

Н. О. Салдабол, В. А. Славинская, Э. Э. Лиепиныш,
Ю. Ю. Попелис, И. Б. Мажейка

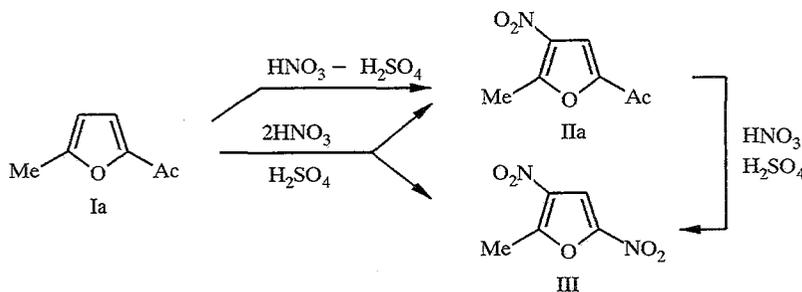
СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
2-АЦЕТИЛ-5-МЕТИЛ-4-НИТРОФУРАНА.
ИЗОМЕРИЯ И БЕКМАНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
ОКСИМА

Действием 70% HNO_3 на 2-ацетил-5-метилфуран, его оксим и семикарбазон в конц. H_2SO_4 получены 4-нитрозамещенные и 3,5-динитросильван. Получен ω -бромнитрокетон и на его основе ряд 5-метил-4-нитро-2-фурилзамещенных азазетероциклических соединений.

Комплексообразование с льюисовской или протонной (в том числе конц. H_2SO_4) кислотами 2-карбонильных (CHO , COCH_3 , COOCH_3) производных фурана и тиофена способствует электрофильному замещению в положении 4, в результате чего частично преодолевается α -ориентирующее влияние гетероатома цикла и образуются смеси 4- и 5-замещенных [1]. Действие смеси концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 на оксим [2] и семикарбазон [3] 2-ацетилфурана приводит к более высоким выходам 5-нитрозамещенных, чем при нитровании самого кетона [4].

Целью настоящей работы являются: 1) исследование возможности нитрования 70% азотной кислотой в конц. H_2SO_4 2-ацетил-5-метилфурана (Ia), его оксима (Iб) и семикарбазона (Iв) — соединений, положение 5 в которых занято метильной группой; 2) изучение влияния на эту реакцию изменений в кетонной части; 3) осуществление ряда превращений продуктов нитрования.

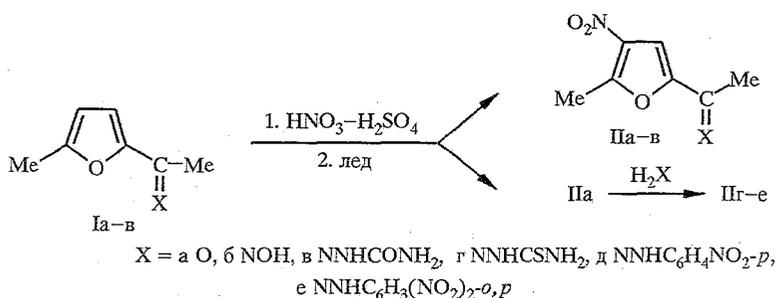
Для нитрования соединений Ia—в применяли 70% HNO_3 (1,2...3,0 моль) в интервале $-20...5^\circ\text{C}$. При действии 1,2 моль HNO_3 на кетон Ia при $-15...-5^\circ\text{C}$ выделено 9% нитрокетона IIa и регенерировано около 50% исходного соединения. Загрязнение нитрокетона побочными продуктами зависит от времени между выливанием реакционной смеси на лед и экстракцией эфиром.



При использовании 2 моль HNO_3 и повышении температуры нитрования до $-8...-3^\circ\text{C}$ прореагировал весь кетон, однако в спектре ПМР сырого продукта, полученного из не промытой раствором NaHCO_3 эфирной вытяжки, кроме нитрокетона IIa обнаружены сигналы еще трех соединений с не замещенным по положению 3 фурановым циклом. Из них идентифицированы продукт дальнейшего нитродеацетилирования нитрокетона — 3,5-динитросильван (III), полученный ранее действием смеси дымящей HNO_3 и конц. H_2SO_4 на 5-метил-4-нитро-2-фуранкарбоную

кислоту [5], а также названная кислота, спектр ПМР (2,75 д, 7,65 к, $J = 0,44$ Гц, 12,11 с) которой приведен в работе [6]. Третье соединение (2,76 д, 8,06 к, $J = 0,44$ Гц), по-видимому, является продуктом первичного окисления нитрокетона — 5-метил-4-нитро-2-фуранглиоксильной кислотой. Мольное соотношение Па—III—глиоксильная кислота—карбоновая кислота 40 : 13 : 6 : 2. Названные кислоты и низшие карбоновые кислоты, образовавшиеся при окислительном расщеплении фуранового цикла, вымываются из эфирной вытяжки водным раствором NaHCO_3 . Выход нитрокетона 18%, динитросильвана III — 4% (последний получен нами из нитрокетона Па дальнейшим нитрованием смесью дымящей HNO_3 и конц. H_2SO_4).

Положение нитрогруппы в кетоне Па подтверждается расчетом химического сдвига 3-Н по аддитивной схеме с использованием инкремента для нитрогруппы в гексацетоне [7]. Расчетное значение δ для 4-нитрозамещенного (7,86 м. д.) хорошо согласуется с наблюдаемым экспериментально химическим сдвигом протона 3-Н (7,75 м. д.). Нитрокетон Па превращен в тиосемикарбазон (Пг), 4-нитрофенилгидразон (Пд) и 2,4-динитрофенилгидразон (Пе).



Лучшие результаты получены при нитровании оксима Ib и семикарбазона Iv.

В сопоставимых условиях (1,2 моль HNO_3 , $-15...-5$ °С, продолжительность нитрования 2,5...3,0 ч) из кетона Ia, его оксима Ib и семикарбазона Iv получено нитрозамещенных (Па—в) 9, 32 и 51% соответственно (для соединений Пб и Пв выходы включают часть продукта реакции, гидролизовавшаяся до нитрокетона Па в процессе выделения после выливания реакционной смеси на лед до экстракции эфиром). Увеличение количества HNO_3 в реакционной смеси до 1,5 моль несколько повышает выходы. В случае семикарбазона повышение температуры нитрования до 5 °С или увеличение содержания HNO_3 до 3 моль резко понижает выход нитропродукта. Данные по нитрованию соединений Ia—в приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сводные данные по нитрованию соединений Ia—в

Исходное соединение	Условия нитрования			Нитро-продукт	Метод синтеза	Выход, %
	HNO_3 , моль	продолжительность реакции, ч	температура реакции, °С			
Ia	1,2	2	-15...-5	Па	А	9
	2	2,5	-10...-5	Па, III	А	26, 4
Iб	1,2	3	-15...-5	Па, Пб	А	6, 26
	1,5	3	-10...-5	Па, Пб	А	5, 33
Iв	1,2	3	-15...-5	Па, Пв	А	17, 34
	1,5	4	-7...-1	Па, Пв	А	50, 3*
	1,5	3	-8...-6	Па	Б	59
	2,0	3	-5...0	II	Б	44

* Экстракция эфиром через 3 ч после выливания на лед.

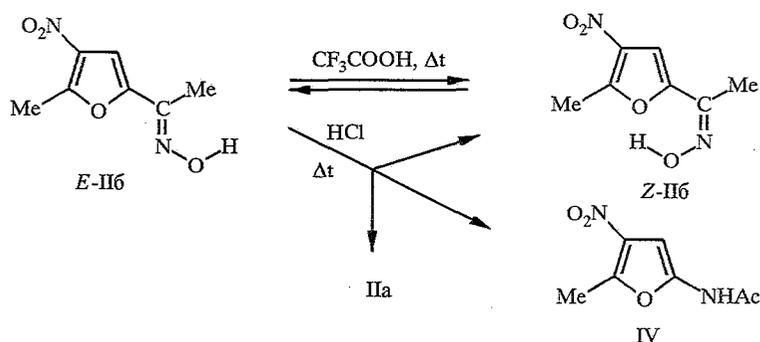
Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т _{пл.} °С	Выход, % (метод)
		С	Н	N		
IIa	C ₇ H ₇ NO ₄	<u>49,43</u>	<u>4,08</u>	<u>8,16</u>	80...81	9 (A), 59 (B)
		49,71	4,17	8,28		
E-IIb	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄	<u>45,90</u>	<u>4,35</u>	<u>15,65</u>	252...253 (разл.)	36 (A)
		45,66	4,36	15,21		
IIв	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₄	<u>44,47</u>	<u>4,54</u>	<u>25,03</u>	226...228	51 (A)
		44,21	4,46	24,77		
IIг	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₃ S	<u>39,51</u>	<u>5,07</u>	<u>22,97</u>	215...216	80
		39,66	4,98	23,13		
IIд	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₅	<u>51,22</u>	<u>4,17</u>	<u>18,63</u>	215...217	90
		51,32	3,97	18,41		
IIe	C ₁₃ H ₁₁ N ₅ O ₇	<u>44,46</u>	<u>3,07</u>	<u>20,07</u>	>300	95
		44,71	3,17	20,34		
III	C ₅ H ₄ N ₂ O ₅	<u>34,67</u>	<u>3,17</u>	<u>16,01</u>	73...74 [5]	58 (B)
		34,90	3,34	16,28		
IV	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄	<u>45,47</u>	<u>4,50</u>	<u>15,37</u>	252...253 (разл.)	25
		45,66	4,36	15,21		
V	C ₁₄ H ₈ N ₄ O ₁₀	<u>43,02</u>	<u>2,20</u>	<u>14,01</u>	137...139	77
		42,87	2,05	14,30		
VI	C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₄	<u>25,50</u>	<u>1,70</u>	<u>4,10</u>	56...58	5
		25,72	1,54	4,38		
VII	C ₇ H ₆ BrNO ₄	<u>34,15</u>	<u>3,03</u>	<u>5,90</u>	82...84	82
		33,85	2,85	5,65		
VIII	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₃	<u>58,97</u>	<u>3,51</u>	<u>17,17</u>	214...215	80
		59,21	3,73	17,28		
IX	C ₁₁ H ₈ N ₄ O ₃	<u>53,70</u>	<u>3,21</u>	<u>22,70</u>	280 (разл.)	73
		54,10	3,31	22,94		
X	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₄ S	<u>43,01</u>	<u>3,76</u>	<u>23,09</u>	285...286	92
		42,80	3,53	23,32		

Результаты нитрования показывают, что в ряду 5-метил-2-ацетилфурана, как и 2-ацетилфурана выходы нитропродуктов возрастают в последовательности кетон—оксим—семикарбазон и примерно одинаковы по величине.

При нитровании соединений Ia—в среди продуктов не обнаружено 5-нитросильвана — основного продукта нитрования 5-метил-2-фуранкарбоновой кислоты [8] и 5-метил-2-фуранальдегида [9] смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида. Не обнаружены также и продукты окисления 5-метилгруппы в формильную, что частично имело место при нитровании HNO₃ в конц. H₂SO₄ этилового эфира 5-метил-2-фуранкарбоновой кислоты [10]. Последнее в свете работы [1] объясняется меньшей *m*-ориентирующей способностью комплекса с кислотой группы COOC₂H₅, чем групп CHO и COCH₃. В условиях нитрования оксима и семикарбазона (Iб, в) не наблюдалось образования 3,5-динитросильвана (III).

Кипячение нитрооксима IIб с 9% соляной кислотой в течение 4 ч привело, согласно спектру ПМР, к смеси нитрокетона IIa и продукта бекмановской перегруппировки нитрооксима — 2-ацетамин-5-метил-4-нитрофурана (IV) — при мольном соотношении 3 : 1. Строение соединения IV доказано с помощью ПМР, УФ, ИК и масс-спектров.



При попытке синтеза соединения IV из нитрооксима нагреванием в трифторуксусной кислоте (подобно перегруппировке оксима ацетофенона в ацетанилид [11]) получены лишь его следы, а основным продуктом оказался Z-изомер нитрооксима (Z-IIIб). Продукт Z-IIIб, выделенный методом препаративной хроматографии, оказался малостабильным и к моменту записи спектра ПМР содержал ~20% E-изомера. Через 2 месяца весь Z-изомер превратился в E-изомер. Для уточнения строения оксимонов синтезированный из нитрокетона оксим ^{15}N кипятили в трифторуксусной кислоте и после удаления растворителя, смесь E- и Z-изомеров анализировали с помощью спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N (табл. 3, 4).

Таблица 3

Спектры ПМР синтезированных соединений

Соединение	Растворитель*	Химические сдвиги, δ , м. д.			
		фурановый цикл		$\omega\text{-CH}_3$	другие группы
		3-Н κ^2	5- CH_3 д^2		
IIIa	A	7,75	2,79	2,48	
	D	8,08	2,76	2,45	
E-IIIб	A	7,09	2,69	2,12	11,35 (1H, уш. с, OH)
	D	7,33	2,70	2,06	11,59 (1H, уш. с, OH)
Z-IIIб	D	7,64	2,76	2,16	11,83 (1H, уш. с, OH)
IIIв	D	7,53	2,71	2,11	6,52 (2H, уш. с, NH ₂); 9,60 (1H, уш. с, NH)
IIIг	D	7,76	2,71	2,21	7,91 и 8,38 (по 1H, уш. с, NH ₂); 10,44 (1H, уш. с, NH)
III	A	8,00	2,73	—	
	D	8,33	2,82		
IV	A	7,46	2,56		2,42 (3H, с, COCH ₃); 9,87 (1H, уш. с, NH)
	D	7,36	2,49		2,34 (3H, с, COCH ₃); 11,3 (1H, уш. с, NH)
V	A	8,29	2,89		
		8,12	2,83		
	D	8,51	2,84		
VI	A	8,34	2,79		
		8,13	2,91		7,17 (1H, с, CHBr ₂)
VII	A	7,95	2,87		4,55 (2H, с, CH ₂ Br)
VIII	D	7,29	2,77		Имидазопиридин: 6,90 (1H, т. д, 6-Н); 7,60 (2H, м, 7-Н, 8-Н); 8,34 (1H, с, 3-Н); 8,58 (1H, д, 5-Н), $J_{6,7} = 6,7$, $J_{6,8} = 1,2$, $J_{7,8} = 9$ Гц
IX	D	7,40	2,79		Имидазопиримидин: 7,12 (1H, д. д, 6-Н); 8,32 (1H, с, 3-Н); 8,62 (1H, д. д, 7-Н); 9,0 (1H, д. д, 5-Н), $J_{5,6} = 6,7$ Гц, $J_{5,7} = 2$ Гц
X	D	7,12	2,74		2,16 (3H, с, COCH ₃); 7,55 (1H, с, 5-Н тиазола); 12,42 (1H, уш. с, NH)

* A — ацетон-D₆, D — ДМСО-D₆.

*2 $J_{3\text{-H}, 5\text{-CH}_3} = 0,44$ Гц.

Таблица 4

Спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N *E*- и *Z*-изомеров
нитрооксима (IIб) в ДМСО- D_6

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.							
	2-С	3-С	4-С	5-С	5-СН ₃	С=N	ω -СН ₃	^{15}N
<i>E</i> -IIб	149,13	104,71	135,9	156,40	14,10	145,10	10,70	-12,7
<i>Z</i> -IIб	141,20	111,73	136,46	153,23	14,08	144,0	16,84	-20,7

Соединение	КССВ, J , Гц			
	^{15}N , С=N	^{15}N , 2-С	^{15}N , 3-С	^{15}N , ω -СН ₃
<i>E</i> -IIб	3,6	10,7	2,4	1,9
<i>Z</i> -IIб	2,5	2,2	1,0	4,2

* Спектры ПМР см. табл. 3.

Оксим, полученный нитрованием (несмотря на то, что исходный оксим Ib был смесью *E*- и *Z*-изомеров), имеет *E*-конфигурацию, так как в соответствии с работой [12] КССВ $^2J_{(15\text{N}, 2-\text{C})} = 10,7$ Гц, $^3J_{(15\text{N}, \omega-\text{СН}_3)} = 1,9$ Гц. Те же геминальные КССВ для *Z*-изомера соответственно равны 2,2 и 4,2 Гц.

Факт, что температуры плавления *E*-нитрооксима (*E*-IIб) и 2-ацетаминно-5-метил-4-нитрофурана (IV) совпадают, наводит на мысль, что нагревание *E*-IIб вызывает бекмановскую перегруппировку. В микроскопе прибора по определению температуры плавления было видно изменение формы кристаллов с дисковидной на низкие шестигранные призмы при нагреве выше 200 °С.

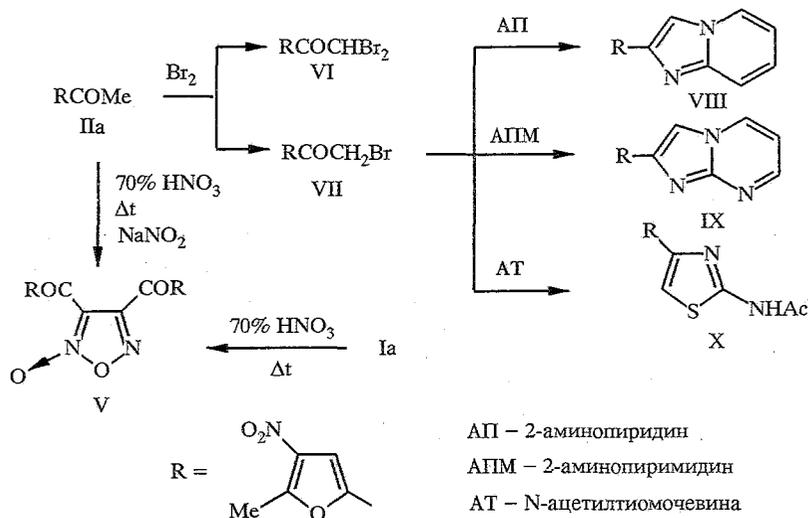
Таблица 5

УФ, ИК и масс-спектры производных 4-нитрофурана

Соединение	УФ спектр, λ , нм (lg ϵ)	ИК спектр, см^{-1}	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %)
IIа	263 (4,42)	1685 (C=O), 1545, 1340 (NO ₂)	169 (72, M ⁺), 154 (93), 153 (10), 139 (17), 108 (35), 93 (15), 81 (20), 69 (25), 60(24), 57 (38), 55 (38), 52 (50), 43 (45), 41 (50), 28 (100), 18 (83), 17 (93)
<i>E</i> -IIб	261 (4,34) 328 (3,60)	1660 (C=N), 1520, 1340 (NO ₂)	184 (87, M ⁺), 168 (11), 167 (41), 137 (22), 121 (19), 107 (11), 93 (13), 80 (30), 79(14), 68 (30), 67 (22), 52 (56), 51 (51), 43 (47), 42 (100), 28 (42), 18 (65)
<i>Z</i> -IIб	264 (4,36) 322 (3,86)	1520, 1338 (NO ₂)	184 (3, M ⁺), 168 (100), 155 (10), 153 (10), 151 (40), 138 (10), 121 (18), 93 (65), 80 (20), 79 (32), 70 (12), 63 (10), 53 (38), 52 (21), 43 (80), 36 (57)
III	217 (4,05) 300 (3,98)	1540, 1340 (NO ₂)	172 (82, M ⁺), 142 (11), 125 (6), 95 (22), 81 (30), 79 (26), 52 (98), 51 (98), 43 (100), 42 (80), 31 (89), 15 (100)
IV	256 (4,14)	1715 (NHCO) 1540, 1340 (NO ₂) 3300 (NH)	184 (47, M ⁺), 168 (58), 167 (66), 137 (42), 121 (30), 108 (65), 107 (9), 96 (90), 93 (15), 80 (33), 79 (24), 68 (20), 67 (13), 52 (74), 51 (48), 43 (100), 42 (58), 28 (59), 17 (50)

Нитрокетон IIa из нитросемикарбазона IIб легко получен при действии 20% H₂SO₄. После 2 ч кипячения или 16 ч выдерживания при комнатной температуре эфиром извлекают 76...80% нитрокетона.

Разработан упрощенный метод получения нитрокетона из семикарбазона IV (см. экспериментальную часть, метод Б): после нитрования его 1,5 моль HNO₃ при -8...-3 °С реакционную смесь выливают на лед и оставляют на 16 ч при комнатной температуре до полного гидролиза нитросемикарбазона в нитрокетон, который извлекают эфиром (выход до 59%). Нагревание нитрокетона IIa с 70% HNO₃ при инициировании реакции кристаллами NaNO₂ приводит к ди(5-метил-4-нитро-2-фурил)фуроксану (V) с выходом 77%. Это же соединение (с выходом 6%) образуется при легком подогревании 2-ацетил-5-метилфурана Ia с 70% HNO₃.



Действием 1 моль брома на нитрокетон получены бромкетон VII, в качестве побочного продукта — дибромкетон VI. Из бромкетона реакцией с соответствующими соединениями синтезированы 2-(5-метил-4-нитро-2-фурил)замещенные имидазо[1,2-*a*]пиридин (VIII), имидазо[1,2-*a*]пиримидин (IX) и 2-ацетимино-4-(5-метил-4-нитро-2-фурил)тиазол (X), которые не удалось получить нитрованием их денитроаналогов — образовывались лишь полимеры, как это показано [13] на примере 2-(5-метил-2-фурил)имидазо[1,2-*a*]пиридина.

Производные 3-нитросильвана имеют дощковидную кристаллическую форму (кроме соединений IV и VII), легко сублимируются и дают красное окрашивание со щелочами, особенно интенсивное в случае нитрокетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах бензол—этилацетат, 3 : 1; бензол—тетрагидрофуран—уксусная кислота, 48 : 6 : 1, а также с помощью спектров ПМР. Препаративное хроматографическое разделение смесей выполнено на пластинках Kieselgel 60 UV-254 (20×20 см, толщина 2 мм) в тех же системах. Спектры ПМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N регистрировали на приборе Bruker WH-90/DS в растворах ДМСО-D₆ и ацетона-D₆ (внутренний стандарт TMS), УФ спектры — на спектрометре Specord UV-vis в растворе диоксиана (концентрация 5×10⁻⁵ М, толщина слоя 1 см), ИК спектры — Perkin-Elmer 580B в вазелиновом масле, масс-спектры — на приборе MS-50 (70 эВ) с прямым вводом образца. Температуры плавления определены на столике типа Voetius и не корректированы.

Характеристики и спектральные данные полученных соединений приведены в табл. 1—5.

Оксим 2-ацетил-5-метилфурана (Iб) получен по методу работы [14] для *E*-изомера, однако по спектру ПМР в ацетоне- D_6 состоял, в соответствии с данными работы [12], из 85...90% *E*- и 10...15% *Z*-изомера.

Общая методика нитрования соединений Ia—в. А. Растворяют при охлаждении и интенсивном перемешивании 0,1 моль соединения Ia—в в 100 мл конц. H_2SO_4 , затем в течение 45...60 мин добавляют, следя за температурой, 0,12...0,15 моль 70% HNO_3 в двойном объеме конц. H_2SO_4 , продолжают перемешивание при той же температуре 1...2 ч, после чего реакцию смесь выливают на 500 г льда с водой. Наблюдается сильное выделение газов, в том числе нитрозных. Всплывший продукт IIa—в отфильтровывают, промывают водой, фильтрат экстрагируют эфиром. Экстракт (~400 мл) промывают водой, водным раствором $NaHCO_3$, снова водой, сушат $MgSO_4$. После отгонки растворителя получают дополнительно нитропродукты IIa—в в смеси с непрореагировавшими исходными соединениями, а в случае нитрования оксима и семикарбазона — также с продуктами их гидролиза — кетонами Ia и IIa. Выход продуктов гидролиза возрастает с увеличением времени между выливанием на лед и экстрагированием эфиром. Нитрокетон отделяют от кетона Ia, растирая их смесь с небольшим количеством этанола. Мольное соотношение HNO_3 : кетон, температуры и продолжительность реакции, состав и выходы продуктов нитрования приведены в табл. 1.

2-Ацетил-5-метил-4-нитрофуран (IIa). Б. Растворяют 12,7 г (70 ммоль) семикарбазона Ib в 70 мл конц. H_2SO_4 при $-10...-6^\circ C$, внося при перемешивании небольшими порциями, затем при $-8...-6^\circ C$ в течение 40 мин приливают смесь 6,6 мл (105 ммоль) 70% HNO_3 в 15 мл конц. H_2SO_4 и перемешивают еще 2 ч при $-8...-3^\circ C$. Реакционную смесь выливают на 500 г льда с водой и оставляют на ночь (~16 ч) при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 1,8 г нитрокетона IIa, $T_{пл}$ 76...79 $^\circ C$. Фильтрат экстрагируют эфиром, экстракт (~400 мл) промывают водой, раствором $NaHCO_3$, водой и сушат $MgSO_4$. После отгонки растворителя дополнительно получают 5,2 г нитрокетона. Общий выход 7,0 г.

В. 3,5-Динитросильван (III). В смесь, состоящую из 1 мл (22 ммоль) 94% HNO_3 и 20 мл 94% H_2SO_4 , при охлаждении льдом и перемешивании вносят по частям 1,69 г (10 ммоль) нитрокетона IIa, перемешивают еще 1 ч, выливают на лед. Эфиром извлекают 1,04 г соединения III. Перекристаллизовывают из этанола.

Аналогичное воздействие на 0,92 г (5 ммоль) нитрооксима IIб сопровождается выделением нитрозных газов. Выход динитросильвана III 0,19 г.

2-Ацетил-5-метил-4-нитрофуран (IIa) и 2-ацетамин-5-метил-4-нитрофуран (IV). Кипятят 4,82 г (26 ммоль) нитрооксима IIб с 120 мл 9% соляной кислоты 3 ч, экстракцией 300 мл эфира извлекают 3,3 г кристаллического продукта — смеси соединений IIa и IV (в мольных соотношениях 3:1, по спектру ПМР). Вычисленный выход соединения IIa 59%, IV — 18%.

Нагревают 0,7 г смеси IIa и IV с 7 мл этанола, по охлаждению отфильтровывают 0,16 г соединения IV. Нитрокетон IIa из смеси выделяют вакуум-сублимацией при нагревании на водяной бане.

Z-Оксим 2-ацетил-5-метил-4-нитрофурана (Z-IIб). Кипятят 3 ч 1,84 г (10 ммоль) *E*-оксима (*E*-IIб) в 10 мл трифторуксусной кислоты, растворитель отгоняют. Получают смесь *E*- и *Z*-изомеров, в соотношении 1 : 1, со следами соединения IV (по спектру ПМР и ТСХ). Продукты разделяют препаративной хроматографией на пластинках Kieselgel 60 UV-254 (20×20 см, толщина слоя 2 мм), элюент — бензол—тетрагидрофуран—уксусная кислота, 48 : 6 : 1. После элюирования соединения выделяют экстрагированием эфиром. Верхняя зона — *Z*-оксим с $T_{пл}$ ~200 $^\circ C$, ниже — *E*-оксим, еще ниже узкая зона — возможный продукт бекмановской перегруппировки *Z*-оксима [2,73 (ЗН, д, $J=0,44$ Гц, 5-CH₃); 2,90 (ЗН, д, NHCH₃); 7,96 (1Н, к, $J=0,44$ Гц, 3-Н); 11,43 м. д.], нижняя зона — соединение IV.

Ди(5-метил-4-нитро-2-фурил)фуроксан (V). А. Растворяют 1,69 г (10 ммоль) нитрокетона IIa в 15 мл 70% HNO_3 , медленно нагревают до 50 $^\circ C$ и бросают кристаллик $NaNO_2$ для иницирования реакции. С началом бурного выделения нитрозных газов обогрев прекращают. Через 30 мин осадок отфильтровывают, промывают водой и разбавленным этанолом. Выход 1,51 г. Перекристаллизовывают из метанола.

Б. Получают из 3,72 г (30 ммоль) кетона Ia как описано выше. Реакция начинается при нагревании до 50 $^\circ C$ без добавления $NaNO_2$. Выход 0,36 г.

2-Бромацетил-5-метил-4-нитрофуран (VII) и 2-дибромацетил-5-метил-4-нитрофуран (VI). К 5,08 г (30 ммоль) нитрокетона IIa в 30 мл ледяной уксусной кислоты при 60 $^\circ C$ и перемешивании в течение 15 мин добавляют по каплям раствор 1,52 мл (30 ммоль) Br_2 в 5 мл ледяной

уксусной кислоты, перемешивают еще 1 ч, выливают на лед, отфильтровывают осадок, промывают водой. Получают 6,1 г сырого бромкетона; очищают кристаллизацией из водного этанола. Из фильтрата эфиром дополнительно извлекают 0,94 г смеси бромкетона и дибромкетона (молярное соотношение 6:4 по спектру ПМР). Различие форм кристаллов (бромкетон — кубические кристаллы, дибромкетон — досковидные) позволяют разделить смесь.

2-(5-Метил-4-нитро-2-фурил)имидазо[1,2-*a*]пиридин (VIII). Кипятят 5 ч 1,24 г (5 ммоль) бромкетона VII и 0,47 г (5 ммоль) 2-аминопиридина в 10 мл этанола, разбавляют водой, осадок отфильтровывают. Выход 1,02 г. Перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

2-(5-Метил-4-нитро-2-фурил)имидазо[1,2-*a*]пиримидин (IX). Получают аналогично из 1,24 г бромкетона VII и 0,48 г (5 ммоль) 2-аминопиримидина. Выход 0,88 г. Перекристаллизовывают из водного ДМФА.

2-Ацетамино-4-(5-метил-4-нитро-2-фурил)тиазол (X). Кипятят 2 ч 1,24 г (5 ммоль) бромкетона VII и 0,6 г (5 ммоль) N-ацетилтиомочевины в 10 мл этанола, разбавляют водой, отфильтровывают осадок (1,19 г), перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Л. И., Карманова И. Б., Громова Г. П., Новикова Э. И., Гольдфарб Я. Л., Богданов В. С., Шмелев Л. В. // ЖОрХ. — 1973. — Т. 9. — С. 1499.
2. Салдабол Н. О., Гиллер С. А. // Химия гетероциклических соединений. Сб. 2. Кислородсодержащие гетероциклы. — Рига: Зинатне, 1970. — С. 118.
3. Pat. 2612209 Ger. Offen / Rainer G. // С. А. — 1978. — Vol. 88. — 6707.
4. Hayes K., O'Keefe Ch. // J. Org. Chem. — 1954. — Vol. 19. — P. 1897.
5. Rinkes I. // Rec. trav. chim. — 1931. — Т. 50. — P. 981.
6. Салдабол Н. О., Славинская В. А., Попелис Ю. Ю., Мажейка И. Б. // Латв. хим. журн. — В печати).
7. Gronowitz S., Johnson I., Hornfeldt A.-B. // Chem. scripta. — 1975. — Vol. 7. — P. 211.
8. Rinkes I. // Rec. trav. chim. — 1930. — Т. 49. — P. 1118.
9. Мочалов С. С., Абдельразек Ф. М., Грязнов С. М., Сурикова Т. П., Шабаров Ю. С. // ХГС. — 1983. — № 7. — С. 881.
10. Салдабол Н. О., Славинская В. А., Попелис Ю. Ю., Мажейка И. Б. // ХГС. — В печати.
11. Hudlicky M. // Chem. Listy. — 1957. — Vol. 51. — P. 470.
12. Лиепиньш Э. Э., Салдабол Н. О. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 17. — С. 521.
13. Салдабол Н. О., Лиепиньш Э. Э., Попелис Ю. Ю., Гавар Р. А., Баумане Л. Х., Биргеле И. С. // ЖОрХ. — 1979. — Т. 15. — С. 2534.
14. Ocskay G., Vargha L. // Tetrahedron. — 1958. — Vol. 2. — P. 140.

Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006
e-mail: elmira@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 08.02.99