

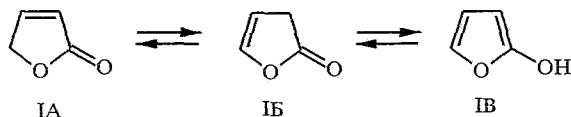
Г. Д. Крапивин, Н. Д. Кожина, Л. А. Черноусенко,
В. Е. Заводник

5Н-ФУРАН-2-ОН В РЕАКЦИИ ВИЛЬСМЕЙЕРА—ХААКА*

СИНТЕЗ β -ЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАНОВ.
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ
3-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛЕН-5-ФОРМИЛ-3Н-ФУРАН-2-ОНА
И 3,5-ДИ(2,2-ДИМЕТИЛ-4,6-ДИОКСО-1,3-ДИОКСАН-
5-ИЛИДЕНМЕТИЛ)ФУРАН-2-ОЛАТА ДИМЕТИЛАММОНИЯ

В результате взаимодействия 5Н-фуран-2-она с реагентом Вильсмейера—Хаака—Арнольда с последующим добавлением к реакционной смеси конц. HClO_4 получен перхлорат (3-диметиламинометилден-2-оксо-3Н-фуран-5-ил)метилениммония, гидролиз которого в разных условиях приводит к 3-диметиламинометилден-5-формил-3Н-фуран-2-ону либо к калиевой соли 5-гидроксифуран-2,4-дикарбальдегида. Исследовано взаимодействие последних с SH -кислотами. Методом рентгеноструктурного анализа доказаны структуры ключевых в данной работе соединений.

5Н-Фуран-2-он (I) является амбидентным соединением — слабой SH -кислотой, способной давать продукты конденсации с ароматическими альдегидами [2], и непредельным эфиром, присоединяющим электрофильные, нуклеофильные и радикальные агенты по кратной связи [3]. Кроме того, сам непредельный лактон I, в принципе, способен к прототропным таутомерным превращениям с миграцией кратной связи и ароматизацией:

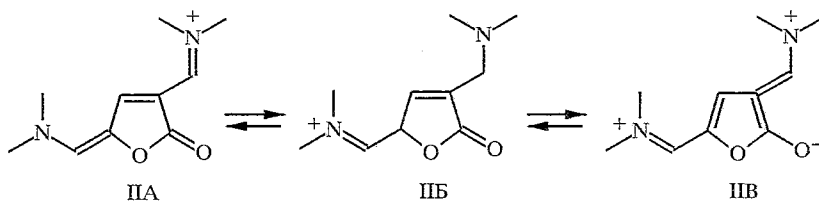


Последнюю таутомерную форму (IV) фиксируют в виде триметилсилилового эфира — продукта реакции с триметилсиланом [4].

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия соединения I с классическим реагентом Вильсмейера—Хаака—Арнольда (ВХА), образующимся, в частности, при смешении ДМФА с POCl_3 [5]. Известно, что реагент ВХА способен образовывать енамины с соединениями, содержащими активированное метиленовое звено, а также является весьма активным иминоалкилирующим агентом по отношению к ароматическим соединениям [6] и кратным связям [7]. В связи с этим представляло интерес выделить и охарактеризовать продукт взаимодействия фуранона I с реагентом ВХА и исследовать его поведение при гидролизе и реакциях с SH -кислотами (типичных для альдегидной группы в явной и скрытой, в виде енамина, формах).

Реагент ВХА получали по классической методике при мольном соотношении ДМФА : POCl_3 2 : 1, добавляли к нему 1 моль фуранона и выдерживали смесь при 60...70 °С 2 ч. Если после этого реакционную массу сразу нейтрализовать раствором поташа (классические условия реакции Вильсмейера), то выход продукта реакции очень низкий (возможно, из-за неустойчивости лактонного цикла в щелочной среде). Поэтому реакционную смесь после охлаждения разбавляли этанолом и добавляли небольшой избыток 70% хлорной кислоты. Через несколько минут выделялись желтые кристаллы соединения II ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_6$).

* Предварительное сообщение см. [1].



Полученный таким образом перхлорат II представляет собой типичное солеобразное соединение, хорошо растворимое в воде и устойчивое при хранении без доступа влаги. Согласно элементному анализу и спектральным данным (табл. 1, 2), оно является моноперхлоратом, катион которого можно представить набором канонических структур IIА—IIВ.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр (этанол), λ _{max} , нм (lg ε)	T _{пл} , °C	R _f	Выход, %
		C	H	N	Hal					
II	C ₁₀ H ₁₅ ClN ₂ O ₆	<u>40,62</u> 40,76	<u>5,22</u> 5,13	<u>9,45</u> 9,51	<u>12,10</u> 12,03	1725; 1740		245		93
III	C ₈ H ₉ NO ₅	<u>57,42</u> 57,46	<u>5,56</u> 5,43	<u>8,33</u> 8,38		1650; 1720	290 (3,84) 384 (4,53)	193...194	0,17	70
IV	C ₆ H ₃ O ₄ K	<u>40,41</u> 40,44	<u>1,39</u> 1,10			1720; 1655		235...240		73
Va	C ₁₅ H ₁₉ NO ₆	<u>58,50</u> 58,23	<u>6,24</u> 6,19	<u>4,35</u> 4,43		1713; 1725; 1738	413 (4,68)	172...173	0,49	13
Vб	C ₁₄ H ₁₇ NO ₅	<u>60,35</u> 60,19	<u>6,06</u> 6,14	<u>4,88</u> 5,02		1713; 1725; 1750	430 (4,53)	170...171	0,38	35
Vв	C ₁₃ H ₁₅ NO ₄	<u>62,55</u> 62,63	<u>5,92</u> 6,07	<u>5,37</u> 5,62		1710;	228 (4,63) 427 (4,23)	216...217	0,61	16
Vг	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄	<u>51,22</u> 51,41	<u>5,03</u> 4,80	<u>13,40</u> 13,33		1715	291 (3,51) 380 (3,96)	203...204	0,51	32
Vд	C ₁₂ H ₁₁ NO ₄	<u>61,55</u> 61,78	<u>4,96</u> 4,76	<u>5,83</u> 6,01		1720; 1760; 1780	457 (3,73)	250...251	0,77	30
Ve	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	<u>64,12</u> 63,98	<u>5,23</u> 5,37	<u>9,17</u> 9,33		1725; 1745; 1762; 2225	509 (4,34)	305...306	0,51	84
Vж	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄	<u>59,44</u> 59,52	<u>5,18</u> 5,38	<u>10,56</u> 10,69		1680; 1715; 2200	461 (4,62)	232...233	0,35	38
VIa	C ₂₀ H ₂₃ NO ₁₀	<u>54,61</u> 54,90	<u>5,57</u> 5,30	<u>3,00</u> 3,20		1680; 1720	558 (4,64)	191...192	0,12	68
VIб	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ O ₆	<u>57,76</u> 57,58	<u>5,37</u> 5,64	<u>11,28</u> 11,20		1700; 1990; 2015	539 (4,72)	186...187	0,28	57

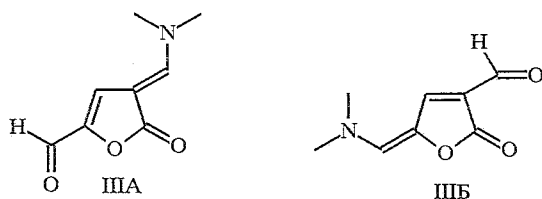
Спектры ПМР синтезированных соединений

Соединение	Растворитель	Химический сдвиг, δ , м. д., J, Гц
II	CF ₃ COOD	3,43 (3H, с, N—CH ₃); 3,47 (3H, с, N—CH ₃); 3,53 (3H, с, N—CH ₃); 3,57 (3H, с, N—CH ₃); 7,50 (1H, с, α -H); 7,85 (1H, с, β -H); 8,02 (1H, с, 4-H)
III	CDCl ₃	3,26 (3H, с, N—CH ₃); 3,46 (3H, с, N—CH ₃); 6,46 (1H, с, β -H); 7,66 (1H, с, 4-H); 9,56 (1H, с, CHO)
IV	DMCO-D ₆	7,30 (1H, с, 4-H); 8,73 (1H, с, CH α O); 9,27 (1H, с, CH β O)
Va	CDCl ₃	1,25 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 1,30 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 3,17 (3H, с, N—CH ₃); 3,25 (3H, с, N—CH ₃); 4,20 (2H, к, CH ₂ CH ₃); 4,30 (2H, к, CH ₂ CH ₃); 6,57 (1H, с, β -H); 6,93 (1H, с, 4-H); 7,23 (1H, с, α -H)
Vб	CDCl ₃	Е-изомер: 1,40 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 2,23 (3H, с, COCH ₃); 3,20 (3H, с, N—CH ₃); 3,26 (3H, с, N—CH ₃); 4,30 (2H, к, CH ₂ CH ₃); 6,73 (1H, с, β -H); 6,83 (1H, с, 4-H); 7,30 (1H, с, α -H); Z-изомер: 1,25 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 2,40 (3H, с, COCH ₃); 3,20 (3H, с, N—CH ₃); 3,26 (3H, с, N—CH ₃); 4,21 (2H, к, CH ₂ CH ₃); 6,63 (1H, с, β -H); 6,90 (1H, с, 4-H); 7,20 (1H, с, α -H); соотношение Z/E-изомеров = 2 : 3
Vв	CDCl ₃	2,23 (3H, с, COCH ₃); 2,40 (3H, с, COCH ₃); 3,20 (3H, с, N—CH ₃); 3,25 (3H, с, N—CH ₃); 6,73 (1H, с, β -H); 6,80 (1H, с, 4-H); 7,36 (1H, с, α -H)
Vг	CDCl ₃	Е-изомер: 3,30 (3H, с, N—CH ₃); 3,35 (3H, с, N—CH ₃); 6,70 (1H, с, α -H); 7,32 (1H, д, β -H); 7,40 (1H, д, γ -H); 7,45 (1H, с, 4-H)
Vд	CDCl ₃	3,18 (3H, с, N—CH ₃); 3,22 (3H, с, N—CH ₃); 7,45 (1H, с, α -H); 7,46 (1H, д, H _B); 7,53 (1H, с, 4-H); 7,58 (1H, д, β -H); 7,62 (1H, д, д, H _A , J _{AB} = 4,0, J _A β = 0,6)
Ve	CDCl ₃	1,46 (6H, с, 2 \times CH ₃); 3,23 (3H, с, N—CH ₃); 3,30 (3H, с, N—CH ₃); 6,31 (1H, д, γ -H); 6,73 (1H, с, α -H); 7,36 (1H, с, 4-H); 7,38 (1H, д, β -H, J β , γ = 16,0)
Vж	CDCl ₃	1,36 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 3,34 (3H, с, N—CH ₃); 3,40 (3H, с, N—CH ₃); 4,32 (2H, к, CH ₂ CH ₃); 7,42 (1H, с, α -H); 7,59 (1H, с, 4-H); 7,64 (1H, с, β -H)
VIa	(CD ₃) ₂ CO	1,69 (12H, с, 4 \times CH ₃); 3,00 (6H, с, N(CH ₃) ₂); 7,60 (1H, с, α -H); 8,18 (1H, с, β -H); 9,56 (1H, уш. с, 4-H)
VIб	CDCl ₃	1,33 (6H, т, 2 \times CH ₂ CH ₃); 2,89 (6H, с, N(CH ₃) ₂); 4,28 (4H, к, 2 \times CH ₂ CH ₃); 7,41 (1H, с, α -H); 7,95 (1H, с, 4-H); 7,97 (1H, с, β -H)
VIв	DMCO-D ₆	2,50 (6H, с, N(CH ₃) ₂); 7,35 (1H, с, α -H); 7,45 (1H, с, β -H); 7,70 (1H, с, 4-H)

Спектр ПМР соли II (табл. 2) содержит три синглетных сигнала олефиновых протонов равной интенсивности (1H) и сигналы 12 протонов двух диметиламиногрупп в виде четырех синглетов — каждого интенсивностью по 3H. Судя по наличию в ИК спектре этой соли (табл. 2) интенсивной полосы поглощения при 1740 см⁻¹, характерной для валентных колебаний лактонной карбонильной группы, вклад структуры IВ в общий резонанс незначителен.

В водном растворе при нагревании соль II гладко гидролизуется (оптимальные условия — 1 ч при 60...70 °С) до диенаминоальдегида III. Последний представляет собой желтое кристаллическое вещество с четкой температурой плавления (табл. 1). Полоса карбонильного поглощения альдегидной группы в результате сильного сопряжения смещена в область высоких частот (до 1650 см⁻¹) как, впрочем, и полоса поглощения лактонной карбонильной группы (1720 см⁻¹). В спектре ПМР (табл. 2) имеется характерный сигнал альдегидного протона, два синглетных сигнала олефиновых протонов (все три одинаковой интенсивности 1H) и два синглетных сигнала протонов диметиламиногруппы. Особенностью полученного альдегида является то, что он не дает типичных для альдегидов реакций с реактивами Фелинга и Толленса, не образует семи- и тиосемикарбазонов.

Анализ спектральных данных не позволяет сделать однозначного заключения о структуре полученного диенаминоальдегида, так как такому же набору сигналов может соответствовать две альтернативные структуры III (А и Б):



Для точного установления структуры и исследования особенностей сопряжения в молекуле проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла III, выращенного из раствора в этаноле. Проекция пространственной модели соединения III, основные межатомные расстояния и валентные углы представлены на рис. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3, координаты атомов в ячейке кристалла — в табл. 4.

Т а б л и ц а 3

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения III

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\varphi, \text{град.}$
O(1)—C(1)	1,392(4)	C(6)—N—C(7)	122,4(3)
O(1)—C(4)	1,391(4)	C(6)—N—C(8)	121,3(3)
O(2)—C(1)	1,220(4)	C(1)—O(1)—C(4)	106,6(2)
O(3)—C(5)	1,213(5)	O(1)—C(1)—O(2)	119,6(3)
N—C(6)	1,306(4)	C(1)—C(2)—C(3)	105,2(3)
N—C(7)	1,471(6)	C(2)—C(3)—C(4)	108,5(3)
N—C(8)	1,466(5)	C(3)—C(4)—O(1)	111,4(3)
C(1)—C(2)	1,446(5)	O(1)—C(4)—C(5)	120,3(3)
C(2)—C(3)	1,422(5)	C(4)—C(5)—O(3)	126,5(4)
C(2)—C(6)	1,380(5)		
C(3)—C(4)	1,343(5)		
C(4)—C(5)	1,430(5)		
C(6)—C(19)	1,522(6)		

Как видно из рис. 1, выделенный продукт гидролиза является 3-диметиламинометил-5-формил-2(3H)-фураноном. Молекула III в кристалле практически плоская, исключая водородные атомы метильных групп (среднее отклонение не превышает 0,027 Å), атомы кислорода альдегидной группы и лактонного кольца имеют взаимное *цис*-расположение.

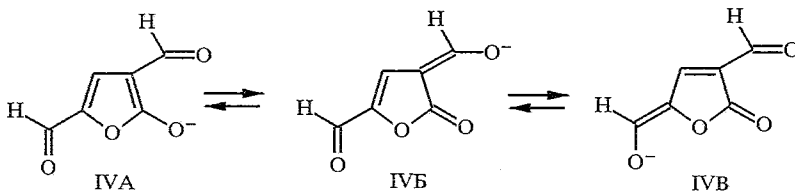
Сопряжение в системе связей между альдегидной и диметиламино-группой сильно искажает межатомные расстояния в молекуле. Так, формально простая связь C(6)—N очень сильно укорочена (до 1,306 Å), ее длина даже меньше, чем длина связи C=N в сопряженных системах (1,340 Å [8]). Сильно укорочена (на 0,04 Å по сравнению со стандартной) и формально ординарная связь C(2)—C(3). Напротив, формально двойные связи C(2)—C(6) и C(4)—C(5) значительно длиннее стандартных (на 0,03 и 0,015 Å соответственно). Отметим, что оба межатомных расстояния C—O в лактонном цикле значительно больше, чем в фурановом кольце (примерно на 0,02 Å), что, возможно, связано с отсутствием ароматичности в последнем.

Координаты атомов* ($\text{\AA} \times 10^4$) и температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в молекуле соединения III

Атом	x	y	z	U^{*2}
O(1)	5129(4)	6163(2)	7457(2)	41(1)
O(2)	1829(4)	5436(2)	6801(3)	55(1)
O(3)	9048(4)	7052(2)	8805(3)	66(1)
N	3606(4)	5992(2)	2173(3)	38(1)
C(1)	3560(6)	5854(3)	8379(4)	39(1)
C(2)	4422(5)	6104(2)	4879(4)	32(1)
C(3)	6557(6)	6552(3)	5134(4)	38(1)
C(4)	6921(6)	6580(3)	6643(4)	39(1)
C(5)	8813(7)	6993(3)	7434(5)	49(2)
C(6)	3154(6)	5861(2)	3618(4)	36(1)
C(7)	5722(7)	6442(4)	1640(5)	49(2)
C(8)	2056(8)	5636(4)	987(5)	56(2)
H(3)	754(6)	680(2)	442(4)	5(1)
H(5)	993(6)	726(3)	673(4)	5(1)
H(6)	171(6)	556(3)	383(4)	5(1)

* Координаты атомов водорода не приведены и могут быть получены у авторов.
 † Эквивалентные изотропные факторы определены как одна третья проекция ортогонализированного $U_{(i,j)}$ тензора.

Гидролиз соли II водным метанолом в присутствии KOH (или метилата калия) проходит более глубоко до 5-гидроксифуран-2,4-дикарбальдегида, выделенного в виде калиевой соли IV (табл. 1), анион которой может быть представлен набором резонансных структур:



Структуры IVB и IVB, видимо, вносят очень малый вклад в общий резонанс аниона, так как в ИК спектре (табл. 2) полоса поглощения карбонильной группы лактонного кольца отсутствует, полосы же карбонильного поглощения альдегидных групп сливаются в одну (1716 см^{-1}). В спектре ПМР сигналы неэквивалентных альдегидных протонов смещены в сильное поле (табл. 2), что свидетельствует о значительном переносе электронной плотности с ионизированного кислорода на высокополярные кратные связи $\text{C}=\text{O}$ и, как следствие, повышении экранирования находящихся рядом с ними протонов.

Сам диальдегид IV — соединение весьма лабильное и гигроскопичное, поэтому его реакции изучены несколько хуже, хотя он вступает во взаимодействие с SH -кислотами подобно исходной соли II и моноальдегиду III, но как и последний не дает типичных для альдегидов реакций с реактивами Фелинга и Толленса.

Соль II и альдегид III достаточно легко взаимодействуют с SH -кислотами в условиях реакции Кневенагеля (растворитель — спирт, несколько капель триэтиламина в качестве катализатора и даже без такового в случае сильных SH -кислот) с образованием одних и тех же продуктов кротонового

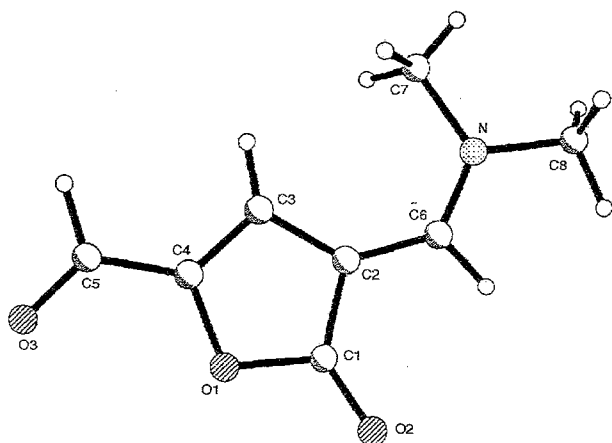
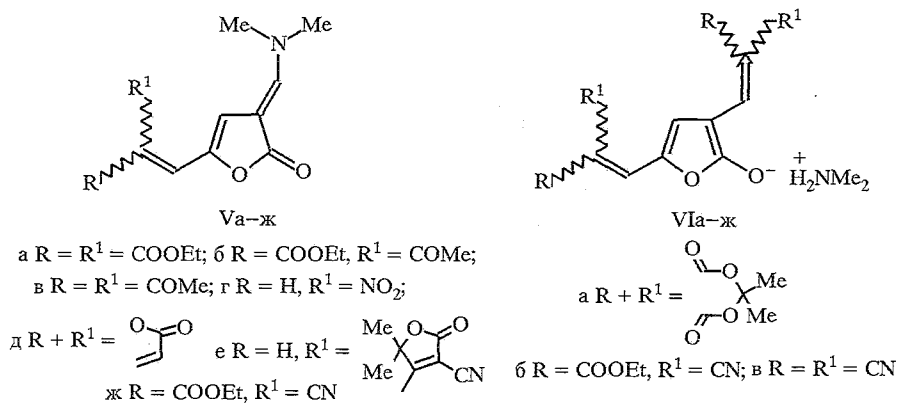


Рис. 1. Проекция пространственной модели молекулы альдегида III

уплотнения. Слабые СН-кислоты, такие, как малоновый эфир, ацетилацетон, нитрометан и т.п., даже при их избытке образуют в ходе реакции только продукты V.



Структуру соединений Va—ж подтверждают результаты элементного анализа и спектральные данные (табл. 1, 2).

Более сильные СН-кислоты (кислота Мельдрума, малондинитрил) в основном образуют продукты конденсации VI (типа 1 : 2). Для получения продуктов V необходимо строго контролировать соотношение реагентов и время реакции (и даже при соблюдении этих условий соединения V необходимо многократно очищать от продуктов более глубокой конденсации, например с помощью колоночной хроматографии на силикагеле). При двухкратном или немного большем избытке сильной СН-кислоты всегда получают достаточно чистые продукты VI.

Строение соединений VI представляет определенный интерес, так как согласно результатам элементного анализа и спектральным данным (табл. 1, 2), они представляют собой диметиламмониевые соли 3,5-дизамещенного 2-гидроксифурана, подобно тому как описанный выше диальдегид IV является калиевой солью дизамещенного 2-гидроксифурана.

Для получения наиболее объективной информации о структуре аниона оксифурана были предприняты попытки выращивания монокристаллов соединений III и VI для проведения рентгеноструктурного исследования. Нам удалось вырастить, содержащие кристаллизационную воду и спирт

(VIb · 2H₂O · 0,5 C₂H₅OH) монокристаллы соединения VIa из 50% водно-спиртового раствора. Возможно, именно содержащиеся в кристалле вода и спирт обусловили его низкую устойчивость в условиях рентгеновского эксперимента (кристалл достаточно быстро разрушался при облучении, что привело к невысокому качеству эксперимента). Тем не менее, учитывая необычность синтезированных веществ типа VI, мы позволили себе опубликовать полученные результаты.

Проекция пространственной модели соединения VIa представлена на рис. 2 (водородные атомы метильных групп аммониевого иона на рисунке не показаны), основные межатомные расстояния приведены в табл. 5, координаты атомов одной из независимых молекул — в табл. 6. Как видно из рисунка 2, соединение VIa действительно является диметиламмониевой солью замещенного гидроксифурана. В кристалле диметиламмониевый катион располагается в непосредственной близости от ионизированного атома кислорода O(2) и связан с последним линейной водородной связью O(2)...H_n(1)—N так, что атомы H_n(1) и N располагаются в плоскости фуранового цикла.

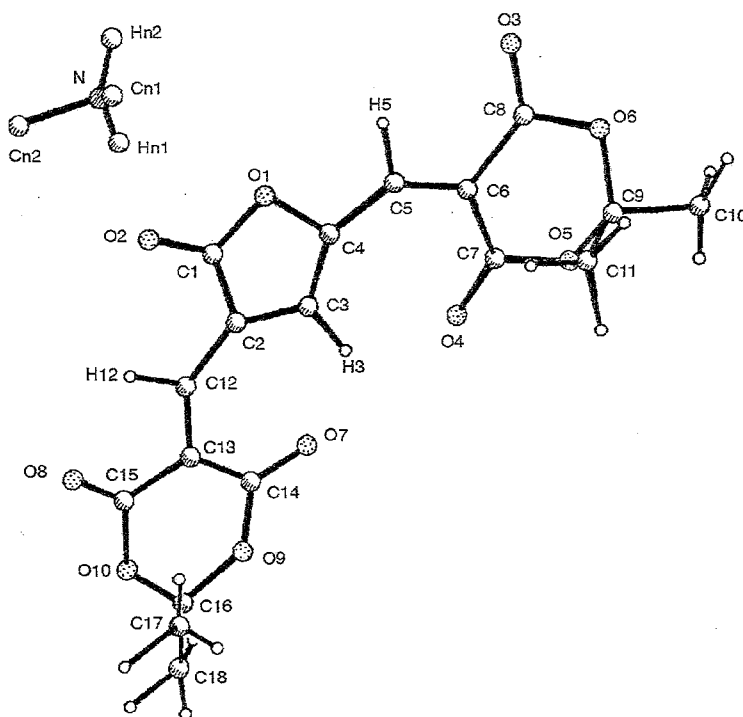


Рис. 2. Проекция пространственной модели диметиламмониевой соли VIa

Ионизированный атом кислорода O(2) выступает в роли сильного донора электронов, что вызывает существенное изменение межатомных расстояний в системе сопряжения O(2)—C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6) и далее к карбонильным группам диоксандионового кольца. Перенос электронной плотности настолько велик, что происходит так называемое «переальтернирование связей в системе сопряжения»: формально двойные связи C(1)—C(2), C(3)—C(4), C(5)—C(6) становятся длиннее формально ординарных C(2)—C(3) и C(4)—C(5). (Подобное явление наблюдалось нами ранее в неионизированной молекуле N-[5-(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиден)метилфурил-2]иминотрифенилфосфорана [9], где в качестве сильного электронодонора выступал атом азота иминофосфорановой группы). Межатомное расстояние O(2)—C(1) имеет промежуточную величину между стандартными значениями простой C—O (1,37 Å [10]) и двойной C=O (1,20 Å [9]) связей.

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения VIa

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\varphi, \text{град.}$
O(1)—C(1)	1,34(2)	C _n (1)—N—C _n (2)	111,2(11)
O(1)—C(4)	1,47(1)	O(2)—H _n (1)—N	179,9(10)
O(2)—C(1)	1,25(2)	C(1)—O(1)—C(4)	101,4(10)
C(1)—C(2)	1,42(2)	O(1)—C(1)—O(2)	128,8(15)
C(2)—C(3)	1,38(2)	O(1)—C(1)—C(2)	115,0(11)
C(3)—C(4)	1,38(2)	C(1)—C(2)—C(3)	104,7(13)
C(4)—C(5)	1,42(2)	C(2)—C(3)—C(4)	108,6(11)
C(5)—C(6)	1,36(2)	C(3)—C(4)—O(1)	110,2(11)
C(6)—C(7)	1,47(2)	C(3)—C(4)—C(5)	138,1(11)
C(7)—O(4)	1,22(2)	C(4)—C(5)—C(6)	135,2(13)
C(6)—C(8)	1,46(2)	C(5)—C(6)—C(7)	124,6(13)
O(3)—C(8)	1,18(2)	C(5)—C(6)—C(8)	115,5(11)
O(5)—C(7)	1,37(1)	C(7)—C(6)—C(8)	119,8(11)
O(6)—C(8)	1,39(1)	O(3)—C(8)—C(6)	126,9(11)
O(5)—C(9)	1,43(2)	O(3)—C(8)—O(6)	118,5(12)
O(6)—C(9)	1,41(1)	O(4)—C(7)—C(6)	126,0(11)
C(9)—C(10)	1,51(2)	O(3)—C(8)—O(6)	117,5(10)
C(9)—C(11)	1,50(2)	O(5)—C(9)—O(6)	109,8(9)
C(2)—C(12)	1,42(2)	C(10)—C(9)—O(6)	112,3(11)
C(12)—C(13)	1,37(2)	C(10)—C(9)—C(11)	112,3(11)
C(13)—C(14)	1,42(2)	C(2)—C(12)—C(13)	133,6(12)
C(13)—C(15)	1,48(2)	C(12)—C(13)—C(14)	125,8(12)
O(7)—C(14)	1,19(2)	C(12)—C(13)—C(15)	113,8(11)
O(8)—C(15)	1,20(2)	C(14)—C(13)—C(15)	120,2(12)
O(9)—C(14)	1,35(2)	O(7)—C(14)—C(13)	127,1(12)
O(10)—C(15)	1,37(2)	O(8)—C(15)—C(13)	127,6(13)
O(9)—C(16)	1,42(2)	O(9)—C(16)—O(10)	111,0(11)
O(10)—C(16)	1,42(2)	O(9)—C(16)—C(17)	110,0(11)
C(16)—C(17)	1,51(2)	O(10)—C(16)—C(17)	109,6(11)
C(16)—C(18)	1,52(2)	C(17)—C(16)—C(18)	112,5(12)
		C(15)—O(10)—C(16)	118,1(10)

Второй диоксандионовый фрагмент (в β -положении фуранового цикла) как бы «выключен» из сопряжения с фурановым кольцом. Связи C(2)—C(12) и C(12)—C(13) имеют нормальное альтернирование. Как результат «выключения» сопряжения можно рассматривать и небольшое отклонение плоскости диоксандионового фрагмента C(12)—C(13)...C(15) от плоскости фуранового кольца со «скручиванием» по связи C(2)—C(12) — классический тип деформации в пространственно перегруженных сопряженных системах [11].

В экзоциклах H(3)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)—C(7)—O(4) и H(3)—C(3)—C(2)—C(12)—C(13)—C(14)—O(7) наблюдается неклассический тип деформации сопряженных систем — искажение валентных углов у sp^2 -гибридизованных атомов C(5) и C(12) до 135° , причем плоскость диоксандионового фрагмента, проведенная через атомы O(6), C(8), C(6), C(7) и O(5), практически совпадает с плоскостью фуранового цикла, т. е. «скручивание» по экзоциклическим связям C(5)—C(6) и C(6)—C(7) практически отсутствует. Такого рода неклассические деформации валентных углов наблюдались ранее в пространственно перегруженных молекулах фурфурилидендиоксандионов [9, 12, 13].

Сферичность оболочки атома водорода H(3) в результате двух контактов H(3)...O(4) и H(3)...O(7) (межатомные расстояния H(3)...O(4) и H(3)...O(7) равны соответственно 2,55 и 2,79 Å), видимо, настолько искажена, что

химический сдвиг этого протона в спектре ПМР смещен в слабое поле до 9,56 м. д. (табл. 2).

Соединения V и VI резко отличаются не только глубиной и интенсивностью окраски, но и формой полосы поглощения в электронных спектрах. Неионизированные соединения V в видимой области спектра имеют широкие, гладкие и симметричные полосы поглощения, а соли VI — узкие, асимметричные, причем сами длинноволновые полосы солей VI располагаются в более красной области спектра. Положение длинноволновых

Таблица 6

Координаты атомов* ($\text{\AA} \times 10^4$) и температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в молекуле соединения VIa

Атом	x	y	z	U^{*2}
O(1)	7197(7)	1028(8)	-1511(3)	74(4)
O(2)	6078(9)	795(11)	-1004(3)	115(6)
O(3)	8936(7)	1610(9)	-2740(3)	68(4)
O(4)	10996(7)	1632(9)	-1575(3)	71(4)
O(5)	11768(6)	2224(7)	-2144(2)	56(4)
O(6)	10746(7)	2217(7)	-2716(2)	59(4)
O(7)	10401(6)	1107(8)	-527(2)	58(4)
O(8)	7313(7)	978(9)	291(3)	73(4)
O(9)	10539(6)	1657(8)	80(3)	52(4)
O(10)	9007(7)	1662(8)	492(3)	56(4)
O(2)	-830(2)	-2508(2)	152(2)	56(1)
C(1)	7056(10)	950(14)	-1123(5)	51(7)
C(2)	8055(11)	1076(11)	-902(4)	47(6)
C(3)	8890(9)	1239(11)	-1177(4)	41(5)
C(4)	8417(9)	1260(11)	-1542(5)	46(6)
C(5)	8772(10)	1455(11)	-1934(4)	48(6)
C(6)	9770(10)	1732(11)	-2116(4)	44(5)
C(7)	10847(10)	1852(11)	-1919(4)	55(6)
C(8)	9726(10)	1845(12)	-2540(4)	54(6)
C(9)	11636(10)	2858(12)	-2499(4)	48(5)
C(10)	12692(12)	2809(14)	-2725(4)	78(7)
C(11)	11467(11)	4139(13)	-2419(4)	63(6)
C(12)	7981(10)	1090(11)	-488(4)	44(6)
C(13)	8756(10)	1266(11)	-194(4)	39(5)
C(14)	9922(10)	1347(12)	-242(4)	51(6)
C(15)	8269(12)	1265(12)	201(5)	54(7)
C(16)	10073(11)	2285(15)	384(4)	56(6)
C(17)	9986(11)	3562(14)	255(5)	74(7)
C(18)	10797(11)	2266(12)	746(4)	68(6)
N	4143(8)	611(10)	-1457(3)	71(5)
C _n (1)	4225(13)	1808(12)	-1660(4)	98(7)
C _n (2)	3265(12)	485(15)	-1134(4)	104(8)
H(3)	982	145	-111	5
H(5)	806	136	-213	5
H(12)	708	111	-39	5
H _n (1)	473	67	-133	5
H _n (2)	383	-12	-162	5

* Координаты атомов водорода метильных групп не приведены и могут быть получены у авторов.
² Эквивалентные изотропные факторы определены как одна третья проекции ортогонализированного $U_{(i,j)}$ тензора.

полос поглощения солей VI, очевидно, обусловлено наличием скрещивающихся систем сопряжения в их анионах, что, согласно А. И. Киприянову [14], приводит к раздвижению полос поглощения, соответствующих поглощению «материнских красителей». В данном случае величина раздвижения, видимо, настолько велика, что коротковолновая полоса поглощения гипсохромно смещена в УФ область, где маскируется другими полосами высокоэнергетических переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры для суспензии в вазелиновом масле записаны на приборе IR-71. Спектры ПМР получены на спектрометрах Tesla BS-467A (60 МГц) и Bruker WM-250 (250 МГц). Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Spesord M-40 для растворов в спирте и воде.

Для хроматографического разделения и очистки веществ использовали силикагель с размерами частиц 40/100 меш. Чистоту полученных соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 с использованием системы растворителей ацетон—хлороформ, 1 : 1.

Рентгеноструктурное исследование соединений III, VIб. Моноклинные светло-желтые кристаллы соединения III, выращенные из спиртового раствора, имеют следующие параметры элементарной ячейки: $a = 6,420(2)$, $b = 14,178(5)$, $c = 8,769(3)$ Å, $\gamma = 100,28(2)^\circ$, $V = 785,4(0,8)$ Å³, пространственная группа P2(1)/b, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 734 независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$ получены на автоматическом дифрактометре Syntex P1 (MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL [15] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до факторов расходимости $R = 0,043$ и $R_w = 0,044$.

Моноклинные фиолетовые кристаллы соединения VIб выращены из 50% спирта, параметры элементарной ячейки: $a = 12,215(2)$, $b = 11,122$, $c = .0.0^*(9)$ Å, $\gamma = 99,36(1)^\circ$, $V = 4593,6(2,9)$ Å³, пространственная группа P2₁/n, $Z = 8$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2278 независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$ получены на автоматическом дифрактометре CAD-4 (MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL [15] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до факторов расходимости $R = 0,081$ и $R_w = 0,079$.

Перхлорат (3-диметиламинометилден-2-оксо-3Н-фуран-5-ил) метилениммония (II). К охлажденным до 0 °С 47,9 мл (0,62 моль) N,N-диметилформамида при интенсивном перемешивании добавляют 29,14 мл (0,31 моль) POCl₃. Смесь перемешивают 0,5 ч при комнатной температуре, снова охлаждают до 0 °С и медленно по каплям добавляют 10,59 мл (0,15 моль) 5Н-фуран-2-она. Затем реакционную смесь выдерживают 2 ч при 60...70 °С, охлаждают до 0 °С и приливают 150 мл охлажденного этанола, тщательно перемешивают и добавляют по каплям 20 мл 70% хлорной кислоты. Выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают холодным спиртом и сушат без доступа влаги.

3-Диметиламинометилден-5-формил-3Н-фуран-2-он (III). Раствор 2 г (6,7 ммоль) соли II в 70 мл воды перемешивают 1 ч при 60...70 °С, охлаждают и экстрагируют хлороформом (3 × 25 мл). Объединенный экстракт сушат над Na₂SO₄, растворитель упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из этанола.

3,5-Диформилфуран-2-олат калия (IV). К раствору 2 г (6,7 ммоль) соли II в 100 мл 50% метанола добавляют 3,2 г (13,4 ммоль) КОН. Смесь кипятят с обратным холодильником 4...5 ч. После охлаждения растворитель упаривают при комнатной температуре в вакууме, твердый остаток перекристаллизовывают из метанола.

3-(3-Диметиламинометилден-5-(2,2-диэтоксикарбонилвинил)-3Н-фуран-2-он (Va). А. К раствору 2,95 г (10 ммоль) соли II в 100 мл этанола добавляют 1,6 г (10 ммоль) малонового эфира и 2...3 капли триэтиламина. Реакционную смесь выдерживают 1...2 ч при 60 °С, контролируя расход исходного продукта с помощью ТСХ. Растворитель упаривают до объема 20...30 мл, раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Б. К раствору 1,67 г (10 ммоль) альдегида III в 30 мл этанола добавляют 1,6 г (10 ммоль) малонового эфира и 2...3 капли триэтиламина. Далее реакцию проводят, как указано в методике А.

Аналогично получают соединения Vб—ж.

3,5-Ди(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиденметил)фуран-2-олат диметиламмония (VIa). А. К раствору 5,9 г (0,02 моль) соли II в 60 мл этанола добавляют 5,76 г (0,04 моль) кислоты Мельдрума и 2...3 капли триэтиламина. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре, через 3...4 ч из нее начинают выпадать фиолетовые кристаллы. Смесь охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

Б. К раствору 1,67 г (10 ммоль) альдегида III в 40 мл этанола добавляют 2,88 г (20 ммоль) кислоты Мельдрума, 2...3 капли триэтиламина. Смесь слегка нагревают до полного растворения кислоты Мельдрума. Далее следуют методике А.

Аналогично синтезируют соединения VIб,в.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожина Н. Д., Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Грацза Т., Вегх Д., Черноусенко Л. А., Бадовская Л. А. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 135.
2. Сороцкая Л. Н., Бадовская Л. А., Каклюгина Т. Я., Беленький Л. И., Игнатенко А. В., Крутошишкова А., Паничева Л. А. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 175.
3. Музыченко Г. Ф., Глуховцев В. Г., Бадовская Л. А., Кожина Н. Д., Игнатенко А. В., Кравченко О. Б., Никишин Г. И. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 17. — С. 481.
4. Yoshii E., Koizumi N., Kitatsuji E. // Heterocycles. — 1976. — Vol. 4. — P. 1663.
5. Vilsmeier A., Haak A. // Ber. — 1927. — Bd 60. — S. 121.
6. Kira M. A., Nofal Z. M., Gadolla K. Z. // Tetrah. Lett. — 1970. — Vol. 48. — P. 4215.
7. Kiyomi K., Ichino M. // J. Org. Chem. — 1972. — Vol. 37. — P. 284.
8. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества (данные структурных исследований 1971—1973). — М.: Наука, 1982. — 510 с.
9. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Заводник В. Е., Каклюгина Т. Я., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 335.
10. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — С. 129.
11. Коулсон К. А. // Теоретическая органическая химия. Докл., представленные на симпозиуме, посвященном памяти Кекуле, организованном Химическим обществом, Лондон, сентябрь 1958 г. — М.: ИЛ, 1963. — С. 66.
12. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Заводник В. Е., Бельский В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1453.
13. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Заводник В. Е., Вегх Д., Фишера Л., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 899.
14. Киприянов А. И. // Успехи химии. — 1971. — Т. 11. — С. 1283.
15. Sheldrick G. M. // Computational Crystallography. — New York; Oxford: Oxford Univ. Press, 1982. — P. 506.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: genn1803@yahoo.com

Поступило в редакцию 15.12.97