



УДК 547. 639.5+542.95

ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3; 11,
12 - ДИБЕНЗО-1,4,7,10,13,16-ГЕКСАОКСАЦИКЛООКТАДЕКА-2,
11 - ДИЕНА

Ташмухамедова А. К., Абдуллаева Р. А., Степневская И. А.,
Сайфуллина Н. Ж., Адылбеков М. Т.

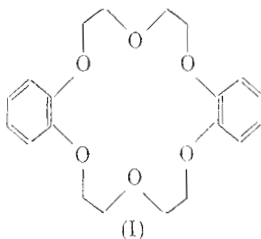
Отдел биоорганической химии Академии наук УзССР, Ташкент

Реакцией ацилирования 2,3; 11,12-дибензо-1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадека-2,11-диена (2,3;11, 12-дибензо-18-короны-6) карбоновыми кислотами в присутствии полифосфорной кислоты получены его новые производные, относящиеся к классу комплексообразующих циклополиэфиров и моделирующие природные ионофоры. Продукты реакции — геометрические изомеры — разделены дробной кристаллизацией. Структуры изомеров доказаны двумя встречными синтезами.

Большие успехи в изучении ионной проницаемости биологических мембран были достигнуты благодаря опытам с модифицированными искусственными мембранами. Удобными инструментами при изучении катионной проницаемости бимолекулярных фосфолипидных мембран оказались макроциклические антибиотики, мембранная активность которых обусловлена их способностью образовывать комплексы с ионами щелочных металлов [1]. В последнее время особый интерес химиков и мембранологов вызвали макроциклические полиэфиры («краун-соединения») [2]. Их способность образовывать комплексы с ионами щелочных металлов в зависимости от размеров циклов делает их функциональными аналогами природных ионофоров и открывает широкие возможности применения в различных областях науки и промышленности.

К настоящему времени известно более 200 макроциклических полиэфиров, различающихся размерами цикла, количеством и природой гетероатомов в цикле, а также числом и природой конденсированных с макроциклом ядер [3].

Среди циклических полиэфиров особый интерес представляет 2,3; 11, 12-дибензо-1, 4, 7, 10, 13, 16-гексаоксациклооктадека-2,11-диен (2,3; 11, 12-дибензо-18-корона-6*) (I) и его гидрированный аналог:



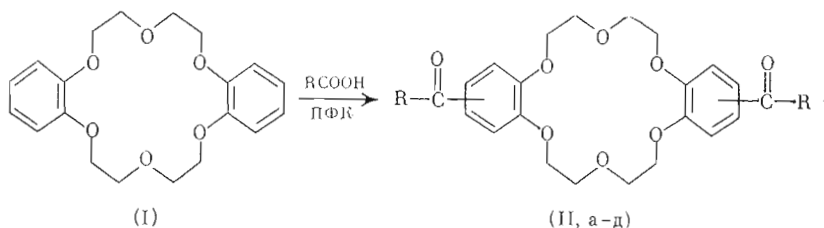
* Для простоты изложения используется номенклатура, предложенная Педерсеном [2].

Исследования Тостесона, Ларди, Эйзенмана [4—6] показали, что эти соединения увеличивают проникновение ионов щелочных металлов через биологические мембраны в том же порядке (K^+ лучше Na^+), что и некоторые антибиотики, хотя и в меньшей степени. Недостатком полиэфира (I) является его плохая растворимость как в воде, так и в *n*-гептане, что затрудняет электрофизиологические исследования мембран. В связи с этим представлялось интересным модифицирование молекулы вышеуказанного вещества с целью придания ей нужных свойств.

Из литературы известно, что производные полиэфира (I) можно получить, исходя из соответствующих производных пирокатехина. Так были получены диметильные и ди-*трет*-бутильные производные циклического эфира (I) в виде смеси изомеров [2,7]. Кроме того, известно, что полиэфир (I) вступает в реакции электрофильного замещения подобно эфирам двухатомных фенолов [8]. Однако эти реакции осложняются образованием продуктов полизамещения. Так, при бромировании полиэфира (I) были получены дизамещенные продукты с примесью моно- и трибромпроизводных [9]. При нитровании его образовалась смесь «цис»- и «транс»-динитропроизводных*, разделенных кристаллизацией и восстановленных в соответствующие диамины [10].

Настоящая работа посвящена получению некоторых диацильных производных циклического эфира (I) реакцией ацилирования, поскольку при ацилировании обычно не образуются продукты полизамещения. Кроме того, от ацильных производных легко перейти к соединениям, обладающим более липофильными или более гидрофильными свойствами.

Ацилирование полиэфира (I) проводили уксусной, пропионовой, масляной, валериановой и бензойной кислотами в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК), которая является и реагентом, и хорошим растворителем исходного макроцикла (способ 1):

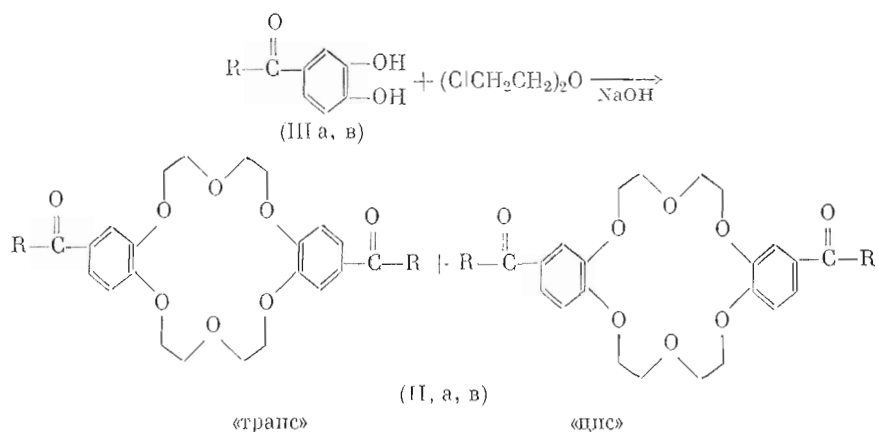


Здесь и далее: а) $R=CH_3$; б) $R=C_2H_5$; в) $R=C_3H_7$; г) $R=C_4H_9$; д) $R=C_6H_5$.

Выделенные продукты охарактеризованы элементным анализом ИК-, ПМР- и масс-спектрами. Судя по этим данным, продукты ацилирования представляли собой смесь геометрических изомеров, которая была разделена дробной кристаллизацией. Изомеры сильно различаются по свойствам: в большинстве органических растворителей низкоплавкий изомер растворяется лучше, чем высокоплавкий. Изучалась зависимость изомерного состава от температуры и длительности реакции. Основным компонентом смеси являлся низкоплавкий изомер (соотношение его с высокоплавким 10:1). В более жестких условиях количество высокоплавкого изомера увеличивается, но незначительно.

Для доказательства структуры полученных изомеров проведен встречный синтез ацилированных полиэфиров (IIа) и (IIв) из β , β' -дихлордиэтилового эфира (хлорэкса) и соответствующих ацилпирокатехинов (IIIа) и (IIIв) по аналогии с описанным методом [2] (способ 2):

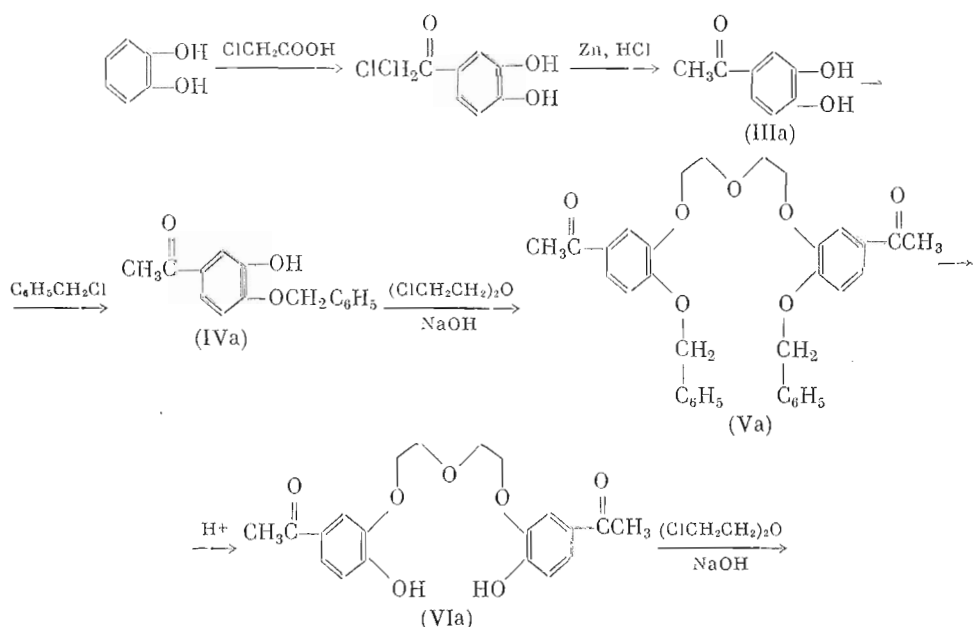
* Термины «цис» и «транс» отражают здесь взаимное расположение заместителей в макроцикле (см. формулы II, а, в).

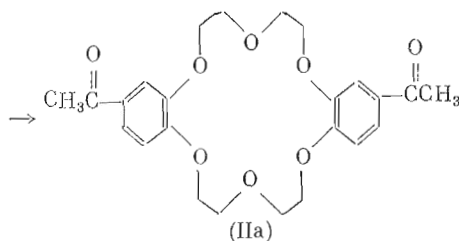


Необходимый для этого синтеза бутирилпирокатехин (IIIв) получен по методу [11].

Продукты реакций представляли собой смеси изомеров, которые были разделены дробной кристаллизацией. Изомеры, охарактеризованные элементным анализом, ИК-, ПМР- и масс-спектрами, были идентичны изомерам, полученным в реакциях ацилирования полиэфира (I) уксусной и масляной кислотами соответственно. Таким образом, этим встречным синтезом было доказано, что при ацилировании заместитель вступает в положение 4, а не 3, т. е. *орто*-изомеры не образуются и продукты реакций представляли собой смесь «транс»- и «цис»-изомеров.

Поскольку все спектральные характеристики обоих «транс»- и «цис»-изомеров были практически одинаковыми, то не представлялось возможным определить, какая структура соответствует высокоплавкому, а какая низкоплавкому изомеру. Из теоретических предпосылок можно было предположить, что низкоплавкому изомеру соответствует «цис»-структура, а высокоплавкому — «транс», как это сделали американские авторы для динитропроизводных (I) [10]. Для окончательного решения этого вопроса нами был осуществлен встречный синтез «цис»-изомера (IIa) аналогично описанному [2] по следующей схеме (способ 3):





Полученный продукт по всем свойствам соответствовал высокоплавкому изомеру. Таким образом, вопреки ожиданиям, низкоплавкий изомер имеет «транс»-структуру, он же является основным продуктом реакции ацилирования.

Константы и выходы соединений, полученных реакцией ацилирования, представлены в табл. 1, аналитические и спектральные характеристики — в табл. 2.

Таблица 1

Выходы и температуры плавления синтезированных
2,3; 11,12-(4',4''-диацетил)-дибензо-18-корон-6 (IIa-д)

Соединение (II)		Выход смеси изомеров, %	Т. пл., °C		
Индекс	Ацил		смеси изомеров	«транс»-изомера	«цис»-изомера
а	Ацетил	85	194–201	197–199	213–215
б	Пропионил	70	173–179	182–184	195–196
в	Бутирил	70	149–165	158–161	183–185
г	Валерил	72	136–148	150–152	170–171
д	Бензоил	68	145–156	184–186	200–201

Синтезированные соединения исследовались на биологических мембранах в Отделе биофизики Института биохимии АН УзССР и на синтетических мембранах в Институте ядерной физики АН УзССР.

Результаты, полученные на мембранах, будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены в растворе CDCl_3 на спектрометре «Varian» XL-100 с рабочей частотой 100 МГц. В качестве внутреннего стандарта взят гексаметилдисилоксан. ИК-спектры сняты в таблетке с KBr на спектрофотометре UR-20 (ГДР), масс-спектры — на приборе «Varian» MAT-311 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, токе эмиссии 300 мА и температуре 120–160°.

Для колоночной хроматографии использовали продажную окись алюминия II степени активности в соотношении вещество — адсорбент 1 : 100; элюцию компонентов осуществляли системой хлороформ — гексан — ацетон, 6 : 3 : 1. ТСХ проводили в тех же условиях.

Температуры плавления (не исправлены) определяли в сернокислотном блоке.

2,3;11,12-Дибензо-18-корону-6 (I) (т. пл. 161–162°) получали по методу [2], 4-ацетилпирокатехин (IIa) (т. пл. 116–118°) — по методу [12], 3-окси-4-бензилоксиацетофенон (IVa) (т. пл. 120–122°) — по методу [13].

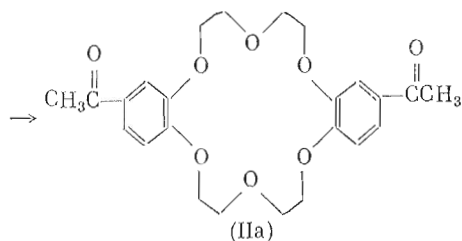
2,3;11,12-(4',4''-Диацетил)-дибензо-18-корона-6 (IIa). Способ 1. 4,25 г полиэфира (I) растворяли в 43 г ПФК при нагревании на кипящей водяной бане, прибавляли 6,75 мл уксусной кислоты и продолжали нагревание 0,5 ч при перемешивании. Реакционную смесь разлагали водой, выпавшие кристаллы отсасывали и отмывали водой до нейтральной реакции, сушили, кристаллизовали из диоксана и очищали колоночной хроматографией,

Результаты исследований полученных 2,3;1,12-(4',4''-дипил)-дибензо-18-корон-6 (Ша-д) *

Индекс	Ацил	Теоретическая формула	Результаты элементного анализа				Молекулярный вес		Данные спектров	
			вычислено		найдено		вычислен	найден **	ИК, см ⁻¹	ПМР, δ, м. д.
			С	Н	С	Н				
а	Ацетил	C ₂₄ H ₂₈ O ₈	64,85	6,34	64,93	6,30	444,5	443,8	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1690 1,2,4-замещенный бензол: 810; 880	Ar-H (2H, 6,72, д; 4H, 7,4, c) -O-CH ₂ -(16H, 3,8-4,2) -CH ₃ (6H, 2,44, c)
б	Пропионил	C ₂₆ H ₃₂ O ₈	66,08	6,82	65,95	6,84	472,5	472	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1680 1,2,4-замещенный бензол: 800; 885	Ar-H (2H, 6,76, д; 4H, 7,46, c) -O-CH ₂ -(16H, 3,8-4,2) -C-CH ₂ -(4H, 2,86, к)
в	Бутирил	C ₂₈ H ₃₆ O ₈	67,18	7,25	67,05	7,20	500,6	499,6	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1270 C=O: 1670 1,2,4-замещенный бензол: 810, 890	Ar-H (2H, 6,76, д; 4H, 7,4, c) -O-CH ₂ -(16H, 3,8-4,2) -C-CH ₂ -(4H, 2,8, т)
г	Валерил	C ₃₀ H ₄₀ O ₈	68,15	7,62	68,05	7,40	528,6	528	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1645 1,2,4-замещенный бензол: 800, 880	Ar-H (2H, 6,72, д; 4H, 7,36, c) -O-CH ₂ -(16H, 3,8-4,2) -C-CH ₂ -(4H, 2,8, т)
д	Бензоил	C ₃₁ H ₃₂ O ₈	71,82	5,67	71,40	5,73	586,6	568,4	1520, 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1645 1,2,4-замещенный бензол: 800, 880	-CH ₂ -(8H, 1,46, м) -CH ₃ -(6H, 0,84, т) Ar-H (2H, 6,76, д; 14H, 7-7,76) -O-CH ₂ -(16H, 3,8-4,24)

* Результаты исследований каждого изомера не имеют существенных различий, поэтому для обоих изомеров приводится одна характеристика.

** Масс-спектрометрически.



Полученный продукт по всем свойствам соответствовал высокоплавкому изомеру. Таким образом, вопреки ожиданиям, низкоплавкий изомер имеет «транс»-структуру, он же является основным продуктом реакции ацилирования.

Константы и выходы соединений, полученных реакцией ацилирования, представлены в табл. 1, аналитические и спектральные характеристики — в табл. 2.

Таблица 1

Выходы и температуры плавления синтезированных
2,3; 11,12-(4',4''-диацетил)-дибензо-18-корон-6 (IIIa-д)

Соединение (II)		Выход смеси изомеров, %	Т. пл., °C		
Индекс	Ацил		смеси изомеров	«транс»-изомера	«цис»-изомера
а	Ацетил	85	194–201	197–199	213–215
б	Пропионил	70	173–179	182–184	195–196
в	Бутирил	70	149–165	158–161	183–185
г	Валерил	72	136–148	150–152	170–171
д	Бензоил	68	145–156	184–186	200–201

Синтезированные соединения исследовались на биологических мембранах в Отделе биофизики Института биохимии АН УэССР и на синтетических мембранах в Институте ядерной физики АН УэССР.

Результаты, полученные на мембранах, будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены в растворе CDCl_3 на спектрометре «Varian» XL-100 с рабочей частотой 100 МГц. В качестве внутреннего стандарта взят гексаметилдисиоксан. ИК-спектры сняты в таблетке с KBr на спектрофотометре UR-20 (ГДР), масс-спектры — на приборе «Varian» MAT-311 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, токе эмиссии 300 мА и температуре 120–160°.

Для колоночной хроматографии использовали продажную окись алюминия II степени активности в соотношении вещество — адсорбент 1 : 100; элюцию компонентов осуществляли системой хлороформ — гексан — ацетон, 6 : 3 : 1. ТСХ проводили в тех же условиях.

Температуры плавления (не исправлены) определяли в сернокислотном блоке.

2,3;11,12-Дибензо-18-корону-6 (I) (т. пл. 161–162°) получали по методу [2], 4-ацетилпирокатехин (IIIa) (т. пл. 116–118°) — по методу [12], 3-окси-4-бензилоксиацетофенон (IVa) (т. пл. 120–122°) — по методу [13].

2,3;11,12-(4',4''-Диацетил)-дибензо-18-корона-6 (IIa). Способ 1. 4,25 г полиэфира (I) растворяли в 43 г ПФК при нагревании на кипящей водяной бане, прибавляли 6,75 мл уксусной кислоты и продолжали нагревание 0,5 ч при перемешивании. Реакционную смесь разлагали водой, выпавшие кристаллы отсасывали и отмывали водой до нейтральной реакции, сушили, кристаллизовали из диоксана и очищали колоночной хроматографией,

Результаты исследований полученных 2,3,11,12-(4,4"-диацил)-дibenzo-18-корон-6 (Па-д) *

Индекс	Ацил	Теоретическая формула	Результаты элементного анализа				Молекулярный вес		Данные спектров	
			Вычислено		найдено		вычислен	найден **	ИК, см ⁻¹	ПМР, δ, м. д.
			С	Н	С	Н				
а	Ацетил	C ₂₄ H ₂₈ O ₈	64,85	6,34	64,93	6,30	444,5	443,8	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1690 1,2,4-замещенный бензол: 810; 880	Ar-H (2H, 6,72, д, 4H, 7,4, c) -O-CH ₂ - (16H, 3,8-4,2) -CH ₃ (6H, 2,44, c)
б	Пропионил	C ₂₆ H ₃₂ O ₈	66,08	6,82	65,95	6,84	472,5	472	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1680 1,2,4-замещенный бензол: 800; 885	Ar-H (2H, 6,76, д; 4H, 7,46, c) -O-CH ₂ - (16H, 3,8-4,2) -C-CH ₂ - (4H, 2,86, κ) O -CH ₃ (6H, 1,14, τ)
в	Бутирил	C ₂₈ H ₃₆ O ₈	67,18	7,25	67,05	7,20	500,6	499,6	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1270 C=O: 1670 1,2,4-замещенный бензол: 810, 890	Ar-H (2H, 6,76, д; 4H, 7,4, c) -O-CH ₂ - (16H, 3,8-4,2) -C-CH ₂ - (4H, 2,8, τ) O -CH ₃ - (4H, 1,7, м) -CH ₃ (6H, 0,92, τ)
г	Валерил	C ₃₀ H ₄₀ O ₈	68,15	7,62	68,05	7,40	528,6	528	1520; 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1645 1,2,4-замещенный бензол: 800, 880	Ar-H (2H, 6,72, д, 4H, 7,36, c) -O-CH ₂ - (16H, 3,8-4,2) -C-CH ₂ - (4H, 2,8, τ) O -CH ₂ - (8H, 1,46, м) -CH ₃ - (6H, 0,84, τ)
д	Бензил	C ₃₄ H ₃₂ O ₈	71,82	5,67	71,40	5,73	586,6	568,4	1520, 1600; 3080 C-O-C: 1280 C=O: 1645 1,2,4-замещенный бензол: 800, 880	Ar-H (2H, 6,76, д; 14H, 7-7,76) -O-CH ₂ - (16H, 3,8-4,24)

* Результаты исследований канюлого изомера не имеют существенных различий, поэтому для обоих изомеров приводятся одна характеристика.

** Массо-спектрометрически.

получали 4,4 г (85%) смеси изомеров с т. пл. 194—201°. Дробной кристаллизацией из абс. спирта смесь разделяли на изомеры с т. пл. 197—199° (основной продукт) и 213—215°. Спектральные и аналитические данные изомеров (IIа), а также соединений (IIб — д) (см. ниже) приведены в табл. 2.

2,3;11,12-(4',4''-Дипропионил)-дibenзо-18-корона-6 (IIб). Из 2,7 г полиэфира (I), 27 г ПФК и 5,6 мл пропионовой кислоты по указанной выше методике получали 2,5 г (70%) смеси изомеров (т. пл. 173—179°), которую раскристаллизовывали на изомеры с т. пл. 182—184° (основной продукт) и 195—196°.

2,3;11,12-(4',4''-Дибутирил)-дibenзо-18-корона-6 (IIв). Способ 1. 5,4 г полиэфира (I) растворяли в 54 г ПФК при нагревании (125—130°), прибавляли 13,9 мл масляной кислоты и продолжали нагревание 0,5 ч. Реакционную смесь обрабатывали, как описано выше. Получали 5,2 г (70%) смеси изомеров с т. пл. 149—165°. Дробной кристаллизацией из абс. спирта смесь разделяли на изомеры с т. пл. 158—161° (основной продукт) и 183—185°.

2,3;11,12-(4',4''-Дивалерил)-дibenзо-18-корона-6 (IIг). По методике, описанной для предыдущего вещества, из 3,2 г циклического эфира (I), 32 г ПФК и 9,8 мл валериановой кислоты получали 3,4 г (72%) смеси изомеров (т. пл. 136—148°), которую разделяли на изомеры с т. пл. 150—152° (основной продукт) и 170—171°.

2,3;11,12-(4',4''-Дибензоил)-дibenзо-18-корону-6 (IIд) получали аналогично из 1,8 г полиэфира (I), 18 г ПФК и 6,1 г бензойной кислоты. Выход смеси изомеров 2 г (68%), т. пл. 145—156°. Смесь раскристаллизовывали на изомеры с т. пл. 184—186° (основной продукт) и 200—201°.

4-Бутирилпирокатехин (IIIв). Смесь 11 г пирокатехина, 9,2 мл масляной кислоты и 110 г ПФК нагревали 20 мин на кипящей водяной бане при перемешивании. Реакционную массу выливали в холодную воду, добавляли NaHCO_3 до нейтральной реакции и оставляли на ночь. Выпавшие кристаллы кристаллизовали из воды, а затем из бензола. Выход 10 г (55%), т. пл. 138—139°. Лит. данные [14]: т. пл. 139°.

2,3;11,12-(4',4''-Диацетил)- и 2,3;11,12-(4',4''-дибутирил)-дibenзо-18-корона-6 (IIа, IIе). Способ 2. В 25 мл бутанола-1 растворяли при нагревании 0,04 моль 4-ацилпирокатехина и добавляли раствор 0,04 моль NaOH в 25 мл бутанола-1. Смесь кипятили в атмосфере азота в течение 0,5 ч, добавляли по каплям 0,02 моль хлорэкса, разбавленного равным объемом бутанола-1, и нагревали 2 ч при 115—117°. Затем температуру реакционной смеси снижали до 90° и прибавляли раствор 0,04 моль NaOH в 25 мл бутанола-1. Смесь кипятили 0,5 ч, добавляли по каплям 0,02 моль хлорэкса, разбавленного равным объемом бутанола-1, и нагревали 16 ч. Реакционную массу подкисляли конц. HCl до pH 2—1 и удаляли бутанол упариванием с водой в вакууме. Оставшуюся темную массу отжимали досуха и растирали с 30 мл ацетона. Кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали. Выходы продуктов 50%, т. пл. диацетильного производного (IIа) — 200—208° (из диоксана), дибутирильного (IIв) — 164—170° (из бензола). Дробной кристаллизацией из тех же растворителей их разделяли: диацетильный эфир (IIа) — на изомеры с т. пл. 197—199 и 213—215°, дибутирильный (IIв) — на изомеры с т. пл. 158—161 и 183—185°.

β,β' -Ди-(2-бензилокси-5-ацетилфенокси)-диэтиловый эфир (Va). 1,7 г кетозифира (IVа) растворяли в 30 мл бутанола-1 и добавляли 0,32 г NaOH в 10 мл бутанола-1. Смесь кипятили 0,5 ч, добавляли по каплям 0,44 мл хлорэкса, разбавленного 1 мл бутанола-1, и продолжали нагревание в течение 28 ч. Реакционную смесь подкисляли конц. HCl и удаляли бутанол-1 упариванием с водой на роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент — хлороформ) с последующей кристаллизацией из ацетона. Выход 0,4 г (22%), т. пл. 97—100°. Молекулярный вес, найденный масс-спектрометрически, — 553,8; вычисленный для $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_7$ — 554,64.

β,β' -Ди-(2-окси-5-ацетилфенокси)-диэтиловый эфир (VIa). 0,4 г эфира (Va) нагревали 2 ч со смесью 2,4 мл уксусной и 1,2 мл конц. HCl при 60—70°. Реакционную смесь выливали в воду, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и несколько раз эфиром. Выход 0,2 г (80%), т. пл. 87—89°. Молекулярный вес, найденный масс-спектрометрически. — 374; вычисленный для $C_{20}H_{22}O_7$ — 374,39.

«цис»-2,3;11,12-(4',4''-Диацетил)-добензо-18-корона-6 (IIa). Способ 3. 0,2 г оксиэфира (VIa) растворяли в 5 мл бутанола-1 и добавляли 0,043 г NaOH в 0,5 мл воды. Смесь кипятили 0,5 ч, добавляли 0,07 мл хлорэкса, разбавленного 1 мл бутанола-1, и продолжали кипячение в течение 24 ч. Реакционную смесь подкисляли конц. HCl и удаляли бутанол-1 в вакууме, добавляя воду. Продукт реакции обрабатывали 2 н. водной щелочью и кристаллизовали из спирта. Выход 0,06 г (30%), т. пл. 218—220°. Молекулярный вес, найденный масс-спектрометрически, — 444; вычисленный для $C_{24}H_{28}O_8$ — 444,5. Смешанные пробы этого соединения с изомерами диацилпроизводного (IIa), полученными по способу 1, плавятся: с низкоплавким изомером — при 194—206°, с высокоплавким изомером — при 215—218°, т. е. «цис»-структуру имеет высокоплавкий изомер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. (1974) Мембрано-активные комплексоны, с. 412—416, «Наука», М.
2. Pedersen C. J. (1967) J. Amer. Chem. Soc., 89, 7017—7036.
3. Christensen J. J., Eatough D. J., Izatt R. M. (1974) Chem. Revs., 74, 351—384.
4. Tosteson D. C. (1968) Federat. Proc., 27, 1269—1277.
5. Lardy H. (1968) Federat. Proc., 27, 1278—1282.
6. Eisenman G., Ciani S. M., Szabo G. (1968) Federat. Proc., 27, 1289—1293.
7. Wong K. H., Konizer G., Smid J. (1970) J. Amer. Chem. Soc., 92, 666—670.
8. Pedersen C. J., Frensdorf H. K. (1972) Angew. Chem., 84, 16—26.
9. Shchori E., Jagur-Grodzinski I. (1972) J. Amer. Chem. Soc., 94, 7957—7962.
10. Feigenbaum W. M., Michel R. H. (1971) J. Polym. Sci. (A-1), 9, 817—820.
11. Nakazawa K. (1954) J. Pharm. Soc. Jap., 74, 836; P. Ж. «Химия» (1956) 24, 78106.
12. Дзержговский С. К. (1893) Ж. русск. физ.-хим. о-ва, 25, 154—163.
13. Hukki J., Honkanen E. (1959) Acta chem. scand., 13, 329—333.
14. Miller E., Hartung W. H., Rock H. J., Crossley F. S. (1938) J. Amer. Chem. Soc., 60, 7—10.

Поступила в редакцию
18.VII.1977

После доработки
15.XII.1977

PREPARATION OF 2,3;11, 12-DIBENZO- 1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECA- 2,11-DIENE DIACYL DERIVATIVES

TASHMUKHAMEDOVA A. K., ABDULLAEVA R. A., STEPNEVSKAYA I. A.,
SAYFULLINA N. J., ADILBEKOV M. T.

Department of Bioorganic Chemistry, Academy
of Sciences of the Uzbek SSR, Tashkent

By acylating 2,3;11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-diene (2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6) with carboxylic acids in the presence of polyphosphoric acid several new derivatives were obtained, which can be classified as complexing cyclopolyethers simulating naturally-occurring ionophores. The geometrical isomers formed in the reaction were resolved by fractional crystallization and their structure proved by two counter-syntheses.