

Э. Абеле, Ю. Попелис, Э. Лукевиц,
М. Шиманска, Ю. Гольдберг

О-АЛКИЛИРОВАНИЕ КЕТОКСИМОВ ФУРАНОВОГО И ТИОФЕНОВОГО РЯДОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ/ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Алкилирование 2-фуранил- и 2-тиенилалкилкетоксимов алкил-, аллил- и пропаргилгалогенидами в двухфазной каталитической системе тв. $K_2CO_3/C_6H_6/18$ -краун-6 при комнатной температуре приводит к образованию смесей *E*- и *Z*-изомеров соответствующих О-эфиров с выходами 32...74%. В процессе реакции происходит частичная *E/Z*-изомеризация.

Оксимы фуранового и тиофенового рядов и их О-эфиры представляют интерес как биологически активные соединения, которые проявляют противоязвенную [1], противоопухолевую [2], антибактериальную и антигрибковую активность [3], являются β -адреноблокаторами [4, 5] и анальгетиками [6]. Соединения этого ряда испытаны в качестве пестицидов [7], инсектицидов [8, 9], бактерицидов [9], гербицидов [10], а также как стимуляторы роста растений [11], полупродукты в агрохимии и фармации [12], гербицидные детоксиканты [13]. Недавно выявлена антипротозойная активность О-эфиров тиофенальдоксимов [14].

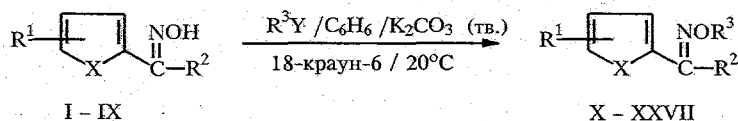
О-алкилоксимы фурановых и тиофеновых альдегидов и кетонов обычно получали алкилированием соответствующих оксимов алкилгалогенидами (или диалкилсульфатами) в присутствии NaH в диметилформамиде [1], гидроксида щелочного металла в диметилсульфоксиде [15] или метилата натрия в метаноле [14]. Известны также методы получения этих соединений реакциями исходных кетонов с О-алкилгидроксиламинами [1, 16] или присоединением кетоксимов к пропаргильным эфирам в системе КОН/ДМСО.

Применение двухфазной каталитической системы — 10% водный раствор NaOH/ C_6H_6/Na_4NX ($X = Br, HSO_4$) или Oct_4NBr — значительно упрощает проведение реакций алкилирования ароматических и гетероциклических альдоксимов и кетоксимов [17—20]. Однако при этом часто требуется продолжительное кипячение реакционных смесей [19, 20], а при алкилировании *Z*-изомеров наблюдается образование нитронов [17].

Нами проведено алкилирование 2-фурил- и 2-тиенилалкилкетоксимов (I—IX) различными алкил-, аллил- и пропаргилгалогенидами (R^3Y) в системе твердый $K_2CO_3/C_6H_6/18$ -краун-6 при комнатной температуре. В этих очень мягких условиях соответствующие О-эфиры выделены с выходами 32...74% в большинстве случаев в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров, причем образование нитронов не происходит. Соединения I и IX удалось получить в виде *E*-изомеров, а оксим VI — как чистый *Z*-изомер. Условия проведения реакций, характеристики полученных продуктов, а также 1H ЯМР и масс-спектры приведены в табл. 1—3.

Исходные кетоксимы I—IX получены реакцией соответствующих кетонов с гидрохлоридом гидроксиламина в присутствии гидроксида калия в этаноле [21].

Строение полученных О-эфиров X—XXVII подтверждено данными спектров ПМР (табл. 2). В них обнаруживаются две четко различимые группы резонансных сигналов. В диапазоне 6,4...7,6 м. д. наблюдаются



I X = O, R¹ = H, R² = Me; II X = O, R¹ = H, R² = Et; III X = O, R¹ = H, R² = *i*-Pr; IV X = O, R¹ = 5-Me, R² = *i*-Pr; V X = S, R¹ = H, R² = Me; VI X = S, R¹ = H, R² = *i*-Pr; VII X = S, R¹ = H, R² = CH₂Et; VIII X = S, R¹ = 5-Br, R² = Et; IX X = S, R¹ = 3-Br, R² = Me; X X = O, R¹ = H, R² = Me, R³ = CH₂C≡CH; XI X = O, R¹ = H, R² = Et, R³ = Bu; XII X = O, R¹ = H, R² = *i*-Pr, R³ = Me; XIII X = O, R¹ = H, R² = *i*-Pr, R³ = Pr; XIV X = O, R¹ = 5-Me, R² = *i*-Pr, R³ = Et; XV X = O, R¹ = 5-Me, R² = *i*-Pr, R³ = Bu; XVI X = S, R¹ = H, R² = Me, R³ = C₂H₄Cl; XVII X = S, R¹ = H, R² = Me, R³ = C₄H₈Cl; XVIII X = S, R¹ = H, R² = Me, R³ = CH₂CH=CH₂; XIX X = S, R¹ = H, R² = Me, R³ = CH₂C≡CH; XX X = S, R¹ = H, R² = *i*-Pr, R³ = Me; XXI X = S, R¹ = H, R² = *i*-Pr, R³ = Et; XXII X = S, R¹ = H, R² = *i*-Pr, R³ = CH₂CH=CH₂; XXIII X = S, R¹ = H, R² = CH₂Et, R³ = Et; XXIV X = S, R¹ = 5-Br, R² = Et, R³ = Me; XXV X = S, R¹ = 5-Br, R² = Et, R³ = Et; XXVI X = S, R¹ = 5-Br, R² = Et, R³ = C₄H₈Cl; XXVII X = S, R¹ = 3-Br, R² = Me, R³ = Et

мультиплеты с химическими сдвигами и КССВ, характерными для трех или двух протонов гетероцикла, а в диапазоне 0,9...4,8 м. д. — сигналы протонов алкильных групп заместителей R¹, R² и R³. Оксимная группа имеет дезэкранирующий эффект [22], поэтому слабopольные сигналы α-протонов заместителя R² отнесены к *E*-изомеру, а аналогичные мультиплеты в более сильных полях — к *Z*-изомеру. По той же причине сигналы кольцевых протонов 3-Н и 4-Н фуранового и тиофенового цикла дезэкранированы, наоборот, в *Z*-изомерах. Поскольку соотношение *E*- и *Z*-изомеров исходных кетоксимов и полученных О-эфиров в большинстве случаев не совпадает,

Таблица 1

Условия алкилирования фурил- и тиенилкетоксимов I—IX
 и характеристики полученных О-эфиров X—XXVII

Оксим	Алкилирующий агент (R ³ Y)	Продолжительность реакции, ч	Продукт реакции	T _{кип.} ° С/мм рт.ст.	Выход, %
I	BrCH ₂ C≡CH	10	X	105...106/10	49
II	C ₄ H ₉ Br	9	XI	111...112/10	48
III	CH ₃ I	7	XII	55...57/10	74
	C ₃ H ₇ I	70	XIII	87...90/10	56
IV	C ₂ H ₅ Br	7	XIV	103...104/10	63
	C ₄ H ₉ Br	29	XV	122...125/10	65
V	BrCH ₂ CH ₂ Cl	11	XVI	144...147/10	62
	Br(CH ₂) ₄ Cl	12	XVII	116...118/1	34
	CH ₂ =CHCH ₂ Br	5	XVIII	117/10	61
	CH≡CCH ₂ Br	7	XIX	125...128/10	43
VI	CH ₃ I	15	XX	90...93/10	32
	C ₂ H ₅ I	12	XXI	112...114/10	53
	CH ₂ =CHCH ₂ Br	9	XXII	125...127/10	49
VII	C ₂ H ₅ I	4	XXIII	90...91/1,2	69
VIII	CH ₃ I	13	XXIV	85...87/0,5	37
	C ₂ H ₅ I	15	XXV	140/10	47
	Br(CH ₂) ₄ Cl	13	XXVI	140...143/1	36
IX	C ₂ H ₅ Br	5	XXVII	84...85/1	72

Данные спектров ПМР
E- и Z-изомерных O-эфиров кетоксимов X—XXVII в CDCl₃

Соединение	Стерео-изомер, %	Химические сдвиги, м.д., КССВ* (J), Гц			
		протоны фуранового и тиафенового цикла			протоны заместителей R ² и R ³
		3-Н	4-Н	5-Н(CH ₃)**	
X	80(E)	6,67	6,44	7,47	2,19 (CH ₃); 2,48 (≡CH); 4,80 (CH ₂)
	20(Z)	7,34	6,52	7,46	2,27 (CH ₃); 2,48 (≡CH); 4,77 (CH ₂)
XI	60(E)	6,60	6,42	7,47	0,95 (C ₃ H ₆ CH ₃); 1,16 (CH ₂ CH ₃); 1,64 (CH ₂ CH ₂); 2,63 (CH ₂ CH ₃); 4,20 (OCH ₂)
	40(Z)	7,30	6,50	7,43	0,95 (C ₃ H ₆ CH ₃); 1,21 (CH ₂ CH ₃); 1,64 (CH ₂ CH ₂); 2,66 (CH ₂ CH ₃); 4,20 (OCH ₂)
XII	30(E)	6,62	6,41	7,44	1,26 (CHMe ₂); 3,40 (CH); 3,96 (OCH ₃)
	70(Z)	7,27	6,49	7,42	1,24 (CHMe ₂); 3,18 (CH); 3,98 (OCH ₃)
XIII	30(E)	6,60	6,40	7,45	0,97 (CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1,27 (CHMe ₂); 1,71 (CH ₂ CH ₂ CH ₃); 3,44 (CH); 4,12 (OCH ₂)
	70(Z)	7,33	6,49	7,43	0,99 (CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1,24 (CHMe ₂); 1,71 (CH ₂ CH ₂ CH ₃); 3,18 (CH); 4,14 (OCH ₂)
XIV	40(E)	6,50	6,00	(2,32)	1,27 (CHMe ₂); 1,29 (CH ₂ CH ₃); 3,38 (CH); 4,20 (OCH ₂)
	60(Z)	7,20	6,09	(2,33)	1,24 (CHMe ₂); 1,32 (CH ₂ CH ₃); 3,17 (CH); 4,20 (OCH ₂)
XV	40(E)	6,50	5,99	(2,33)	0,95 (C ₃ H ₆ CH ₃); 1,27 (CHMe ₂); 1,54 (CH ₂ CH ₂); 3,36 (CH); 4,16 (OCH ₂)
	60(Z)	7,19	6,09	(2,33)	0,95 (C ₃ H ₆ CH ₃); 1,23 (CHMe ₂); 1,54 (CH ₂ CH ₂); 3,16 (CH); 4,16 (OCH ₂)
XVI	85(E)	7,23	7,01	7,28	2,27 (CH ₃); 3,75 (CH ₂ Cl); 4,36 (OCH ₂)
	15(Z)	7,47	7,09	7,54	2,33 (CH ₃); 3,76 (CH ₂ Cl); 4,37 (OCH ₂)
XVII	70(E)	7,21	7,01	7,26	2,23 (CH ₃); 1,92 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂); 3,60 (CH ₂ Cl); 4,19 (OCH ₂)
	30(Z)	7,44	7,09	7,53	2,34 (CH ₃); 1,92 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂); 3,60 (CH ₂ Cl); 4,19 (OCH ₂)
XVIII	90(E)	7,21	7,00	7,26	2,26 (CH ₃); 4,67 (OCH ₂); 5,22 и 5,34 (=CH ₂); 6,04 (CH=)
	10(Z)	7,46	7,08	7,55	2,34 (CH ₃); 4,75 (OCH ₂); 5,20 и 5,40 (=CH ₂); 6,04 (CH=)
XIX	85(E)	7,22	6,98	7,24	2,27 (CH ₃); 2,47 (≡CH); 4,75 (CH ₂)
	15(Z)	7,44	7,07	7,50	2,36 (CH ₃); 2,47 (≡CH); 4,80 (CH ₂)
XX	100(Z)	7,4...7,6	7,07	7,4...7,6	1,28 (CH ₃); 3,15 (CH); 4,02 (OCH ₂)
XXI	100(Z)	7,49	7,08	7,47	1,29 (CHMe ₂); 1,37 (CH ₂ CH ₃); 3,17 (CH); 4,28 (CH ₂ CH ₃)
XXII	100(Z)	7,49	7,09	7,48	1,28 (CHMe ₂); 3,17 (CHMe ₂); 4,74 (OCH ₂); 5,22 и 5,37 (=CH ₂); 6,10 (CH=)
XXIII	100(Z)	7,49	7,06	7,45	0,90 (CH(CH ₂ CH ₃) ₂); 1,36 (CH ₂ CH ₃); 1,72 (CH(CH ₂ CH ₃) ₂); 2,75 (CH); 4,28 (CH ₂ CH ₃)
XXIV	70(E)	6,96	6,93	—	1,14 (CH ₂ CH ₃); 2,65 (CH ₂); 3,93 (OCH ₃)
	30(Z)	7,16	7,05	—	1,25 (CH ₂ CH ₃); 2,70 (CH ₂); 4,02 (OCH ₃)
XXV	35(E)	6,93	6,91	—	1,15 (CH ₂ CH ₃); 1,29 (OCH ₂ CH ₃); 2,65 (CH ₂ CH ₃); 4,17 (OCH ₂)
	65(Z)	7,15	7,04	—	1,25 (CH ₂ CH ₃); 1,38 (OCH ₂ CH ₃); 2,68 (CH ₂ CH ₃); 4,29 (OCH ₂)
XXVI	40(E)	6,97	6,93	—	1,25 (CH ₂ CH ₃); 1,94 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂); 2,65 (CH ₂ CH ₃); 3,61 (CH ₂ Cl); 4,22 (OCH ₂)
	60(Z)	7,16	7,06	—	1,15 (CH ₂ CH ₃); 1,94 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂); 2,69 (CH ₂ CH ₃); 3,61 (CH ₂ Cl); 4,22 (OCH ₂)
XXVII	100(E)	—	6,97	7,20	1,36 (CH ₂ CH ₃); 2,36 (CH ₃); 4,23 (CH ₂ CH ₃)

* J_{3,4} = 3,4, J_{3,5} = 0,8 и J_{4,5} = 1,8 Гц (производные фуранов); J_{3,4} = 3,9, J_{3,5} = 1,2 и J_{4,5} = 5,0 (производные тиафенов).

** J_{3,CH₃} = 0,4 и J_{4,CH₃} = 1,0.

Данные масс-спектров О-эфиров кетоксимов X—XXVII*

Соединение	m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)
X	163 (46, M^+), 108(11), 94(100), 83(35), 66(87), 53(16), 39(65), 27(18)
XI	195 (21, M^+), 165(13), 150(11), 139(38), 122(62), 107(37), 94(100), 81(26), 57(26), 41(65), 29(98)
XII	167 (53, M^+), 152(32), 139(20), 109(30), 94(100), 81(8), 66(7), 59(8), 54(9), 39(32)
XIII	195 (31, M^+), 152(31), 138(35), 125(59), 109(22), 94(100), 81(12), 68(11), 55(10), 43(83)
XIV	195 (58, M^+), 180(12), 150(17), 139(18), 123(30), 108(100), 97(12), 53(26), 43(61), 27(34)
XV	223 (22, M^+), 178(20), 150(41), 136(30), 123(18), 108(100), 82(10), 53(22), 43(59), 29(38)
XVI	203 (56, M^+), 141(85), 124(100), 109(39), 97(27), 84(24), 63(15), 57(10), 45(23), 39(62)
XVII	231 (18, M^+), 196(100), 141(36), 124(69), 109(30), 99(10), 91(20), 84(50), 55(71), 45(18), 39(60)
XVIII	181 (61, M^+), 164(12), 124(29), 110(94), 99(78), 84(15), 78(22), 55(31), 45(20), 39(60), 28(100)
XIX	179 (42, M^+), 124(9), 110(100), 99(55), 84(13), 71(6), 66(18), 55(11), 45(20), 39(48)
XX	183 (51, M^+), 168(14), 152(32), 137(7), 125(25), 110(100), 97(18), 58(10), 39(31)
XXI	197 (43, M^+), 182(10), 152(30), 137(8), 125(19), 110(100), 97(20), 84(9), 58(9), 43(38)
XXII	209 (44, M^+), 192(40), 168(17), 137(15), 126(100), 110(77), 97(23), 83(27), 58(14), 41(87)
XXIII	225 (28, M^+), 196(34), 180(35), 150(10), 138(12), 125(40), 110(100), 97(22), 55(19), 43(58), 29(57)
XXIV	247 (1, M^+), 235(64), 218(41), 188(100), 164(33), 138(45), 110(34), 82(52), 57(22), 45(30), 29(32)
XXV	263 (70, M^+), 218(42), 201(19), 188(50), 177(39), 162(19), 136(18), 109(20), 82(44), 45(52), 29(100)
XXVI	325 (21, M^+), 290(70), 216(12), 190(33), 160(10), 123(14), 91(40), 55(100), 29(70)
XXVII	249 (68, M^+), 204(49), 188(19), 162(23), 140(75), 123(20), 109(40), 82(39), 63(33), 51(100), 39(74)

* Масс-спектры *E*- и *Z*-изомеров идентичны.

очевидно, что при алкилировании кетоксимов происходит частичная *E/Z*-изомеризация. Однако при алкилировании *Z*-оксима VI во всех случаях получаются *Z*-изомеры О-эфиров XX—XXII. Следует также отметить, что при алкилировании стерически затрудненных кетоксимов наблюдается увеличение доли *Z*-изомера.

Таким образом, разработанный межфазно-каталитический метод алкилирования 2-фурил- и 2-тиенилалкилкетоксимов является удобным для синтеза соответствующих О-эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на спектрометре Bruker WH-90/DS в $CDCl_3$ или $DMCO-D_6$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Kratos MS-25, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. ГЖХ анализ проведен на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой, заполненной 5% OV-17 на хромосорбе W-NP (80...100 меш), температура анализа 160...220 °С. Температура плавления определена на столике Voetius и приведена без коррекции. 2-Ацетилфуран, 2-ацетилтиофен, 2- и 3-бромтиофены, 18-краун-6 — продукты фирмы Fluka.

2-Метил-1-(2-фурил)-1-пропанон и 2-метил-1-(5-метил-2-фурил)-1-пропанон получены алкилированием йодистым метилом соответственно 2-ацетилфурана и 5-метил-2-ацетилфурана в условиях МФК, как описано в работе [23]. 2-Метил-1-(2-тиенил)-1-пропанон и 1-(2-тиенил)-2-этил-1-бутанон получены из 2-ацетилтиофена алкилированием метил- и этилийодидом соответственно [23]. 1-(5-Бром-2-тиенил)-1-пропанон и 3-бром-2-ацетилтиофен получены ацилированием 2-бром- и 3-бромтиофенов по Фриделю—Крафтсу [24].

Результаты элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным.

Общая методика получения оксимов I—IX. Оксим 1-(5-бром-2-тиенил)-1-пропанона (VIII). К раствору 10 г (46 ммоль) 1-(5-бром-2-тиенил)-1-пропанона в 80 мл этанола прибавляют 9,52 г (136 ммоль) гидрохлорида гидроксилamina и 80 мл 15% водного раствора КОН. Полученную смесь кипятят 12 ч. (Контроль ГЖХ, 200 °C). Выпавший осадок отфильтровывают и получают смесь (35 : 65) *E*- и *Z*-изомеров оксима VIII. $T_{пл}$ 97...106 °C. Спектр ПМР, м. д. (ДМСО- D_6): *E*-изомер — 1,07 (3H, т, CH₃); 2,65 (2H, кв, CH₂); 7,18 (1H, с, 3-H); 7,18 (1H, с, 4-H); 11,25 (1H, с, OH); *Z*-изомер — 1,16 (3H, т, CH₃); 2,68 (2H, кв, CH₂); 7,26 (1H, д, 4-H); 7,34 (1H, д, 3-H); 11,88 (1H, с, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %; *E*-, *Z*-): 233 (11, M⁺), 218 (30), 190 (100), 164 (12), 138 (50), 110 (36), 82 (38), 64 (20), 54 (45), 45 (35), 28 (57). Выход 7,56 г (71 %).

Аналогично получают оксимы I—VII и IX.

E-изомер оксима 2-ацетилфурана (I) [25]. Получают из 2-ацетилфурана. Время реакции 10 ч. $T_{пл}$ 99...100 °C. Лит. данные для *E*-изомера I: $T_{пл}$ 102...103 °C [25]. Выход 75 %.

Оксим 1-(2-фурил)-1-пропанона (II), смесь (60 : 40) *E*- и *Z*-изомеров [25]. Получают из 1-(2-фурил)-1-пропанона за 13 ч. Выход 80 %.

Оксим 2-метил-1-(2-фурил)-1-пропанона (III), смесь (20 : 80) *E*- и *Z*-изомеров [26]. Получают из 2-метил-1-(2-фурил)-1-пропанона за 9 ч. $T_{пл}$ 25...34 °C. $T_{кип}$ 137...142 °C/10 мм рт. ст. Спектр ПМР (CDCl₃): *E*-изомер — 1,31 (6H, д, CH₃); 3,59 (1H, гептет, CH); 6,24 (1H, д, 4-H); 6,72 (1H, д, 3-H); 7,48 (1H, д, 5-H); 10,0 (1H, уш.с, OH); *Z*-изомер — 1,27 (6H, д, CH₃); 3,28 (1H, гептет, CH); 6,54 (1H, д, 4-H); 7,47 (1H, д, 3-H); 7,49 (1H, д, 5-H); 10,0 (1H, уш.с, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %; *E*-, *Z*-): 153 (3, M⁺), 137 (10), 122 (27), 94 (100), 68 (6), 64 (10), 54 (4), 44 (6), 39 (34), 27 (10). Выход 52 %.

Оксим 2-метил-1-(5-метил-2-фурил)-1-пропанона (IV), смесь (45 : 55) *E*- и *Z*-изомеров [27]. Получают из 2-метил-1-(5-метил-2-фурил)-1-пропанона за 2,5 ч. $T_{пл}$ 36...40 °C. Спектр ПМР (CDCl₃): *E*-изомер — 1,31 (6H, д, CH₃), 2,32 (3H, с, CH₃- в фурановом кольце); 3,52 (1H, гептет, CH); 6,01 (1H, м, 4-H); 6,52 (1H, м, 3-H); 9,8 (1H, уш.с, OH); *Z*-изомер — 1,26 (6H, д, CH₃); 2,34 (3H, с, CH₃- в фурановом кольце); 3,26 (1H, гептет, CH); 6,13 (1H, м, 4-H); 7,38 (1H, м, 3-H); 9,8 (1H, уш.с, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %; *E*-, *Z*-): 167 (25, M⁺), 152 (14), 136 (20), 123 (4), 108 (100), 95 (5), 82 (13), 53 (20), 43 (36), 27 (20). Выход 81 %.

Оксим 2-ацетилтиофена (V), смесь (40 : 60) *E*- и *Z*-изомеров [4]. Получают за 10 ч. Выход 82 %.

Z-изомер оксима 2-метил-1-(2-тиенил)-1-пропанона (VI) [28]. Получают из 2-метил-1-(2-тиенил)-1-пропанона за 15 ч. $T_{пл}$ 97...99 °C. Лит. данные: $T_{пл}$ 99...100 °C [28]. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 1,22 (6H, д, CH₃); 3,22 (1H, гептет, CH); 7,14 (1H, д, 4-H); 7,56 (1H, д, 3-H); 7,70 (1H, д, 5-H); 11,65 (1H, с, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 169 (4, M⁺), 153 (8), 138 (7), 109 (100), 82 (12), 70 (12), 64 (10), 58 (33), 45 (49), 39 (37), 27 (13). Выход 73 %.

Оксим 1-(2-тиенил)-2-этил-1-бутанона (VII), смесь (20 : 80) *E*- и *Z*-изомеров [29]. Получают из 1-(2-тиенил)-2-этил-1-бутанона за 4 ч. $T_{пл}$ 79...86 °C. Лит. данные: $T_{пл}$ 78...79 °C [29]. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): *E*-изомер — 0,81 (6H, т, CH₃); 1,58 (4H, м, CH₂); 2,78 (1H, м, CH); 6,96 (1H, д, 4-H); 7,22 (1H, д, 3-H); 7,36 (1H, д, 5-H); 11,0 (1H, с, OH); *Z*-изомер — 0,81 (6H, т, CH₃); 1,58 (4H, м, CH₂); 2,78 (1H, м, CH); 7,05 (1H, д, 4-H); 7,22 (1H, д, 3-H); 7,36 (1H, д, 5-H); 11,57 (1H, с, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %; *E*-, *Z*-): 197 (9, M⁺), 180 (15), 168 (13), 153 (20), 110 (100), 78 (75), 70 (22), 55 (43), 45 (38), 39 (60), 29 (28). Выход 58 %.

E-изомер оксима 3-бром-2-ацетилтиофена (IX) [4]. Получают из 3-бром-2-ацетилтиофена за 3 ч. $T_{пл}$ 112...116 °C. Лит. данные: $T_{пл}$ 111...112 °C (для *E*-изомера) [4].

Общая методика алкилирования оксимов I—IX в условиях межфазного катализа. Алкилирование оксима 1-(5-бром-2-тиенил)-1-пропанона VIII йодистым этилом. К раствору 1,17 г (5 ммоль) оксима VIII и 0,13 г (0,5 ммоль) 18-краун-6 в 15 мл бензола прибавляют 1,38 г (10 ммоль) порошкообразного K₂CO₃ и 0,81 мл (10 ммоль) йодистого этила. Полученную смесь перемешивают при комнатной температуре, контролируя ход реакции с помощью ГЖХ, фильт-

руют, из фильтрата отгоняют при пониженном давлении избыток ЕЦ, остаток перегоняют в вакууме, получают соединение XXV. $T_{\text{кип}}$ 140 °C/10 мм рт. ст. Выход 0,61 г (47%).

Аналогично получают О-эфиры X—XXIV и XXVI, XXVII. Характеристики полученных соединений X—XXVII приведены в табл. 1—3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 7679 Eur. // C. A. — 1980. — Vol. 93. — P150119.
2. Pat. 2841379 Ger. // C. A. — 1979. — Vol. 91. — P39519.
3. Pat. 4061764 USA // C. A. — 1978. — Vol. 88. — P1003487.
4. Conde S., Corral C., Lissavetzky J. // J. Heterocycl. Chem. — 1985. — Vol. 22. — P. 301.
5. Granados R., Mauleon D., Perez M. // Ann. Quim. Ser. C. — 1983. — Vol. 79, N 3. — P. 275.
6. Dat-Xuong N., Duchene-Marullaz P., Vacher J., Buu-Hoi N. P. // Med. Exptl. — 1964. — Vol. 11, N 3. — P. 137.
7. Pat. 2125659 Fr. // C. A. — 1973. — Vol. 78. — P159411.
8. Pat. 2262189 Ger. // C. A. — 1973. — Vol. 79. — P66160.
9. Pat. 2257062 Ger. // C. A. — 1973. — Vol. 79. — P42332.
10. Pat. 3545904 Ger. // C. A. — 1987. — Vol. 107. — P198109.
11. Pat. 2808317 Ger. // C. A. — 1979. — Vol. 90. — P203723.
12. Pat. 245835 Eur. // C. A. — 1988. — Vol. 109. — P6402.
13. Pat. 12158 Eur. // C. A. — 1982. — Vol. 97. — P140287.
14. Dalmás F., Gasquet M., Timon-David P., Madadi N., Vanelle P., Vaille A., Maldonado J. // Eur. J. Med. Chem. — 1993. — Vol. 28, N 1. — P. 23.
15. Коростова С. Е., Собенина Л. Н., Михалева А. И., Несцеренко Р. Н., Шевченко С. Г., Модонов В. Б., Половникова Р. И. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24, № 12. — С. 2538.
16. Goda H., Sato M., Ihara H., Hirayama C. // Synthesis. — 1992. — N 9. — P. 849.
17. Shinozaki H., Yoshida N., Tajima M. // Chem. Lett. — 1980. — P. 869.
18. Kirsch S. J., Schelling H. // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44, N 22. — P. 3970.
19. Rubina K., Goldberg Yu., Gaukhman A., Shymanska M. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19, N 18. — P. 3129.
20. Рубина К., Попелис Ю., Гольдберг Ю., Шиманская М. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1641.
21. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1983. — С. 207.
22. Lustig E. // J. Phys. Chem. — 1961. — Vol. 65. — P. 491.
23. Абеле Э. М., Гольдберг Ю. Ш., Попелис Ю. Ю., Шиманская М. В. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26, № 8. — С. 1784.
24. Organic synthesis. — New York: John Wiley & Sons, 1932. — Vol. 12. — P. 62.
25. Салдабол Н. О., Попелис Ю. Ю., Лиепиньш Э. Э. // ЖОрХ. — 1980. — Т. 16, № 7. — С. 1494.
26. Герентьев А. П., Грачева Р. А., Дорохов В. А. // ЖОХ. — 1959. — Т. 29, № 10. — С. 3474.
27. Дорофеев Г. Н., Карбан В. А., Дуленко Л. В., Новиков В. Н. // Изв. вузов. Хим. и хим. техн. — 1964. — № 3. — С. 432.
28. Hoch J. // Compt. rend. — 1952. — Vol. 234. — P. 1981.
29. Hartough H. D., Kosak A. I. // J. Amer. Chem. Soc. — 1947. — Vol. 69, N 12. — P. 3098.