ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1997. — № 8.— С. 1043—1047

А. Ю. Егорова, П. В. Решетов, Н. А. Морозова, В. А. Седавкина

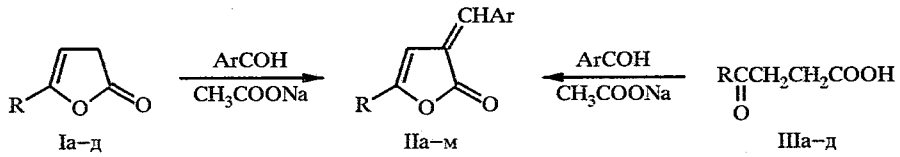
3-АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫЕ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ. СИНТЕЗ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Осуществлен синтез 5-алкил(арил)-3-арилиден-3Н-фуран-2-онов, изучено их взаимодействие с малеиновым ангидридом. На основании спектров ПМР полученных аддуктов установлена конфигурация исходных арилиденовых производных.

В литературе достаточно подробно рассмотрены реакции конденсации ароматических альдегидов с 5Н-фуранонами [1, 2]. Конденсации 5-замещенных 3Н-фуранонов представлены в литературе мало и касаются только 5-арил- и 5-метил-3Н-фуран-2-онов [2, 3], что объясняется малой доступностью 5-алкил-3Н-фуран-2-онов.

Нами на основе 4-оксоалкановых кислот получен ряд 5-алкил-3Н-фуран-2-онов с алкильным заместителем от C_3H_7 до C_6H_{13} с выходами до 75% [4]. Это позволило изучить их взаимодействие с альдегидами бензольного и фуранового рядов. Все указанные фураноны (Iа—д) реагируют по типу кротоновой конденсации по положению 3 гетероцикла.

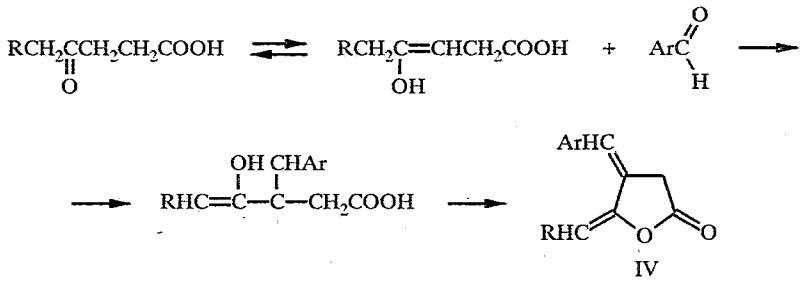
Получение 5-алкил(арил)-3-арилиден-3Н-фуран-2-онов (IIа—м) осуществлялось в уксусном ангидриде в присутствии безводного ацетата натрия. Синтез соединений II возможен также на основе 4-оксоалкановых кислот при обработке последних эквимолекулярным количеством альдегидов в присутствии ацетата натрия в условиях, аналогичных указанным для конденсации фуранонов.



I, III а R = C_6H_5, б R = CH_3, в R = C_3H_7, г R = C_4H_9, д R = C_5H_{11}-*i*; II а R = C_6H_5, Ar = C_6H_5; б R = CH_3, Ar = C_6H_5; в R = C_3H_7, Ar = C_6H_5; г R = C_4H_9, Ar = C_6H_5; д R = C_3H_7, Ar = C_6H_4-Cl-*o*; е R = C_3H_7, Ar = C_6H_4-NO_2-*o*; ж R = C_4H_9, Ar = $C_6H_4N(CH_3)_2$; з R = C_3H_7, Ar = фурил-2; и R = C_4H_9, Ar = фурил-2; к R = C_5H_{11}-*i*, Ar = фурил-2; л R = C_4H_9, Ar = α-NO_2-фурил-2; м R = C_4H_9, Ar = 5-йодфурил-2

Схема образования соединений IIа—д на основе 4-оксоалкановых кислот (IIIа—д) предполагает первоначальную лактонизацию кислот в 3Н-фуран-2-оны (Iа—д), вступающие в последующую реакцию конденсации с альдегидами, без выделения промежуточных продуктов.

Следует отметить, что в случае 4-оксоалкановых кислот возможно неоднозначное протекание процесса. Однако альтернативное направление реакции, первой стадией которой является конденсация альдегидов по метиленовой группе β-положения кислоты, характеризующегося большей С—Н кислотностью, чем α-метиленовое звено, и последующая лактонизация продукта, приводящая к образованию 5-алкенил-4-арилидентетрагидрофуран-2-она (IV), не реализуется.



Все синтезированные соединения IIа—м имеют весьма характерные спектральные характеристики.

ИК спектры соединений IIа—м содержат полосы поглощения в области 1805...1800 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям группы C=O β,γ-ненасыщенных лактонов, валентные колебания ν_{CH} бензольного цикла в области 3080...3060 $см^{-1}$ — для соединений IIа—ж, и фуранового кольца в области 3130...3110 $см^{-1}$ — для соединений IIз—м.

В спектрах ЯМР ^1H 3-арилидензамещенных 3Н-фуран-2-онов сигналы алкильных групп в положении 5 цикла находятся в области 0,92...2,39 м. д. Винильный протон при С-4 образует синглет в области 6,00...6,40 м. д. Положение сигнала протона при экзоциклическом sp^2-углеродном атоме (7,00...7,21 м. д.) определяется влиянием арильного заместителя, наличие электроноакцепторного заместителя в бензольном кольце сдвигает сигнал в более слабое поле (табл. 1).

Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C соединений IIв было сделано на основании сравнения с известными данными, а также использованием метода off-резонанса. Число, положение и мультиплетность сигналов соответствуют предложенной структуре. Сигнал карбонильной группы наблюдается в слабом поле при 162,61 м. д. Сигналы атомов $C_{(3)}$, $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$ проявляются соответственно при 121,88, 100,85 и 133,39 м. д., причем в спектре off-резонанса сигнал атома $C_{(4)}$ расщепляется в дублет, а сигналы четвертичных атомов $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$ остаются синглетами. Экзоциклический sp^2-гибридизованный атом С характеризуется резонансом при 133,70 м. д. (дублет в спектре off-резонанса). Углеродные атомы бензольного кольца поглощают при 134,61, 128,59, 128,8 и 128,02 м. д., а атомы алкильного заместителя — в области 30,37...12,31 м. д.

Однако этих данных недостаточно для определения конфигурации соединений IIа—м, которые могут существовать либо в *Z*-, либо в *E*-конфигурации.

Таблица 1

Спектры ЯМР ^1H 5-R-3-арилиден-3Н-фуран-2-онов (II)

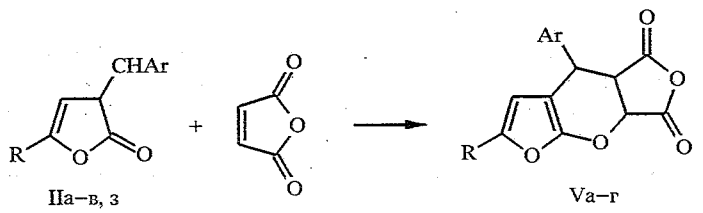
Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д.			
	4-H	=CH—Ar	Ar	R
IIв	6,20	6,90	7,25...7,65	0,92...2,10
IIг	6,40	6,95	7,25...7,70	0,92...2,20
IIд	6,40	7,23	7,28...7,80	0,87...2,40
IIж	6,35	7,21	7,22...7,76	0,87...2,20
IIз	6,00	7,20	7,25...7,30	0,97...2,00
IIи	6,10	7,22	7,25...7,35	0,92...2,10
IIк	6,10	7,20	7,25...7,35	0,87...2,20

Таблица 2

Спектры ЯМР ^{1}H ангидридов
4-фенил(фурил)-6-R-3,4-дигидро-2H-фуро[2,3-*b*]пиран-2,3-дикарбоновых кислот Va—г

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д.					
	5-H	4-H	3-H	2-H	6-R	4-Ar
Va	6,51	2,89	2,60	2,70	7,12...7,35	7,12...7,35
Vб	6,32	2,91	2,61	2,72	2,52	7,22...7,30
Vв	6,30	2,90	2,62	2,75	0,89...2,20	7,20...7,33
Vг	6,33	2,90	2,61	2,70	0,87...2,10	7,25...7,27

Принимая во внимание, что в молекуле 3-арилиден-3H-фуран-2-онов 1,3-оксадиеновый фрагмент, сформированный из экзоциклической C=O связи и карбонильной группы лактонного цикла, жестко закрепленных в S-*цис*-иоположении, обеспечивает возможность протекания реакции [4 + 2]-циклоприсоединения с различными диенофилами, мы исследовали взаимодействие соединений IIа—в,з с малеиновым ангидридом в условиях реакции Дильса—Альдера. Изучение данной реакции позволяет не только развить химию арилиденовых производных фуранонов, но и ответить на вопрос о конфигурации последних.



IIа–в, з Va–г

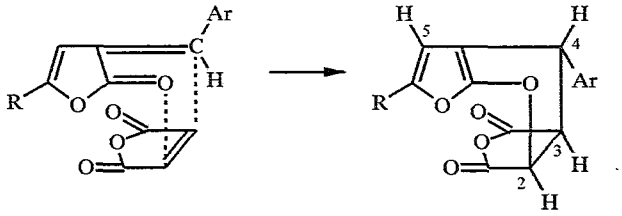
V а R = C_6H_5, Ar = C_6H_5; б R = CH_3, Ar = C_6H_5; в R = C_3H_7, Ar = C_6H_5; г R = C_3H_7, Ar = фурил-2

Из 3-арилиден-3H-фуран-2-онов особый интерес в реакции Дильса—Альдера представляет 3-фурфурилидензамещенный фуранон IIз. При использовании указанного соединения в качестве диена можно было ожидать реакции [4 + 2]-циклоприсоединения по *эндо*-двойным C=C связям фурильного заместителя. Однако и в этом случае протекает гетероreакция Дильса—Альдера по 1,3-оксодиеновому фрагменту.

Продуктами реакции, осуществляемой нагреванием эквимолекулярных количеств диена и диенофила в бензольном растворе, оказались ангидриды 4-фенил-6-R-3,4-дигидро-2H-фуро[2,3-*b*]пиран-2,3-дикарбоновых кислот (Va—г), строение которых было доказано на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H (табл. 2).

В спектре ЯМР ^{1}H соединения Vб отмечены сигналы протонов фенильного кольца (мультиплет в области 7,22...7,27 м. д.), синглет при 6,32 м. д. отнесен к винильному протону 5-H, протоны метильного заместителя в положении 5 кольца дают синглет при 2,52 м. д. Сигнал при 2,61 м. д. проявляется в виде мультиплета и на этом основании может быть приписан протону 3-H, два других протона характеризуются сигналами в виде дублета при 2,91 и 2,72 м. д. Отнесение двух последних сигналов сделано на основании изучения спин-спинового взаимодействия и стереохимических особенностей диенового синтеза.

Известно [5], что реакция Дильса—Альдера протекает стереоспецифично, как цисоидное присоединение диена к диенофилу, а в аддукте связь C=C стремится расположиться ближе к активирующей группе заместителя. Учитывая, что пятичленный гетероцикл, содержащий ангидридную группу, планарен, можно заключить, что 2H-пирановое кольцо аддукта стабили-



зировано в конформации «ванна». В этом случае атомы водорода $H_{(3)}$ и $H_{(2)}$ находятся в заслоненной конформации. На основании изучения констант спин-спинового взаимодействия сигнал 2,72 м. д. можно приписать атому $H_{(2)}$ (J_{23} = 13 Гц), а сигнал 2,91 м. д. — атому $H_{(4)}$ (J_{34} = 5 Гц). КССВ протонов $H_{(4)}$ и $H_{(3)}$ (5 Гц) показывает, что атом $H_{(4)}$ в соединениях V ориентирован псевдоаксиально.

Строение аддукта и стереоспецифичность данной реакции позволяют сделать заключение о строении исходных 3-арилидензамещенных 3Н-фуран-2-онов IIа—м.

Таким образом, учитывая аксиальное расположение фенильного заместителя в соединениях Va—в,з, а также указанные выше правила, можно однозначно заключить, что используемые в реакции Дильса—Альдера 5-алкил(арил)-3-арилиден-3Н-фуран-2-оны имеют *E*-конфигурацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе ИКС-29, спектры ЯМР записаны на приборе Varian FT-80A (рабочая частота 80 МГц, растворитель $CDCl_3$), химические сдвиги приведены в шкале δ, внутренний стандарт ТМС. Выходы и характеристики полученных соединений представлены табл. 3.

5-Алкил(арил)-3-арилиден-3Н-фуран-2-оны (IIд,е,ж,л,м) получены по методике [4].

Таблица 3

Характеристики соединений IIд—ж,л,м* и соединений Va—г

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % / Вычислено, %				$T_{пл}$, °C	Выход, %
		C	H	N	Cl		
IIд	$C_{14}H_{13}ClO_2$	67,89 / 67,61	5,89 / 5,23	—	14,67 / 14,28	104...105	62
IIе	$C_{14}H_{13}NO_4$	65,02 / 64,92	5,36 / 5,06	5,58 / 5,41	—	127...129	55
IIж	$C_{17}H_{21}NO_2$	78,33 / 78,23	7,94 / 8,11	5,42 / 5,97	—	109...110	68
IIл	$C_{13}H_{13}NO_5$	59,72 / 59,31	5,10 / 4,94	5,68 / 5,32	—	114...115	45
IIм	$C_{13}H_{13}IO_3$	45,71 / 45,35	3,92 / 3,78	5,68 / 5,32	—	120...121	51
Va	$C_{16}H_{12}O_5$	68,02 / 67,66	4,53 / 4,26	—	—	85...86	82
Vб	$C_{21}H_{14}O_5$	72,95 / 72,80	4,12 / 4,05	—	—	102...103	87
Vв	$C_{18}H_{16}O_5$	69,50 / 69,23	5,24 / 5,12	—	—	107...109	80
Vг	$C_{16}H_{14}O_6$	63,68 / 63,57	4,78 / 4,63	—	—	91...93	70

* Характеристики соединений IIа—г, з—к соответствуют ранее полученным [3, 4].

Ангидриды 4-фенил(фурил)-6-R-3,4-дигидро-2Н-фуро[2,3-*b*]пиран-2,3-дикарбоновых кислот (Va—г). К 0,005 моль 5-алкил(арил)-3-арилиден-3Н-фуран-2-она (IIа—в,з) в бензоле добавляют 0,005 моль малеинового ангидрида. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 1 ч. Растворитель удаляют, кристаллы перекристаллизовывают из гексана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аветисян А. А., Дангян М. Т.* // Успехи химии. — 1977. — Т. 46. — С. 1250.
2. *Rao Y. S.* // Chem. Rev. — 1964. — Vol. 64. — P. 353.
3. *Аветисян А. А., Токманджян Г. Г.* // ХГС. — 1987. — № 6. — С. 723.
4. *Седавкина В. А., Морозова Н. А., Егорова А. Ю., Остроумов И. Г.* // ХГС. — 1987. — № 4. — С. 451.
5. *Потапов В. М.* Стереохимия. — М.: Химия, 1988. — 464 с.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410600

Поступило в редакцию 28.01.97