

Г. Д. Крапивин, Н. И. Вальтер, В. Е. Заводник, Д. Вегх,  
Л. Фишера, В. Г. Кульневич

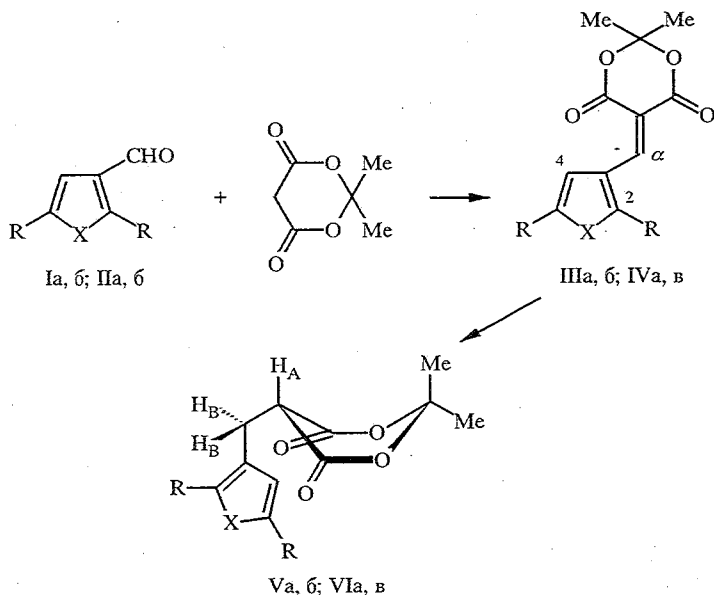
2,2-ДИМЕТИЛ-5-(5-R-ФУРФУРИЛИДЕН)-1,3-ДИОКСАН-4,6-ДИОНЫ

7\*. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА  
2,2-ДИМЕТИЛ-5-(3-ФУРФУРИЛИДЕН-  
И 3-ТЕНИЛИДЕН)-1,3-ДИОКСАН-4,6-ДИОНОВ

Взаимодействием 2,5-R,R-фуран (тиофен)-3-карбальдегидов с кислотой Мельдрума получены соответствующие фурфурилиден (тенилиден)-3-диоксандионы. Методом РСА показано, что они имеют *s-транс*-расположение связи C(2)=C(3) пятичленного гетероцикла и экзоциклической кратной связи. Обсуждается характер сопряжения в их молекулах с учетом данных РСА, ЭСП и ЯМР. Селективным ионным гидрированием экзоциклической двойной связи синтезированных соединений получены соответствующие [фурфурил(тенил)-3]диоксандионы.

Ранее нами показано, что фуран-2- и тиофен-2-карбальдегиды в мягких условиях взаимодействуют с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом (кислотой Мельдрума), причем образующиеся 2-фурфурилиденпроизводные имеют *s-цис*-, а 2-тенилиденные — *s-транс*-конформации [1—5].

Исходя из этого представлялось интересным синтезировать аналогичные производные фуран-3- (Ia,б) и тиофен-3-карбальдегидов (IIa,в) — фурфурилиден- (IIIa,б) и тенилидендиоксандионы (IVa,в) и изучить их стереохимию.



I, III, V X=O; II, IV, VI X=S; I—VI a R=H, б R=Me, в R=Br

Для получения соединений IIIa,б и IVa,в использована, как и ранее, реакция Кневенагеля, выходы целевых продуктов составили 70...95% (табл. 1).

\* Сообщение 6 см. [1].

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		T <sub>пл.</sub> °C	УФ спектр, λ <sub>max</sub> , нм (lg ε)	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>	Выход, %
		C	H				
IIIa	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	59,6 59,5	4,6 4,5	128...129	327 (4,14)	1788, 1774, 1740	93
IIIб	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	62,2 62,4	5,8 5,6	136...137	367 (4,58)	1720, 1710	80
IVa	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S	55,5 55,5	4,4 4,2	106...107	335 (4,22)	1723	95
IVб	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	33,4 33,4	2,1 2,0	140...141	355 (3,80)	1740, 1724	70
Va	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	59,1 58,9	5,1 5,4	80...82	269 (3,48)	1760, 1745	85
Vб	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	61,7 61,9	6,5 6,4	81...82	275 (3,63)	1760, 1720	70
VIa	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S	55,2 55,0	5,2 5,0	83...84	271 (3,70)	1788, 1743	90
VIб	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	33,3 33,2	2,7 2,5	104...105	262 (4,19)	1788, 1745	64

\* Приведено только значение максимума длинноволнового поглощения, характеризующего π,π\*-переход системы сопряжения молекулы.

Анализ спектров ПМР соединений IIIa,б и IVa,в (табл. 2) не дает однозначного ответа на вопрос о конформации молекул, хотя очевидно, что для 2,5-диметил- и 2,5-дибромпроизводных этого ряда реальной может быть только *s-транс*-форма. Поэтому нами проведено рентгеноструктурное исследование 2,5-незамещенного (IIIa) и 2,5-диметилзамещенного (IIIб) фуруридилендиоксидионов (см. табл. 3, 4 и рис. 1, 2).

Проекции пространственных моделей соединений IIIa и IIIб представлены на рисунках 1 и 2. Как видно, обе молекулы имеют *s-транс* взаимное расположение связи C(α)=C(β) фуранового кольца и экзоциклической кратной связи с внутримолекулярной водородной связью между атомами Н(11) и О(4). Параметры водородной связи для молекул IIIa и IIIб (в скобках) соответственно: межатомные расстояния Н(11)...О(4) и С(11)...О(4)

Таблица 2

## Данные спектров ПМР соединений IIIa,б, IVa,в

Соединение	Химические сдвиги в ацетоне-D <sub>6</sub> , м. д., КССВ (J), Гц				
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C (6H, c)	α-H (J <sub>a4</sub> )	гетарил		
			2-H (J <sub>24</sub> )	4-H (J <sub>45</sub> )	5-H (J <sub>52</sub> )
IIIa	1,67	8,22 д J <sub>a5</sub> = 0,6	8,62 д. д (0,8)	7,25 д. д (2,0)	7,60 д. д. д (1,6)
IIIб*	1,63	8,06 д (0,6)		6,95 д	
IVa	1,68	8,32 д.д J <sub>a2</sub> = 1,0 J <sub>a5</sub> = 0,8	8,82 д. д. д (1,2)	7,93 д. д (5,4)	7,53 д. д (3,0)
IVв	1,69	8,03 д (0,5)		8,13 д	

\* Другие сигналы: 2,48 (3H, c, 2-CH<sub>3</sub>), 2,22 (3H, c, 5-CH<sub>3</sub>), J<sub>CH34</sub> = 1,0.

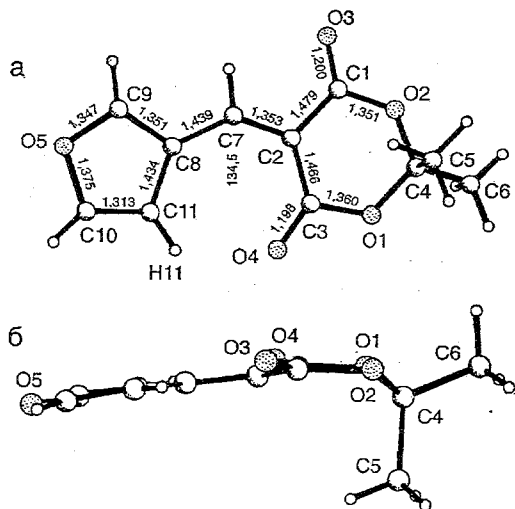


Рис. 1. Проекция пространственных моделей соединения IIIa на плоскости: а — «дно ванны», б — «зеркальная симметрия» диоксандионового цикла

равны 2,219 и 2,895 (2,365 и 2,943 Å), валентные углы C(11)—H(11)...O(4) и H(11)...O(4)—C(3) равны 124,9 и 123,3 (126,4 и 127,7°). Внутренние напряжения в семичленном экзоцикле, включающем упомянутую водородную связь, в основном проявляются в увеличении валентного угла C(2)C(7)C(8) до 134,5 (134,2°) и выворачивании фуранового цикла из плоскости C(1)C(2)C(3) на 1,3 (12,4°).

Диоксандионовый цикл в кристаллах обеих молекул имеет конформацию искаженной ванны, у которой углы между плоскостями «дна ванны» (O(1)O(2)C(1)C(3)) и «стенок ванны» (C(1)C(2)C(3) и O(1)O(2)C(4)) равны соответственно 9,2 и 40,5 (15,4 и 41,0°).

В растворах соединений III, IV, очевидно, происходит быстрая инверсия ваннообразной конформации диоксандионового цикла, так как в спектрах ПМР этих соединений, как и описанных ранее фурфурилиден-2-

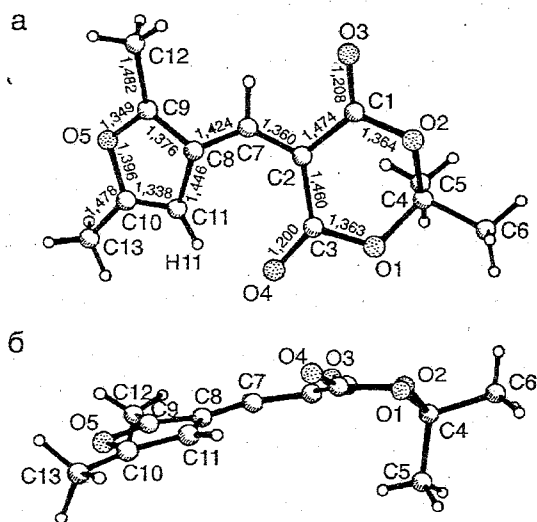


Рис. 2. Проекция пространственных моделей соединения IIIb на плоскости: а — «дно ванны», б — «зеркальная симметрия» диоксандионового цикла

Координаты атомов (С, О  $\times 10^4$ ; Н  $\times 10^3$ ) молекулы соединения IIIa и температурные факторы ( $\times 10^3$ )

Атом	x	y	z	U
O(1)	5060(2)	5262(1)	2247(1)	57(1)
O(2)	7677(2)	6194(1)	3007(1)	63(1)
O(3)	7426(2)	6750(1)	5073(1)	69(1)
O(4)	2155(2)	4886(1)	3561(2)	67(1)
O(5)	1178(3)	7027(1)	8490(2)	71(1)
C(1)	6528(3)	5865(1)	1783(2)	58(1)
C(2)	8282(5)	5574(2)	871(4)	86(1)
C(3)	5236(6)	6377(2)	1009(3)	79(1)
C(4)	6520(3)	6336(1)	4220(2)	51(1)
C(5)	3706(3)	5330(1)	3394(2)	48(1)
C(6)	4327(3)	5933(1)	4389(2)	43(1)
C(7)	2843(3)	6038(1)	5446(2)	46(1)
C(8)	2779(3)	6538(1)	6614(2)	46(1)
C(9)	951(4)	6518(1)	7460(2)	60(1)
C(10)	4254(4)	7117(1)	7181(2)	59(1)
C(11)	3251(4)	7387(1)	8281(3)	62(1)
H(21)	903(5)	523(2)	148(3)	13(1)
H(22)	754(4)	535(1)	3(3)	10(1)
H(23)	940(4)	596(1)	56(3)	10(1)
H(31)	440(4)	612(1)	16(2)	9(1)
H(32)	615(4)	677(1)	68(3)	9(1)
H(33)	406(4)	654(1)	160(3)	8(1)
H(7)	148(3)	571(1)	541(2)	5(1)
H(9)	-46(3)	623(1)	743(2)	7(1)
H(10)	564(3)	727(1)	681(2)	6(1)
H(11)	362(4)	772(1)	894(3)	8(1)

производных, даже при  $-80^\circ\text{C}$  наблюдается лишь один синглетный сигнал шести протонов метильных групп.

Сопряжение в молекулах IIIa, б проявляется в изменениях межатомных расстояний, при этом сохраняется нормальное альтернирование формально двойных и ординарных связей в системе связей от кислорода фуранового кольца O(5) через атомы C(9), C(8), C(7) и C(2) к карбонильным группам диоксанионового цикла. Кратная связь C(10)=C(11) не участвует в сопряжении, о чем свидетельствуют экстремально большие для фуранового кольца межатомные расстояния O(5)—C(10) и C(8)—C(11).

Необходимо также отметить достоверное и достаточно значительное ( $\sim 0,025 \text{ \AA}$ ) увеличение длин формально кратных связей фуранового цикла при переходе от незамещенного фурана к его 2,5-диметилпроизводному. Возможно, это связано с переносом электронной плотности с метильных групп и сосредоточением ее именно на этих связях.

Электронные спектры соединений III, IV (см. табл. 1) имеют такие же широкие и симметричные полосы поглощения, обладающие положительной сольватохромией, как и спектры их фурфурилиден-2-аналогов; интересно отметить близость положения максимумов поглощения у соответствующих пар фурфурилиден-2- и -3-производных. Это, казалось бы, противоречит данным РСА о неучастии одной из формально кратных связей соединений I—IV в сопряжении. Однако, если учесть, что возбуждение соединений III и IV связано с разделением зарядов, то, возможно, в возбужденном состоянии изолированная кратная связь вступает в сопряжение через частично позитивированный атом кислорода фуранового кольца.

Координаты атомов (С, О  $\times 10^4$ ; Н  $\times 10^3$ ) молекулы соединения IIIб  
и температурные факторы ( $\times 10^3$ )

Атом	x	y	z	U
O(1)	8428(2)	5709(2)	7836(1)	54(1)
O(2)	7193(2)	4114(2)	9197(1)	53(1)
O(3)	6975(4)	1297(3)	8907(2)	70(1)
O(4)	9680(3)	4497(2)	6299(2)	58(1)
O(5)	7426(2)	-1095(2)	3550(2)	43(1)
C(1)	7271(4)	2583(3)	8490(2)	47(1)
C(2)	7788(3)	2652(3)	7290(2)	40(1)
C(3)	8671(4)	4290(3)	7059(2)	43(1)
C(4)	6993(3)	5596(3)	8638(2)	49(1)
C(5)	4952(4)	5479(4)	7994(2)	65(1)
C(6)	7540(5)	7138(4)	9602(3)	73(1)
C(7)	7513(3)	1151(3)	6508(2)	40(1)
C(8)	7671(3)	698(3)	5277(2)	37(1)
C(9)	7309(3)	-986(3)	4721(2)	39(1)
C(10)	7873(3)	565(3)	3331(2)	42(1)
C(11)	8039(3)	1673(3)	4352(2)	40(1)
C(12)	6844(4)	-2625(3)	5142(2)	49(1)
C(13)	8101(4)	713(4)	2088(2)	57(1)
H(51)	468(4)	447(4)	744(2)	9(1)
H(51)	483(5)	648(4)	754(3)	10(1)
H(53)	411(4)	552(3)	855(2)	7(1)
H(61)	880(4)	713(4)	1004(3)	11(1)
H(62)	670(3)	713(3)	1020(2)	7(1)
H(63)	747(4)	824(3)	928(2)	11(1)
H(7)	706(3)	21(2)	688(2)	5(1)
H(11)	835(2)	280(2)	444(1)	4(1)
H(121)	555(4)	-316(3)	489(2)	9(1)
H(122)	708(4)	-247(4)	598(3)	9(1)
H(123)	759(4)	-347(4)	480(2)	8(1)
H(131)	843(4)	189(4)	204(2)	8(1)
H(132)	918(4)	6(3)	180(2)	8(1)
H(133)	687(4)	32(3)	156(2)	7(1)

Сопряжение в молекулах соединений III, IV *a priori* должно активировать атом галогена в положении 2 (но не 5) пятичленного гетероцикла. Однако все наши попытки заместить любой из атомов брома в дибромиде IVb действием нуклеофилов оказались безуспешными.

«Жесткие» нуклеофилы обратимо присоединяются по углеродному атому экзоциклической кратной связи, подтверждая наличие свойств электро-нейтральных  $\pi$ -кислот Льюиса [2] и у рассматриваемого ряда соединений. Это позволило провести селективное ионное гидрирование указанной связи диоксанидионов III, IV, используя ранее описанную систему боргидрид натрия — соляная кислота [4], и получить соединения V, VI (табл. 1).

При гидрировании окраска реакционной массы исчезает, что является визуальным показателем окончания реакции. В ИК спектрах продуктов V и VI полосы поглощения карбонильных групп находятся в более высокочастотной области по сравнению с положением аналогичных полос в спектрах исходных соединений III и IV (см. табл. 1). Подобное смещение наблюдалось и в случае фурфурил(тенил)-2 производных [4].

Данные спектров ПМР соединений Va,б, VIa,в

Соединение	Химические сдвиги в ацетоне-D <sub>6</sub> , м. д., КССВ (J), Гц							
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C		CH(A) д	CH <sub>2</sub> (2B) т	J <sub>AB</sub>	гетарил		
	α-CH <sub>3</sub> , с	ε-CH <sub>3</sub> , с				4-Н	2-Н	5-Н
Va	1,64	1,85	4,38	3,20	5,2	6,35 д. д	7,30...7,35 м	
Vб*	1,50	1,72	4,70	3,00	4,7	5,72 с		
VIa	1,52	1,77	4,35	3,35	5,0	6,95 д* <sup>2</sup>	7,10 д	7,23 д. д * <sup>2</sup>
VIв	1,74	1,92	4,44	3,31	5,0	7,13 с		

\* Другие сигналы: 2,05 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 2,10 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>).

\*<sup>2</sup> J<sub>45</sub> = 4,8.

Спектры ПМР соединений V—VI (табл. 5) аналогичны спектрам соответствующих [фурфурил(тенил)-2]диоксандионов [4] и имеют характерный набор сигналов: два синглетных анизохронных сигнала протонов метильных групп изопропилиденового звена, мультиплетный сигнал системы АВ<sub>2</sub> протонов группировки СН—СН<sub>2</sub>, а также сигналы протонов пятичленного гетероцикла и заместителей в нем. Следовательно, фурфурил(тенил)-3-диоксандионы, как и их фурфурил(тенил)-2 аналоги, имеют характерное для этой группы соединений строение: диоксанный цикл имеет конформацию «жесткой ванны», метильные группы располагаются на аксиальной и экваториальной связях (что обуславливает неэквивалентность сигналов протонов этих групп), пятичленный гетероцикл располагается на экваториальной связи в плоскости зеркальной симметрии диоксандионового цикла. Наиболее вероятно, что кратная α,β-связь пятичленного гетероцикла заслонена насыщенной связью, как это имеет место в растворах фурфурил(тенил)-2 производных [4].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры растворов синтезированных соединений в этаноле записаны на спектрофотометре Specord M-40, ИК спектры — на спектрометрах Specord IR-75 и M-80 в таблетках КВг или в виде суспензии в вазелиновом масле (Шб), спектры ПМР — на спектрометрах Tesla BS-467A (60 МГц) и Bruker WM-250 (250 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе толуол—этанол, 20 : 3.

Рентгеноструктурное исследование соединений IIIa,б. Светло-желтые прозрачные моноклинные кристаллы соединения IIIa состава C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> выращены из этанольного раствора; параметры ячейки:  $a = 6,064(2)$ ,  $b = 18,950(3)$ ,  $c = 9,188(2)$  Å;  $\gamma = 96,42(2)^\circ$ ,  $V = 1049,2(0,8)$  Å<sup>3</sup>. Пространственная группа P 2<sub>1</sub>/a, Z = 4. Экспериментальные данные получены на автоматическом дифрактометре PT Syntex (MoKα-излучение, β-фильтр,  $\theta/2\theta$ -сканирование до  $2\theta_{\max} = 48^\circ$ ). Использовано 1050 отражений с  $I > 3\sigma(I)$ . Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [6] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов H) приближении до факторов расходимости  $R = 0,028$  и  $R_w = 0,032$ .

Светло-желтые прозрачные триклинные кристаллы соединения IIIб состава C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> выращены из раствора в смеси этанол—хлороформ, 1 : 1; параметры ячейки:  $a = 6,897(2)$ ,  $b = 7,969(2)$ ,  $c = 11,504(4)$  Å;  $\alpha = 99,15(2)$ ,  $\beta = 96,77(2)$ ,  $\gamma = 95,83(2)^\circ$ ,  $V = 615,2(3)$  Å<sup>3</sup>. Пространственная группа P-1, Z = 2. Экспериментальные данные получены на автоматическом дифрактометре NICOLET P3 (MoKα-излучение,  $\theta/2\theta$ -сканирование до  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ ). Использовано 1184 отражений с  $I > 3\sigma(I)$ . Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ

SHELXTL [6] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов Н) приближении до факторов расходимости  $R = 0,030$  и  $R_w = 0,034$ .

2,2-Диметил-5-(фурфурилен-3)-1,3-диоксан-4,6-дион (IIIa). К раствору 1,44 г (10 ммоль) кислоты Мельдрума в 20 мл спирта добавляют 0,96 г (10 ммоль) фуран-3-карбальдегида Ia и 1...2 капли триэтиламина. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 2...3 ч и далее охлаждают до 0 °С, выпавшие кристаллы продукта отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из этанола.

Аналогично исходя из альдегидов Ib и IIIa,b получают соединения IIIб, IVa,в соответственно.

2,2-Диметил-5-(фурфурил-3)-1,3-диоксан-4,6-дион (Va). К раствору 2,22 г (10 ммоль) соединения IIIa в 50 мл этанола при комнатной температуре и интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляют 0,2 г (5 ммоль)  $\text{NaNH}_4$  до обесцвечивания раствора. Далее реакционную массу охлаждают, добавляют 100 г толченого льда и подкисляют разбавленной (1 : 10) соляной кислотой до pH ~6. Выпавший бесцветный осадок продукта отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из спирта.

Аналогично, исходя из диоксандионов IIIб и IVa,в, получают соединения Vб и VIa,в соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Заводник В. Е., Каклюгина Т. Я., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 335.
2. Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г., Вальтер Н. И. // ХГС. — 1986. — № 10. — С. 1325.
3. Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г., Вальтер Н. И. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1338.
4. Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Вальтер Н. И., Бельский В. К., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1989. — № 9. — С. 1201.
5. Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Вальтер Н. И., Бельский В. К., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1453.
6. *Sheldrick G. M.* // *Computational Crystallography*. — N. Y.: Oxford Univ. Press., 1982. — P. 506.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072

Поступило в редакцию 25.10.94  
После переработки 05.06.95