17 наиболее активных стимуляторов роста на хлопчатнике в полевых условиях и показано, что опрыскивание растений эмульсиями стимуляторов в начале цветения дает больший ростовой эффект, чем предпосевное замачивание семян.

7. Методом определения бромных чисел изучена реакционная способность двойной связи синтезированных производных Δ^3 —циклогексена с целью оценки степени ее дезактивации за счет внутримолекулярных взаимодействий.

8. Обсуждены возможные соотношения между реакционной способностью двойной связи исследованных Δ^3 —циклогексеновых соединений и их вероятными конформациями.

9. Изучены УФ-спектры производных Δ^3 —циклогексена и

найдено, что в случае циклогексен-3-илалкилкетон^{ов} имеется корреляция между изменениями в реакционной способности Δ^s -двойной связи и отклонениями от аддитивности в электронных спектрах.

Основное содержание диссертации изложено в статьях:

1. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. М. Андреев, Л. Ш. Анаркулова, Ж Ор Х., 3, 1213 (1967).
2. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. М. Андреев, Л. Ш. Анаркулова, Ж Ор Х., 3, 1220 (1967).
3. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. М. Андреев, Л. Ш. Анаркулова, З. И. Рогова, З. А. Масленикова, А. В. Ильина, Агрохимия, № 4, 116 (1967).
4. Л. Ш. Анаркулова, Г. П. Кугатова-Шемякина, Г. М. Николаев, В. М. Андреев, Ж Ор Х., 3, 1801 (1967).

Академия наук Узбекской ССР

Сдано в набор 28/1—1968 г. Подписано к печати 30/1—1968 г.
P01513 Объем 1,25 п. л. Заказ 269 Тираж 200

Типография № 6 Государственного комитета Совета Министров УзССР по печати,
г. Ташкент, ул. Т. Шевченко, 32.