

## Особенности химического поведения ацетиленовых производных бензокраун-эфиров

С. В. Кляцкая, Е. В. Третьяков, С. Ф. Василевский\*

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,  
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.  
Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: vasilev@ns.kinetics.nsc.ru

4'-Этинилбензо-12-краун-4- (8), 4'-этинилбензо-15-краун-5- (9) и 4'-этинилбензо-18-краун-6-эфир (10) синтезированы кросс-сочетанием соответствующих арил-йодидов 1–3 с 2-метилбут-3-ин-2-олом (4а) с последующим расщеплением образующихся карбинолов по обратной реакции Фаворского. В отличие от соответствующего производного бензо-12-краун-4-эфира (5а), для расщепления третичных ацетиленовых спиртов бензо-15-краун-5- (6а) и бензо-18-краун-6-эфира (7а) требуется более одного мольного эквивалента КОН. При аминоалкилировании краун-эфира 8 независимо от условий реакции и природы амина образуются основания Манниха. При аминотрировании ацетиленовых краун-эфиров 9 и 10 смесью параформ—пиперидин (морфолин) в присутствии CuCl вместо продуктов реакции Манниха образуются 1,4-дизамещенные бута-1,3-диины (19, 20).

**Ключевые слова:** бензокраун-эфиры, алкины, обратная реакция Фаворского, реакция Манниха, модификация Франка—Майстера—Хэя, краун-эффект.

Открытие краун-соединений, способных с высокой специфичностью связывать определенные ионы, оказало мощное воздействие на органическую химию и разработку новых технологических процессов<sup>1</sup>. Примером тому могут служить сравнительно недавно полученные данные о применении бензо-краун-эфиров неопредельного ряда в современной технике (компоненты жидкокристаллических составов, нелинейная оптика, катализаторы и т.д.)<sup>2–5</sup>.

С этой точки зрения введение ацетиленового фрагмента в молекулу краун-эфира означает превращение последнего в новый перспективный полупродукт, обладающий благодаря присутствию в молекуле и взаимному влиянию ядра краун-эфира и ацетиленовых заместителей высоким синтетическим и прикладным потенциалом. Так, например, уже в первой работе по получению ацетиленовых производных краун-эфиров они были использованы в синтезе длинноцепочечных краун-эфиров и других уникальных соединений<sup>6</sup>.

Тем не менее до настоящего времени химия ацетиленовых производных краун-эфиров остается малоисследованной областью. В литературе насчитывается всего несколько публикаций, посвященных использованию реакции кросс-сочетания арилиодидов с терминальными ацетиленами для получения алкинилбензокраун-эфиров<sup>7,8</sup>, а экспериментальные данные по синтезу этинилбензокраун-эфиров отсутствуют вовсе.

Следует отметить, что *a priori* трудно предсказать поведение этинилпроизводных краун-эфиров в реакциях, которые проводятся в присутствии солей Cu<sup>I</sup> (реакции Манниха, Кадио—Ходкевича и Хэя) или неорганических оснований (обратная реакция Фаворского — расщепление третичных ацетиленовых спиртов), поскольку известно, что краун-эфиры

способны образовывать комплексы разного типа (1 : 1 или «сэндвичевые») с различными по размеру катионами металлов.

Целью настоящей работы является изучение особенностей получения и химических превращений этинилкраун-эфиров<sup>9,10</sup>.

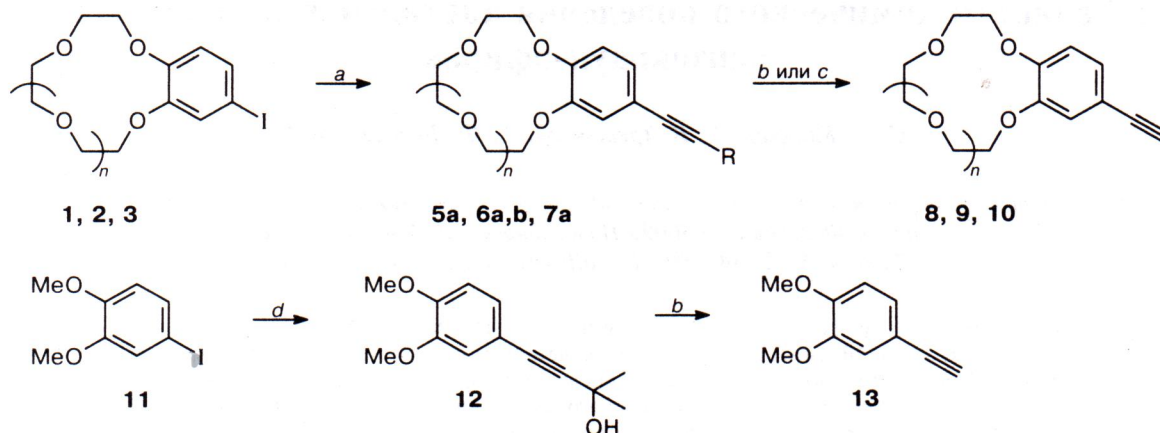
### Обсуждение полученных результатов

**Получение 4-(RC≡C)-замещенных бензокраун-эфиров.** Один из подходов к синтезу терминальных арилацетиленов базируется на реакции щелочного расщепления третичных арилацетиленовых спиртов по обратной реакции Фаворского<sup>11</sup> (схема 1), которое обычно проводят в абсолютном бензоле при 75–80 °С в присутствии каталитических количеств прокаленного КОН.

В указанных выше условиях, применявшихся ранее в синтезе некоторых арил- и гетероарилацетиленов<sup>12</sup>, а также при кипячении в толуоле не наблюдали расщепления третичных ацетиленовых спиртов 6а и 7а. Осуществить такое превращение удается лишь при использовании более чем одного мольного эквивалента щелочи. Это позволяет предположить, что важную роль в распаде третичного арил-ацетиленового спирта играет катион калия.

Согласно данным работ<sup>11,13</sup>, расщепление карбинолятов включает перенос протона от алкильной группы диалкилкарбинольного фрагмента. В то же время при расщеплении ацетиленовых спиртов с помощью КОН в реакционной смеси присутствует вода, что позволяет допустить реализацию другого механизма. Фактически к подобному выводу пришли авторы работы<sup>14</sup>, показав, что расщепление третичных диацетиленовых спиртов в присутствии доноров протона позволяет избежать изомеризации

Схема 1



4a,b = HC=CR

R = C(OH)Me<sub>2</sub> (a); SiMe<sub>3</sub> (b). n = 1 (1, 5a, 8); 2 (2, 6a,b, 9); 3 (3, 7a, 10)

Реагенты и условия: a. 4a,b, NEt<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI; b. KOH, PhH; c. KOH, MeOH; d. 4a, NEt<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI.

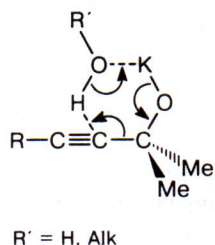
получающихся терминальных диенов и увеличивает скорость реакции. Мы полагаем, что донор протона, в качестве которого может служить вода или спирт, и алколяты третичного ацетиленового спирта участвуют в элементарном акте реакции.

При таком допущении становится понятно, почему присутствие в молекулах **6a** и **7a** полиэфирного фрагмента, способного образовывать комплексы с ионом калия, препятствует протеканию обратной реакции Фаворского. По-видимому, в этом случае комплексообразование хотя и способствует образованию алколята, но делает невозможным его распад в рамках согласованного процесса.

Из приведенных рассуждений следует, что для соединений, в которых при аналогичных электронодонорных свойствах заместителей отсутствует эффект комплексообразования, обратную реакцию Фаворского можно осуществить в присутствии каталитических количеств KOH. Действительно, расщепление производных вератрола **12** и бензо-12-краун-4-эфира (**5a**) протекает при кипячении в бензоле в присутствии 5–10 мол.% KOH (см. схему 1).

Исходные спирты **5a**, **6a**, **7a**, **12** синтезировали по реакции кросс-сочетания арилиодидов **1–3**, **11** с 2-метилбут-3-инол-2-ом (**4a**) с выходом 70–90%.

Этинилпроизводные бензокраун-эфиров могут быть получены и альтернативным способом. Например, взаимодействие иодбензокраун-эфира **2** и триметилсилилацетилена **4b** в присутствии NEt<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CuI приводит к образованию триметилсилилэтинильного производного бензокраун-эфира **6b**, которое при обработке 20%-ным раствором KOH в MeOH при 25 °C дает этинилбензокраун-эфир **9** (суммарный выход 84%) (см. схему 1).



R' = H, Alk

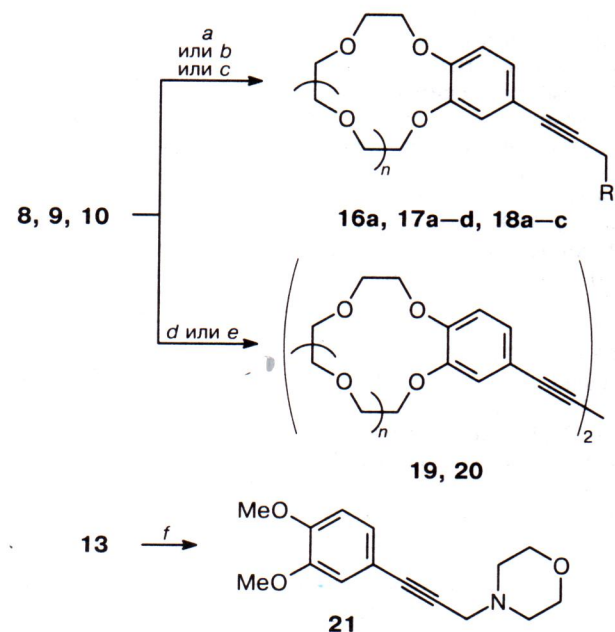
**Аминотетилирование 4-этинилзамещенных краун-эфиров.** Примеров аминотетилирования этинилкраун-эфиров в литературе нет, хотя распространение реакции Манниха на терминальные ацетилены известно очень давно<sup>15</sup>. В присутствии солей меди аминотетилирование алк-1-инов значительно ускоряется<sup>16</sup>. В результате дальнейшего изучения реакции Манниха было создано несколько вариантов ее проведения, из которых для синтеза пропаргиламинов наиболее часто используется аминотетилирование алкинов смесью параформа и вторичных аминов в диоксане в присутствии CuCl; смесью параформа и вторичных аминов в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub> и серной кислоты; диаминометанами в присутствии CuCl<sup>12b</sup>. Поэтому далее рассматриваются только эти условия проведения реакции Манниха.

При аминотетилировании этинилкраун-эфиров **9**, **10** смесью параформа и ациклических вторичных аминов **14c,d** в диоксане в присутствии 12 мол.% CuCl в атмосфере аргона нами были получены соответствующие основания Манниха **17c,d** и **18c,d**. Однако при введении в реакцию в аналогичных условиях аминов **14a,b** циклического строения вместо ожидаемых продуктов аминотетилирования после обработки реакционных смесей на воздухе были выделены только дизамещенные бутадиины **19** и **20** с выходами 80–86% (схема 2).



Строение диенов **19** и **20** подтверждено спектральными данными, а также их встречным синтезом — окислительной димеризацией соединений **9**, **10** по методу Хэя<sup>17</sup> (см. схему 2). Алкины **9**, **10** окисляются кислородом воздуха в пиридине при температуре 35–40 °C в течение 1–1.5 ч. В этих условиях в ходе дегидродимеризации образуется единственный продукт — соответствующий бутадиин (**19** или **20**).

Ранее в реакцию аминотетилирования вводили различные производные ацетилена, но никогда в реакции Манниха не наблюдали образования продуктов окислительной димеризации<sup>12</sup>. С целью вы-

Схема 2



14a–d = HR; 15a,b = CH<sub>2</sub>R<sub>2</sub>

R =  (a);  (b); NEt<sub>2</sub> (c); NBu<sub>2</sub> (d)

n = 1 (16a), 2 (17a–d), 3 (18a–c, 20)

**Реагенты и условия:** a. 14c,d, (CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, CuCl, диоксан;  
 b. 14a,b, Cu(OAc)<sub>2</sub>, 30%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, диоксан;  
 c. 15a,b, CuCl, диоксан; d. 14a,b, (CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, CuCl, диоксан;  
 e. 14a,b, O<sub>2</sub>, CuCl, Py; f. 14a, (CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, CuCl, диоксан.

явления факторов, влияющих на результат реакции, мы провели серию опытов и установили следующее.

1. При проведении реакции Манниха с предварительно синтезированными бис-аминометанами **15a,b** образуются только основания Манниха **17a,b** и **18a,b**.

2. При введении 4-этинилвератрола (**13**) или краун-эфира **8** в реакцию Манниха с морфолином (**14a**) образуются только основания Манниха **21** и **16a**.

3. При добавлении в реакционную смесь H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, т.е. при переходе к кислотно-катализируемому варианту проведения реакции Манниха, взаимодействие этинилкраун-эфиров **9, 10** с аминами **14a,b** приводит к образованию только оснований Манниха **17a,b** и **18a,b**.

Таким образом, гомо-сочетание алкинов при попытке проведения реакции Манниха происходит в условиях основного катализа в присутствии CuCl только при использовании циклических аминов **14a,b** и этинилпроизводных бензо-15-краун-5 (**9**), бензо-18-краун-6 (**10**). Это позволяет говорить о специфическом проявлении краун-эффекта, однако механизм образования димерных продуктов пока не выяснен.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре «Bruker AM-300», ИК-спектры записывали на спектромет-

ре «Bruker IFS-66» в таблетках с KBr, масс-спектры получали на приборе «Finnigan SSQ-710» методом прямого ввода (ЭУ, 70 эВ, температура ионизационной камеры 220–270 °С). Для колоночной хроматографии использовали силикагель КСК (60–200 мкм), для ПТСХ — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «ч.» в смеси с люминофором К-35. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. В работе использовали 2-метилбутин-3-ол-2 (**4a**) («Aldrich»), триметилсилилацетилен (**4b**) («Fluka»), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> («Lancaster») без дополнительной очистки. Кроме того, использованные в работе соединения готовили по опубликованным ранее методикам: 12-иод-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклододецен (**1**)<sup>18</sup>, 15-иод-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецен (**2**) и 18-иод-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-гексаоксабензоциклооктадецен (**3**)<sup>19</sup>, 4-иод-1,2-диметоксибензол (**11**)<sup>20</sup>, 4-(морфолинометил)морфолин (**15a**)<sup>21</sup>, 1-(пиперидинометил)пиперидин (**15b**)<sup>22</sup>. Подготовку других реагентов и растворителей проводили по стандартным методикам<sup>23</sup>.

**2-Метил-4-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецен-15-ил)-бут-3-ин-2-ол (6a).** Смесь 0.8 г (2 ммоль) иодида **2**, 0.24 мл (3.3 ммоль) алкина **4a**, 30 мг (0.043 ммоль) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 15 мг (0.15 ммоль) CuI в 2 мл Et<sub>3</sub>N и 8 мл PhH в атмосфере аргона перемешивали 1 ч при 70–75 °С. По окончании реакции охлажденную смесь профильтровали через слой SiO<sub>2</sub> (2.5×2 см). После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из гексана. Выход **6a** 0.6 г (86%), т.пл. 64–66 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.45 (с, 6 H, CMe<sub>2</sub>); 2.02 (с, 1 H, OH); 3.72–3.81 (м, 8 H, 4 OCH<sub>2</sub>); 3.87–3.95 (м, 4 H, Ar(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 4.10–4.17 (м, 4 H, Ar(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 6.41 (д, 1 H, H(6), J = 8.3); 6.98 (с, 1 H, H(3)); 7.12 (д, 1 H, H(5), J = 8.3). ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 2221 (C≡C); 3326 (уш, OH). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub> (%)): 350.1 [M]<sup>+</sup> (21), 262.1 (11), 204.0 (15), 203.0 (100), 175.0 (13), 161.1 (12), 94.1 (10). Найдено: m/z 350.1734 [M]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено: M = 350.17292.

**2-Метил-4-(2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклододецен-12-ил)-бут-3-ин-2-ол (5a)** получили аналогично **6a**, выход 91%, т.пл. 63–65 °С (бензол-гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.59 (с, 6 H, CMe<sub>2</sub>); 2.05 (с, 1 H, OH); 3.67–3.75 (м, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>); 3.76–3.85 (м, 4 H, Ar(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 4.10–4.20 (м, 4 H, Ar(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 6.91 (д, 1 H, H(6), J = 7.5); 7.00–7.12 (м, 2 H, H(3), H(5)). ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 2145 (C≡C); 3216 (уш, OH). Найдено (%): C, 66.72; H, 7.19. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено (%): C, 66.63; H, 7.23.

**2-Метил-4-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-гексаоксабензоциклооктадецен-18-ил)-бут-3-ин-2-ол (7a)** получили аналогично **6a**, выход 69%, т.пл. 58–60 °С (гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.54 (с, 6 H, CMe<sub>2</sub>); 2.04 (с, 1 H, OH); 3.69–3.82 (м, 12 H, 6 OCH<sub>2</sub>); 3.90–3.99 (м, 4 H, Ar(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 4.12–4.20 (м, 4 H, Ar(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 6.79 (д, 1 H, H(6), J = 8.2); 6.93 (с, 1 H, H(3)); 7.01 (д, 1 H, H(5), J = 8.2). ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 2200 (C≡C); 3357 (уш, OH). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub> (%)): 394.2 [M]<sup>+</sup> (60), 217.9 (10), 202.8 (100), 186.9 (11), 174.9 (14), 160.8 (11), 145.1 (53), 93.8 (13), 88.9 (19), 72.9 (13). Найдено: m/z 394.1919 [M]<sup>+</sup>. C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено: M = 394.19914.

**2-Метил-4-(3,4-диметоксифенил)-бут-3-ин-2-ол (12)** получили аналогично **6a**, выход 91%, т.пл. 52–54 °С (гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.66 (с, 6 H, CMe<sub>2</sub>); 2.02 (с, 1 H, OH); 3.89 (с, 6 H, 2 OMe); 6.79 (д, 1 H, H(6), J = 7.7); 6.93 (с, 1 H, H(3)); 7.03 (д, 1 H, H(5), J = 7.7). ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 2235 (C≡C); 3574 (OH). Найдено (%): C, 70.79; H, 7.62. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 70.89; H, 7.32.

**Триметил-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецен-15-ил)этинил]силан (6b).** Смесь 1.8 г (4.6 ммоль) иодида **2**, 1.1 г (11.5 ммоль) алкина

**4b**, 80 мг (0.11 ммоль)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  и 40 мг (0.4 ммоль)  $\text{CuI}$  в 3 мл  $\text{Et}_3\text{N}$  и 15 мл  $\text{PhH}$  в атмосфере аргона перемешивали 2.5 ч при 40–45 °С. По окончании реакции охлажденную смесь профильтровали через слой  $\text{SiO}_2$  (2.5×2 см). После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из смеси  $\text{PhH}$ –гексан. Выход **6b** 1.5 г (87%), т.пл. 48–49.5 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.24 (с, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ); 3.72–3.81 (м, 8 H, 4  $\text{OCH}_2$ ); 3.87–3.95 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.10–4.17 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.77 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 7.9$ ); 6.97 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ); 7.06 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 7.9$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2146 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 364.2 [ $\text{M}$ ] $^+$  (34), 232.2 (17), 217.2 (100), 101.1 (16). Найдено:  $m/z$  364.169 [ $\text{M}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Si}$ . Вычислено:  $M = 364.17059$ .

**15-Этинил-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецэн (9)**. А. Смесь 1.4 г (4 ммоль) алкина **6a**, 0.34 г (6 ммоль) прокаленного  $\text{KOH}$  в 30 мл  $\text{PhH}$  кипятили в течение 2.5–3 ч. После охлаждения реакционную массу профильтровали через слой  $\text{SiO}_2$  (2.5×2 см), растворитель удалили в вакууме. Остаток кристаллизовали из смеси  $\text{PhH}$ –гексан. Выход соединения **9** 0.73 г (63%).

Б. Смесь 0.79 г (2.2 ммоль) алкина **6b** и 20 мл 10%-ного раствора  $\text{KOH}$  в  $\text{MeOH}$  перемешивали при ~20 °С 2–2.5 ч. Реакционную массу профильтровали через слой  $\text{SiO}_2$  (2.5×2 см) и удалили растворитель. Остаток кристаллизовали из смеси  $\text{PhH}$ –гексан. Выход соединения **9** 0.62 г (97%), т.пл. 60–61 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.75 (с, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 3.70–3.80 (м, 8 H, 4  $\text{OCH}_2$ ); 3.85–3.95 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.12–4.17 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.51 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.3$ ); 6.91 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ); 7.15 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.3$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2221 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 3281 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 292.3 [ $\text{M}$ ] $^+$  (21), 204.1 (11), 161.1 (11), 160.1 (100.00), 145.1 (52), 134.1 (12), 131.1 (6), 105.1 (14), 104.1 (70), 89.1 (15). Найдено:  $m/z$  292.13090 [ $\text{M}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Вычислено:  $M = 292.13106$ .

**18-Этинил-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-гексаоксабензоциклопентадецэн (10)**. Получили из соединения **7a** аналогично **9**, выход 69%, т.пл. 95–96 °С ( $\text{PhH}$ –гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.00 (с, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 3.75–3.82 (м, 12 H, 6  $\text{OCH}_2$ ); 3.90–3.98 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.12–4.17 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.81 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.1$ ); 7.01 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ); 7.09 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.1$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2225 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 3229 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 336.1 [ $\text{M}$ ] $^+$  (46), 176.1 (9), 175.1 (8), 190.1 (100), 161.1 (15), 145.0 (49), 134.1 (11), 105.1 (9), 104.0 (50), 89.0 (16). Найдено:  $m/z$  336.15280 [ $\text{M}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$ . Вычислено:  $M = 336.15728$ .

**1,2-Диметокси-4-этинилбензол (13)**. Получили аналогично **9** из 2.3 г (10.5 ммоль) спирта **12** в присутствии 0.06 г (1.1 ммоль)  $\text{KOH}$ , выход 1.5 г (88%), т.пл. 51–52 °С (гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.82 (с, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 3.24 (с, 3 H,  $\text{OMe}(2)$ ); 3.28 (с, 3 H,  $\text{OMe}(1)$ ); 6.37 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 7.5$ ); 6.98 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ); 7.15 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 7.5$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 3244 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Найдено (%): С, 73.77; Н, 6.03.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Вычислено (%): С, 74.06; Н, 6.21.

**12-Этинил-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклопентадецэн (8)**. Получили аналогично соединению **13** из спирта **5a**, выход 50%, т.пл. 57–59 °С ( $\text{PhH}$ –гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.07 (с, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 3.71–3.76 (м, 4 H, 2  $\text{OCH}_2$ ); 3.76–3.85 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.08–4.15 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.91 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 7.5$ ); 7.11 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ,  $J = 7.5$ ); 7.15 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 7.5$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2101 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 3228 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Найдено (%): С, 67.53; Н, 6.39.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Вычислено (%): С, 67.73; Н, 6.50.

**N-[3-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецэн-15-ил)-пропин-2-ил]-N,N-диэтиламин (17e)**. Смесь 0.21 мл (2 ммоль)  $\text{Et}_2\text{NH}$  (**14c**), 0.06 г (2 ммоль) параформа и 3 мл диоксана нагревали в атмос-

фере аргона 30 мин при 45 °С. К полученной смеси добавили 25 мг (0.25 ммоль)  $\text{CuCl}$  и перемешивали до появления голубой окраски. К смеси добавили 0.52 г (1.8 ммоль) соединения **9** и нагревали 2.5–3 ч при 80 °С. По окончании реакции смесь профильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.5×2 см), растворитель удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из смеси  $\text{PhH}$ –гексан. Получили 0.49 г (72%) соединения **17c**, т.пл. 51–52 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.15 (т, 6 H,  $\text{Me}$ ,  $J = 7.5$ ); 2.60–2.71 (м, 4 H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.62 (с, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.74–3.81 (м, 8 H, 4  $\text{OCH}_2$ ); 3.89–3.95 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.11–4.18 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.79 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 7.5$ ); 6.94 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ); 7.02 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 7.5$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2220 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 377.3 [ $\text{M}$ ] $^+$  (42), 376.3 (18), 363.4 (14), 362.3 (59), 305.3 (51), 217.2 (16), 174.2 (20), 173.2 (100), 147.1 (13), 115.1 (33), 107.6 (15.68). Найдено:  $m/z$  377.22120 [ $\text{M}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_5$ . Вычислено:  $M = 377.22021$ .

**4-[3-(2,3,5,6,8,9-Гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклопентадецэн-12-ил)пропин-2-ил]морфолин (16a)**. Получили аналогично **17c** из соединения **8** и морфолина **14a** с выходом 65%, масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.59 (т, 4 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.4$ ); 3.47 (с, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ); 3.68–3.75 (м, 8 H, 2  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ ); 3.77–3.83 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.11–4.18 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.9 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.4$ ); 7.01–7.08 (м, 2 H,  $\text{H}(3)$ ,  $\text{H}(6)$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2251 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Пикрат амина **16a**, выход 58%, т.пл. 165–166.5 °С (из  $\text{PhH}$ ). Найдено (%): С, 54.61; Н, 5.03; N, 9.11.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{PhH}$ . Вычислено (%): С, 54.63; Н, 5.08; N, 9.10.

**N,N-Дибутил-N-[3-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецэн-15-ил)-проп-2-инил]амин (17d)**. Получили аналогично **17c** из соединения **9** и дибутиламина **14d**, выход 62%, т.пл. 98–100 °С ( $\text{PhH}$ –гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.94 (т, 6 H, 2  $\text{Me}$ ,  $J = 4.5$ ); 1.28–1.35 (м, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{Me}$ ); 1.53–1.64 (м, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ ); 2.54–2.60 (м, 4 H,  $\text{N}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me})_2$ ); 3.63 (с, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.69–3.85 (м, 8 H, 4  $\text{OCH}_2$ ); 3.86–3.99 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.06–4.24 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.82 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.2$ ); 6.92 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ); 7.0 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.2$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 433.1 [ $\text{M}$ ] $^+$  (32), 347.1 (20), 310.1 (22), 287.0 (21), 270.0 (20), 258.0 (42), 261.0 (100), 243.0 (20), 242.0 (83), 241.0 (36), 215.0 (29), 91.0 (41.61). Найдено:  $m/z$  433.5868 [ $\text{M}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_5$ . Вычислено:  $M = 433.5884$ .

**N-[3-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-Декагидро-1,4,7,10,13,16-гексаоксабензоциклопентадецэн-18-ил)-проп-2-инил]-N,N-диэтиламин (18c)**. Получили аналогично **17c** из соединения **10** с выходом 76%, масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.11 (т, 6 H, 2  $\text{Me}$ ,  $J = 4.7$ ); 2.62–2.68 (м, 4 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{Me})_2$ ); 3.62 (с, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.67–3.86 (м, 12 H, 6  $\text{OCH}_2$ ); 3.88–4.00 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.10–4.21 (м, 4 H,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.79 (д, 1 H,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.8$ ); 6.94 (с, 1 H,  $\text{H}(3)$ ); 7.02 (д, 1 H,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.8$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2220 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Пикрат амина **18c**, выход 85%, т.пл. 63–65 °С (из гексана). Найдено (%): С, 53.58; Н, 6.09; N, 8.80.  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{13}$ . Вычислено (%): С, 53.48; Н, 5.88; N, 8.60.

**4-[3-(3,4-Диметоксифенил)проп-2-инил]морфолин (21)**. Получили аналогично **17c** из соединения **13** и морфолина **14a** с выходом 60%, масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.77 (т, 4 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.2$ ); 3.56 (с, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.78 (с, 6 H, 2  $\text{OMe}$ ); 3.84 (т, 4 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.2$ ); 6.91–7.03 (м, 3 H, аром.). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2006 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Пикрат амина **21**, выход 69%, т.пл. 111–113 °С (из  $\text{PhH}$ ). Найдено (%): С, 51.41; Н, 4.62; N, 11.52.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}$ . Вычислено (%): С, 51.43; Н, 4.52; N, 11.42.

**4-[3-(2,3,5,6,8,9,11,12-Октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецэн-15-ил)проп-2-инил]морфолин (17a)**. А. Смесь 0.17 мл (2 ммоль) морфолина **14a**, 0.06 г (2 ммоль) параформа и 3 мл диоксана в атмосфере аргона нагревали

30 мин при 45 °С. К полученной смеси добавили 25 мг (0.17 ммоль)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , 1 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перемешивали до появления голубой окраски. К смеси добавили 0.52 г (1.8 ммоль) соединения **9** и нагревали при 80 °С в течение 2.5–3 ч. По окончании реакции смесь профильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.5×2 см), растворитель удалили в вакууме. Остаток очистили ПТСХ на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент —  $\text{CHCl}_3$ — $\text{AcOEt}$  (5 : 3). Получили 0.45 г (87%) соединения **17а**, масло.

**Б.** Смесь 0.32 г (1.7 ммоль) бис-амина **15а**, 1 г (3.4 ммоль) соединения **9**, 50 мг (0.5 ммоль)  $\text{CuCl}$  и 3 мл диоксана нагревали в токе аргона 2–2.5 ч при 80 °С. Выделили продукт аналогично описанному в методике **А**. Получили 0.94 г (71%) соединения **17а**, масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.59 (т, 4 Н,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.8$ ); 3.46 (с, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.65–3.75 (м, 12 Н, 4  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ ); 3.83–3.90 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.06–4.12 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.77 (д, 1 Н,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.2$ ); 6.94 (с, 1 Н,  $\text{H}(3)$ ); 7.02 (д, 1 Н,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.2$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2141 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**Пикрат (общая методика).** К горячему раствору 0.5 г (1.3 ммоль) амина **17а** в 3 мл 95%-ного  $\text{EtOH}$  добавили горячий раствор 0.25 г (1.1 ммоль) пикриновой кислоты в 5 мл 95%-ного  $\text{EtOH}$ . Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из  $\text{PhH}$ . Получили 0.69 г (86%) пикрата амина **17а**, т.пл. 171–172 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.71–3.78 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.06–4.14 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.99 (д, 1 Н,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.3$ ); 7.06 (с, 1 Н,  $\text{H}(3)$ ); 7.11 (д, 1 Н,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.2$ ); 8.62 (с, 2 Н,  $\text{Ar}$ ), остальные сигналы перекрываются с сигналами растворителя. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1334, 1516 ( $\text{NO}_2$ ); 2246 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3611 ( $\text{NH}$ ). Найдено (%): С, 56.70; Н, 5.78; N, 8.15.  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{13} \cdot \text{PhH}$ . Вычислено (%): С, 56.73; Н, 5.48; N, 8.01.

**1-[3-(2,3,5,6,8,9,11,12-Октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецено-15-ил)-пропин-2-ил]пиперидин (17b).** Получили аналогично **17а** из пиперидина **14b** и соединения **9** (методика **А**) с выходом 64% или из бис-амина **15b** и соединения **9** (методика **Б**) с выходом 60%, т.пл. 70–72 °С ( $\text{PhH}$ —гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.59–1.63 (м, 6 Н,  $(\text{CH}_2)_3$ ); 2.53 (т, 4 Н,  $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ,  $J = 3.1$ ); 3.41 (с, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.69–3.80 (м, 8 Н, 4  $\text{OCH}_2$ ); 3.85–3.93 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.01–4.09 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.79 (д, 1 Н,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.3$ ); 6.93 (с, 1 Н,  $\text{H}(3)$ ); 7.00 (д, 1 Н,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.3$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2200 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Найдено (%): С, 67.92; Н, 8.15; N, 3.45.  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_5$ . Вычислено (%): С, 67.84; Н, 8.02; N, 3.59.

**4-[3-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-Декагидро-1,4,7,10,13,16-гексаоксабензоциклооктадецено-18-ил)-проп-2-инил]морфолин (18a).** Получили аналогично **17а** из соединения **10** по методике **А** (выход 75%, масло) и по методике **Б** (выход 76%, масло). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.68–2.59 (м, 4 Н,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 3.48 (с, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.65–3.83 (м, 16 Н, 6  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ ); 3.88–3.98 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.11–4.20 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.79 (д, 1 Н,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 7.5$ ); 6.94 (с, 1 Н,  $\text{H}(3)$ ); 6.78 (д, 1 Н,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 7.5$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2140 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Пикрат амина **18а**, выход 71%, т.пл. 79–81 °С (из  $\text{PhH}$ ). Найдено (%): С, 56.81; Н, 5.89; N, 7.76.  $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{14} \cdot \text{PhH}$ . Вычислено (%): С, 56.60; Н, 5.66; N, 7.54.

**1-[3-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-Декагидро-1,4,7,10,13,16-гексаоксабензоциклооктадецено-18-ил)проп-2-инил]пиперидин (18b).** Получили аналогично **17а** из пиперидина **14b** и соединения **10** (методика **А**) с выходом 67% или из бис-амина **15b** и соединения **10** (методика **Б**) с выходом 72%, масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.62–1.66 (м, 6 Н,  $(\text{CH}_2)_3$ ); 2.63 (т, 4 Н,  $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ,  $J = 3.3$ ); 3.40 (с, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.69–3.82 (м, 12 Н, 6  $\text{OCH}_2$ ); 3.90–3.98 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.12–4.16 (м, 4 Н,  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.72 (д, 1 Н,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 7.8$ ); 6.89 (с, 1 Н,  $\text{H}(3)$ ); 7.05 (д, 1 Н,  $\text{H}(5)$ ,

$J = 7.8$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2140 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Пикрат амина **18b**, выход 71%, т.пл. 96–98 °С (из  $\text{AcOEt}$ ). Найдено (%): С, 54.44; Н, 5.53; N, 8.34.  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{13}$ . Вычислено (%): С, 54.38; Н, 5.78; N, 8.46.

**1,4-Бис(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-пентаоксабензоциклопентадецено-15-ил)бута-1,3-диин (19).** **А.** Через смесь 0.58 г (2 ммоль) соединения **9**, 50 мг (0.5 ммоль)  $\text{CuCl}$  в 20 мл  $\text{PhH}$  при 35–40 °С барботировали воздух в течение 1–1.5 ч. Реакционную смесь вылили в 25 мл воды и экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (3×15 мл). Хлороформный экстракт промыли 20%-ной  $\text{HCl}$  (3×20 мл) и 50 мл воды, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и профильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.5×2 см). Остаток после удаления растворителя кристаллизовали из смеси  $\text{PhH}$ —гексан. Получили 0.35 г (60%) соединения **19**, т.пл. 144–144.5 °С.

**Б.** Смесь 0.1 г (1.2 ммоль) амина **14а** или 0.1 г (1.2 ммоль) соединения **14b**, 0.04 г (1.2 ммоль) параформа и 3 мл диоксана нагрели в атмосфере аргона 30 мин при 45 °С. К полученной смеси добавили 25 мг (0.25 ммоль)  $\text{CuCl}$  и перемешивали до появления голубой окраски. К смеси добавили 0.29 г (1 ммоль) соединения **9** и нагревали 2.5–3 ч при 80 °С. По окончании реакции смесь профильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.5×2 см), растворитель удалили в вакууме. Остаток кристаллизовали из смеси  $\text{PhH}$ —гексан. Получили 0.21 г (72.4%) соединения **19**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.69–3.85 (м, 16 Н, 8  $\text{OCH}_2$ ); 3.88–4.04 (м, 8 Н, 2  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.16–4.28 (м, 8 Н, 2  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.21 (д, 2 Н, 2  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.7$ ); 6.83 (с, 2 Н, 2  $\text{H}(3)$ ); 7.02 (д, 2 Н, 2  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.7$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2141, 2200 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ — $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Найдено (%): С, 66.32; Н, 6.75.  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$ . Вычислено (%): С, 65.96; Н, 6.57.

**1,4-Бис(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-гексаоксабензоциклооктадецено-18-ил)бута-1,3-диин (20).** Получили аналогично **19** с выходом 68% по методике **А** или по методике **Б** с выходом 86%, т.пл. 120–122 °С ( $\text{PhH}$ —гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.69–3.86 (м, 24 Н, 12  $\text{OCH}_2$ ); 3.88–4.06 (м, 8 Н, 2  $\text{Ar}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 4.18–4.25 (м, 8 Н, 2  $\text{Ar}(\text{OCH}_2)_2$ ); 6.81 (д, 2 Н,  $\text{H}(6)$ ,  $J = 8.9$ ); 7.02 (с, 2 Н,  $\text{H}(3)$ ); 7.12 (д, 2 Н,  $\text{H}(5)$ ,  $J = 8.9$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2140, 2210 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ — $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Найдено (%): С, 64.85; Н, 7.19.  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_{12}$ . Вычислено (%): С, 64.85; Н, 6.96.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32877).

## Список литературы

- (a) G. W. Gokal and S. H. Korzeniowski, *Macrocyclic Polyether Synthesis*, Springer, Berlin, 1982, 410 pp.; (b) М. Хираока, *Краун-соединения. Свойства и применение*, пер. с англ. под ред. Н. М. Эмануэля, Мир, Москва, 1986, 363 с. [M. Hiraoka, *Crown Compounds. Their Characteristics and Applications*, Kodansha Ltd., Tokyo; Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York, 1982]; (c) *Химия комплексов «гость—хозяин»*, Мир, Москва, 1988, 511 с. [Host—Guest Complex Chemistry. *Macrocycles, Synthesis, Structures, Applications*, Eds. F. Vögtle and E. Weber, Springer, Berlin, 1985].
- G.-X. He, F. Wada, K. Kikukawa, and T. Matsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1294.
- A. V. Barzykin, M. A. Fox, E. N. Ushakov, O. B. Stanislavsky, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, and M. V. Alfimov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6381.
- A. Merz, A. Karl, T. Futterer, N. Stacherdinger, and O. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, 1994, **12**, 1199.
- M. M. McPhee and S. M. Kerwin, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 9385.

6. K. Kikukawa, A. Abe, F. Wada, and T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**, 961.
7. G.-X. He, F. Wada, K. Kikukawa, S. Shinkai, and T. Matsuda, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 541.
8. E. Blasius and P. G. Maurer, *Makromol. Chem.*, 1977, **178**, 649.
9. S. V. Klyatskaya, E. V. Tretyakov, and S. F. Vasilevsky, *Intern. Conf. on Natural Products and Physiologically Active Substances (Novosibirsk, November 30—December 6, 1998)*, Abstr., Novosibirsk, 1998, 176.
10. S. V. Klyatskaya, E. V. Tretyakov, and S. F. Vasilevsky, *Mendeleev Commun.*, 1998, 233.
11. А. В. Шелкунов, Р. Л. Васильева, Л. А. Кричевский, *Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов*, Наука, Алма-Ата, 1976, 234 с.
12. (a) K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Haginara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 4467; (b) L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, and H. D. Verkruijse, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Berlin—Heidelberg, 1998, 335 pp.
13. А. В. Шелкунов, Р. Л. Васильева, Т. А. Фаворская, *Журн. орган. химии*, 1969, **5**, 1148 [*J. Org. Chem. USSR*, 1969, **5** (Engl. Transl.)].
14. Л. Г. Феденок, О. М. Усов, М. С. Шварцберг, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 1525 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**, 1465 (Engl. Transl.)].
15. C. Mannich and F. T. Chang, *Chem. Ber.*, 1933, **66**, 418.
16. W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.*, 1955, **596**, 1; 1956, **601**, 81.
17. A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 3320.
18. E. M. Hyde, B. L. Shaw, and I. Shepherd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 1696.
19. N. Miyaura, T. Yanagi, and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513.
20. *Organic Synthesis*, Wiley, New York; Chapman and Hall, London, 1956, 36, 47.
21. P. S. Bailey, G. Nowlin, and H. W. Bost, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4078.
22. J. R. Feldman and E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, 1942, **7**, 31.
23. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 541 с. [A. J. Gordon and R. A. Ford, *The Chemist's Companion. The Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, J. Wiley, New York—London—Sydney—Toronto, 1972].

Поступила в редакцию 24 января 2000;  
после доработки — 31 октября 2000