

Г. Д. Крапивин, Н. И. Вальтер, В. Е. Заводник,  
Т. Я. Каклогина, В. Г. Кульневич

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

6\*. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ  
ФУРИЛИМИНО- И ФУРФУРИЛИДЕНФОСФОРАНОВ.  
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
N-[5-(2,2-ДИМЕТИЛ-4,6-ДИОКСО-1,3-ДИОКСАН-5-  
ИЛИДЕН)МЕТИЛФУРИЛ-2]ИМИНОТРИФЕНИЛФОСФОРАНА

В результате последовательных превращений 5-незамещенных и 5-метилфурфурилендиоксантионов синтезированы фурилимино- и фурфурилендиоксантионы. Илидный фрагмент, непосредственно связанный с фурфурилендиоксантионовым остатком, проявляет сильные электронодонорные свойства, в результате чего происходит переконъюгирование системы сопряженных связей. Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структура иминофосфорана и доказана реальность переконъюгирования связей в молекуле.

Фосфораны и минофосфораны находят широкое применение в различных областях органического синтеза, поэтому правильное понимание причин стабильности и химических свойств этих соединений чрезвычайно важно для правильной трактовки механизмов реакций с участием тетракоординированного фосфора [2]. В обзоре [3] отмечено, что особый интерес при изучении строения фосфоранов представляют два аспекта: выяснение природы связи фосфор—илидный углерод (азот) и определение геометрии илидного фрагмента молекулы.

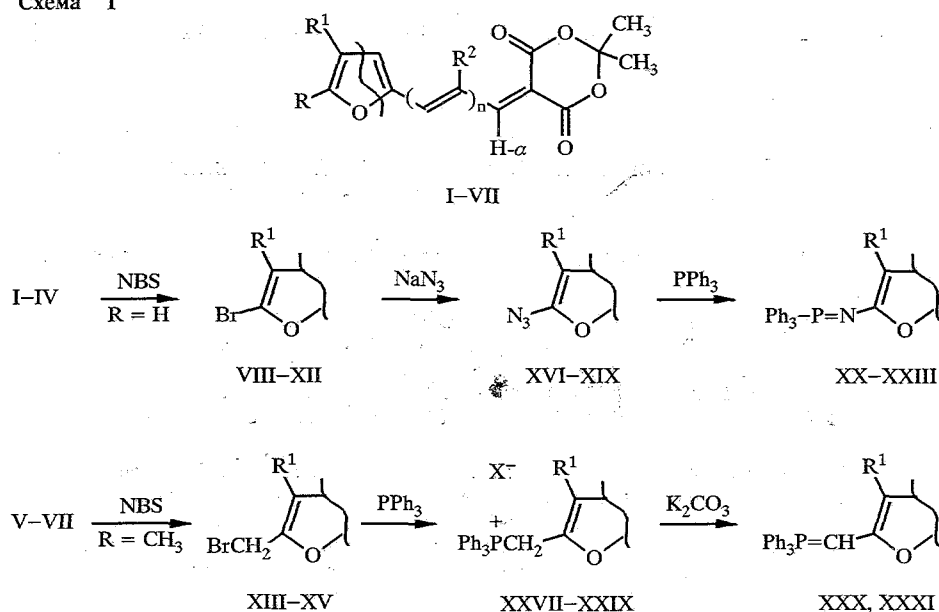
В литературе имеются крайне скудные сведения об илидах фосфора, у которых фурановый цикл непосредственно связан с илидным азотом и углеродом. Тем не менее, анализ литературных данных показывает, что устойчивость такого рода илидов определяется характером заместителя в положении 5 фуранового цикла. При наличии сильных электроноакцепторов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}=\text{CH}(\text{CN})_2$ ) фосфораны достаточно устойчивы [4], в иных случаях образуются лабильные илиды, которые даже трудно выделить из растворов [5].

В данной работе описаны способы получения стабильных фосфоранов и иминофосфоранов, которые, в принципе, возможно использовать в различных реакциях комплексообразования и в качестве синтонов для введения фурфуриленового или фурилиминного фрагментов.

Последовательность превращений фурфурилендиоксантионов и их винилогов I—VII представлена на схеме.

5-Бромфурановые VIII—XII и 5-бромметилфурановые производные XIII—XV получены с достаточно высокими выходами (табл. 1) бромированием N-бромсукцинимидом соответствующих исходных соединений I—VII в классических условиях: кипячением в четыреххлористом углероде в присутствии радикальных инициаторов (азодиизобутиронитрил, перекись бензоила) или при облучении лампой накаливания. Установлено, что наличие метильной группы в положении 4 фуранового цикла или в экзоциклической системе сопряженных кратных связей не изменяет направленности реакции бромирования. Она протекает строго селективно в положении 5 фуранового кольца. Наилучшие результаты получены при мольном соотношении реагентов субстрат : NBS : азидоизобутиронитрил

\* Сообщение 5 см. [1].



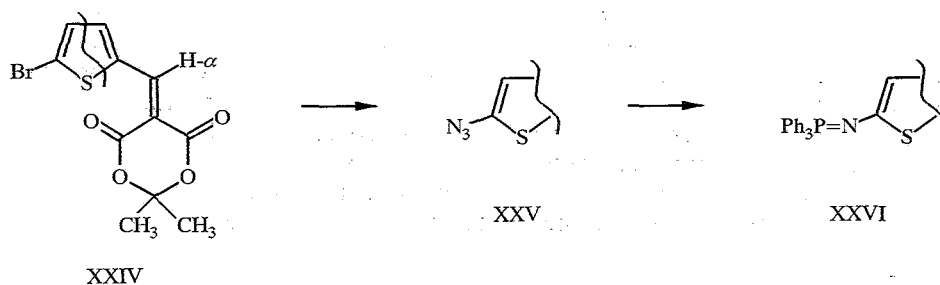
I—IV, VIII—XI, XIII, XV, XVI, XVIII—XX, XXIII, XXX, XXXI R = R<sup>1</sup> = H; V, VII, XXII, XXVII—XXIX R<sup>1</sup> = H; V—VII R = CH<sub>3</sub>; VI, XIV R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; XII, XVII, XXVI R<sup>1</sup> = Br; II, III, VII, IX, X, XII, XV, XVIII, XXXI R<sup>2</sup> = H; IV, IX, XIX, XXIII R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; XXVII, XXIX X = Br; XXVIII X = ClO<sub>4</sub>; I, V, VI, VIII, XII—XIV, XVI, XVII, XX, XXVI—XXVIII, XXX n = 0; II, IV, VII, IX, XI, XV, XVIII, XIX, XXII, XXIII, XXIX, XXI n = 1; III, X n = 2

1,0 : 1,1 : 0,001. Облучение обычной лампой накаливания сокращает время реакции примерно в два раза и практически полностью предотвращает осмоление реакционной смеси, в результате упрощается процесс выделения и увеличивается выход целевых продуктов до 75...87%.

Взаимодействие 5-бромфурилпроизводных VIII, IX, XI и XII с азидом натрия в ацетоне при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих азидов XVI—XIX (табл. 1 и [1]) — кристаллических соединений различных оттенков желтого цвета, неустойчивых при хранении, имеющих в ИК спектрах характеристичную полосу поглощения 2140...2150 см<sup>-1</sup>.

Взаимодействие эквимольных количеств азидов XVI—XIX с трифенилфосфином в сухом бензоле при комнатной температуре сопровождается выделением азота и приводит к образованию иминофосфоранов XX—XXIII — чрезвычайно устойчивых глубокоокрашенных (от фиолетового до синего цвета) кристаллов с характерным металлическим блеском.

Аналогичным образом из 5-бромтенилидендиоксаниона XXIV через соответствующее производное XXV получен иминофосфоран XXVI (табл. 1).



5-Бромметилпроизводные XIII, XV в бензольном растворе легко образуют соли при взаимодействии с эквимольными количествами трифенилфосфина. Получаемый при этом бромид фосфония XXVII весьма неустойчив и чувствителен к влаге воздуха. Обработка спиртового раствора соли XXVII небольшим избытком 70% хлорной кислоты приводит к получению соответствующего перхлората XXVIII, устойчивого даже в водном растворе. Бромид фосфония XXIX, виниллог соединения XXVII, менее чувствителен к влаге и более устойчив при хранении (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики  
соединений II—IV, VI, VII, IX—XI, XIII—XV, XVII—XXXI

| Соединение | Брутто-формула                                                 | $T_{пл}, ^\circ C$ | УФ спектр (этанол),<br>$\lambda_{max}$ , нм (lg $\epsilon$ ) | ИК спектр,<br>$\nu$ , см <sup>-1</sup> | Выход,<br>% |
|------------|----------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------|
| II         | C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>                 | 153...154          | 212 (3,98); 238 (3,91); 408 (4,60)                           | 1716, 1750                             | 87          |
| III        | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                 | 134...136          | 228 (4,05); 280 (3,84); 440 (4,74)                           | 1730, 1760                             | 83          |
| IV         | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                 | 124...125          | 263 (3,89); 308 (3,59); 402 (4,51)                           | 1720, 1750                             | 84          |
| VI         | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                 | 123...125          | 232 (3,70); 415 (4,50)                                       | 1710, 1725                             | 84          |
| VII        | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                 | 154...155          | 218 (4,04); 238 (3,97); 431 (4,52)                           | 1720, 1750                             | 75          |
| IX         | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>5</sub>               | 157...160          | 249 (3,89); 417 (4,48)                                       | 1703, 1753                             | 86          |
| X          | C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>5</sub>               | 189...190          | 404 (4,30); 471 (4,50)                                       | 1712, 1752                             | 80          |
| XI         | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>5</sub>               | 140...142          | 263 (4,13); 414 (4,13)                                       | 1700, 1740                             | 83          |
| XIII       | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>5</sub>               | 134...135          | 212 (3,71); 250 (3,62); 374 (4,37)                           | 1730, 1760                             | 87          |
| XIV        | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>5</sub>               | 135...136          | 378 (4,04)                                                   | 1700, 1720                             | 86          |
| XV         | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>5</sub>               | 167...168          | 417 (4,51)                                                   | 1694, 1725                             | 81          |
| XVII       | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | 106                | 260 (4,13); 427 (4,15)                                       | 1720, 1750                             | 79          |
| XVIII      | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>  | 130 (разл.)        | 282 (4,24); 416 (4,36)                                       | 1715, 1735                             | 76          |
| XIX        | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>  | 125 (разл.)        | 286 (4,29); 408 (4,40)                                       | 1710, 1740                             | 78          |
| XX         | C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>5</sub> P              | 190 (разл.)        | 229 (4,08); 270 (3,63); 460пл (4,65); 486 (4,95)             | 1680, 1720                             | 88          |
| XXI        | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> BrNO <sub>5</sub> P            | 175 (разл.)        | 228 (4,43); 267 (3,97); 468пл (4,57); 493 (4,93)             | 1650, 1696                             | 89          |
| XXII       | C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>5</sub> P              | 230 (разл.)        | 275 (4,04); 292 (4,32); 568пл (4,32); 610 (4,52)             | 1700, 1730                             | 87          |
| XXIII      | C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>5</sub> P              | 200 (разл.)        | 551пл (4,15); 598 (4,31)                                     | 1710, 1730                             | 85          |
| XXIV       | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> BrO <sub>4</sub> S              | 130...131          | 207 (4,32); 259 (4,10); 376 (4,66)                           | 1720, 1755                             | 92          |
| XXV        | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S | 100...101          | 214 (4,05); 255 (3,93); 291 (3,55); 419 (4,49)               | 1700, 1740                             | 78          |
| XXVI       | C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> SP             | 230 (разл.)        | 207 (4,78); 267 (4,47); 481 (5,01)                           | 1680, 1700                             | 84          |
| XXVII*     | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> BrO <sub>5</sub> P             | 215...216          | 371 (4,40)                                                   | 1706, 1756                             | 91          |
| XXVIII*    | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> ClO <sub>9</sub> P             | 214...215          | 369 (4,52)                                                   | 1713, 1756                             | 83          |
| XXIX*      | C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> BrO <sub>5</sub> P             | 185 (разл.)        | 414 (4,52)                                                   | 1690, 1715                             | 83          |
| XXX**      | C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> P               | 200 (разл.)        | 512пл (4,46); 543 (4,88)                                     | 1653, 1703                             | 86          |
| XXXI       | C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> P               | 182 (разл.)        | 416 (4,40); 565 (4,35)                                       | 1635, 1710                             | 85          |

\* УФ спектр в уксусной кислоте.

\*\* УФ спектр в гептане.

При взаимодействии солей XXVII—XXIX с небольшим избытком гидрокарбоната калия (или натрия) в водных растворах образуются фосфораны XXX, XXXI — кристаллические глубокоокрашенные (красного и синего цвета) вещества (табл. 1). Фосфораны XXX, XXXI, как и описанные выше иминофосфораны XX—XXIII, настолько малореакционноспособны, что не вступают ни в какие реакции, характерные для этого класса соединений (типа реакции Виттига).

Строение синтезированных соединений подтверждается данными их ИК, УФ (табл. 1) и ПМР спектров (табл. 2). В ИК спектрах синтезированных соединений имеются две полосы валентных колебаний карбонильных групп диоксантионового цикла: высокочастотная, соответствующая асимметричному, и низкочастотная, соответствующая симметричному колебаниям. При этом последняя примерно вдвое интенсивнее первой.

В предыдущих сообщениях [6—8] на основании сопоставительного анализа спектров ПМР фурановых и тиофеновых производных кислоты Мельдрума показано, что фурурилиденовые производные имеют s-цис-кон-

Таблица 2

Спектры ПМР (ацетон-D<sub>6</sub>)  
соединений II—IV, VI, VII, IX—XV, XX, XXI, XXX

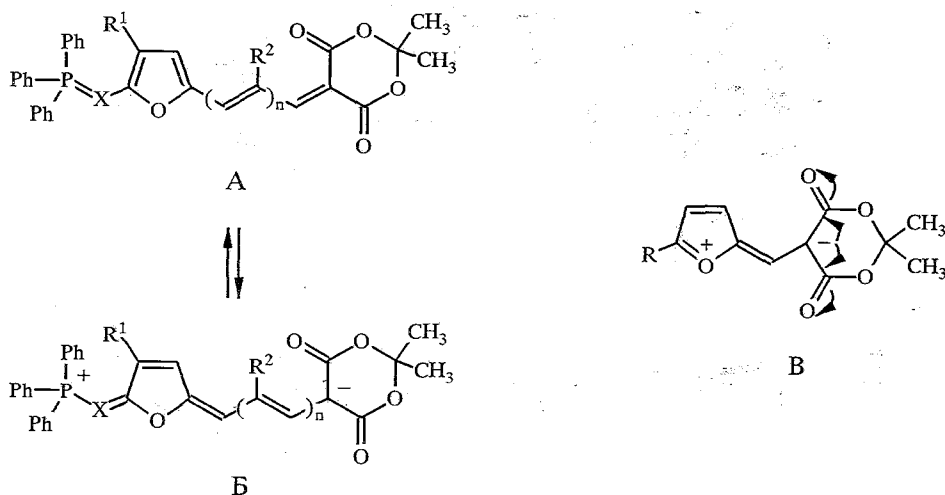
| Соединение | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | α-Н  | 3-Н  | 4-Н  | J <sub>3-4</sub> | Другие сигналы и КССВ                                                                                                                              |
|------------|----------------------------------|------|------|------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| II*        | 1,76                             | 7,16 | 6,87 | 6,57 | 3,5              | 8,15 (1H, Hβ, Jαβ = 11,0); 9,06 (1H, Hγ, Jαγ = 11,0, Jβγ = 12,5); 7,63 (1H, 5-Н, J <sub>4-5</sub> = 2,0)                                           |
| III        | 1,75                             | 8,07 | 6,62 | 6,52 | 3,5              | 7,53 (1H, 5-Н, J <sub>4-5</sub> = 2,0); 7,83 (1H, Hβ, Jαβ = 12,0); 7,18 (1H, Hγ, Jβγ = 13,8); 6,99 (1H, Hδ, Jδε = 14,8; Jγδ = 11,0); 6,82 (1H, Hε) |
| IV         | 1,80                             | 8,02 | 6,89 | 6,59 | 3,65             | 2,32 (3H, CH <sub>3</sub> ); 7,12 (1H, Hγ, Jγ-4 = 0,6); 7,66 (1H, 5-Н, J <sub>4-5</sub> = 2,0)                                                     |
| VI         | 1,63                             | 7,95 | 8,18 |      |                  | 2,00 (3H, 4-CH <sub>3</sub> ); 2,32 (3H, 5-CH <sub>3</sub> )                                                                                       |
| VII        | 1,63                             | 7,31 | 6,88 | 6,25 | 3,5              | 2,35 (3H, CH <sub>3</sub> ); J <sub>4-γ</sub> = 0,8; 7,80 (1H, Hβ, Jαβ = 9,0); 8,07 (1H, Hγ, Jβγ = 11,6; Jαγ = 5,8)                                |
| IX*        | 1,67                             | 7,98 | 6,83 | 6,50 | 3,8              | 8,13 (1H, Hβ, Jαβ = 11,6; Jαγ = -3,7); 7,13 (1H, Hγ, Jβγ = 7,7)                                                                                    |
| X**        | 1,35                             | 7,83 | 5,98 | 6,08 | 3,5              | 5,93...6,53 (4H, Hβ, Hγ, Hδ, Hε); Jαβ = 12,0                                                                                                       |
| XI         | 1,67                             | 7,93 | 6,67 | 6,93 | 4,0              | 2,17 (3H, CH <sub>3</sub> ); 7,15 (1H, Hγ)                                                                                                         |
| XII        | 1,68                             | 7,97 | 8,28 |      |                  | Jα-3 = 0,4                                                                                                                                         |
| XIII*      | 1,65                             | 8,15 | 8,29 | 6,61 | 4,0              | 4,40 (2H, CH <sub>2</sub> Br)                                                                                                                      |
| XIV        | 1,68                             | 7,98 | 8,13 |      |                  | 2,10 (3H, 4-CH <sub>3</sub> ); 4,67 (2H, CH <sub>2</sub> Br)                                                                                       |
| XV         | 1,67                             | 8,13 | 6,96 | 6,53 | 3,5              | 7,98 (1H, Hβ, Jαβ = 11,6; Jαγ = -7,8); 7,36 (1H, Hγ, Jβγ = 7,2); 4,63 (2H, CH <sub>2</sub> Br)                                                     |
| XX*        | 1,68                             |      | 8,98 | 5,97 |                  | 7,60...7,80 (16H, 3×C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Hα)                                                                                            |
| XXI        | 1,52                             | 7,22 | 8,88 |      |                  | 7,60...7,80 (15H, 3×C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                                                                                |
| XXX*       | 1,68                             | 7,05 | 8,76 | 6,25 |                  | 4,09 (1H, CH)                                                                                                                                      |

\* В CDCl<sub>3</sub>.

\*\* В CF<sub>3</sub>COOD.

формацию, тогда как тенилиденовым присуща *s-транс*-форма взаимного расположения пятичленного гетероцикла и экзоциклической кратной связи. В данном случае ранее сделанные выводы подтверждаются, во-первых, наличием дальнего спин-спинового взаимодействия между  $\alpha$ -H и 4-H протоном фуранового цикла, доказывающего W-образное расположение связей между этими ядрами, во-вторых, сильным парамагнитным смещением сигнала протона 3-H у фурановых и отсутствием такового у тиофеновых производных (табл. 2).

Анализ формы полос длинноволнового поглощения в электронных спектрах фурановых и тиофеновых производных, проведенный в работах [1, 8], позволил разделить все синтезированные соединения на две группы: к первой отнесены вещества с гладкими симметричными и широкими ( $\Delta\nu_{1/2} \sim 4000 \text{ см}^{-1}$ ) полосами, обладающие положительной сольватохромией; ко второй — вещества с узкими ( $\Delta\nu_{1/2} \sim 1600 \text{ см}^{-1}$ ) асимметричными (часто имеющими флексию на одной из ветвей) полосами, с отрицательной сольватохромией. Фосфораны и иминофосфораны XX—XXIII, XXVI, XXX, XXXI по своим спектральным характеристикам являются типичными представителями второй группы: они имеют узкие асимметричные полосы длинноволнового поглощения, смещенные bathochromно на 70...140 нм в сравнении с поглощением соответствующих фосфониевых солей и азидов, обладающих широкими симметричными полосами. Введение винилового звена между фурановым и диоксандионовым фрагментами в молекулах фосфоранов и иминофосфоранов приводит к bathochromному смещению длинноволнового поглощения на 120...140 нм, тогда как в молекулах соответствующих бромпроизводных, солей и азидов аналогичное смещение происходит примерно на 40 нм. Фосфоран XXX и иминофосфоран XX обладают выраженной отрицательной сольватохромией. Так, максимум длинноволнового поглощения фосфорана XXX при переходе от гептана к ацетонитрилу смещается от 543 до 526 нм. Еще более резкое смещение положения максимума длинноволнового поглощения при изменении полярности растворителя наблюдается у фосфорана XXXI: циклогексан — 656, ацетон — 635, этанол — 565 нм. Все это свидетельствует о значительном вкладе резонансной структуры Б с разделением заряда в основное состояние этих молекул:



Напротив, для бромпроизводных, солей и азидов, как типичных представителей соединений первой группы, значительный вклад в основное состояние вносит резонансная структура А без разделения зарядов. Методом РСА доказано [6] наличие нормального альтернирования кратных связей в системе сопряжения молекулы представителя этой группы соединений — 2,2-диметил-5-(5-метилфурфурилен)-1,3-диоксан-4,6-диона.

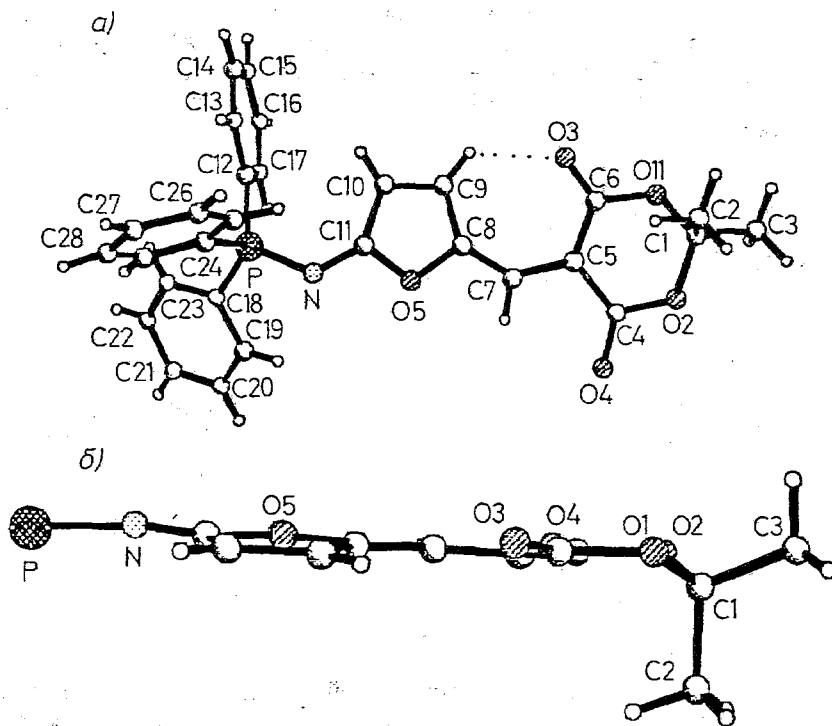
Для доказательства возможного переальтернирования кратных связей в молекулах соединений второй группы проведено рентгеноструктурное исследование иминофосфорана XX. Координаты атомов, межатомные расстояния и величины валентных углов приведены в таблицах 3—5.

Молекула иминофосфорана XX (рис.) имеет *s-цис*-конформацию с внутримолекулярной водородной связью  $H(9) \cdots O(3)$ . Параметры водородной связи: расстояния  $H(9) \cdots O(3)$  и  $C(9) \cdots O(3)$  равны соответственно 2,199 и 2,865 Å, углы  $C(9) - H(9) \cdots O(3)$  и  $H(9) \cdots O(3) - C(6)$  равны соответственно 127,1 и 123,0°. Внутренние напряжения в экзоцикле также в основном проявляются в увеличении валентного угла  $C(5) - C(7) - C(8)$  до 134,3°.

Фурфурилиденовый фрагмент молекулы, включая атомы азота и фосфора, практически плоский и повернут (в результате внутримолекулярного контакта  $H(9) \cdots O(3)$ ) по связи  $C(7) - C(8)$  так, что угол между плоскостями фуранового цикла и «стенки ванны»  $C(4) - C(5) - C(6)$  составляет 10,8°. В свою очередь «стенка ванны»  $C(4) - C(5) - C(6)$  отклонена от дна ванны лишь на 4,5°.

Тем не менее все это не нарушает эффективности сопряжения в молекуле. Перенос неподеленной пары электронов с атома азота в сторону кислородных атомов карбонильных групп приводит к сильному искажению межатомных расстояний в системе сопряжения. Так, формально простые  $C(7) - C(8)$ ,  $C(9) - C(10)$  и  $C(11) - N$  связи короче формально двойных  $C(5) - C(7)$ ,  $C(8) - C(9)$  и  $C(10) - C(11)$ , т. е. в данном случае имеем дело с реальной системой переальтернированных связей.

Неподеленная электронная пара атома кислорода фуранового цикла также вовлечена в сопряжение и настолько сильно смещена в сторону атома  $C(11)$ , что связь  $O(5) - C(11)$  становится самой короткой связью в фурановом кольце. Это свидетельствует о значительном вкладе структуры с положительным зарядом на фурановом кислороде В в общий резонанс молекулы.



Проекция пространственных моделей соединения XX на плоскости «дна ванны» (а) и «зеркальной симметрии» (б) диоксанового цикла

Связь Р—N существенно короче стандартной ординарной связи фосфор—азот (1,77 Å [9]) и лишь незначительно длиннее стандартной двойной (1,57 Å [10]). Атом фосфора находится в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии, так как средняя величина его валентного угла составляет 109,4°. Двухкоординированный атом азота связан фактически двойными связями и с атомом фосфора, и с атомом углерода C<sub>(11)</sub>. Длина связи N—C<sub>(11)</sub> практически равна длине связи C=N, находящейся в системе сопряжения (1,31 Å [11]), и, тем не менее, атом азота имеет  $sp^2$ - (но не  $sp$ !) гибридное состояние. Об этом свидетельствует величина валентного угла C<sub>(11)</sub>—N—P (130,9°). Увеличение валентного угла у атома азота, очевидно, связано с взаимным отталкиванием фуранового и бензольного колец, что в свою очередь приводит к увеличению валентного угла N—P—C<sub>(12)</sub> до 117,1°.

Валентный угол у атома азота и межатомные расстояния Р—N и N—C<sub>(11)</sub> свидетельствуют о перекрывании  $2p_z$ -орбитали (АО) с неподеленной парой электронов атома азота с  $2p_z$ -АО атома C<sub>(11)</sub>, «освобождающейся» в результате сильного акцепторного действия заместителя в положении 2 фуранового кольца. (Очевидно, в результате аналогичного смещения неподеленной пары электронов атома кислорода в сторону атома C<sub>(11)</sub> сильно уменьшается межатомное расстояние O(5)—C<sub>(11)</sub>).

Таблица 3

Координаты атомов в молекуле XX,  
Å ( $\times 10^4$  для атомов P, O, N и C;  $\times 10^3$  для атомов H)

| Атом  | x       | y       | z        | Атом  | x       | y       | z       |
|-------|---------|---------|----------|-------|---------|---------|---------|
| P     | 3090(0) | 3355(0) | 581(1)   | C(24) | 3580(1) | 2832(1) | 1236(3) |
| O(1)  | 782(1)  | 5535(1) | 8659(2)  | C(25) | 3460(2) | 2549(2) | 2728(3) |
| O(2)  | 1984(1) | 6573(1) | 9268(2)  | C(26) | 3816(2) | 1982(2) | 3263(3) |
| O(3)  | 682(1)  | 4684(1) | 6732(2)  | C(27) | 4302(2) | 1713(2) | 2326(4) |
| O(4)  | 3091(1) | 6763(1) | 7990(2)  | C(28) | 4435(2) | 2002(2) | 869(3)  |
| O(5)  | 2844(1) | 4874(1) | 3940(2)  | C(29) | 4074(1) | 2551(1) | 309(3)  |
| N     | 3125(1) | 4216(1) | 1883(2)  | H(21) | 181(2)  | 567(2)  | 1171(3) |
| C(1)  | 1270(1) | 5978(1) | 9871(3)  | H(22) | 178(1)  | 505(2)  | 1038(3) |
| C(2)  | 1477(2) | 5379(2) | 10924(3) | H(23) | 100(2)  | 500(2)  | 1136(3) |
| C(3)  | 803(2)  | 6472(2) | 10626(3) | H(31) | 113(2)  | 683(2)  | 1143(3) |
| C(4)  | 2403(1) | 6330(1) | 8181(3)  | H(32) | 33(2)   | 611(2)  | 1102(3) |
| C(5)  | 1971(1) | 5609(1) | 7284(2)  | H(33) | 69(2)   | 685(2)  | 986(3)  |
| C(6)  | 1128(1) | 5227(1) | 7503(3)  | H(7)  | 293(1)  | 574(1)  | 622(2)  |
| C(7)  | 2399(1) | 5410(1) | 6087(3)  | H(9)  | 111(1)  | 395(1)  | 506(3)  |
| C(8)  | 2217(1) | 4818(1) | 4964(3)  | H(10) | 152(1)  | 330(1)  | 277(3)  |
| C(9)  | 1592(2) | 4122(2) | 5425(3)  | H(13) | 203(1)  | 186(1)  | 100(2)  |
| C(10) | 1820(2) | 3767(2) | 3288(3)  | H(14) | 77(2)   | 117(2)  | 20(3)   |
| C(11) | 2600(1) | 4239(1) | 2934(2)  | H(15) | 7(2)    | 182(1)  | -146(3) |
| C(12) | 2118(1) | 2958(1) | -109(3)  | H(16) | 68(2)   | 316(1)  | -226(3) |
| C(13) | 1747(2) | 2139(1) | 351(3)   | H(17) | 196(1)  | 389(1)  | -142(3) |
| C(14) | 977(2)  | 1715(2) | -132(3)  | H(19) | 407(1)  | 522(1)  | 17(3)   |
| C(15) | 590(2)  | 2092(2) | -1087(3) | H(20) | 468(2)  | 603(1)  | -198(3) |
| C(16) | 950(2)  | 2901(2) | -1568(3) | H(21) | 462(1)  | 539(1)  | -435(3) |
| C(17) | 1706(2) | 3329(2) | -1079(3) | H(22) | 390(1)  | 401(1)  | -460(3) |
| C(18) | 3614(1) | 4140(1) | -1016(3) | H(23) | 330(1)  | 322(1)  | -256(2) |
| C(19) | 4032(1) | 4983(1) | -836(3)  | H(25) | 312(1)  | 276(1)  | 335(3)  |
| C(20) | 4399(2) | 5442(2) | -2085(4) | H(26) | 372(1)  | 178(2)  | 428(3)  |
| C(21) | 4363(2) | 5075(2) | -3479(3) | H(27) | 454(2)  | 131(2)  | 271(3)  |
| C(22) | 3952(2) | 4247(2) | -3666(3) | H(28) | 480(1)  | 183(1)  | 25(3)   |
| C(23) | 3574(1) | 3777(1) | -2445(3) | H(29) | 418(1)  | 274(1)  | -68(2)  |
| C(24) | 3580(1) | 2832(1) | 1236(3)  |       |         |         |         |

Длины связей в молекуле XX\*

| Связь                              | d, Å     | Связь                                | d, Å     |
|------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| P—N                                | 1,588(2) | C(5)—C(6)                            | 1,434(3) |
| P—C <sub>(12)</sub>                | 1,798(2) | C(5)—C(7)                            | 1,397(3) |
| P—C <sub>(18)</sub>                | 1,795(2) | C(7)—C(8)                            | 1,371(3) |
| P—C <sub>(24)</sub>                | 1,802(3) | C(8)—C(9)                            | 1,888(3) |
| O <sub>(1)</sub> —C <sub>(1)</sub> | 1,424(3) | C(9)—C <sub>(10)</sub>               | 1,363(4) |
| O <sub>(1)</sub> —C <sub>(6)</sub> | 1,370(3) | C <sub>(10)</sub> —C <sub>(11)</sub> | 1,391(3) |
| O <sub>(2)</sub> —C <sub>(1)</sub> | 1,432(2) | C <sub>(11)</sub> —N                 | 1,317(3) |
| O <sub>(2)</sub> —C <sub>(4)</sub> | 1,368(3) | O <sub>(5)</sub> —C <sub>(8)</sub>   | 1,407(3) |
| O <sub>(3)</sub> —C <sub>(6)</sub> | 1,211(3) | O <sub>(5)</sub> —C <sub>(11)</sub>  | 1,352(2) |
| O <sub>(4)</sub> —C <sub>(4)</sub> | 1,216(3) | C <sub>(7)</sub> —H <sub>(7)</sub>   | 0,93(2)  |
| C <sub>(1)</sub> —C <sub>(2)</sub> | 1,501(4) | C <sub>(9)</sub> —H <sub>(9)</sub>   | 0,92(2)  |
| C <sub>(1)</sub> —C <sub>(3)</sub> | 1,502(3) | O <sub>(3)</sub> ...H <sub>(9)</sub> | 2,199(3) |
| C <sub>(4)</sub> —C <sub>(5)</sub> | 1,450(3) | O <sub>(3)</sub> ...C <sub>(9)</sub> | 2,865(3) |

\* Межатомные расстояния в бензольных кольцах не приведены.

Можно полагать, что вторая неподеленная пара атома азота, находящаяся на  $2sp^2$ —АО, лежащей в плоскости P—N—C<sub>(11)</sub>, способна взаимодействовать с вакантными  $3d_{x^2-y^2}$ —АО фосфора, образуя ориентированную в этой плоскости координационную  $\pi$ -связь.

Сопоставление данных о строении соединения XX и 2,2-диметил-5-(5-метилфурфурилен)-1,3-диоксан-4,6-диона [6] доказывает реальность изменения альтернирования связей в сопряженных системах при изменении характера заместителя в положении 5 фуранового цикла. Переальтернирование (при наличии сильного электронодонора в положении 5 фуранового кольца) сопровождается изменением многих спектральных свойств соединений. В качестве наиболее простых критериев отличия двух систем сопряжения можно использовать форму и сольватохромное поведение длинноволновой полосы поглощения в электронных спектрах, характер смещения этой полосы при удлинении и уменьшении длины цепи

Таблица 5

Валентные углы в молекуле XX

| Валентный угол                                     | $\omega$ , град | Валентный угол                                        | $\omega$ , град |
|----------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|-----------------|
| NPС <sub>(12)</sub>                                | 117,1(1)        | O <sub>(4)</sub> C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub>    | 126,3(2)        |
| NPС <sub>(18)</sub>                                | 106,0(1)        | C <sub>(6)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(7)</sub>    | 123,8(2)        |
| NPС <sub>(24)</sub>                                | 109,3(1)        | C <sub>(5)</sub> C <sub>(7)</sub> C <sub>(8)</sub>    | 134,3(2)        |
| C <sub>(12)</sub> PC <sub>(24)</sub>               | 107,6(1)        | C <sub>(7)</sub> C <sub>(8)</sub> C <sub>(9)</sub>    | 139,4(2)        |
| C <sub>(12)</sub> PC <sub>(18)</sub>               | 106,3(1)        | C <sub>(8)</sub> C <sub>(9)</sub> C <sub>(10)</sub>   | 109,2(2)        |
| C <sub>(18)</sub> PC <sub>(24)</sub>               | 110,5(1)        | C <sub>(9)</sub> C <sub>(10)</sub> C <sub>(11)</sub>  | 107,6(2)        |
| PNC <sub>(11)</sub>                                | 130,9(1)        | C <sub>(9)</sub> C <sub>(8)</sub> O <sub>(5)</sub>    | 106,1(2)        |
| C <sub>(2)</sub> C <sub>(1)</sub> C <sub>(3)</sub> | 113,5(2)        | C <sub>(8)</sub> O <sub>(5)</sub> C <sub>(11)</sub>   | 108,5(1)        |
| O <sub>(1)</sub> C <sub>(1)</sub> O <sub>(2)</sub> | 111,0(2)        | O <sub>(5)</sub> C <sub>(11)</sub> C <sub>(10)</sub>  | 108,6(1)        |
| C <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub> C <sub>(4)</sub> | 118,6(2)        | C <sub>(10)</sub> C <sub>(11)</sub> N                 | 135,8(2)        |
| C <sub>(1)</sub> O <sub>(1)</sub> C <sub>(6)</sub> | 119,1(2)        | C <sub>(8)</sub> C <sub>(9)</sub> H <sub>(9)</sub>    | 122(1)          |
| O <sub>(1)</sub> C <sub>(6)</sub> C <sub>(5)</sub> | 116,8(2)        | C <sub>(9)</sub> H <sub>(9)</sub> O <sub>(3)</sub>    | 127,1(5)        |
| C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub> O <sub>(3)</sub> | 126,8(2)        | C <sub>(11)</sub> C <sub>(10)</sub> H <sub>(10)</sub> | 125(2)          |
| C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub> | 120,0(2)        |                                                       |                 |

сопряжения. Для фурановых соединений критерием переальтернирования может служить величина КССВ между  $\beta$ -протонами фуранового кольца (увеличение КССВ от 3...4 до 5...5,5 Гц).

В заключение отметим, что фосфорановый и иминофосфорановый фрагменты в положении 5 фуранового кольца молекул фурфурилидендиоксандионов являются исключительно сильными электронодонорными заместителями, благодаря чему эти соединения по глубине и чистоте окраски подобны мероцианиновым красителям. Удивительно, но наиболее ярко эти свойства проявляются у тенилиденпроизводного XXVI, отличающегося высокой интенсивностью поглощения, очень узкой (менее  $1500\text{ см}^{-1}$ ) полосой длинноволнового поглощения и высокой фотостойкостью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры записаны на спектрофотометре Specord M-40, ИК спектры — на спектрометрах Specord IR-75 и M-80 в виде суспензии в вазелиновом масле, 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.

Состав полученных соединений подтвержден данными элементного анализа на С, Н и N.

Красные прозрачные кристаллы соединения XX состава  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{NO}_5\text{P}$  моноклинные, параметры ячейки:  $a = 17,650(3)$ ,  $b = 16,939(3)$ ,  $c = 8,799(1)$  Å;  $\gamma = 108,49(1)^\circ$ ,  $V = 2489,2(8)$  Å<sup>3</sup>. Пространственная группа  $P 2_1/b$ ,  $Z = 4$ . Экспериментальные данные получены на автоматическом дифрактометре PT Syntex (МоK $\alpha$  - излучение,  $\beta$ -фильтр,  $\theta/2\theta$ -сканирование до  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ). Использовано 2539 отражений с  $I \geq 3\sigma(1)$ . Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [12] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов Н) приближении до факторов расходимости  $R = 0,032$  и  $R_w = 0,036^*$ . Размеры исследованного кристалла  $0,22 \times 0,28 \times 0,35$  мм.

**2,2-Диметил-5-(5-бромфурфурилиден)-1,3-диоксан-4,6-дион (VIII).** К раствору 2,22 г (10 ммоль) 2,2-диметил-5-(фурфурилиден-2)-1,3-диоксан-4,6-диона (I) в 20 мл четыреххлористого углерода добавляют 2,14 г (11 ммоль) N-бромсукцинимид и 0,18 г (1 ммоль) перекиси бензоила. Реакционную смесь кипятят 2 ч, охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают сукцинимид, раствор охлаждают до  $-5^\circ\text{C}$ . Выпавшие кристаллы отфильтровывают, очищают перекристаллизацией из этанола.

Аналогично получают соединения IX—XV, XXIV.

Соединения XVI—XIX, XXV получены по [1].

**N-[5-(2,2-Диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиден)метилфурил-2]иминотрифенилфосфоран (XX).** К раствору 10 ммоль азиды XVI в 50 мл бензола приливают раствор 10 ммоль трифенилфосфина в 50 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают 2 ч (до прекращения выделения азота), растворитель упаривают до объема 20...30 мл, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают бензолом, сушат на воздухе.

Аналогично получают иминофосфораны XXI—XXIII, XXVI.

**2,2-Диметил-5-(5-трифенилфосфонийметилфурфурилиден)-1,3-диоксан-4,6-дион бромид (XXVII).** К раствору 3,15 г (10 ммоль) бромида XIII в 30 мл сухого бензола добавляют раствор 2,62 г (10 ммоль) трифенилфосфина в 20 мл сухого бензола. Реакционную смесь оставляют на 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат под вакуумом.

Аналогично получают соль XXIX.

**2,2-Диметил-5-(5-трифенилфосфонийметилфурфурилиден)-1,3-диоксан-4,6-дион перхлорат (XXVIII).** К раствору 5,77 г (10 ммоль) соли XXVII в 50 мл этанола приливают при перемешивании 3 мл (30 ммоль) 70%  $\text{HClO}_4$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром, сушат на воздухе.

**5-(2,2-Диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиден)метилфурфурилидентрифенилфосфоран (XXX).** К раствору 3,2 г (5,5 ммоль) фосфониевой соли XXVIII в 100 мл спирта приливают

\* Значения анизотропных температурных факторов неводородных атомов могут быть получены у авторов.

раствор 0,6 г (6,1 ммоль)  $\text{KHCO}_3$  в 100 мл воды. Реакционную смесь перемешивают 2 ч, выпавший красный осадок отфильтровывают, перекристаллизуют из спирта.

Аналогично получают фосфониевый илид XXXI.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Вальтер Н. И., Каклюгина Т. Я., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 327.
2. Тарасевич А. С., Болдескул И. Е., Кухарь В. П. // Усп. химии. — 1986. — Т. 55. — С. 1344.
3. Смит Д. Дж. Х. // Общая органическая химия. — М.: Химия, 1983. — Т. 5. — С. 96.
4. Vegh D., Kovacs J., Dandargova M. // Coll. — 1979. — Vol. 44. — P. 1630.
5. Чернюк И. Н., Братенко М. К., Шевчук М. И. // ЖОХ. — 1988. — Т. 58. — С. 306.
6. Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г., Вальтер Н. И. // ХГС. — 1986. — № 10. — С. 1325.
7. Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Вальтер Н. И., Бельский В. К., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1453.
8. Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г., Вальтер Н. И. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1338.
9. Cruikshank D. W. // Acta cryst. — 1964. — Vol. 17. — P. 671.
10. Бокий Н. Ф., Стручков Ю. Т., Калинин А. Е., Андрианов В. Г., Сальникова Т. Н. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. — М.: ВИНТИ, 1977. — Т. 12. — С. 56.
11. Михайлов И. Е., Компан О. Е., Макарова Н. И., Яновский А. И., Стручков Ю. Т., Олехнович Л. П., Княжевский М. И., Минкин В. И. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 237.
12. Sheldrick G. M. // Computational Crystallography. — N. Y.: Oxford Univ. Press, 1982. — P. 506.

Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар 350072

Поступило в редакцию 02.02.94