

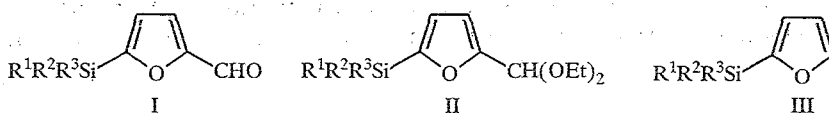
Э. Лукевиц, Л. Е. Демичева, Ю. Ю. Попелис

ИССЛЕДОВАНИЕ 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ СИЛИЛФУРАНОВ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Изучены ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектры 5-замещенных фурфуролов и соответствующих им диэтилацеталей, содержащих в положении 5 фурана различные алкилсилильные заместители в сравнении с углерод- и серусодержащими аналогами, а также рядом монозамещенных силилфуранов. Отмечена передача влияния заместителя в положении 5 фурана на $\text{C}\alpha$ альдегидной группы в случаях, когда заместитель оказывается сопряженным с остатком молекулы фурфуrolа. Наблюдается и обратное влияние. Определено, что вклад альдегидной группы и заместителей в положении 5 фурана в экранирование ядер углерода кольца фурана неаддитивен.

Ранее проведено ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектроскопическое изучение карбофункциональных фурилсиланов [1]. Оставляя постоянным кремнийсодержащий заместитель в положении 5 фурана (Me_3Si), авторы изменяли карбофункциональный заместитель в положении 2, сравнивая спектры полученных соединений, триметил(2-фурил)силана и его углеродного аналога.

Нами, напротив, рассмотрены ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектры 5-замещенных фурфуролов I и соответствующих им диэтилацеталей II, содержащих в положении 5 фурана различные алкилсилильные заместители, в сравнении с углерод- и серусодержащими аналогами, а также рядом монозамещенных силилфуранов III (таблицы 1—4, [6]).



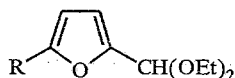
Изменение заместителей у атома Si в 2-фурилсиланах III и 5-замещенных диацеталей фурфуrolа II незначительно сказывается на экранировании протонов кольца фурана ($\delta \text{H}^3 = 6,4 \pm 0,05$ м. д., $\delta \text{H}^4 = 6,6 \pm 0,09$ м. д., $\delta \text{H}^5 = 7,64 \pm 0,03$ м. д.). Диэтилацетальная группа в положении 2 заметно не влияет на химические сдвиги протонов кольца фурана в сравнении с монозамещенными силилфуранами.

В отличие от кремнийсодержащих серусодержащие заместители (MeS , BuS) не вызывают дезэкранирования протонов кольца фурана, тогда как альдегидная группа смещает сигналы кольцевых протонов в более слабые поля в сравнении с алкилсилильными заместителями.

Появление метиленового мостика между атомом кремния и фураном вызывает увеличение химического сдвига H^4 ($\Delta\delta = 0,4$ м. д.) в сравнении с диэтилацеталем 5-триметилсилилфурфуrolа, то есть приводит к исчезновению электроноакцепторного эффекта алкилсилильной группы по отношению к фурановому кольцу, обусловленного $d\pi$ — $p\pi$ -взаимодействием между вакантными d -орбиталями Si и π -электронами фуранового кольца, что уже было отмечено ранее для монозамещенных производных фурана [2].

В отличие от диэтилацетальной альдегидная группа в положении 2 оказывает электроноакцепторное действие на π -систему 5-замещенного фурана, вызывая слабополюсный сдвиг сигналов протонов H^3 (на $0,4 \dots 0,5$ м. д.) и H^4 (на $0,6$ м. д.) в сравнении с соответствующими диэтилацеталами и монозамещенными силилфуранами.

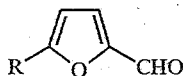
Таблица 1

Данные ^1H ЯМР спектров 5-замещенных диэтилацеталей фурфуролаполученных литийорганическим синтезом (CDCl_3)

Заместитель R	$\delta, ^1\text{H}, \text{м. д.}$						другие протоны
	H^3	H^4	CH	SiMe_2	OCH_2	CH_3	
HSiMe_2	6,42	6,66	5,58	0,34	3,63	1,24	4,42 (SiH)
PhSiMe_2	6,41	6,61	5,57	0,53	3,59	1,20	7,3...7,7 (Ph)
$\text{Cl}_2\text{HCSiMe}_2$	6,45	6,80	5,57	0,51	3,60	1,22	5,4 (CH_2Cl)
$\text{ClH}_2\text{CSiMe}_2$	6,42	6,69	5,56	0,39	3,60	1,22	2,95 (CH_2Si)
Ph_2SiMe	6,45	6,64	5,59	0,80	3,59	1,20	7,3...7,6 (Ph)
$\text{Me}_3\text{SiH}_2\text{C}-$	6,05	6,56		0,32	3,88	1,50	2,35 (CH_2Si)
$\text{MeS}-$	6,39	6,39			3,62	1,23	2,40 (SCH_3)
$\text{BuS}-$	6,39	6,44	5,51		3,61	1,23	1,49 (CH_2CH_2), 0,89 (CCH_3)
$\text{ONC}-$	6,63	7,22	5,57		3,65	1,25	9,67 (CHO)

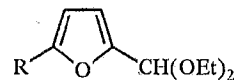
Меньший слабополюный сдвиг протонов H^3 и H^4 в спектре ПМР фурфурола, содержащего в положении 5 фурана заместитель $\text{Me}_3\text{CHC}=\text{CHMe}_2\text{Si}-$, можно предположительно объяснить как ослаблением $d\pi-p\pi$ -взаимодействия атома Si с π -электронной системой фурана вследствие конкурирующего взаимодействия с π -системой группы $\text{Me}_3\text{CHC}=\text{CH}-$, так и электронодонорным мезомерным эффектом группы $\text{Me}_3\text{C}-$. В пользу последнего свидетельствует также факт, что протон альдегидной группы в этом соединении более экранирован, чем в других

Таблица 2

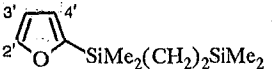
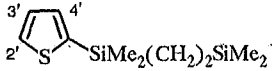
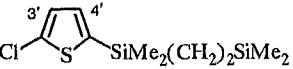
Данные ЯМР ^1H спектров 5-замещенных фурфурилов (CDCl_3)

R	$\delta, ^1\text{H}, \text{м. д.}$				
	H^3	H^4	CHO	Протоны заместителя R	КССВ, Гц, $\text{H}^3 \dots \text{H}^4$
HSiMe_2	6,85	7,26	9,72	0,42 (SiCH_3), 4,48 (SiH)	3,6
PhSiMe_2					
Ph_2SiMe	6,78	7,20	9,69	0,90 (SiMe), 7,3...7,64 (Ph_2)	
$\text{Me}_3\text{CC}\beta\text{H}=\text{C}\alpha\text{HSiMe}_2$	6,59	7,06	9,52	0,22 (SiMe_2), 0,86 (CMe_3), 5,49 ($\text{H}\alpha$), 6,07 ($\text{H}\beta$)	3,5
$\text{Me}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$	6,77	7,23	9,69	0,31 (SiMe_2), 0,75 (SiCH_2), 0,85 (CMe_3)	3,4
$\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$	7,24	6,80	9,71	0,36 (SiMe_3), 0,97 (CH_2Si), 1,71 (CH_2), 2,38 (CH_2CN)	
$\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2$	6,89	7,24	9,72	0,47 (SiMe_2), 3,0 (CH_2Si)	
$\text{MeS}-$	6,41	7,23	9,52	2,58 (SCH_3)	3,7
$\text{BuS}-$	6,47	7,22	9,53	3,02 (SCH_2), 0,98 (CCH_3), 1,60, 1,42 (CH_2CH_2)	3,6

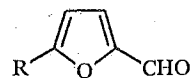
Таблица 3

Данные спектров ЯМР ^{13}C и ^{29}Si для диэтилацеталей 5-замещенных фурафура (CDCl₃)

R	δ , ^{13}C , м. д.							
	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	CH	SiMe	Атомы углерода заместителей R	δ , ^{29}Si , м. д.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
HSiMe ₂	157,4	108,3	121,7	157,2	96,8	-4,6	61,3 (OCH ₂), 15,2 (CH ₃)	-28,7
Cl ₂ CHSiMe ₂	154,3	109,0	124,1	158,6	97,0	-5,6	61,8 (OCH ₂), 15,6 (CH ₃), 62,1 (CHCl ₂)	
ClCH ₂ SiMe ₂	156,8	108,7	122,6	158,0	97,2	-4,5	61,8 (OCH ₂), 15,6 (CH ₃), 29,8 (CH ₂ Cl)	-10,6
Me ₃ SiCH ₂	150,0	109,5	104,6	155,2	97,1	-1,25	61,7 (OCH ₂), 15,6 (CH ₃), 18,9 (CH ₂ Si)	-10,9
MeS-	155,0	110,2	115,2	148,1	96,8		61,9 (OCH ₂), 15,6 (CH ₃), 19,2 (SCH ₃)	
BuS-	155,3	110,2	117,3	146,8	96,8		61,7 (OCH ₂), 15,6 (CH ₃), 36,1 (SCH ₂), 32,4 (SCCH ₂), 22,1 (SCCCH ₂), 14,0 (CH ₃)	
CHO-	159,0	111,2	121,5	153,4	96,7		62,5 (OCH ₂), 15,6 (CH ₃), 178,5 (CHO)	
Me ₃ CCβH=CαHSiMe ₂	156,4	107,8	120,6	159,2	96,5		60,9 (OCH ₂), 35,1 (mpem-C), 28,9 (CCH ₃), 15,1 (OCCH ₃), 159,8 (Cβ), 119,2 (Cα)	-18,4
H ₃ C(CH ₂) ₆ CβH=CαHSiMe ₂	157,2	108,5	121,2	159,9	97,2	-2,4	61,6 (OCH ₂), 14,4 (CH ₃), 37,2 (CCH ₂), 32,2, 29,6, 29,0 (CH ₂), 15,5 (CH ₃), 150,5 (Cβ), 126,5 (Cα)	-19,5
Me ₃ SiCβH=CαHSiMe ₂	156,4	107,9	120,8	158,5	96,4		60,9 (OCH ₂), 15,0 (CH ₃), 153,4 (Cβ), 146,3 (Cα)	-19,7, -7,4
PhCβH=CαHSiMe ₂	156,8	107,9	121,0	158,4	96,5	-3,1	61,0 (OCH ₂), 14,9 (CH ₃), 131,8 (i), 128,1 (p), 128,4 (o), 126,5 (m), 145,8 (Cβ), 125,5 (Cα)	-17,8

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{EtOOC}\beta\text{H}=\text{C}\alpha\text{HSiMe}_2$	156,6	107,9	121,6	157,0	96,3	-3,8	60,9 (OCH ₂), 14,9 (OCCH ₃), 162,7 (C=O), 156,08 (C β), 145,16 (C α), 141,05, 135,64 (C=CH ₂)	-17,8, -16,1
$(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{C}\beta\text{H}=\text{C}\alpha\text{HSiMe}_2$	156,6	107,8	120,7	158,7	96,5	-3,2	61,0 (OCH ₂), 14,9 (CH ₃), 146,4 (C α), 128,3 (C β), 61,4 (CH ₂ N)	-19,2
$(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}_2$	156,6	107,8	120,6	158,8	96,6	-3,9	61,0 (OCH ₂), 14,9 (CH ₃), 140,5, 110,0, 104,0, 22,0, 13,3 [(CH ₂) ₅ N]	-19,4
$\text{Me}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$	156,2	107,8	120,2	159,3	96,4	-3,8	9,2 (SiCH ₂), 30,8 (<i>mpem</i> -C), 28,6 (CCH ₃), 37,5 (CCH ₂)	
 $\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$	156,5	107,8	120,5	159,4	96,6	-4,2	146,5 (C ^{2'}), 109,2 (C ^{3'}), 119,9 (C ^{4'}), 159,4 (C ^{5'}), 7,1 (SiCH ₂)	-8,0, -5,6
 $\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$	157,3	108,6	121,2	159,8	97,2	-1,9 -3,5	131,0 (C ^{2'}), 128,6 (C ^{3'}), 134,9 (C ^{4'}), 135,5 (C ^{5'}), 7,98 (SiCH ₂)	-7,7, -3,7
 $\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$	156,6	107,8	120,6	159,2	96,6	-2,9, -4,2	134,7 (C ^{2'}), 127,3 (C ^{3'}), 133,6 (C ^{4'}), 139,1 (C ^{5'}), 7,2 (SiCH ₂)	-7,8, -3,5
$\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$	157,6	108,6	121,7	158,9	97,2	-3,1	15,5 (SiCH ₂), 20,9 (CH ₂ CH ₂), 21,0 (CH ₂ CN), 120,1 (CN)	
$(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$	156,4	107,7	120,3	159,4	96,5	-3,7	12,9 (SiCH ₂), 23,1 (CH ₂ CH ₂), 59,7 (CH ₂ N), 53,9, 23,3 [(CH ₂) ₄ N]	-9,4
$(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$	156,4	107,7	120,3	159,4	96,5	-3,7	12,8 (SiCH ₂), 24,4 (CH ₂ CH ₂), 62,7 (CH ₂ N), 54,5, 25,9, 20,9 [(CH ₂) ₅ N]	-9,5
$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$	156,4	107,8	120,4	159,3	96,6	-3,7	12,6 (SiCH ₂), 24,2 (CH ₂ CH ₂), 53,0 (CH ₂ N), 49,8, 31,6, 30,1, 29,0, 27,2, 22,4, 13,7 (C ₆ H ₁₃)	-9,5
Me_3Si^*	157,6	108,7	121,2	160,3	97,2			-11,1

* Спектр снят в ДМСО-D₆ [1].

Данные спектров ЯМР ^{13}C и ^{29}Si 5-замещенных фуруролов (CDCl_3)

R	$\delta, ^{13}\text{C}, \text{м. д.}$							$\delta, ^{29}\text{Si}, \text{м. д.}$
	C^2	C^3	C^4	C^5	CHO	SiMe_n	Атомы углерода заместителей R	
Me_3Si^*	157,2	123,2	123,2	168,7	179,3	-1,2		-8,7 [24]
HSiMe_2	157,2	122,5	123,5	166,1	178,8	-4,6		-26,7
PhSiMe_2^*	158,8	123,0	124,3	166,8	179,4	-2,6	134,9 (o), 129,2 (m), 130,9 (p), 136,3 (i) (C_{Ph})	-14,1
Ph_2SiMe^*	158,4	122,9	125,8	165,0	179,6	-3,7	135,8 (o), 129,3 (m), 131,3 (p), 134,5 (i) (C_{Ph})	-19,0
Ph_3Si^*	158,8	123,0	127,4	163,1	180,0		136,8 (o), 129,6 (m), 131,8 (p), 132,6 (i) (C_{Ph})	-23,2
$\text{Me}_3\text{CC}\beta\text{H}=\text{C}\alpha\text{HSiMe}_2$	156,6	117,6	120,1	167,3	177,4	-3,4	35,0 (мет-С), 28,6 (CH_3), 160,8 ($\text{C}\beta$), 121,7 ($\text{C}\alpha$)	-16,7
$\text{Me}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$	156,7	120,2	121,6	167,3	177,5	-4,1	37,2 (CCH_2), 26,5 (CMe_3), 8,73 (SiCH_2)	-6,3
$\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$	157,7	120,1	123,0	167,3	178,6	-3,4	20,9 (CH_2CH_2), 14,9 (SiCH_2), 120,1 ($\text{C} \equiv \text{N}$)	
$\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2$	157,8	120,7	123,7	164,8	178,6	-4,6	29,0 (CH_2Cl)	-8,6
$\text{MeS}-$	154,5	124,3	112,1	158,5	176,5		16,2 (SCH_3)	
$\text{BuS}-$	154,8	123,6	114,4	157,1	176,7		34,1 (CH_2S), 32,2 (CH_2CS), 22,1 (SCCCH_2), 13,9 (CH_3)	
$(\text{EtO})_2\text{HC}-$	153,4	121,5	111,2	159,0	178,5		62,5 (OCH_2), 15,6 (CH_3), 96,7 (CH)	

* Спектры сняты в DMCO-D_6 .

Таблица 5

Изменения химических сдвигов ядер углерода кольца фурана в ЯМР ^{13}C спектрах фурфурола с введением в положение 5 заместителей R

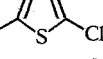
R	$\Delta\delta, ^{13}\text{C}, \text{ м. д. (CDCl}_3)$				
	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C=O
Me ₃ Si*	4,1	1,0	10,3	20,1	1,2
Me ₂ SiH	4,1	0,3	10,6	17,5	0,7
Me ₂ SiPh*	5,7	0,8	11,4	18,2	1,3
MeSiPh ₂ *	5,3	0,7	12,9	16,4	1,5
Ph ₃ Si	5,7	0,8	14,5	14,5	1,9
Me ₂ Si(CH ₂) ₃ CN	4,6	-2,1	10,1	18,7	0,5
Me ₂ SiCH=CHCMe ₃	3,5	-4,6	7,2	18,7	-0,6
Me ₂ Si(CH ₂) ₂ CMe ₃	3,6	-2,0	8,7	18,7	-0,6
CH(OEt) ₂	0,3	-0,7	-1,7	10,4	0,4
MeS—	1,4	2,1	-0,8	9,9	-1,6
BuS—	1,7	1,4	1,5	8,5	-1,4

* Спектры сняты в ДМСО-D₆.

$\Delta\delta ^{13}\text{C}_i = \delta ^{13}\text{C}_i$ (5-замещенного фурфурола) — $\delta ^{13}\text{C}_i$ (фурфурола).

Таблица 6

Изменения химических сдвигов ядер углерода кольца фурана в ЯМР ^{13}C спектрах диэтилацеталей фурфурола с введением в положение 5 заместителей R

R	$\Delta\delta, ^{13}\text{C}, \text{ м. д. (CDCl}_3) *$				
	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C=O
Me ₃ Si	4,1	0,2	10,4	17,2	0,2
Me ₂ SiH	3,5	-0,2	10,5	14,1	-0,2
Me ₂ SiCHCl ₂	0,8	0,5	13,3	15,5	0
Me ₂ SiCH ₂ Cl	3,3	0,2	11,8	14,9	0,2
Me ₃ SiCH ₂	-3,5	-1,0	-6,2	12,1	0,1
Me ₂ Si(CH ₂) ₂ CMe ₃	2,7	-0,7	9,4	16,2	-0,6
Me ₂ SiCH=CHCMe ₃	2,9	-0,7	9,8	16,1	-0,6
Me ₂ SiCH=CHPh	3,3	-0,6	10,8	13,9	-0,7
Me ₂ SiCH=CHCOOEt	3,1	-0,6	10,8	13,9	-0,7
Me ₂ SiCH=CHC ₇ H ₁₅	3,7	0	10,4	16,8	0,2
Me ₂ SiCH=CHCH ₂ N(CH ₂) ₄	3,1	-0,7	9,9	15,7	-0,5
Me ₂ Si(CH ₂) ₃ N(CH ₂) ₄	2,9	-0,8	9,5	16,3	-0,5
Me ₂ Si(CH ₂) ₃ N(CH ₂) ₅	2,9	-0,8	9,5	16,3	-0,5
Me ₂ Si(CH ₂) ₃ NHC ₆ H ₁₃	2,9	-0,7	9,8	16,1	-0,5
Me ₂ Si(CH ₂) ₃ NEt ₂	2,9	-0,8	9,5	16,3	-0,5
Me ₂ Si(CH ₂) ₃ CN	4,1	0,1	10,9	15,8	0,2
Me ₂ Si(CH ₂) ₂ Me ₂ Si 	3,0	-0,7	9,7	16,3	-0,4
Me ₂ Si(CH ₂) ₂ Me ₂ Si 	3,8	0,1	10,4	16,7	-0,8
Me ₂ Si(CH ₂) ₂ Me ₂ Si 	3,1	-0,7	9,8	16,1	-0,4
Me ₂ SiCH=CHSiMe ₃	2,9	-0,6	10,0	15,4	-0,6
MeS—	1,5	1,7	4,4	5,0	-0,2
BuS—	1,8	1,7	6,5	3,7	-0,2
CHO—	5,5	2,7	10,7	10,3	-0,3

* $\Delta\delta ^{13}\text{C}_i = \delta ^{13}\text{C}_i$ (5-замещенного фурфурола) — $\delta ^{13}\text{C}_i$ (диэтилацеталь фурфурола).

силилзамещенных фуффуролах. Таким же сдвигом характеризуются протоны альдегидной группы в 5-замещенных фуффуролах, содержащих MeS или BuS заместители.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C 5-кремнийзамещенных фуффуролов и соответствующих им диэтилацеталей показывает, что появление заместителей в положении 5 фурана, содержащего в положении 2 как группу $-\text{CH}(\text{OEt})_2$, так и $-\text{CHO}$, вызывает дезэкранирование углеродных ядер C^5 , C^4 и C^2 кольца фурана в сравнении, соответственно, с незамещенными диэтилацеталем фуффуrolа и фуффуролом. Степень дезэкранирования уменьшается в ряду $\text{C}^5 > \text{C}^4 > \text{C}^2$ (табл. 5, 6).

Химические сдвиги ядер C^3 фурана для изученных 5-силилзамещенных диэтилацеталей фуффуrolа изменяются незначительно с заменой заместителей у атома Si ($\Delta\delta^{13}\text{C}$, м. д. — $\pm 0,8$), тогда как для ряда альдегидов наблюдается экранирование ядер C^3 фурана на большую величину ($\Delta\delta = -2,1 \dots -4,6$ м. д.).

В ряду изученных диэтилацеталей 5-замещенных фуффуролов изменение заместителей в положении 5 практически не отражается на химических сдвигах α -углерода (при условии постоянства растворителя $\delta^{13}\text{C}\alpha = 96,8 \pm 0,4$ м. д.).

Химический сдвиг ядра углерода альдегидной группы оказался более чувствительным к перемене заместителя у C^5 фурана. Наибольшее изменение в $\delta^{13}\text{C}\alpha$ (сдвиг в сторону сильных полей на 2 м. д.) вызывает замена кремнийсодержащих заместителей на серусодержащие. Изменение заместителя у атома кремния в ряде случаев также сказывается на $\delta^{13}\text{C}\alpha$. Для $\text{R} = \text{Me}_3\text{CCH}=\text{CHSiMe}_2$, $\text{Me}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$ отмечено экранирование ядра углерода альдегидной группы ($\Delta\delta^{13}\text{C} \sim 1$ м. д.). Учитывая, что спектры ЯМР ^{13}C 5-фенилдиметилсилилфуффуrolа, 5-дифенилметилсилилфуффуrolа и 5-трифенилсилилфуффуrolа были сняты в $\text{DMSO}-d_6$, который вызывает слабопольный сдвиг резонанса ядер углерода на 0,6 м. д. в сравнении с CDCl_3 , можно говорить о тенденции к дезэкранированию ядер $\text{C}\alpha$ у этих соединений.

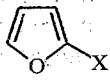
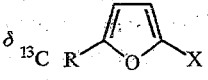
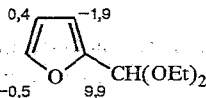
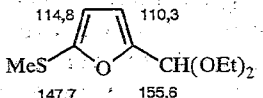
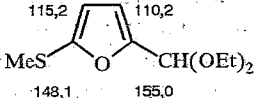
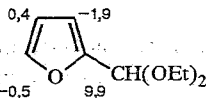
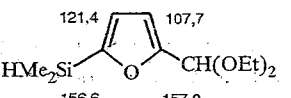
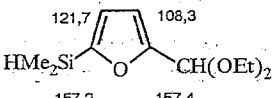
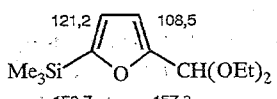
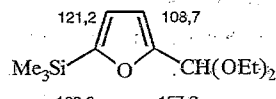
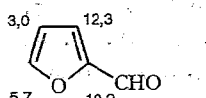
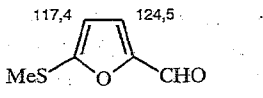
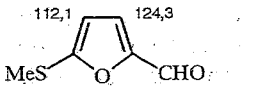
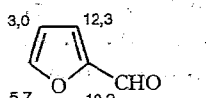
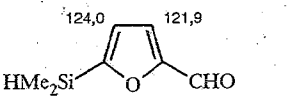
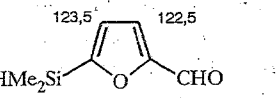
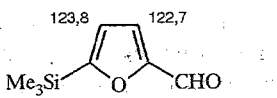
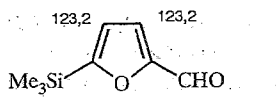
Таким образом, передача влияния заместителя в положении 5 фурана на $\text{C}\alpha$ альдегидной группы происходит в тех случаях, когда заместитель оказывается сопряженным с остатком молекулы фуффуrolа (алкилсульфидные заместители, силильные заместители, в которых атом Si соединен с атомом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации).

Наблюдается и обратное влияние: замена диэтилацетальной группы на альдегидную вызывает слабопольный сдвиг на 2 м. д. резонанса ^{29}Si ($\text{R} = \text{HSiMe}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$, $\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CHCMe}_3$, SiMe_3).

Появление диэтилацетальной группы в положении 2 фурана не вызывает изменения в $\delta^{29}\text{Si}$ в сравнении с соответствующим силилзамещенным фураном.

Сравнение экспериментальных и вычисленных по аддитивной схеме значений химических сдвигов ядер углерода кольца фурана 5-метилтиофуффуrolа, 5-диметилсилилфуффуrolа, 5-триметилсилилфуффуrolа и соответствующих диэтилацеталей (выбор соединений определен наличием данных $\delta^{13}\text{C}$ ЯМР для монозамещенных силилфуранов), показывает, что вклад альдегидной группы и заместителей в положении 5 фурана в экранирование ядер углерода кольца фурана этих соединений неаддитивен. Вычисленные и найденные экспериментально значения химических сдвигов ядер углерода кольца фурана диэтилацеталей вышеупомянутых 5-замещенных фуффуролов совпадают, что говорит о независимом электроноакцепторном влиянии заместителей на кольцо фурана в последнем случае (табл. 7).

Найденные и вычисленные по аддитивной схеме значения химических сдвигов углерода в диэтилацеталах 5-замещенного фурфурола и 5-замещенных фурфурах

$\Delta\delta$ 	δ 	
		вычисленные экспериментальные
		
	114,8 110,3 147,7 155,6	115,2 110,2 148,1 155,0
		
	121,4 107,7 156,6 157,0	121,7 108,3 157,2 157,4
		
	121,2 108,5 159,7 157,8	121,2 108,7 160,3 157,6
		
	117,4 124,5 153,9 155,9	112,1 124,3 158,5 154,5
		
	124,0 121,9 162,8 157,3	123,5 122,5 166,1 157,2
		
	123,8 122,7 165,9 158,1	123,2 123,2 168,7 157,2

$$\delta_{^{13}\text{C}_i} \text{ вычисл.} = \delta_{^{13}\text{C}_i} \text{ R} \text{ } \text{фур} + \Delta\delta_{^{13}\text{C}_i} \text{ } \text{фур} \text{ где}$$

$\delta_{^{13}\text{C}_i} \text{ R} \text{ } \text{фур}$ — химический сдвиг i -го ядра кольца производных фурана ($\text{R} = \text{HSiMe}_2, \text{Me}_3\text{Si}, \text{MeS}$).

$\Delta\delta_{^{13}\text{C}_i} \text{ } \text{фур}$ — изменение химического сдвига i -го ядра кольца диэтилацетала фурфура [$\text{X} = \text{CH}(\text{OEt})_2$, рассчитано по данным [1]] и фурфура [$\text{X} = \text{CHO}$, рассчитано по данным [1, 7]] относительно незамещенного фурана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si сняты на спектрометрах Bruker WH-90/DS (90 МГц) и WH-360 (360 МГц) в дейтерохлороформе с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана. Химические сдвиги ^1H приведены в табл. 1 и 2, ^{13}C и ^{29}Si в табл. 3 и 4. Данные ^1H ЯМР спектров 5-замещенных диэтилацеталей фурфура, полученных в результате гидросилилирова-

ния монозамещенных производных этилена и ацетилен диэтилацеталей 5-диметилсилилфурфу-
рола см. [6].

Часть кремнийзамещенных диэтилацеталей фурфурола II ($R^1R^2R^3Si = Me_3Si, HMe_2Si, ClCH_2Me_2Si, Cl_2CHMe_2Si, PhMe_2Si, Ph_2MeSi, Ph_3Si$), сульфидные аналоги, а также диэтилацеталь 5-формилфурфуrolа получены литийорганическим синтезом из диэтилацеталя фурфурола по аналогии с известными методиками [3—5], остальные — гидросилилированием монозамещенных производных этилена и ацетилен диэтилацеталем 5-диметилсилилфурфуrolа [6]. Кипячением эфирного раствора диэтилацеталей 5-замещенного фурфурола в присутствии *p*-толуолсуль-
фонокислоты (водный раствор) получены соответствующие альдегиды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Кастро И., Попелис Ю. Ю., Козырев А. К., Аношкин В. И., Ковалев И. Ф. // ЖОХ. — 1985. — Т. 55. — С. 2062.
2. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Попелис Ю. Ю., Золотоябко Р. М. // ЖОХ, Л.: Наука. — 1976. — С. 63.
3. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Кастро И., Розите С. Х., Мажейка И. Б., Гаухман А. П., Попелис Ю. Ю. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 1315.
4. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Демичева Л. Е., Веровский В. Н., Аугустане И. // Хим.-фарм. журн. — 1992. — № 1. — С. 45.
5. Константинов П. А., Шутик Р. И. // ЖОХ. — 1963. — Т. 33, № 4. — С. 1251.
6. Лукевиц Э., Демичева Л. Е., Ерчак Н. П., Попелис Ю. Ю. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1993. — № 10. — С. 1784.
7. Успехи химии фурана. — Рига: Зинатне, 1978. — 302 с.

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 17.03.96