

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

ФУРИЛЦИКЛОГЕКСЕНЫ

1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

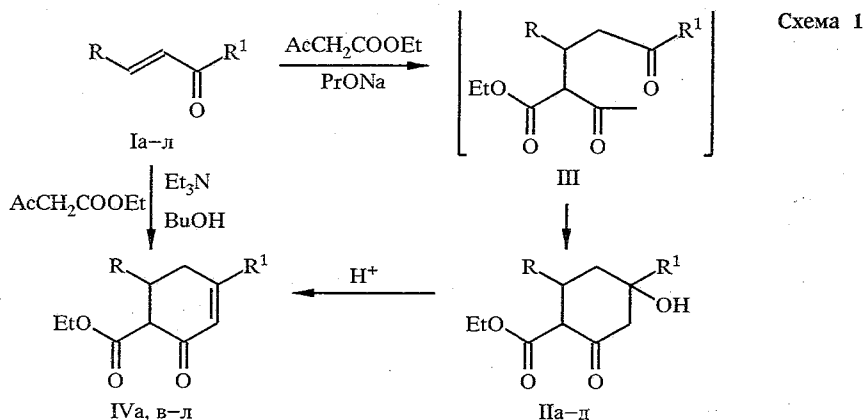
3- И 5-ФУРИЛ-6-ЭТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНОВ

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 зависит 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 циклогексенонам как к синтонам для получения *n*-метокисалицилатов — 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) алкогольнат 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—д 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—л из-за плохой растворимости в АУЭ, поэтому для этих соединений применили условия четвертого варианта.

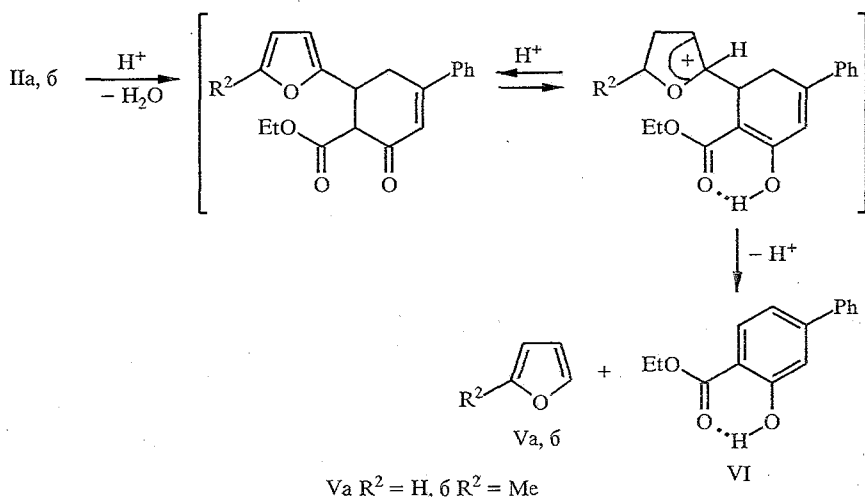


I—IV а, л R = 2-фурил; б R = 5-метил-2-фурил; в, д R = C₆H₅; г R = 4-CH₃O—C₆H₄;
е, и R = 3,4-(CH₃O)₂—C₆H₃; ж, к R = 4-Br—C₆H₄; з R = 4-NO₂—C₆H₄; а, б R¹ = C₆H₅;
в, г, е—з R¹ = 2-фурил; д, и, к R¹ = 5-метил-2-фурил; л R¹ = 2-тиенил

При конденсации халконов Ia—д 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 удастся. 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 IIа,б, имеющих фурановый фрагмент в положении 5 алицикла, протекает своеобразно [5]. Образующиеся циклогексеноны IVа,б отщепляют фуран (или силван) (Va,б) и превращаются в этилсалицилат (VI, схема 2).

Схема 2

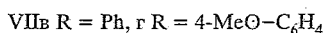
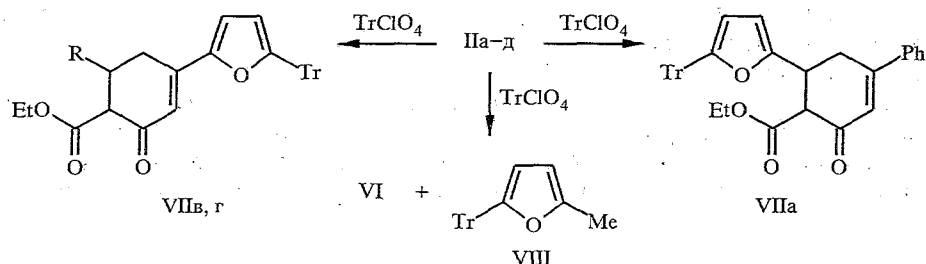


Нам представляется, что ароматизация соединений IVа,б происходит, вероятно, в результате электрофильной *ipso*-атаки протоном положения 2 фуранового цикла, который протонируется благодаря его большей π -основности в сравнении с бензольным циклом и, «забирая» пару электронов, выступает в качестве «хорошего»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

Мы попытались провести дегидратацию и дегидрирование соединений IIа—д с сохранением заместителей в положениях 3 и 5 алицикла, применив тритилперхлорат (TrClO₄) [6, 7]. Проведенные эксперименты показали, что взаимодействие кетолов IIа—д с TrClO₄ происходит без отрыва гидрид-иона от алицикла (схема 3). В случае аддуктов IIа,в,г, 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 TrClO₄ не происходило.

В реакции кетолов IIб, имеющего 5-замещенный фурановый фрагмент в положении 5 алицикла, с TrClO₄, который выступает в качестве «акцептора» 5-метилфуранового цикла, образуются (5-метил-2-фурил)трифенилметан (VIII) и этилсалицилат VI. С кетоном IIд TrClO₄, взятый как в эквимольном количестве, так и в двухкратном избытке, взаимодействует как дегидратирующий реагент.

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



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 ($1695\ldots 1700\text{ см}^{-1}$) и сложноэфирной ($1720\ldots 1740\text{ см}^{-1}$) карбонильных групп, в высокочастотной области — полоса поглощения гидроксильной группы ($3350\ldots 3420\text{ см}^{-1}$) (табл. 1). В спектрах растворов соединений II в CHCl₃ 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 карбониллов [8]. Расчеты, проведенные методом молекулярной механики (ММХ 89), показывают большую вероятность водородной связи с кетонной группой (расстояния OH...O (кетон) и OH...O (эфир) составляют 3,07 и 4,17 Å соответственно).

Спектры ПМР соединений II подтверждают их циклическую структуру (отсутствует сигнал протонов CH₃CO-группы) и позволяют судить о конформации алицикла (табл. 2). На основании стереоспецифичности констант спин-спинового взаимодействия [9—11], установлено, что алицикл в соединениях II имеет преимущественно конформацию кресла. Кресловидная конформация подтверждается вицинальной КССВ J_{56} , равной 12,0 Гц. Значение $J_{56} = 12,0$ 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).

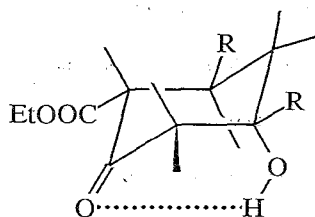


Рис. 1. Преимущественная конформация кетолов II

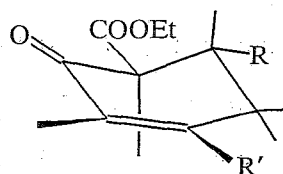


Рис. 2. Преимущественная конформация соединений IV, VII

В ИК спектрах соединений IV, VII нет полос поглощения ОН-групп и содержатся полосы средней интенсивности, обусловленные валентными колебаниями С=С связей ($1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$), 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). Неэквивалентность протонов у 4-С 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	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Найдено, % Вычислено, %			ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	Выход, %
			С	Н	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
IVв	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$	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
IVe	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$	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
VIIa	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_4$	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_2H_5^*	протоны алицикла	R	R^1	ОН
1	2	3	4	5	6
Па	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-Н α); 2,50 (1H, д. д. д, $J_{4\alpha 4\beta} = 14,0$, $J_{4\beta 5} = 2,5$, 4-Н β); 2,78 (1H, д. д., $J_{2\alpha 2\beta} = 14,0$, $J_{2\alpha 4\alpha} = 2,5$, 2-Н α); 3,03 (1H, д, $J_{2\alpha 2\beta} = 14,0$, 2-Н β); 3,78 (1H, д, $J_{65} = 12,0$, 6-Н); 4,18 (м, 5-Н)	6,13 (1H, д, 3-Н), 6,29 (1H, д. д., 4-Н), 7,48 (1H, д, 5-Н), $J_{34} = 3,6$, $J_{54} = 2,0$	7,25...7,55 (5H, м)	2,55 (ш. с)
Пб	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-Н α); 2,45 (1H, д. д., $J_{4\alpha 4\beta} = 14,0$, $J_{4\beta 5} = 2,5$, 4-Н β); 2,73 (1H, д. д., $J_{2\alpha 2\beta} = 14$, $J_{2\alpha 4\alpha} = 2,5$, 2-Н α); 3,00 (1H, д, $J_{2\alpha 2\beta} = 14,0$, 2-Н β); 3,68 (1H, д, 6-Н, $J_{56} = 12,0$); 4,15 (1H, м, 5-Н)	5,82 (1H, м, 4-Н); 5,97 (1H, д, 3-Н, $J_{34} = 3,6$); 2,12 (3H, с, CH_3)	7,25...7,60 (5H, м)	2,60 (ш. с)
Пв	0,95 т, 3,85 кв	2,20...2,50 (2H, м, 4-Н α , 4-Н β); 2,63 (1H, д. д., $J_{2\alpha 2\beta} = 14,0$, $J_{2\alpha 4\alpha} = 2,0$, 2-Н α); 3,00 (1H, д. д., $J_{2\alpha 2\beta} = 14,0$, 2-Н β); 3,72 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 6-Н); 3,91 (1H, м, 5-Н)	7,21...7,3 (5H, м)	2,15 (3H, с, CH_3), 6,21 (2H, м, 3-Н, 4-Н); 7,05 (1H, м, 5-Н)	2,93 (ш. с)
Пг	0,97 т, 3,88 кв	2,2...3,58 (4H, м, 2-Н α , 2-Н β , 4-Н α , 4-Н β); 3,58...3,70 (2H, м, 5-Н, 6-Н)	6,83 (2H, 2-Н, 6-Н); 7,18 (2H, 3-Н, 5-Н); $J_{23} = J_{56} = 9,0$; 3,66 (3H, с, CH_3O)	6,23 (1H, д, 3-Н); 6,48 (1H, д. д., 4-Н); 7,53 (1H, д, 5-Н); $J_{34} = 3,6$, $J_{54} = 2,0$	2,83 (ш. с)
Пд	0,95 т, 4,12 м	2,25...2,45 (2H, м, 4-Н α , 4-Н β); 2,70 (1H, д. д., $J_{2\alpha 2\beta} = 14,0$, $J_{2\alpha 4\alpha} = 2,0$, 2-Н α); 3,00 (1H, д, $J = 14,0$, 2-Н β); 3,7...4,12 (м, 5-Н, 6-Н)	7,12...7,25 (5H, м)	5,85 (1H, м, 4-Н); 6,12 (1H, д, 3-Н); $J_{34} = 3,6$; 2,15 (3H, с, CH_3)	2,30 (ш. с)

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
IVa	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)	
IVb	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); $J_{34} = 3,6$	
IVe	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); $J_{34} = 3,6$	

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); $J_{34} = 4,0$, $J_{4CH_3} = 0,8$	
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); $J_{34} = 4,5$, $J_{45} = 5,5$; $J_{35} = 1,2$	
VIIa	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)	
VIIb	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 IVa,з,к 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^+ , $TlClO_4$) 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 (IIв). 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 Iв. Смесь оставляют на ночь. Загустевшую реакционную массу разбавляют гексаном, нейтрализуют уксусной кислотой, осадок отфильтровывают. Получают 6,8 г соединения IIв.

Соединения IIа,б,г,д получают аналогично. Характеристики кетолов IIа—д см. в табл. 1 и 2.

5-Фенил-3-(2-фурил)-6-этоксикарбонил-2-циклогексенон (IVв). Способ 1. К раствору 2 г (6 ммоль) кетола IIв 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 перекристаллизуют из этанола. Получают 1,1 г соединения IVв. ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$) соединения IVв: 13,60 (CH_3CH_2O); 32,98 (4-С); 43,55 (5-С); 59,75 (CH_2CH_2O); 60,73 (6-С); 112,50, 113,41, 119,44, 127,21, 127,40 (C_6H_5); 128,12, 128,68, 145,53 и 151,26 (3-С, 4-С, 2-С, 5-С фуранового цикла); 140,77 (2-С); 145,87 (3-С); 169,08 (1-С); 193,46 м. д. ($COOC_2H_5$).

Аналогично получают циклогексеноны IVг,д.

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

Аналогично получают соединения IVа,г—л.

Характеристики циклогексанов IVа,в—л приведены в табл. 1 и 2.

Этиловый эфир 2-гидрокси-4-фенилбензойной кислоты (VI). К раствору 7 г (0,02 моль) кетола IIа 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 Na_2SO_4 , упаривают при комнатной температуре. Остаток кристаллизуют из этанола. Получают 2 г соединения VI. Спектр ПМР (CCl_4): 1,27 (3H, т, CH_3CH_2 , $J = 7,0$ Гц); 3,93 (2H, кв, CH_2CH_2 , $J = 7,0$ Гц); 6,85 (1H, д, д, 5-Н); 7,03 (1H, д, 3-Н); 7,62 (1H, д, 6-Н, $J_{45} = 8,0$ Гц, $J_{35} = 2,0$ Гц); 7,07...7,48 (5H, м, C_6H_5); 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 (VIIв). К раствору 0,6 г (1,88 ммоль) кетола II в 5 мл ацетонитрила добавляют 0,63 г (1,8 ммоль) $TlClO_4$. Смесь подогревают до 30...40 °С до полного растворения реагентов. Из теплого раствора начинается бурная кристаллизация. Осадок отфильтровывают, получают 0,8 г халкона.

Аналогично получают соединения VIIа,г. Характеристики циклогексанонов VIIа,в,г приведены в табл. 1, 2.

(5-Метил-2-фурил)трифенилметан (VIII). Смесь 0,83 г (2,5 ммоль) кетола IIб и 0,83 г (2,5 ммоль) $TlClO_4$ в 10 мл ацетонитрила выдерживают 2 ч при комнатной температуре, охлаждают, получают 0,4 г (49%) соединения VIII. Спектр ПМР (CD_2Cl_2): 2,20 (3H, с, CH_3); 5,80 (2H, с, 3-Н, 4-Н, фуран); 6,79...7,30 м. д. (15H, м, $C(C_6H_5)_3$). Прочие характеристики соединения VIII см. в табл. 1.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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., Кульневич 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., Кульневич 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