

Г. Д. Крапивин, Н. И. Вальтер, Т. Я. Каклюгина,
В. Г. Кульневич

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

5*. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА В ФУРАНОВОМ ЦИКЛЕ

Дитиокарбонат-, дитиокарбамат-, дитиофосфат-, роданид, азид-анионы, тиомочевина, вторичные и третичные амины гладко замещают галоген в положениях 3 и 5 фуранового кольца в молекулах фурфурилидендиоксантионов. В продуктах замещения сохраняется конформация исходного галогенпроизводного.

Нуклеофильное замещение галогена в α -положении фуранового цикла широко используется для синтеза разнообразных производных фурана [2—6]. Особенно легко такие реакции протекают при наличии электроноакцепторного заместителя в другом α -положении фуранового кольца [7—9].

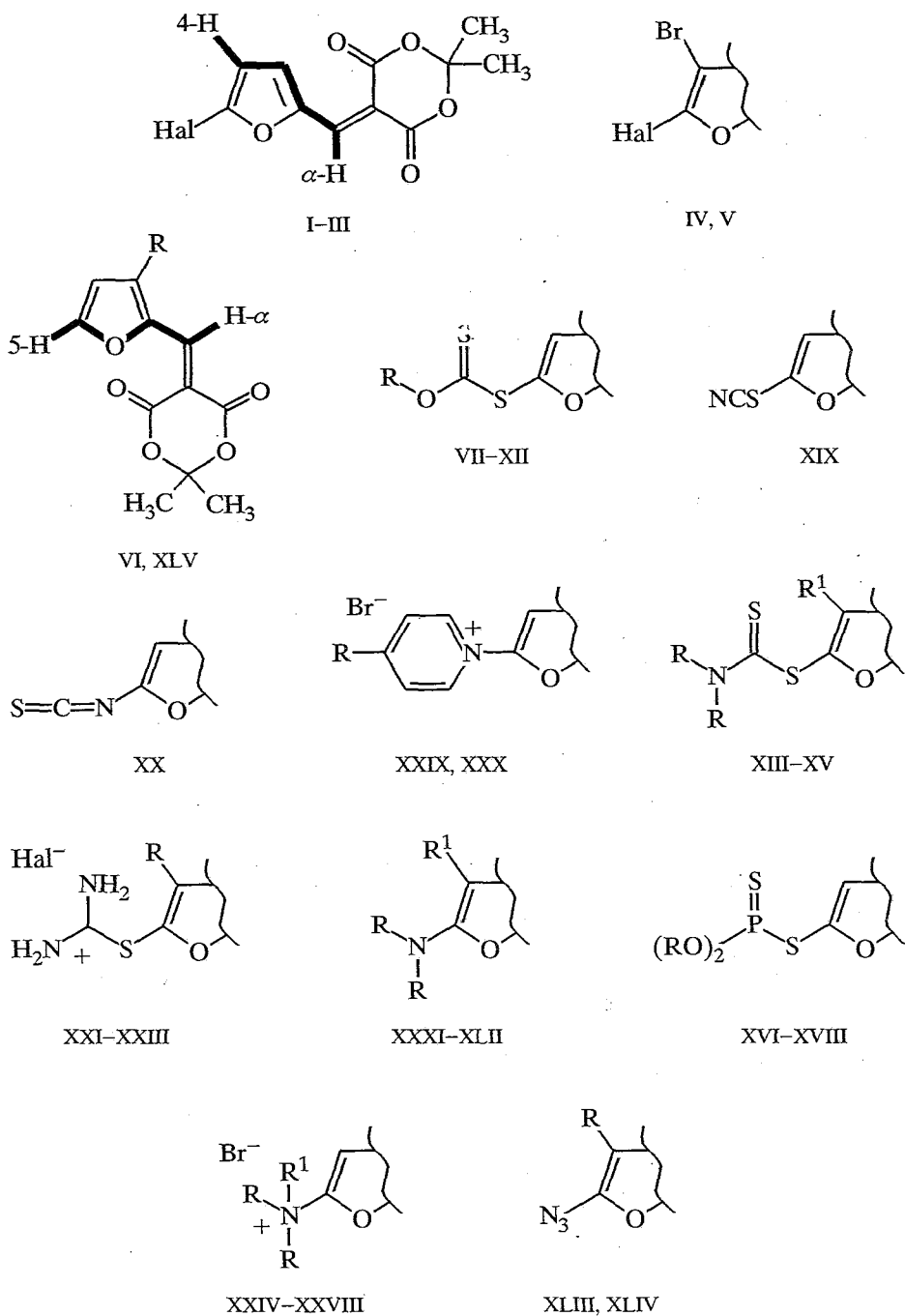
В одном из предыдущих сообщений [10] нами показано, что ацильный цикл, сопряженный с фурановым кольцом через двойную углерод-углеродную связь, благодаря согласованному действию двух карбонильных групп проявляет мощные электроноакцепторные свойства. В той же работе [10] отмечено, что «жесткие» нуклеофилы, в частности HO^- , реагируют с 2,2-диметил-5-фурфурилиден-1,3-диоксантионами обратимо, присоединяясь по атому углерода экзоциклической связи. Поэтому представляло интерес изучить реакции этого ряда соединений с более «мягкими», чем HO^- , нуклеофилами. В качестве объектов исследования выбраны 5- и 3-галоген- и 4,5-дигалогенпроизводные I—IV — соединения, содержащие легко уходящие нуклеофильные галоидные группы.

Оказалось, что «мягкие» нуклеофилы [11], такие, как анионы дитиоугольной, дитиокарбаминовой, дитиофосфорной, роданистоводородной кислот и электронейтральные тиомочевина, вторичные и третичные амины не способны взаимодействовать с экзоциклической кратной связью фурфурилидендиоксантионов. При наличии хорошо уходящих групп (галогены) в положениях 5 и 3 фуранового кольца происходит их замещение соответствующим нуклеофилом. Отметим, что ни в одном случае не наблюдалось замещения этих же групп «жесткими» нуклеофилами, возможно, потому, что скорость реакции присоединения «жесткого» нуклеофила по экзоциклической кратной связи превышает скорость замещения галогена или нитрогруппы в фурановом кольце.

Реакция с солями дитиокислот проходит в ацетоне при 20...30 °C за 0,5...2 ч; выходы соответствующих продуктов VII—XVIII составляют 80...91% (табл. 1).

Анализ строения продуктов реакции с амбидентными нуклеофилами — роданид-анионам (ацетон, комнатная температура) и тиомочевинной (кипящий этанол) — показывает, что реакция протекает в условиях орбитального контроля за счет «мягкого» нуклеофильного центра — атома серы — с образованием соответствующих тиоцианатопроизводного XIX (выход 79%) и тиурониевых солей XXI—XXIII (выход 90...93%). Кипячение в ацетоне чистого тиоцианата XIX ($\nu_{\text{SCN}} = 2240 \text{ см}^{-1}$) приводит к образованию изотиоцианата XX ($\nu_{\text{NCS}} = 2080 \text{ см}^{-1}$), что, видимо, обусловлено известной перегруппировкой роданид—изоцианат.

* Сообщение 4 см. [1].



I Hal = Cl; II, IV, XXI, XXII Hal = Br; III, V, XXIII Hal = I; VI, XXII, XXIII, XLIV R = Br; VII, XVI, XXIV, XXV, XXXI, XXXVIII R = CH₃; VIII, XIV, XV, XXXII, XXXIX R = C₂H₅; IX, XVII R = =C₃H₇-n; X R = C₃H₇-i; XI R = C₄H₉-n; XII, XVIII R = C₄H₉-i; XXI, XXIX, XLIII R = H; XXX R = =N(CH₃)₂; XXXIII R = C₂H₄OH; XLV R = N₃; XXXIV, XL R + R = (CH₂)₄; XIII, XXVII, XXXV, XLII R + R = (CH₂)₅; XXXVI R + R = (CH₂)₈; XXVI, XXXVII, XLII R + R = [(CH₂CH₂)₂O]; XXXVIII R + R + R¹ = [(CH₂CH₂)₃N]; XIII, XIV, XXIV, XXVI, XXVII, XXXI-XXXVII R¹ = H; XV, XXXVIII-XLII R¹ = Br; XXV R¹ = CH₃

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	УФ спектр (этанол), $\lambda_{\text{max}}, \text{nm} (\lg \epsilon)$	ИК спектр, ν, cm^{-1}	Выход, %
1	2	3	4	5	6
IV	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_5$	137...138	215 (3,18); 262 (4,23); 380 (4,53)	1691, 1719	80
V	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrIO}_5$	170...172	212 (4,04); 262 (3,95); 394 (4,31)	1696, 1732	90
VI	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrO}_5$	160...162	209 (3,98); 264 (3,64); 368 (4,30)	1738, 1760	81
VII	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_2$	116...117	215 (4,60); 267 (4,42); 373 (4,23)	1730, 1750	90
VIII	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$	103...105	215 (4,48); 267 (4,35); 373 (4,78)	1730, 1760	91
IX	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2$	93...95	215 (4,40); 267 (4,18); 373 (4,60)	1730, 1752	86
X	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2$	88...89	215 (4,31); 267 (3,99); 373 (4,56)	1730, 1750	89
XI	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2$	57...58	215 (4,41); 267 (4,30); 373 (4,67)	1735, 1745	90
XII	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2$	55...56	215 (4,16); 267 (3,95); 373 (4,47)	1725, 1755	87
XIII	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{S}_2$	159...160	223 (4,31); 283 (4,27); 380 (4,48)	1730, 1760	88
XIV	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{S}_2$	116...117	261 (4,26); 378 (4,37)	1730, 1760	82
XV	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrNO}_5\text{S}_2$	126...127	260 (4,40); 376 (3,93)	1729, 1755	80
XVI	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{PS}_2$	63...64	217 (3,99); 260 (3,86); 385 (4,38)	1732, 1750	84
XVII	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{PS}_2$	57...58	217 (3,96); 260 (3,88); 385 (4,36)	1732, 1750	86
XVIII	$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{PS}_2$	50...51	217 (3,93); 260 (3,83); 385 (4,39)	1732, 1740	87
XIX	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}$	97...98	360 (4,35)	1720, 1757, 2169	79
XX	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}$	90 (разл.)	358 (4,28)	1719, 1750, 2080	75
XXI	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_5\text{S}$	230 (разл.)	204 (3,57); 261 (3,95); 488 (4,39); 519 (4,53)	1738, 1770	90
XXII	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	230 (разл.)	204 (4,01); 242 (3,85); 500 (4,12); 533 (4,21)	1720, 1740	93
XXIII*	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrIN}_2\text{O}_5\text{S}$	257...258	355 (4,27); 395 (4,33)	1711, 1740	91
XXIV*	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BrNO}_5$	175...176	457 пл (4,47); 473 (4,68)	1711, 1730	94
XXV	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrNO}_5$	175...178	452 пл (4,47); 473 (4,66)	1710, 1730	91
XXVI*	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrNO}_6$	163...165	453 пл (4,39); 474 (4,62)	1680, 1710	90
XXVII*	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BrNO}_5$	165 (разл.)	453 пл (4,10); 471 (4,56)	1690, 1700	91
XXVIII*	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_5$	193...195	385 (3,98); 472 (4,07)	1720, 1740	92
XXIX*	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrNO}_5$	211 (разл.)	377 (4,38)	1730, 1760	88

1	2	3	4	5	6
XXX*	$C_{18}H_{19}BrN_2O_5$	238...240	313 (3,98); 418 (4,26)	1705, 1735	86
XXXI	$C_{13}H_{15}NO_5$	176	236 (3,90); 271 (4,00); 456 пл (4,58); 461 (4,61)	1675, 1730	85
XXXII	$C_{15}H_{19}NO_5$	130...131	423 пл (4,65); 456 (4,93)	1660, 1680	86
XXXIII	$C_{15}H_{19}NO_7$	250 (разл.)	450 (4,77)	1635, 1660	84
XXXIV	$C_{15}H_{17}NO_5$	190...191	452 пл (4,67); 473 (4,97)	1635, 1685	92
XXXV	$C_{16}H_{19}NO_5$	160...161	427 пл (4,57); 461 (4,61)	1695, 1715	90
XXXVI	$C_{17}H_{21}NO_5$	120...122	454 пл (4,59); 475 (4,82)	1680, 1720	75
XXXVII	$C_{15}H_{17}NO_6$	182...183	422 пл (4,65); 464 (4,75)	1680, 1730	89
XXXVIII	$C_{13}H_{14}BrNO_5$	148...150	464 пл (4,68); 495 (4,94)	1661, 1701	79
XXXIX	$C_{15}H_{18}BrNO_5$	135 (разл.)	465 пл (4,47); 490 (4,74)	1680, 1715	73
XL	$C_{15}H_{16}BrNO_5$	170 (разл.)	463 пл (4,62); 490 (4,93)	1710, 1720	75
XLI	$C_{16}H_{18}BrNO_5$	158 (разл.)	466 пл (4,62); 490 (4,88)	1680, 1720	74
XLII	$C_{15}H_{16}BrNO_6$	165 (разл.)	456 пл (4,63); 493 (4,88)	1680, 1720	78
XLIII	$C_{11}H_9N_3O_5$	84...85	260 (4,12); 413 (4,14)	1720, 1751, 2142	76
XLIV	$C_{11}H_8BrN_3O_5$	106	260 (4,13); 427 (4,15)	1720, 1750, 2120	75
XLV	$C_{11}H_9N_3O_5$	147...148	215 (3,95); 303 (3,47); 386 (4,45)	1710, 1750, 2100	77

* УФ спектры записаны в уксусной кислоте.

Взаимодействие 5-галогенфурфурилендиоксанионов I—V с такими слабыми нуклеофилами, как тиомочевина, свидетельствует об исключительно высокой подвижности галогена, непосредственно связанного с π -электронной системой фуранового кольца. Подобные реакции протекают, хотя и не всегда успешно, только с галогеналканами [12, 13]. Этот факт свидетельствует о чрезвычайно высокой электроакцепторности диоксанионового цикла, связанного с фурановым циклом через кратную связь.

Вторичные и третичные амины в зависимости от условий проведения реакции дают с 5-галогенфурфурилендиоксанионами I—V разные продукты. При использовании эквимольных количеств реагентов и абсолютных растворителей (бензол, пентан, гексан) получаются с весьма высокими выходами (86...94%) фуриламмониевые соли XXIV—XXX — кристаллические соединения. Они очень гигроскопичны и чувствительны даже к влаге воздуха, но хорошо сохраняются в сухом состоянии без доступа воздуха.

Использование двукратного избытка вторичного амина и полярного растворителя (этанол, изопропиловый спирт) приводит к образованию диалкиламинопроизводных XXXI—XLII — глубоко окрашенных, весьма устойчивых при хранении кристаллических соединений (табл. 1).

Азид-анион гладко замещает галоген в положениях 5 и 3 фуранового цикла в ацетоне при комнатной температуре с образованием соответствующих 5- и 3-азидопроизводных XLIII—XLV, кристаллических соединений различных оттенков желтого цвета, неустойчивых при хранении, но весьма полезных как синтоны для получения иных продуктов.

Таблица 2

Спектры ПМР в дейтероацетоне соединений IV—XIII, XVI—XIX, XXI, XXIX, XXXII, XXXIV, XXXV, XXXVII, XXXVIII, XL, XLII—XLIV

Соединение	Химический сдвиг, δ , м.д.				J, Гц		Другие сигналы и КССВ
	C(CH ₃) ₂	α -H	3-H	4-H	J α -4	J ₃₋₄	
IV	1,68	7,97	8,27	—	—	—	J α -3 = 0,4
V	1,67	7,97	8,18	—	—	—	J α -3 = 0,4
VI	1,72	7,90	—	6,87	—	—	J _{4,5} = 2,0, J α -5 = 0,6
VII	1,72	8,06	8,28	7,16	0,8	4,0	4,13 (3H, с, OCH ₃)
VIII	1,70	8,07	8,30	7,13	0,7	4,0	1,27 (3H, т, J = 7,0, CH ₃); 4,60 (2H, к, J = 7,0, OCH ₂)
IX	1,70	8,06	8,26	7,15	0,7	4,0	0,93 (3H, т, J = 7,2, CH ₃); 1,80 (2H, м, CH ₂); 4,52 (2H, т, J = 6,8, OCH ₂)
X	1,72	8,06	8,32	7,16	0,9	4,0	1,03 (6H, д, J = 7,8, 2CH ₃); 4,06 (1H, к, J = 7,8, CH)
XI	1,68	8,08	8,35	7,15	0,7	3,9	0,8...1,5 (7H, м, (CH ₂) ₂ CH ₃); 4,50 (2H, т, J = 6,1, OCH ₂)
XII	1,70	8,07	8,32	7,13	0,8	4,0	0,96 (6H, д, J = 6,7, 2CH); 2,23 (1H, м, CH); 4,56 (2H, д, J = 7,0, OCH ₂)
XIII	1,68	8,07	8,25	7,05	0,7	4,0	1,22 (3H, т, CH ₃); 1,33 (3H, т, CH ₃); 3,82 (2H, к, NCH ₂); 3,93 (2H, к, NCH ₂)
XVI	1,68	8,01	8,22	6,88	0,7	3,9	4,52 (6H, д, J _{Ph} = 11,0, 2OCH ₃)
XVII	1,68	8,06	8,25	6,88	0,7	3,9	0,82 (6H, м, 2CH ₃); 1,80 (4H, м, CH ₂ CH ₂); 3,60 (4H, м, 2OCH ₂)
XVIII	1,70	8,03	8,24	6,78	0,7	4,0	0,78 (12H, д, J = 7,2, 4CH ₃); 2,04 (2H, м, 2CH); 3,66 (4H, м, 2OCH ₂)
XIX	1,69	7,98	8,30	6,75	0,7	4,0	
XXI*	1,42	7,85	7,95	6,97	—	3,8	
XXIX**	1,65	8,25	8,12	7,68	—	4,0	9,48 (2H, 2 H α); J $\alpha\beta$ = 6,0; 8,28 (2H, 2 H β); J $\beta\gamma$ = 8,0; 8,73 (1H, H γ); J $\alpha\gamma$ = 1,5
XXXII	1,63	7,93	8,78	5,87	0,7	5,0	1,23 (6H, т, J = 7,2, 2CH ₃); 3,48 (4H, к, N(CH ₂) ₂)
XXXIV	1,63	7,82	8,87	5,70	0,8	5,0	2,03 (4H, м, CH ₂ CH ₂); 3,53 (4H, м, N(CH ₂) ₂)
XXXV	1,55	7,70	8,87	6,10	0,9	5,0	1,65 (6H, м, (CH ₂) ₃); 3,63 (4H, м, N(CH ₂) ₂)
XXXVII	1,55	7,87	8,97	6,22	0,9	4,8	3,70 (8H, м, N(CH ₂ CH ₂) ₂ O)
XXXVIII	1,58	7,68	8,78	—	—	—	3,38 (6H, с, N(CH ₃) ₂)
XL	1,55	7,67	8,83	—	—	—	3,87 (8H, м, (CH ₂) ₄)
XLII	1,58	7,70	8,57	—	—	—	3,82 (8H, м, N(CH ₂ CH ₂) ₂ O)
XLIII	1,75	7,96	8,41	6,38	0,4	4,1	
XLIV	1,68	8,00	8,48	—	—	—	

* В CF₃COOD.

** В DMSO-D₆.

Взаимодействие 5- и 3-бромфурфурилидендиоксантионов II, IV и VI с азидом натрия приводит к образованию соответствующих азидов XLIII—XLV. Первые два продукта неустойчивы при хранении, в то время как 3-азидопроизводное XLV достаточно устойчиво.

В ИК спектрах соединений I—XLV имеются характерные для илиденовых производных β -дикарбонильных соединений [14] две полосы валентных колебаний групп C=O неодинаковой интенсивности: низкочастотная полоса ν_{as} примерно вдвое интенсивнее высокочастотной ν_s . Сильные электронодоноры — аминогруппы — снижают частоту ν_{as} в большей степени, чем ν_s (табл. 1). Такие заместители, как тиоцианато-, азидо- и тиурониевая группы, имеют в ИК спектре характеристические полосы поглощения при 2169, 2140 и 1650 см^{-1} соответственно.

Анализ электронных, ИК и ЯМР спектров в сочетании с анализом реакционной способности позволил нам подразделить все вышеописанные соединения на две группы: к первой группе относятся соединения с нормальным альтернированием кратных связей в системе сопряжения молекул, ко второй — соединения с переальтернированной системой кратных связей.

К первой группе отнесены соединения, у которых атом заместителя, непосредственно связанный с положением 5 фуранового кольца, не имеет неподеленной электронной пары или она «малоподвижна» (например, атомы аммонийного азота, галогена, сульфидной серы и т. п.).

Ко второй группе отнесены соединения, у которых атом заместителя, непосредственно связанный с положением 5 фуранового кольца, имеет «высокоподвижную» неподеленную электронную пару, как, например, атом аминного азота.

Обе группы соединений имеют одинаковое конформационное строение. Фурфурилиденовые производные имеют *s-цис*-расположение фуранового кольца и экзоциклической кратной связи, что доказывается наличием региоселективной дальней КССВ между протонами α -H и 4-H [15—17], равной 0,6...0,8 Гц в спектрах ПМР (табл. 2).

Введение объемного заместителя в положение 3 фуранового кольца делает невозможной *s-цис*-конформацию и переводит молекулу в *s-транс*-форму. В результате в спектрах соединений VI, XLV не наблюдается дальней КССВ между α -H и 4-H протонами, но имеется дальнейшее взаимодействие между α -H и 5-H протонами (по другим спектральным характеристикам соединения VI и XLV могут быть отнесены к первой группе по вышеприведенной классификации). Другим характерным признаком *s-цис*-конформации фурфурилиденовых производных первой и второй групп является сильное слабopольное смещение сигнала 3-H протона фуранового кольца до 7,9...8,4 м. д. у соединений первой группы и до 8,5...8,9 м. д. у соединений второй группы, как результат внутримолекулярного контакта этого протона с кислородом карбонильной группы [15]. Кроме того, при переходе от соединений первой группы ко второй изменяется КССВ между β -протонами фуранового кольца от 4,0+0,1 до 5,0+0,3 Гц, что, вероятно, связано с увеличением кратности β , β -углерод-углеродной связи.

Наиболее яркое (и легко наблюдаемое экспериментально) различие в спектральных характеристиках соединений этих двух групп состоит в положении и форме полосы длинноволнового поглощения в электронных спектрах, а также влиянии полярности растворителя на положение этой полосы поглощения.

Соединения первой группы имеют широкие ($\Delta\nu_{1/2} \sim 4000 \text{ см}^{-1}$) гладкие и симметричные полосы длинноволнового поглощения (К-полосы), претерпевающие батохромный сдвиг при увеличении полярности растворителя (положительная сольватохромия), что характерно для соединений с более полярным возбужденным состоянием [19].

Соединения второй группы, подобно мероцианиновым красителям, имеют в видимой области спектра узкую ($\nu_{1/2} \sim 1600 \text{ см}^{-1}$) более интенсивную полосу, на коротковолновом спаде которой наблюдается второй максимум (часто в виде плеча), находящийся на расстоянии $1000 \dots 2000 \text{ см}^{-1}$ от основного максимума и связанный с колебательным O-1' переходом. Последний, как и O-O' переход, поляризован вдоль цепи сопряжения. Разность частот O-O' и O-1' переходов соответствует частоте полносимметрического колебания углеродных атомов хромофорной цепи в возбужденном состоянии, вызывающего расщепление чисто электронного перехода [18]. Длинноволновое поглощение этой группы веществ обладает отрицательной сольватохромией, что характерно для соединений, у которых основное состояние более полярно, чем возбужденное [19], то есть, основному состоянию наиболее соответствует резонансная структура с разделением зарядов и, как следствие, переальтернированием кратных связей в цепи сопряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры записаны на приборе Spesord M-40 в этаноле, ИК спектры сняты на спектрофотометрах UR-20 и Spesord IR-71 в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры ПМР записаны на спектрометрах Tesla BS-467 A (60 МГц) и Bruker WP-200 SY (200 МГц) в дейтероацетоне. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе толуол—этанол, 20 : 3.

Соединения I—VI получены по [10].

O-Метил-S-[5-(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-метенил)фурил-2]дитиокарбонат (VII). К раствору 3,01 г (10 ммоль) соединения I в 40 мл абсолютного ацетона прибавляют 1,46 г (10 ммоль) O-метилдитиокарбоната калия и перемешивают при комнатной температуре 3 ч. Осадок KBr отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из спирта.

Аналогично получают соединения VIII—XIX.

2,2-Диметил-5-(5-изотиоцианатофурфурилиден)-1,3-диоксан-4,6-дион (XX). Раствор тиоцианата XIX в сухом ацетоне кипятят 1...1,5 ч. Растворитель удаляют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из диоксана.

[5-(2,2-Диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-метенил)фурил-2]тиуроний бромид (XXI). К кипящему раствору 0,76 г (10 ммоль) тиомочевины в 20 мл этанола приливают горячий раствор 3,02 г (10 ммоль) бромида II в 20 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом и эфиром.

Аналогично получают соединения XXII, XXIII.

N-[5-(2,2-Диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-метенил)фурил-2]диметиламмоний бромид (XXIV). Раствор 10 ммоль соединения II в 100 мл абсолютного пентана насыщают сухим диметиламином. Выпавший через 1 ч осадок отфильтровывают без доступа влаги воздуха, промывают пентаном и сушат в вакууме.

Аналогично получают соединение XXV.

N-[5-(2,2-Диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-метенил)фурил-2]морфолиний бромид (XXVI). К раствору 10 ммоль соединения II в 100 мл сухого бензола (или гексана) добавляют 0,87 г (10 ммоль) абсолютного морфолина. Через 2 ч выпавшие кристаллы отфильтровывают без доступа влаги воздуха, промывают сухим гексаном и сушат в вакууме.

Аналогично получают соли XXVII—XXX.

2,2-Диметил-5-(5-N,N-диэтиламинофурфурилиден)-1,3-диоксан-4,6-дион (XXXII). К раствору 10 ммоль соединения II в 50 мл спирта добавляют 2,2 мл (20 ммоль) диэтиламина, перемешивают при комнатной температуре 3 ч, охлаждают до $0 \dots -5^\circ \text{C}$. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

Аналогично получают соединения XXXI, XXXIII—XLII.

2,2-Диметил-5-(5-азидофурфурилиден)-1,3-диоксан-4,6-дион (XLIII). К раствору 10 ммоль соединения II в 50 мл ацетона приливают раствор 0,65 г (10 ммоль) азидата натрия в 5 мл воды, перемешивают при комнатной температуре 3 ч, охлаждают до $0 \dots -5^\circ \text{C}$, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают холодным спиртом, сушат в вакууме.

Аналогично получают соединения XLIV, XLV.

Синтезированные азиды XLIII, XLIV нестабильны при хранении и должны быть использованы для дальнейших синтезов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г., Вальтер Н. И. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1338.
2. Назарова З. Н., Новиков В. Н., Пустоваров В. С. // ЖОрХ. — 1966. — Т. 2. — С. 161.
3. Назарова З. Н., Новиков В. Н., Пустоваров В. С. // ХГС. — 1967. — № 1. — С. 55.
4. Новиков В. Н. // ХГС. — 1982. — № 11. — С. 1486.
5. Kada R., Knopova V., Kovac J. // Synth. Comm. — 1977. — Vol. 7. — P. 157.
6. Kada R., Knopova V., Kovac J. // Coll. — 1980. — Vol. 45. — P. 1831.
7. Knopova V., Dandarova M., Kovac J. // Coll. — 1981. — Vol. 46. — P. 506.
8. Knopova V., Kada R., Kovac J. // Coll. — 1979. — Vol. 44. — P. 2417.
9. Kada R., Knopova V., Kovac J., Mackova N. // Coll. — 1984. — Vol. 49. — P. 2141.
10. Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г., Вальтер Н. И. // ХГС. — 1986. — № 10. — С. 1325.
11. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана. — М.: Мир, 1977. — С. 63—174.
12. Reid E. E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. — N. Y., 1963. — Vol. 5. — Ch. 1.
13. Фрейдлина Р. Х., Кандрор И. И., Копылова Б. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1983. — № 8. — С. 1799.
14. Строение и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений. — Рига: Зинатне, 1977. — С. 89.
15. Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Бельский В. К., Вальтер Н. И., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1453.
16. Parr J. E., Wasilishen R. E., Schaefer T. // Canad. J. Chem. — 1976. — Vol. 54. — P. 3216.
17. Roquel B. P., Combrisson S. // Canad. J. Chem. — 1973. — Vol. 51. — P. 503.
18. Pouradier J. // J. chim. phys. — 1964. — P. 1107.
19. Введение в электронную фотохимию органических соединений / Под ред. Г. О. Беккера. — М.: Мир, 1977. — 658 с.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072

Поступило в редакцию 02.02.94