

Е. Б. Усова, Л. И. Лысенко, Г. Д. Крапивин, В. Г. Кульневич

ФУРИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНЫ

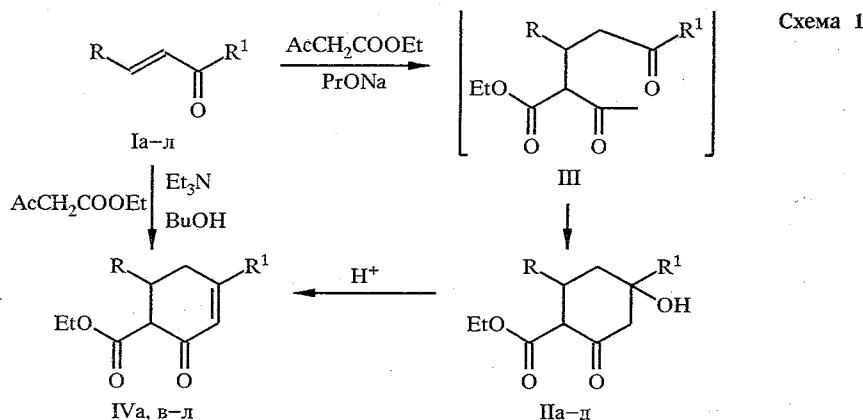
1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
3- И 5-ФУРИЛ-6-ЭТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНОВ

3- и 5-Фурилциклогексеноны получены реакцией Михаэля фурановых халконов с ацетоуксусным эфиром. В ряде случаев выделены промежуточные β -циклокетолы. Установлено, что превращения β -циклокетолов под действием $HClO_4$ и $TrClO_4$ зависят от природы заместителя в положении 5 алицикла. 5-Арилкетолы подвергаются дегидратации, а 5-фурилпроизводные отщепляют и воду, и фурановый фрагмент, что приводит к ароматизации алицикла. Структура синтезированных соединений подтверждена ИК и ПМР спектрами.

Циклические халконы являются носителями различных видов биологической активности [1, 2]. Синтетики проявляют внимание к циклогексеноам как к синтонам для получения *n*-метоксисалицилатов — главных структурных единиц нового класса активных антибиотиков *Milbemycin-β3* [3, 4]. Однако циклогексеноны, содержащие фурильный остаток в третьем или пятом положении алицикла, не изучены.

Фурановые циклогексеноны мы получали реакцией Михаэля ряда фурановых кетонов (I) с ацетоуксусным эфиром (АУЭ). Нами были исследованы различные условия присоединения АУЭ к халконам в присутствии оснований: 1) твердый КОН в ДМСО; 2) КОН в этаноле; 3) алкоголят натрия в АУЭ; 4) триэтиламин (ТЭА) в бутаноле.

В первом и втором вариантах получается трудноразделимая смесь веществ, использование третьего и четвертого вариантов приводит к различным продуктам (схема 1). Так, реакция халконов Ia—d с АУЭ в присутствии алкоголята натрия приводит к циклокетолам (II) — продуктам циклизации 1,5-дикарбонильных аддуктов (III). Однако условия присоединения АУЭ, когда СН-кислота выступает в роли и реагента, и растворителя (вариант 3), оказались неприемлемыми для соединений Ie—l из-за плохой растворимости в АУЭ, поэтому для этих соединений применили условия четвертого варианта.

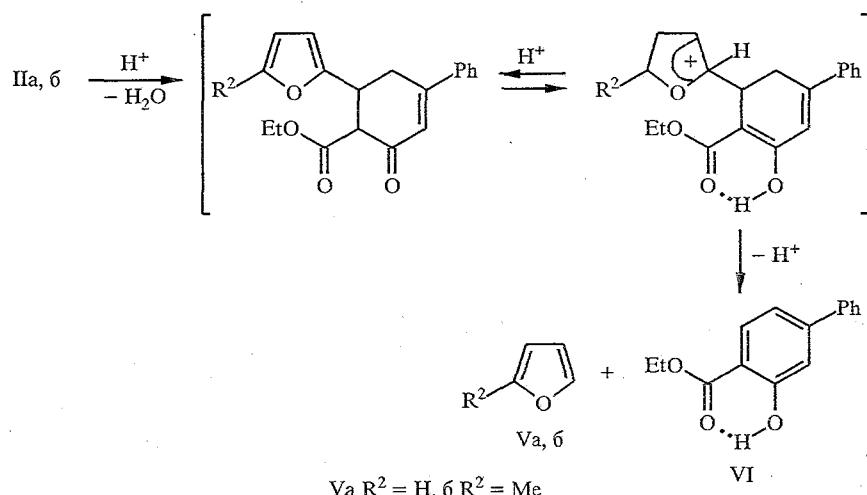


I—IV a, л R = 2-фурил; б R = 5-метил-2-фурил; в, д R = C_6H_5 ; г R = $4-CH_3O-C_6H_4$; е, и R = $3,4-(CH_3O)_2-C_6H_3$; ж, к R = $4-Br-C_6H_4$; з R = $4-NO_2-C_6H_4$; а, б R¹ = C_6H_5 ; в, г, е—з R¹ = 2-фурил; д, и, к R¹ = 5-метил-2-фурил; л R¹ = 2-тиенил

При конденсации халконов Ia—л с АУЭ в бутаноле в присутствии ТЭА сразу образуются циклогексеноны (IV) — продукты дегидратации кетолов II*. В этом случае остановить реакцию на стадии образования циклических аддуктов II уменьшением продолжительности и/или температуры реакции не удается. Соединение IVб в *n*-бутаноле в присутствии ТЭА получить не удалось.

Кетоны IVв—д нами были выделены также в результате кислотно-катализируемой дегидратации соответствующих кетолов IIв—д. Дегидратация кетолов IIa,b, имеющих фурановый фрагмент в положении 5 алицикла, протекает своеобразно [5]. Образующиеся циклогексеноны IVa,b отщепляют фуран (или сильван) (Va,b) и превращаются в этилсалацилат (VI, схема 2).

Схема 2



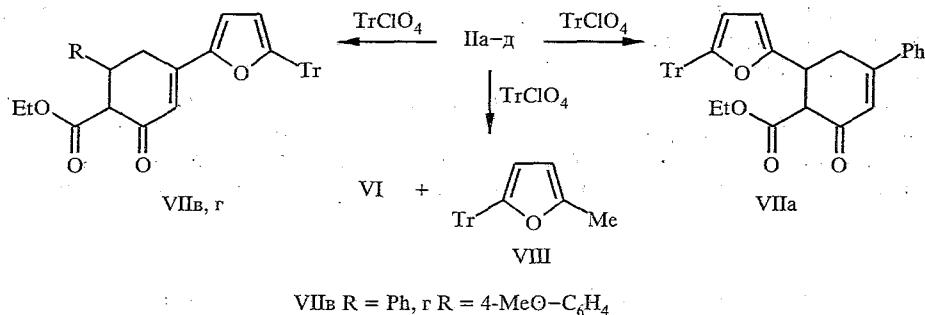
Нам представляется, что ароматизация соединений IVa,b происходит, вероятно, в результате электрофильной *ipso*-атаки протоном положения 2 фуранового цикла, который протонируется благодаря его большей π -основности в сравнении с бензольным циклом и, «забирая» пару электронов, выступает в качестве «хорошего» нуклеофуга.

Мы попытались провести дегидратацию и дегидрирование соединений IIa—д с сохранением заместителей в положениях 3 и 5 алицикла, применив тритилперхлорат (TrClO_4) [6, 7]. Проведенные эксперименты показали, что взаимодействие кетолов IIa—д с TrClO_4 происходит без отрыва гидрид-иона от алицикла (схема 3). В случае аддуктов IIa,v,g, содержащих 5-незамещенный фурановый цикл, тритильная группа замещает водород в положении 5 фуранового кольца. Выделяющаяся в ходе реакции хлорная кислота катализирует дегидратацию, приводящую к халконам (VII). Дегидрирование соединений VII при действии TrClO_4 не происходило.

В реакции кетола IIб, имеющего 5-замещенный фурановый фрагмент в положении 5 алицикла, с TrClO_4 , который выступает в качестве «акцептора» 5-метилфуранового цикла, образуются (5-метил-2-фурил)трифенилметан (VIII) и этилсалацилат VI. С кетолом IIд TrClO_4 , взятый как в эквимолярном количестве, так и в двухкратном избытке, взаимодействует как дегидратирующий реагент.

* В целях более удобного сопоставления свойств соединений нумерация атомов в алициклах II и IV принятая одинаковой.

Схема 3



Соединения II, IV, V, VII, VIII — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в большинстве органических растворителей. В ИК спектрах β -кетолов II, записанных в вазелиновом масле, имеются интенсивные полосы поглощения кетонной ($1695\ldots1700\text{ см}^{-1}$) и сложноэфирной ($1720\ldots1740\text{ см}^{-1}$) карбонильных групп, в высокочастотной области — полоса поглощения гидроксильной группы ($3350\ldots3420\text{ см}^{-1}$) (табл. 1). В спектрах растворов соединений II в CHCl_3 при их разбавлении форма и частота поглощения OH -группы не изменяются. Форма и положение полосы поглощения OH -группы свидетельствуют о наличии в кетолах II внутримолекулярной водородной связи, в которой возможно участие кетонного или сложноэфирного карбонилов [8]. Расчеты, проведенные методом молекулярной механики (MMX 89), показывают большую вероятность водородной связи с кетонной группой (расстояния $\text{OH}\cdots\text{O}$ (кетон) и $\text{OH}\cdots\text{O}$ (эфир) составляют $3,07$ и $4,17\text{ \AA}$ соответственно).

Спектры ПМР соединений II подтверждают их циклическую структуру (отсутствует сигнал протонов CH_3CO -группы) и позволяют судить о конформации алицикла (табл. 2). На основании стереоспецифиности констант спин-спинового взаимодействия [9—11], установлено, что алициклический цикл в соединениях II имеет преимущественно конформацию кресла. Кресловидная конформация подтверждается вицинальной КССВ J_{56} , равной $12,0\text{ Гц}$. Значение $J_{56} = 12,0\text{ Гц}$ свидетельствует о *транс*-диаксиальной ориентации атомов водорода у 5-С и 6-С атомов и, следовательно, экваториальном расположении эфирной группы и заместителя R.

Что касается окружения 3-С атома, то OH -группа, по-видимому, как менее объемная в сравнении с заместителем R, занимает аксиальное положение, в котором возможно осуществление внутримолекулярной водородной связи, установленной ИК спектроскопией (рис. 1).

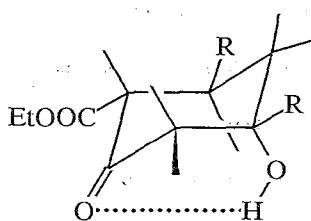


Рис. 1. Преимущественная конформация кетолов II

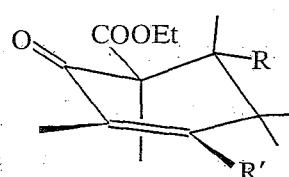


Рис. 2. Преимущественная конформация соединений IV, VII

В ИК спектрах соединений IV, VII нет полос поглощения OH-групп и содержатся полосы средней интенсивности, обусловленные валентными колебаниями C=C связей ($1630\ldots1640\text{ см}^{-1}$), и интенсивные полосы поглощения сложноэфирной (1715 см^{-1}) и сопряженной с двойной связью кетонной (1660 см^{-1}) групп (табл. 1).

Структура халконов IV, VII соответствует спектрам ПМР (табл. 2). Незэквивалентность протонов у 4-C атома и значения геминальной и вицинальной КССВ $^3J_{45}$ и $^3J_{4\alpha 4\beta}$ (табл. 2) свидетельствуют об отсутствии инверсии алицикла и существовании его преимущественно в конформации

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %			ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	Выход, %	
			Вычислено, %	C	H	Br (N, S)		
IIa	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$	144...145	<u>69,26</u> 69,50	<u>6,42</u> 6,14			3350, 1735, 1700	82
IIб	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$	112...113	<u>70,49</u> 70,16	<u>6,21</u> 6,48			3410, 1720, 1695	82
IIв	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$	103...105	<u>69,22</u> 69,50	<u>6,45</u> 6,14			3360, 1730, 1700	43
IIг	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$	123...125	<u>67,37</u> 67,03	<u>6,44</u> 6,19			3390, 1740, 1700	50
IIд	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$	158...160	<u>70,42</u> 70,16	<u>6,19</u> 6,48			3380, 1740, 1700	45
IVa	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$	73...74	<u>73,27</u> 73,53	<u>6,06</u> 5,85			3100, 1740, 1670, 1610	80
IVб	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$	108...109	<u>73,29</u> 73,53	<u>6,09</u> 5,85			1640, 1660, 1715, 3130	59
IVг	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$	105...107	<u>70,28</u> 70,57	<u>6,15</u> 5,92			1605, 1650, 1720	68
IVд	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$	98...100	<u>74,33</u> 74,06	<u>5,95</u> 6,21			1640, 1660, 1715	50
IVе	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$	121...123	<u>68,38</u> 68,10	<u>5,71</u> 5,99			3130, 1750, 1650, 1610	77
IVж	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$	122...124	<u>58,91</u> 58,63	<u>4,09</u> 4,40	<u>20,26</u> 20,53		1740, 1640, 1600	51
IVз	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_6$	119...121	<u>64,51</u> 64,22	<u>4,53</u> 4,82	<u>3,60</u> 3,94		3140, 1720, 1640, 1595	54
IVи	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$	149...151	<u>68,42</u> 68,74	<u>6,58</u> 6,29			3100, 1730, 1630, 1595	65
IVк	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$	171...173	<u>59,29</u> 59,57	<u>4,53</u> 4,75	<u>20,05</u> 19,81		1750, 1660, 1610	36
IVл	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$	102...104	<u>64,29</u> 64,54	<u>5,41</u> 5,10	<u>9,92</u> 10,13		3140, 1730, 1670, 1605	59
VI	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$	55...56	<u>74,63</u> 74,36	<u>5,48</u> 5,82			1660	82
VIIа	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_4$	153...155	<u>82,30</u> 82,58	<u>6,11</u> 5,84			1720, 1640, 1600	91
VIIв	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_4$	218...220	<u>82,32</u> 82,58	<u>5,55</u> 5,84			1720, 1640, 1600	85
VIIг	$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_5$	214...216	<u>66,35</u> 66,64	<u>10,29</u> 10,01			1720, 1650, 1600	62
VIII	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}$	156...158	<u>88,57</u> 88,85	<u>6,48</u> 6,21			3160, 3120, 1590	49

Таблица 2

Спектры ПМР синтезированных соединений

Соединение	δ , м. д., J , Гц				
	OC ₂ H ₅ *	протоны алициклического цикла		R	R ¹
1	2	3	4	5	6
IIa 0,21 т, 4,18 м	2,42 (1H, д, д, д, $J_{4\alpha}4\beta$ = 14,0, $J_{4\alpha}5$ = 5,0, $J_{4\alpha}2\alpha$ = 2,5, 4-H α); 2,50 (1H, д, д, д, $J_{4\alpha}4\beta$ = 14,0, $J_{4\beta}5$ = 2,5, 4-H β); 2,78 (1H, д, д, $J_{2\alpha}2\beta$ = 14,0, $J_{2\alpha}4\alpha$ = 2,5, 2-H α); 3,03 (1H, д, $J_{2\alpha}2\beta$ = 14,0, 2-H β); 3,78 (1H, д, J_{65} = 12,0, 6-H); 4,18 (м, 5-H)	6,13 (1H, д, 3-H), 6,29 (1H, д, д, 4-H), 7,48 (1H, д, 5-H), J_{34} = 3,6, J_{54} = 2,0	7,25...7,55 (5H, м)	2,55 (ш. с)	
IIб 0,95 т, 3,90 кв	2,38 (1H, д, д, д, $J_{4\alpha}4\beta$ = 14,0, $J_{4\alpha}5$ = 4,5, $J_{4\alpha}2\alpha$ = 2,5, 4-H α); 2,45 (1H, д, д, д, $J_{4\alpha}4\beta$ = 14,0, $J_{4\beta}5$ = 2,5, 4-H β); 2,73 (1H, д, д, $J_{2\alpha}2\beta$ = 14,0, $J_{2\alpha}4\alpha$ = 2,5, 2-H α); 3,00 (1H, д, $J_{2\alpha}2\beta$ = 14,0, 2-H β); 3,68 (1H, д, 6-H, J_{56} = 12,0); 4,15 (1H, м, 5-H)	5,82 (1H, м, 4-H); 5,97 (1H, д, 3-H, J_{34} = 3,6); 2,12 (3H, с, CH ₃)	7,25...7,60 (5H, м)	2,60 (ш. с)	
IIв 0,95 т, 3,85 кв	2,20...2,50 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 2,63 (1H, д, д, $J_{2\alpha}2\beta$ = 14,0, $J_{2\alpha}4\alpha$ = 2,0, 2-H α); 3,00 (1H, д, д, $J_{2\alpha}2\beta$ = 14,0, 2-H β); 3,72 (1H, д, J_{56} = 13,0, 6-H); 3,91 (1H, м, 5-H)	7,21...7,3 (5H, м)	2,15 (3H, с, CH ₃), 6,21 (2H, м, 3-H, 4-H); 7,05 (1H, м, 5-H)	2,93 (ш. с)	
IIг 0,97 т, 3,88 кв	2,2...3,58 (4H, м, 2-H α , 2-H β , 4-H α , 4-H β); 3,58...3,70 (2H, м, 5-H, 6-H)	6,83 (2H, 2-H, 6-H); 7,18 (2H, 3-H, 5-H); J_{23} = J_{56} = 9,0; 3,66 (3H, с, CH ₃ O)	6,23 (1H, д, 3-H); 6,48 (1H, д, д, 4-H); 7,53 (1H, д, 5-H); J_{34} = 3,6, J_{54} = 2,0	2,83 (ш. с)	
IIд 0,95 т, 4,12 м	2,25...2,45 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 2,70 (1H, д, д, $J_{2\alpha}2\beta$ = 14,0, $J_{2\alpha}4\alpha$ = 2,0, 2-H α); 3,00 (1H, д, J = 14,0, 2-H β); 3,7...4,12 (м, 5-H, 6-H)	7,12...7,25 (5H, м)	5,85 (1H, м, 4-H); 6,12 (1H, д, 3-H); J_{34} = 3,6; 2,15 (3H, с, CH ₃)	2,30 (ш. с)	

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	
IVа	1,22 т, 4,18 кВ	3,08 (1H, д, д, д, $J_{24\alpha} = 2,0$, $J_{4\alpha 5} = 12,0$, $J_{4\alpha 4\beta} = 17,0$, 4-H α); 3,20 (1H, д, д, $J_{4\alpha 4\beta} = 17,0$, $J_{54\beta} = 5,0$, 4-H β); 3,72 (1H, д, $J_{56} = 12,0$, 6-H); 3,95 (1H, д, д, д, $J_{56} = 12,0$, $J_{54\beta} = 5,0$, $J_{54\alpha} = 12,0$, 5-H); 6,50 (1H, д, $J_{24\alpha} = 2,0$, 2-H)	6,12 (1H, д, 3-H); 6,28 (1H, д, д, 4-H); 7,30 (1H, д, 5-H); $J_{34} = 4,0$; $J_{54} = 1,8$	7,4...7,6 (5H, м)		
IVв	1,00 т, 4,05 кВ	2,83 (1H, д, д, д, д, $J_{4\alpha 4\beta} = 17,5$, $J_{4\alpha 2} = 2,5$, $J_{4\alpha 5} = 7,0$, $J = 3,5$, 4-H α); 3,02 (1H, д, д, уш., $J_{4\alpha 4\beta} = 17,5$, $J_{4\beta 5} = 3,5$, 4-H β); 3,77 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,61 (1H, д, $J_{4\alpha 2} = 2,5$, 2-H)	7,3 (5H, м)	6,53 (1H, д, д, 4-H); 6,78 (1H, д, 3-H); 7,58 (1H, д, 5-H); $J_{34} = 3,6$, $J_{45} = 2,0$		
IVг	0,95 т, 3,90 кВ	2,67 (1H, д, д, д, д, $J_{4\alpha 4\beta} = 17,5$, $J_{4\alpha 2} = 2$, $J = 3,5$, $J_{4\alpha 5} = 7,0$, 4-H α); 2,90 (1H, д, д, уш., $J_{4\alpha 4\beta} = 17,5$, $J_{4\beta 5} = 7,0$, 4-H β); 3,53 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,45 (1H, д, $J_{4\alpha 2} = 2,0$, 2-H)	6,7 (2H, д, 2-H, 6-H); 7,12 (2H, д, 3-H, 5-H); $J_{23} = J_{56} = 9,0$; 3,66 (с, 3H, CH ₃ O)	6,40 (1H, д, д, 4-H); 6,67 (1H, д, 3-H); 7,43 (1H, д, 5-H); $J_{34} = 4,0$; $J_{54} = 2,0$		
IVд	1,05 т, 4,03 кВ	2,78 (1H, д, д, д, д, $J_{4\alpha 4\beta} = 17,5$, $J = 3,5$, $J_{4\alpha 5} = 7,0$, $J_{4\alpha 2} = 2,5$, 4-H β); 3,0 (1H, д, д, уш., $J_{4\alpha 4\beta} = 17,5$, $J_{4\beta 5} = 3,5$, 4-H β); 3,77 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,68 (1H, д, $J_{24\alpha} = 2,5$, 2-H)	7,3 (5H, с)	2,35 (3H, с, CH ₃); 6,16 (1H, м, 4-H); 6,56 (1H, д, 3-H); $J_{34} = 3,6$		
IVе	0,95 т, 3,81 кВ	2,83 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 3,85 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,30 (1H, уш. с, 2-H)	7,2...7,4 (3H, м, C ₆ H ₃); 3,75 (6H, с, CH ₃ C)	6,5 (1H, д, д, 4-H); 6,78 (1H, д, 3-H); 7,66 (1H, д, 5-H); $J_{34} = 3,6$, $J_{45} = 1,8$		
IVж	0,92 т, 3,92 кВ	2,87 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 3,68 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,16 (1H, уш. с, 2-H)	7,28 (4H, м, C ₆ H ₄)	6,50 (1H, д, д, 4-H); 6,98 (1H, д, 3-H); 7,65 (1H, д, 5-H); $J_{34} = 4,0$, $J_{54} = 2,0$		
IVз	1,10 т, 4,03 кВ	2,85 (1H, д, д, д, $J_{4\alpha 2} = 2,0$, $J_{4\alpha 5} = 13,0$, $J_{4\alpha 4\beta} = 18,0$, 4-H α); 3,03 (1H, д, д, $J_{4\alpha 4\beta} = 18,0$, $J_{4\beta 5} = 5,0$, 4-H β); 3,72 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 6-H); 3,90 (1H, д, д, д, $J_{56} = 13,0$, $J_{54\beta} = 5,0$, $J_{54\alpha} = 13,0$, 5-H); 6,60 (1H, д, $J_{24\alpha} = 2,0$, 2-H)	7,50 (2H, д, 2-H, 6-H); 8,20 (2H, д, 3-H, 5-H); $J_{23} = 9,0$, $J_{56} = 9,0$	6,50 (1H, д, д, 4-H); 6,75 (1H, д, 3-H); 7,03 (1H, д, 5-H); $J_{34} = 4,0$, $J_{54} = 1,8$		
IVи	1,03 т, 3,89 кВ	2,84 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 3,64 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,42 (1H, д, $J_{24\alpha} = 2,0$, 2-H)	6,73 уш. с, 7,15 с, 2-H, 5-H, 6-H; 3,80 (6H, с, CH ₃ O)	2,30 (3H, с, 5-CH ₃); 6,0 (1H, м, 4-H); 6,55 (1H, д, 3-H); $J_{34} = 3,6$		

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	
IVк	1,02 т, 3,94 кВ	2,88 (1H, д. д. д, $J_{4\alpha}4\beta = 17,0$, $J_{4\alpha}5 = 11,0$, $J_{24\alpha} = 2,0$, 4-H α); 3,02 (1H, д. д. д, $J_{4\alpha}4\beta = 17,0$, $J_{4\beta}5 = 5,5$, 4-H β); 3,70 (1H, д. д. д, $J_{4\alpha}5 = 11,0$, $J_{4\beta}5 = 5,5$; $J_{56} = 13,0$, 5-H); 3,92 (1H, д, 6-H, $J_{56} = 13,0$)	7,4 (2H, д, 2-H, 6-H); 7,5 (2H, д, 3-H, 5-H); $J_{23} = J_{56} = 9,0$	6,24 (1H, д. кв, 4-H); 6,34 (1H, д, 3-H); 2,36 (3H, уш. с, 5-CH ₃); $J_{34} = 4,0$, $J_{4\text{CH}_3} = 0,8$		
IVл	1,12 т, 4,12 кВ	3,07 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 3,70 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,43 (1H, д, $J_{4\alpha}2 = 2,0$, 2-H)	6,03 (1H, д. д, 3-H); 6,20 (1H, д. д, 4-H); 7,27 (1H, д. д, 5-H); $J_{34} = 3,6$; $J_{35} = 1,0$; $J_{45} = 2,0$	7,0 (1H, д. д, 4-H); 7,27 (1H, д. д, 3-H); 7,42 (1H, д. д, 5-H); $J_{34} = 4,5$, $J_{45} = 5,5$; $J_{35} = 1,2$		
VIIа	1,1 т, 4,02 кВ	2,95 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 3,63 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,25 (1H, д, $J_{24\alpha} = 2,0$, 2-H)	5,83 (1H, д, 4-H); 6,03 (1H, д, 3-H); 7,08 (15H, м, C(C ₆ H ₅) ₃)	7,33 (5H, с)		
VIIв	0,93 т, 3,90 кВ	2,80 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 3,62 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,27 (1H, д, $J_{4\alpha}2 = 2,0$, 2-H)	7,17 (5H, м)	6,12 (1H, д, 3-H); 6,73 (1H, д, 4-H); $J_{34} = 3,6$; 7,20 (15H, м, C(C ₆ H ₅) ₃)		
VIIг	0,97 т, 3,92 кВ	2,78 (2H, м, 4-H α , 4-H β); 3,57 (2H, м, 5-H, 6-H); 6,28 (1H, д, $J_{4\alpha}2 = 2,0$, 2-H)	6,83 (2H, д, 2-H, 6-H); 7,08 (2H, д, 3-H, 5-H); $J_{23} = J_{56} = 9,0$; 3,68 (3H, с, CH ₃ O)	6,13 (1H, д, 3-H); 6,67 (1H, д, 4-H); 7,15 (15H, м, C(C ₆ H ₅) ₃)		

* Во всех случаях для этильных групп $J = 7,0$.

полукресла (рис. 2). Сигналы 5-Н и 6-Н протонов не всегда разрешены, однако по спектрам соединений IV_{a,z,k} определена КССВ $^3J_{56}$. Значение $^3J_{56}$, равное 12...13 Гц, позволяет сделать заключение об идентичности конфигурации окружения 5-С и 6-С атомов алицикла в халконах IV, VII и кетолах II.

Таким образом, продуктами присоединения ацетоуксусного эфира к халконам I при использовании различных условий являются либо β -кетолы II, либо циклогексеноны IV. Последующее превращение β -кетолов под действием электрофильных реагентов (H^+ , $TiClO_4$) в зависимости от природы заместителя в положении 5 алицикла протекает по-разному. 5-Арилкетолы подвергаются дегидратации, а 5-фурилпроизводные отщепляют и воду, и фурановый фрагмент, что приводит к ароматизации алицикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны в вазелиновом масле на приборе IR-71. Спектры ПМР получены на спектрометрах Tesla BS-467 (60 МГц) и Bruker AC-200 P, внутренний стандарт ГМДС, ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборе Bruker AC-200 P, внутренний стандарт ТМС.

3-Гидрокси-5-фенил-3-(2-фурил)-6-этоксикарбонилциклогексанон (II_v). К 15 г (0,12 моль) АУЭ добавляют 5 мл раствора пропилата натрия (0,25 г натрия в 5 мл пропанола), затем при перемешивании небольшими порциями вносят 9,5 г (0,05 моль) халкона IV_v. Смесь оставляют на ночь. Загустевшую реакционную массу разбавляют гексаном, нейтрализуют уксусной кислотой, осадок отфильтровывают. Получают 6,8 г соединения II_v.

Соединения II_{a,b,g,d} получают аналогично. Характеристики кетолов II_{a-d} см. в табл. 1 и 2.

5-Фенил-3-(2-фурил)-6-этоксикарбонил-2-циклогексенон (IV_b). Способ 1. К раствору 2 г (6 ммоль) кетола II_v в 20 мл бензола добавляют 1...2 капли 70% хлорной кислоты. Раствор кипятят 3 ч, охлаждают, промывают 5% раствором соды. Бензольный слой сушат над безводным сульфатом натрия, упаривают при комнатной температуре. Остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,1 г соединения IV_b. ЯМР ^{13}C (CDCl₃) соединения IV_b: 13,60 (CH₃CH₂O); 32,98 (4-C); 43,55 (5-C); 59,75 (CH₃CH₂O); 60,73 (6-C); 112,50, 113,41, 119,44, 127,21, 127,40 (C₆H₅); 128,12, 128,68, 145,53 и 151,26 (3-C, 4-C, 2-C, 5-C фуранового цикла); 140,77 (2-C); 145,87 (3-C); 169,08 (1-C); 193,46 м. д. (COOC₂H₅).

Аналогично получают циклогексеноны IV_{c,d}.

Способ 2. Смесь 3 г (15 ммоль) халкона IV_v, 4 мл (31 ммоль) АУЭ и 15 мл (0,107 моль) ТЭА в 30 мл *n*-бутанола выдерживают при температуре 100 °C в течение 2 ч. Охлаждают, выливают в воду, оставляют до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают, промывают гексаном. Получают 3 г соединения IV_b.

Аналогично получают соединения IV_{a,g-l}.

Характеристики циклогексанов IV_{a,v}—_l приведены в табл. 1 и 2.

Этиловый эфир 2-гидрокси-4-фенилбензойной кислоты (VI). К раствору 7 г (0,02 моль) кетола II_a в 50 мл бензола добавляют 0,5 мл 70% хлорной кислоты. Раствор кипятят 10 ч, охлаждают, промывают водным раствором карбоната натрия, водой. Бензольный слой сушат над Na₂SO₄, упаривают при комнатной температуре. Остаток кристаллизуют из этанола. Получают 2 г соединения VI. Спектр ПМР (CCl₄): 1,27 (3H, т, CH₃CH₂, J = 7,0 Гц); 3,93 (2H, кв, CH₃CH₂, J = 7,0 Гц); 6,85 (1H, д, д, 5-H); 7,03 (1H, д, 3-H); 7,62 (1H, д, 6-H, J₄₅ = 8,0 Гц, J₃₅ = 2,0 Гц); 7,07...7,48 (5H, м, C₆H₅); 10,7 м. д. (1H, с, OH). Прочие характеристики кислоты VI см. в табл. 1.

3-(5-Трифенил-2-фурил)-5-фенил-6-этоксикарбонил-2-циклогексенон (VII_b). К раствору 0,6 г (1,88 ммоль) кетола II в 5 мл ацетонитрила добавляют 0,63 г (1,8 ммоль) TiClO₄. Смесь подогревают до 30...40 °C до полного растворения реагентов. Из теплого раствора начинается бурная кристаллизация. Осадок отфильтровывают, получают 0,8 г халкона.

Аналогично получают соединения VII_{a,g}. Характеристики циклогексанонов VII_{a,b,g} приведены в табл. 1, 2.

(5-Метил-2-фурил)трифенилметан (VIII). Смесь 0,83 г (2,5 ммоль) кетола II_b и 0,83 г (2,5 ммоль) TiClO₄ в 10 мл ацетонитрила выдерживают 2 ч при комнатной температуре, охлаждают, получают 0,4 г (49%) соединения VIII. Спектр ПМР (CD₂Cl₂): 2,20 (3H, с, CH₃); 5,80 (2H, с, 3-H, 4-H, фуран); 6,79...7,30 м. д. (15H, м, C(C₆H₅)₃). Прочие характеристики соединения VIII см. в табл. 1.

Фильтрат, полученный после отделения метана VIII, упаривают, остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,25 г (41%) соединения VI.

С П И С О К Л И Т Е Р А Т У РЫ

1. Kawa K. H., Ohsuki S., Kanematsu K. // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27, N.8. — P. 947.
2. Mori K., Kato M. // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27, N.8. — P. 981.
3. Kotnis A. S. // Tetrah. Lett. — 1990. — Vol. 31. — P. 481.
4. Tamura Y., Yoshimoto Y. // Chem. and Ind. — 1980. — P. 888.
5. Усова Е. Б., Крапивин Г. Д., Кульевич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1289.
6. Ступникова Т. В., Рыбенко Л. А., Скоробогатова З. М. // ХГС. — 1978. — № 3. — С. 416.
7. Усова Е. Б., Лысенко Л. И., Крапивин Г. Д., Кульевич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1577.
8. Бранд Д., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. — М.: Мир, 1967. — С. 162.
9. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения / Под ред. В. Ф. Быстрова, Ю. Н. Шейнкера. — М.: Мир, 1969. — Т. 2. — С. 33—45.
10. Самитов Ю. Ю. // ХГС. — 1978. — № 12. — С. 1587.
11. Орлова Н. А., Герасимова Т. Н., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1313.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072

Поступило в редакцию 21.02.96