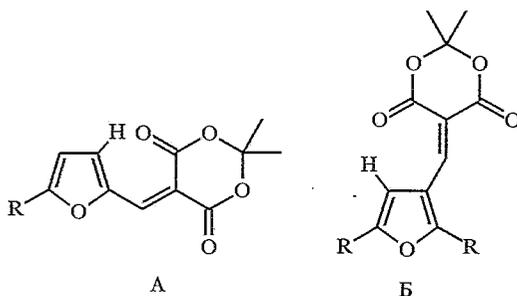


Г. Д. Крапивин, Н. И. Вальтер, В. Е. Заводник,
Т. Грацза, Т. Я. Каклогина

СТЕРИЧЕСКИ ПЕРЕГРУЖЕННЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИЗАМЕЩЕННЫЙ ФУРАНОВЫЙ ЦИКЛ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 5-ДИМЕТИЛАМИНО-2,4-БИС[(2,2-ДИМЕТИЛ-4,6-ДИОКСО-1,3-ДИОКСАН-5-ИЛИДЕН)МЕТИЛ]ФУРАНА

Синтезированы пространственно перегруженные сопряженные системы, содержащие тризамещенный фурановый цикл. Методом РСА исследовано стереостроение 5-диметиламино-2,4-бис[(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиден)метил]-фурана. Показано, что подобные пространственно перегруженные системы претерпевают неклассические деформации с искажением, в основном, валентных углов, но не потерей планарности.

В предыдущих сообщениях [1—4] при описании пространственного строения продуктов взаимодействия 2- и 3-фуранкарбальдегидов с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом (кислотой Мельдрума) мы показали, что в обоих случаях реализуются конформации *s-цис*- и *s-транс* соответственно со специфическим внутримолекулярным контактом Н...О (типа А и Б).

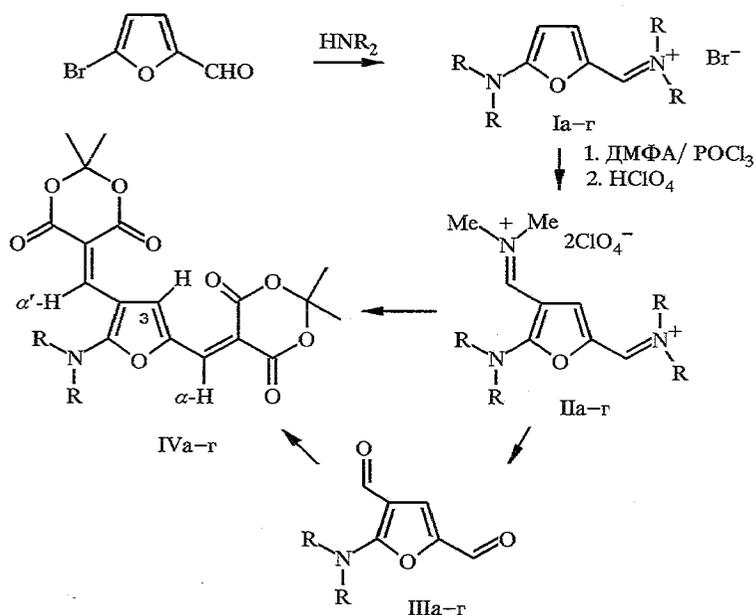


Поэтому представляло интерес получить производные 2,4-фурандикарбальдегидов как модельные соединения, в которых должны были бы реализоваться сразу обе указанные конформации в составе одной молекулы.

Сами 2,4-фурандикарбальдегиды стали доступны благодаря работе [5], авторы которой обнаружили необычайную легкость введения электрофильных частиц в β -положение фуранового цикла фурилиммониевых солей I. Последние получают со средним выходом обработкой 5-бромфурфурола вторичными аминами в бензоле [6].

Фурилдимиониевые соли II, стабильные промежуточные продукты в синтезе диальдегидов III (как и сами диальдегиды III), гладко взаимодействуют (за 2...3 мин при комнатной температуре или практически мгновенно при 60 °С) с двумя молями кислоты Мельдрума с образованием соответствующих продуктов конденсации IV. Попытки получить эти продукты из соли II или диальдегида III и одного моля кислоты Мельдрума оказались безуспешными, хотя в случае более слабых СН-кислот соответствующие соединения IV удается выделить из реакционной смеси [7].

Использование солей II в синтезе замещенных фуранов IV предпочтительнее, чем диальдегидов III, так как получение последних всегда связано с потерями вещества (выход диальдегидов III при мягком щелочном гидролизе солей II, по нашим данным, не превышает 60...65%). Непосредственное получение продуктов IV из солей II позволяет достичь практически количественных выходов.



a R = Me; б R + R = (CH₂)₄; в R + R = (CH₂)₅; г R + R = (CH₂CH₂)₂O

Соединения IV представляют собой глубоко окрашенные кристаллы различных оттенков фиолетового цвета с характерным золотистым блеском, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей, но нерастворимые в воде.

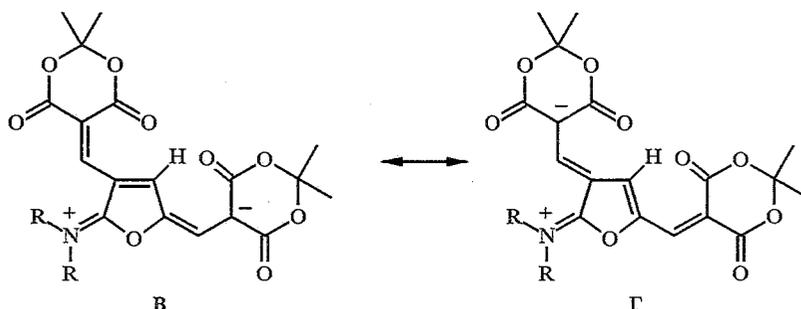
Электронные спектры (табл. 1) диалкиламинофуранов IV в видимой области спектра имеют две узкие полосы поглощения: более интенсивную длинноволновую (520...530 нм), с флексией на коротковолновой (соединения IVа,б) или длинноволновой (соединения IVв,г) ветвях кривой поглощения, и коротковолновую — во всех случаях гладкую, без перегибов. Полосы длинноволнового поглощения соединений IV батохромно смещены примерно на 40 нм по сравнению с соответствующими полосами поглощения

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °C	УФ спектр, λ _{max} , нм (lgε)	ИК спектр, ν _{CO} , см ⁻¹	Выход, %
		C	H	N				
IVа	C ₂₀ H ₂₁ NO ₉	<u>57,29</u> 57,28	<u>5,16</u> 5,05	<u>3,43</u> 3,34	260 (разл.)	380 (4,16); 503 пл (4,38); 530 (4,54)	1700; 1680	86
IVб	C ₂₂ H ₂₃ NO ₉	<u>59,29</u> 59,32	5,41 5,20	<u>3,19</u> 3,14	268...269	380 (4,34); 497 пл (4,02); 534 (4,66)	1710; 1680	63
IVв	C ₂₃ H ₂₅ NO ₉	<u>60,08</u> 60,13	<u>5,36</u> 5,48	<u>3,23</u> 3,05	196...198	391 (4,15); 476 (4,63); 530 пл (4,35)	1700; 1675	93
IVг	C ₂₂ H ₂₃ NO ₁₀	<u>57,36</u> 57,27	5,13 5,02	<u>2,97</u> 3,04	267...268	388 (3,03); 477 (4,52); 521 пл (4,30)	1690; 1670	75

2,2-диметил-5-(5-N,N-диалкиламинофурфурилен-2)-1,3-диоксан-4,6-дионов [8], что объясняется, согласно А. И. Кирианову [9], наличием в молекулах IV двух скрепляющихся хромофорных цепей сопряжения, отвечающих, в первом приближении, каноническим структурам В и Г с разделением зарядов.



Интенсивность взаимодействия хромофорных систем в составе одной молекулы (или иона) оценивается по величине раздвижения полос поглощения «материнских» красителей, которая в данном случае составляет 40...70 нм. Примерно такие же степени раздвижения характерны для катионных пианиновых красителей [9], в которых возмущение π -электронной системы связано с делокализацией заряда целочисленной кратности. В данном случае такая же степень раздвижения достигается в электронейтральной молекуле и определяется, видимо, согласованным и исключительно эффективным пуш-пульным взаимодействием электронодонорного и электроноакцепторных заместителей через фурановый цикл, сравнимым по эффективности с делокализацией заряда целочисленной кратности.

В ИК спектрах соединений IV обе полосы $\nu_{C=O}$ (асимметричных и симметричных валентных колебаний) смещены в сторону низких частот примерно на 30 см^{-1} в сравнении с полосами поглощения незамещенной кислоты Мельдрума. Очевидно, такое смещение обусловлено достаточно сильным сопряжением карбонильных групп диоксандионовых колец с донорными аминогруппами фуранового цикла.

Спектры ПМР замещенных фуранов IV (табл. 2) имеют в сильном поле два близко расположенных сигнала (интенсивностью 6H каждый), соответствующих двум быстро (во времени ЯМР) осциллирующим относительно средней плоскости изопропилиденовым фрагментам. В слабом поле спектры содержат три синглетных сигнала олефиновых протонов, причем сигнал протона 3-Н фуранового кольца резонирует в области 8,9...9,1 м. д., что и позволяет предполагать наличие в этих молекулах *s-цис*,

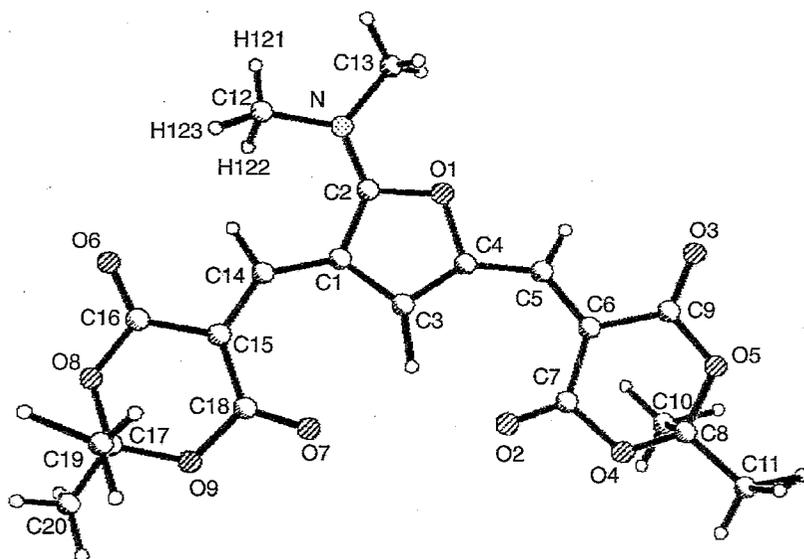
Таблица 2

Спектры ПМР синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.				
	$2C(CH_3)_2$ 6H, c; 6H, c	3-Н 1H, c	α -Н 1H, c	α' -Н 1H, c	NR ₂
IVa	1,77; 1,79	9,08	8,43	7,93	3,50 (6H, c, 2CH ₃)
IVб	1,75; 1,77	9,22	8,40	7,95	3,59 (4H, м, 2NCH ₂); 2,15 (4H, м, 2CH ₂)
IVв	1,63; 1,65	9,00	8,17	7,77	3,83 (4H, м 2NCH ₂); 1,80 (6H, м, 3CH ₂)
IVг	1,75; 1,78	8,85	8,32	7,91	3,91 (8H, уш. c, 4CH ₂)

s'-*транс*-конформации. В результате такого конформационного строения атом 3-Н фуранового кольца должен контактировать с атомами кислорода карбонильных групп диоксандионовых фрагментов той же молекулы. Сам сигнал 3-Н во всех спектрах уширен, что, возможно, связано с его колебаниями между соседними атомами кислорода либо, что более вероятно, с сильной деформацией электронной оболочки атома 3-Н в результате контакта O...H...O [10].

Для более детального изучения геометрии соединений IV проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла диметиламинофурана IVa. Проекция пространственной модели его молекулы представлена на рисунке, координаты атомов, межатомные расстояния, валентные и торсионные углы приведены в табл. 3—5.



Проекция молекулярной модели соединения IVa

В целом геометрия молекулы IVa близка к планарной; исключение составляют изопропилиденовые фрагменты C₍₁₀₎—C₍₈₎—C₍₁₁₎ и C₍₁₉₎—C₍₁₇₎—C₍₂₀₎, отклоненные по разные стороны от плоскости молекулы, т. е. в кристалле конформационное строение диоксандионовых фрагментов близко к полукреслу («софе»): углы между плоскостями основания «софы» и ее стенкой 40,1 и 38,5° для группировок O₍₄₎—C₍₈₎—O₍₅₎ и O₍₄₎—C₍₈₎—O₍₅₎ соответственно.

Сильное сопряжение между группой NMe₂ и группами CO с одной стороны приводит к уплощению молекулы в целом, с другой — к изменению межатомных расстояний в фурановом цикле и в группировках, связывающих гетероциклы, по сравнению со стандартными. Фурановый цикл плоский (среднее отклонение от плоскости 0,0048 Å). Связи C₍₁₎—C₍₂₎ (α,β -связь) и C₍₁₎—C₍₃₎ (β,β -связь) имеют практически одинаковую длину (табл. 4), т. е. первая сильно растянута по сравнению с другой α,β -связью (C₍₃₎—C₍₄₎), имеющей нормальную длину. Уменьшение межатомного расстояния O₍₁₎—C₍₂₎ и увеличение расстояния O₍₁₎—C₍₄₎, видимо, обусловлено смещением неподеленной электронной пары кислорода в сторону атома C₍₂₎. В группировке атомов C₍₄₎—C₍₅₎—C₍₆₎, связывающих положение 2 фуранового цикла с диоксановым кольцом, имеет место нормальное

Координаты атомов* ($\times 10^4$, для атомов Н $\times 10^3$) в молекуле IVa

Атом	x	y	z	U^{*2}
O(1)	3173(8)	4380(2)	3447(5)	50(2)
O(2)	3455(9)	4062(2)	7993(5)	74(3)
O(3)	4538(11)	2911(2)	4902(7)	95(3)
O(4)	3537(10)	3351(2)	8588(5)	77(3)
O(5)	4126(9)	2776(2)	7045(5)	73(3)
O(6)	1168(9)	6334(2)	4457(5)	73(3)
O(7)	1826(9)	5185(2)	7791(5)	60(2)
O(8)	862(8)	6445(2)	6640(5)	68(3)
O(9)	1305(8)	5883(2)	8309(5)	66(3)
N	2697(9)	4965(2)	2040(6)	53(3)
C(1)	2543(11)	4997(3)	4637(8)	39(3)
C(2)	2788(11)	4818(3)	3310(8)	42(4)
C(3)	2855(11)	4637(3)	5591(7)	38(3)
C(4)	3227(12)	4262(3)	4878(8)	47(4)
C(5)	3584(11)	3803(3)	5092(7)	44(3)
C(6)	3680(12)	3531(3)	6206(7)	46(4)
C(7)	3515(13)	3685(3)	7604(9)	56(4)
C(8)	3132(16)	2903(3)	8179(9)	62(4)
C(9)	4146(13)	3057(3)	5977(9)	61(4)
C(10)	1079(18)	2854(3)	7737(9)	80(5)
C(11)	3837(18)	2610(3)	9377(9)	90(5)
C(12)	2100(15)	5423(3)	1633(8)	72(4)
C(13)	3025(14)	4663(3)	900(8)	70(4)
C(14)	2099(12)	5446(3)	4839(8)	42(3)
C(15)	1766(12)	5709(3)	5965(8)	48(4)
C(16)	1304(14)	6175(3)	5590(9)	61(4)
C(17)	1562(15)	6344(3)	7995(9)	56(4)
C(18)	1684(12)	5560(3)	7368(8)	50(3)
C(19)	3704(20)	6440(3)	8247(9)	96(6)
C(20)	516(19)	6582(4)	8972(11)	114(6)
H(3)	284(10)	461(2)	675(6)	5(2)
H(5)	358(10)	364(2)	426(6)	6(2)
H(14)	185(9)	562(2)	389(6)	5(2)

* Координаты других водородных атомов могут быть получены у авторов.

*² Температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

альтернирование связей: формально двойная связь $C(4)-C(5)$, как и положено, короче формально ординарной связи $C(4)-C(5)$. Напротив, в межциклической группировке $C(1)-C(14)-C(15)$ обе связи имеют практически одинаковую длину. Таким образом, по крайней мере в кристаллическом состоянии, перенос электронной плотности от неподеленной электронной пары (НЭП) аминного азота к карбонильным группам, сопровождающийся искажением межатомных расстояний, в основном происходит через связь $C(2)-C(1)$ фуранового цикла, а также экзоциклические связи $C(1)-C(14)$ и $C(14)-C(15)$ в сторону диоксандионового кольца $C(15)-C(16)-O(8)-C(17)-O(9)-C(18)$, в то время как система чередующихся ординарных и двойных связей $C(1)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)$ как бы не участвует в делокализации НЭП азота.

Согласно Коулсону [10], молекулы соединений IV представляют собой модели сопряженных соединений с внутримолекулярной перегруженностью в результате взаимного отталкивания непосредственно не связанных атомов Н(3) с О(2) и О(7), Н(5) с О(1) и О(3), Н(14) с О(6), Н(122) и Н(123). Наименьшее контактное воздействие, видимо, претерпевает водородный атом Н(5): межатомные расстояния Н(5)...О(1) и Н(5)...О(3) равны соответственно 2,344 и 2,361 Å, что ненамного меньше суммы эффективных ван-дер-ваальсовых радиусов ковалентно связанных атомов водорода и кислорода (2,6 Å [11]). Валентные углы С(5)—Н(5)...О(1) и С(5)—Н(5)...О(3) равны 78,6 и 104,6° соответственно. Такое Н...О взаимодействие, согласно работе [12], следует трактовать не как водородную связь, а как внутримолекулярное контактное взаимодействие, приводящее к искажению сферичности электронной оболочке атома водорода Н(5) и вызывающее такой же слабепольный сдвиг сигнала протона в спектре ПМР, как и образование водородной связи. Связь С(5)—Н(5) имеет стандартную длину (0,955 Å), валентные углы Н(5)—С(5)—С(4) и Н(5)—С(5)—С(6) практически одинаковы (112,3 и 112,6° соответственно), т. е. связь Н(5)—С(5) направлена по биссектрисе внешнего угла С(4)—С(5)—С(6).

Аналогичным образом можно трактовать и контакт водородного атома Н(14) с соседними атомами водорода и кислорода. Правда, в этом случае межатомное расстояние Н...О значительно короче (2,289 Å), но валентные углы С(14)—Н(14)...О(6) и С(16)—О(6)...Н(14) равны 81,3 и 105,1° соответственно, что также не характерно для водородных связей. Межатомные расстояния Н(14)...Н(122) и Н(14)...Н(123) составляют 1,785 и 1,898 Å соответственно, что значительно меньше суммы эффективных ван-дер-ваальсовых атомов водорода (2,4 Å [11]). Валентные углы Н(14)—С(14)—С(1) и Н(14)—С(14)—С(15) не равны и составляют 110,9 и 113,3° соответственно. Связь С(14)—Н(14) сильно растянута в сравнении со стандартной до 1,048 Å. Контактное взаимодействие между олефиновым протоном Н(14) и водородными атомами метильной группы С(12), в свою очередь, приводит к искажению валентных углов у атома азота: угол С(2)—N—С(12) увеличивается до 123,0°, угол С(12)—N—С(13) уменьшается до 116,1°, а величина угла С(2)—N—С(13) остается практически стандартной — 120,7°. Метильная группа С(12)Н₃ слегка отклонена от плоскости фуранового кольца (торсионный угол С(1)—С(2)—N—С(12) равен 4,7°), в то время как другая метильная группа С(13) лежит в плоскости фуранового кольца (торсионный угол О(1)—С(2)—N—С(13) равен 0,7°).

Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния в молекуле IVa (*d*, Å)

Атом	<i>d</i> , Å	Атом	<i>d</i> , Å
О(1)—С(2)	1,34(1)	О(1)—С(4)	1,433(9)
О(2)—С(7)	1,194(9)	О(3)—С(9)	1,20(1)
О(4)—С(7)	1,38(1)	О(4)—С(8)	1,42(1)
О(5)—С(8)	1,42(1)	О(5)—С(9)	1,34(1)
О(6)—С(16)	1,20(1)	О(7)—С(18)	1,197(9)
О(8)—С(16)	1,37(1)	О(8)—С(17)	1,39(1)
О(9)—С(17)	1,43(1)	О(9)—С(18)	1,38(1)
N—С(2)	1,31(1)	N—С(12)	1,48(1)
N—С(13)	1,47(1)	С(1)—С(2)	1,43(1)
С(1)—С(3)	1,42(1)	С(1)—С(14)	1,40(1)
С(3)—С(4)	1,36(1)	С(4)—С(5)	1,41(1)
С(5)—С(6)	1,35(1)	С(6)—С(7)	1,45(1)
С(6)—С(9)	1,48(1)	С(8)—С(10)	1,46(2)
С(8)—С(11)	1,50(1)	С(14)—С(15)	1,39(1)
С(15)—С(16)	1,47(1)	С(15)—С(18)	1,44(1)
С(17)—С(19)	1,52(2)	С(17)—С(20)	1,45(2)

Валентные (φ , град.) и торсионные (θ , град.) углы в молекуле IVa

Угол	φ	Угол	φ
C(2)—O(1)—C(4)	108,5(6)	C(7)—O(4)—C(8)	120,3(6)
C(8)—O(5)—C(9)	119,0(6)	C(16)—O(8)—C(17)	119,7(6)
C(17)—O(9)—C(18)	119,7(6)	C(2)—N—C(12)	123,2(7)
C(2)—N—C(13)	120,8(7)	C(12)—N—C(13)	115,7(6)
C(2)—C(1)—C(3)	106,3(7)	C(2)—C(1)—C(14)	122,7(7)
C(3)—C(1)—C(14)	131,0(7)	O(1)—C(2)—N	114,2(7)
O(1)—C(2)—C(1)	108,8(7)	N—C(2)—C(1)	137,1(8)
C(1)—C(3)—C(4)	108,4(7)	O(1)—C(4)—C(3)	108,0(7)
O(1)—C(4)—C(5)	111,5(7)	C(3)—C(4)—C(5)	140,4(7)
C(4)—C(5)—C(6)	134,4(7)	C(5)—C(6)—C(7)	123,8(8)
C(5)—C(6)—C(9)	116,7(7)	C(7)—C(6)—C(9)	119,3(7)
O(2)—C(7)—O(4)	117,6(7)	O(2)—C(7)—C(6)	127,3(8)
O(4)—C(7)—C(6)	115,0(7)	O(4)—C(8)—O(5)	111,8(7)
O(4)—C(8)—C(10)	109,5(8)	O(5)—C(8)—C(10)	107,4(7)
O(4)—C(8)—C(11)	107,4(7)	O(5)—C(8)—C(11)	107,5(8)
C(10)—C(8)—C(11)	113,2(9)	O(3)—C(9)—O(5)	118,4(8)
O(3)—C(9)—C(6)	124,0(8)	O(5)—C(9)—C(6)	117,6(7)
C(1)—C(14)—C(15)	135,7(7)	C(14)—C(15)—C(16)	113,3(7)
C(14)—C(15)—C(18)	126,8(8)	C(16)—C(15)—C(18)	119,7(7)
O(6)—C(16)—O(8)	117,0(8)	O(6)—C(16)—C(15)	126,8(8)
O(8)—C(16)—C(15)	116,1(7)	O(8)—C(17)—O(9)	112,1(6)
O(8)—C(17)—C(19)	110,1(8)	O(9)—C(17)—C(19)	107,2(7)
O(8)—C(17)—C(20)	111,5(8)	O(9)—C(17)—C(20)	104,4(8)
C(19)—C(17)—C(20)	111,4(8)	O(7)—C(18)—O(9)	116,3(7)
O(7)—C(18)—C(15)	127,1(8)	O(9)—C(18)—C(15)	116,5(7)
	θ		θ
C(1)—C(2)—N—C(12)	-4,7	O(1)—C(2)—N—C(13)	-0,7
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	1,0	C(4)—C(5)—C(6)—C(7)	-4,1
C(3)—C(1)—C(14)—C(15)	-1,0	C(1)—C(14)—C(15)—C(16)	-4,3
C(3)—N(3)...O(2)—C(7)	-16,7	C(3)—N(3)...O(7)—C(18)	-18,3

Наибольший интерес представляет внутримолекулярный контакт атома водорода Н(3) с соседними кислородными атомами карбонильных групп О(2) и О(7). В идеальной модели Дрейдинга расстояния между обсуждаемыми атомами должно составлять $\sim 0,9$ Å. В реальной молекуле IV расстояния Н(3)...О(2) и Н(3)...О(7) равны 2,002 и 2,179 Å соответственно, валентные углы С(3)—Н(3)...О(2), С(3)—Н(3)...О(7), С(7)—О(2)...Н(3) и С(7)—О(2)...Н(3) составляют 130,0, 113,7, 127,0 и 126,9° соответственно, т. е. эти контакты можно трактовать как водородные связи. Образование замкнутых этими связями экзо-циклов сопровождается достаточно сильными искажениями именно валентных углов, а не скручиванием связей, как это наблюдается в классических видах деформации пространственно перегруженных систем типа бифенила, гелиоцена и т. п. [10]. Валентные углы при карбонильных атомах углерода С(7) и С(8) увеличены до 127,0 и 126,9°, при атомах углерода С(6) и С(15) — до 123,8 и 127,1° соответственно. Наибольшему искажению подвергаются валентные углы при связывающих гетероциклы экзоциклических

атомах углерода C₍₅₎ и C₍₁₄₎, которые увеличены до 134,3 и 135,5° соответственно. Связь C₍₃₎—H₍₃₎ очень сильно растянута (до 1,168 Å) даже по сравнению с двумя другими подобными ей связями в данной молекуле.

В то же время наблюдается четкая корреляция между длиной олефиновой связи C—H в молекуле IVa и положением сигнала соответствующего протона в спектре ПМР.

Связь C—H, <i>d</i> , Å		Химический сдвиг, δ , м. д.
C ₍₅₎ —H ₍₅₎	0,955	7,93
C ₍₁₄₎ —H ₍₁₄₎	1,048	8,43
C ₍₃₎ —H ₍₃₎	1,168	9,08

Коэффициент корреляции этой зависимости равен 0,998.

Удивительно строгая корреляция «длина связи — величина химического сдвига» позволяет сделать предположение о том, что именно экранирование протона электронами соседнего атома углерода оказывает решающее влияние на величину химического сдвига. Контакты взаимодействия O...H способствуют, естественно, изменению длины связи C—H, но не оказывают прямого определяющего влияния на экранирование протона. То же можно сказать и об изменении сферичности оболочки протона в результате контактов O...H и H...H — такие изменения сферичности (если они есть), возможно, также не оказывают заметного влияния на экранирование протона. Авторы сознают, что данные предположения нужно использовать с достаточной осторожностью, так как длины связей C—H определены в твердом агрегатном состоянии образца, а химические сдвиги — в жидком; кроме того, необходимы дополнительные, в том числе теоретические, исследования природы внутримолекулярных контактных взаимодействий в подобных молекулах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры записаны для растворов в этаноле на спектрофотометре Specord UV-vis. ИК спектры сняты для суспензий образцов в вазелиновом масле на спектрометре Specord IR-70. Спектры ПМР записаны для растворов образцов IVa, б, г в CDCl₃ и образца IVв в (CD₃)₂CO на радиоспектрометре Bruker WM-250 (250 МГц) относительно ТМС. Контроль за ходом реакции и чистотой получаемых продуктов проводили с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-250 в системе толуол—этанол, 20 : 3. Характеристики соединений IVa—г приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурное исследование соединения IVa. Кристаллы соединения IVa выращены из раствора в ледяной уксусной кислоте. Кристаллы моноклинные, состава C₂₀H₂₁NO₉; параметры элементарной ячейки: $a = 7,007(1)$ $b = 29,947(4)$, $c = 9,737(2)$ Å, $\beta = 96,77(2)^\circ$, $V = 2029,0(1)$ Å³. Пространственная группа P2(1)/n. Экспериментальные данные получены на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD 4 на MoK α -излучении с β -фильтром методом $\theta/2\theta$ -сканирования [$\sin(\theta/WL_{\max}) = 0,5384$]. Всего получено 859 отражений с $I > 3\sigma(I)$. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [13] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов H) приближении до факторов расходимости $R = 0,039$ и $R_w = 0,042$.

5-Диметиламино-2,4-бис[(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиден)метил]фуран (IVa). К раствору 1,5 г (4,7 ммоль) соли в 30 мл метанола приливают раствор 1,35 г (9,4 ммоль) кислоты Мельдрума и 0,5 г (9,4 ммоль) метилата калия в 30 мл метанола. Реакционную массу перемешивают 2...3 ч при комнатной температуре, далее охлаждают до 0 °С, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

Аналогично получают соединения IVб—г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Бельский В. К., Вальтер Н. И., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1453.
2. Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г., Вальтер Н. И. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1338.
3. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Заводник В. Е., Каклюгина Т. Я., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 335.
4. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Заводник В. Е., Вегх Д., Фишера Л., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 899.
5. Gracza T., Arnold Z., Kováč J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. — 1984. — Vol. 49. — P. 1600.
6. Назарова З. Н., Пустоваров В. С. // ХГС. — 1969. — № 5. — С. 586.
7. Gracza T., Arnold Z., Kováč J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. — 1985. — Vol. 50. — P. 675.
8. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Каклюгина Т. Я., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 327.
9. Киприанов А. И. // Успехи химии. — 1971. — Т. 11, № 7. — С. 1283.
10. Коулсон К. А. // Теоретическая органическая химия. Докл., представленные на симпозиуме, посвященном памяти Кекуле. Лондон, сентябрь 1958г. — М.: ИЛ, 1963. — С. 66.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
12. Paolini L. // J. Chem. Phys. — 1959. — Vol. 30. — P. 1045.
13. Sheldrick G. M. // Computational Crystallography. — Oxford: Oxford Univ. Press, 1982. — P. 506.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: organics@kubstu.ru

Поступило в редакцию 15.06.98