

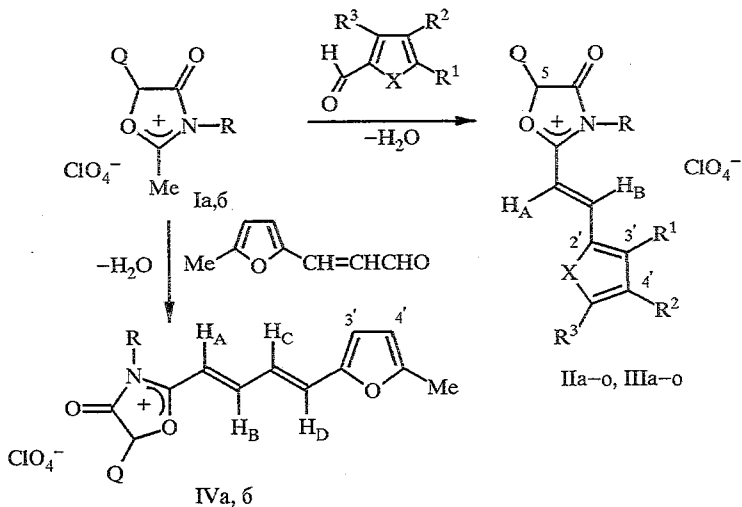
Т. П. Косулина, Н. В. Быченко, И. П. Моренец,
Л. Н. Сорокая, Э. Крутошикова, Н. И. Вальтер,
В. Г. Кульневич

ЗАМЕЩЕННЫЕ 4(5Н)-ОКСАЗОЛОНЫ И ИХ СОЛИ

9*. СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРХЛОРАТОВ
2-[2-(α -ГЕТАРИЛ)ЭТЕНИЛ]-4(5Н)-ОКСАЗОЛОНИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Синтезированы новые перхлораты 2-фурил(тиенил)винилпроизводных 4(5Н)-оксазолония, из которых действием бикарбоната натрия или 50% этанола получены 4(5Н)-оксазолонии.

2-Метилзамещенные соли 4(5Н)-оксазолония (Ia,б) изучены в качестве СН-кислот при конденсации с карбонильными производными бензола и фурана [1, 2]. Представляло интерес выявить возможности использования в этой реакции ароматических и гетероароматических альдегидов, циклический фрагмент которых имеет заместители в положениях 2 и 5 или конденсирован с ядрами бензола и пиррола, с целью получения новых производных 4(5Н)-оксазолониев, перспективных для химии цианиновых красителей и соединений, обладающих биологической активностью.



I—IV Q = MeCOOCH₂CM₂; Па—н, Ша—м X = O; Пк—м, Пн X = S; Пн,о, Шо X = CH = CH;
Ia, Па—о, IVa R = H; Ib, Ша—о, IVб R = Me; Па—м,о, Ша—о R¹ = H; Па—е, Ша—е R² = H,
а R³ = Ph, б R³ = *p*-MeC₆H₄, в R³ = *p*-BrC₆H₄, г R³ = *p*-NO₂C₆H₄, д R = *m*-NO₂C₆H₄,
е R³ = *o*-NO₂-*p*-ClC₆H₃; Пж R², R³ = CH = CHCH = CH; Пз R², R³ = CH = C(COOEt)NH;
Пи R², R³ = CH = C(COOEt)NMe; Пк R² = R³ = H; Пл R² = H, R³ = Cl; Пм R² = H, R³ = Br,
Пн R¹ = R³ = Cl, R² = H; По R², R³ = OCH₂O, R¹ = H; Пж R² = H, R³ = *m*-Cl-*o*-MeC₆H₃O;
Пз R² = H, R³ = *o,p,m*-Cl₃C₆H₂O; Пи R², R³ = CH = CHCH = CH;
Пк R², R³ = CH = C(COOEt)NH; Пл R², R³ = CH = C(COOEt)NMe; Пм R² = Br, R³ = I;
Пн R², R³ = H; Шо R¹ = R³ = Cl, R² = H

* Сообщение 8 см. [1].

Характеристики перхлоратов 4(5H)-оксазолония

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				T _{пл.} , °C	Выход, %
		C	H	Hal	N		
IIa	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₉	<u>54,25</u>	4,52	<u>7,76</u>	<u>3,12</u>	203...204	73
		53,91	4,74	7,58	2,99		
IIб	C ₂₂ H ₂₄ ClNO ₉	<u>57,86</u>	4,91	<u>7,32</u>	<u>2,82</u>	198...199	83
		57,79	4,98	7,30	2,91		
IIв	C ₂₁ H ₂₁ BrClNO ₉	<u>46,10</u>	3,79	<u>21,02</u>	<u>2,51</u>	181...182	74
		46,14	3,84	21,10	2,56		
IIг	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₁₁	<u>46,12</u>	4,03	<u>6,85</u>	<u>5,41</u>	190...192	64
		46,20	4,10	6,92	5,64		
IIд	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₁₁	<u>46,17</u>	4,03	<u>6,88</u>	<u>5,39</u>	215...216	56
		46,20	4,10	6,92	5,46		
IIе	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₁₁	<u>46,12</u>	3,60	<u>12,90</u>	<u>5,06</u>	185...186	74
		46,18	3,66	12,98	5,12		
IIж	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₉	<u>50,92</u>	4,43	<u>3,36</u>	<u>8,62</u>	113...114	81
		51,67	4,57	3,29	8,34		
IIз	C ₂₀ H ₂₃ ClN ₂ O ₁₁	<u>49,35</u>	4,88	<u>6,64</u>	<u>7,71</u>	135...136	75
		49,79	5,01	6,80	7,25		
IIи	C ₂₁ H ₂₅ ClN ₂ O ₁₁	<u>48,36</u>	4,58	<u>5,51</u>	<u>7,03</u>	125...127	70
		48,74	4,80	5,47	6,88		
IIк	C ₁₅ H ₁₈ ClNO ₈ S	<u>44,33</u>	4,65	<u>3,71</u>	<u>9,00</u>	168...169	60
		44,18	4,49	3,47	8,74		
IIм	C ₁₅ H ₁₇ BrClNO ₈ S	<u>37,11</u>	3,83	<u>2,95</u>	<u>7,97</u>	155...156	70
		36,93	3,79	2,88	7,39		
IIн	C ₁₇ H ₁₉ Cl ₃ NO ₈	<u>43,08</u>	4,17	<u>2,93</u>	<u>22,61</u>	182...183	75
		43,29	4,06	2,97	22,55		
IIо	C ₁₈ H ₂₀ NCIO ₁₀	<u>48,60</u>	4,70	<u>8,20</u>	<u>3,70</u>	184...185	80
		48,40	4,40	7,70	3,10		
IIIa	C ₂₂ H ₂₄ ClNO ₉	<u>54,90</u>	4,91	<u>7,72</u>	<u>2,00</u>	181...182	81
		54,83	5,02	7,36	2,91		
IIIб	C ₂₃ H ₂₆ ClNO ₉	<u>55,64</u>	5,16	<u>7,10</u>	<u>2,78</u>	197...198	83
		55,73	5,24	7,15	2,82		
IIIв	C ₂₂ H ₂₃ BrClNO ₉	<u>47,08</u>	4,05	<u>20,51</u>	<u>2,41</u>	179...180	78
		47,14	4,10	20,57	2,50		
IIIг	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₁₁	<u>50,11</u>	4,32	<u>6,72</u>	<u>5,43</u>	185...186	67
		50,17	4,37	6,73	5,52		
IIIд	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₁₁	<u>50,11</u>	4,36	<u>6,66</u>	<u>5,48</u>	212...213	51
		50,17	4,37	6,73	5,52		
IIIе	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₁₁	<u>41,01</u>	3,86	<u>12,59</u>	<u>4,90</u>	192...193	73
		47,09	3,92	12,63	4,99		
IIIж	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₂ NO ₁₀	<u>50,51</u>	4,63	<u>13,52</u>	<u>2,77</u>	163...164	58
		49,55	4,25	13,00	2,65		
IIIз	C ₂₂ H ₂₁ Cl ₄ NO ₁₀	<u>43,62</u>	3,34	<u>24,15</u>	<u>2,23</u>	174...175	56
		43,95	3,58	24,62	2,31		
IIIи	C ₂₀ H ₂₂ ClNO ₉	<u>52,44</u>	5,00	<u>8,38</u>	<u>3,11</u>	170...172	83
		52,73	4,85	7,81	3,15		
IIIк	C ₂₁ H ₂₅ ClN ₂ O ₁₁	<u>48,55</u>	4,25	<u>7,01</u>	<u>5,23</u>	169...170	78
		48,83	4,88	6,83	5,44		
IIIл	C ₂₂ H ₂₇ ClN ₂ O ₁₁	<u>49,21</u>	5,21	<u>7,45</u>	<u>5,25</u>	114...116	68
		49,84	5,16	6,72	5,30		
IIIм	C ₁₆ H ₁₈ BrClNO ₉	<u>31,53</u>	3,20	<u>40,00</u>	<u>2,07</u>	209...210	84
		31,47	2,97	39,68	2,29		
IIIн	C ₁₆ H ₂₀ ClNO ₈ S	<u>38,38</u>	3,99	<u>7,00</u>	<u>2,98</u>	151...153	71
		38,30	4,02	7,07	2,79		
IIIо	C ₁₈ H ₂₀ Cl ₃ NO ₈	<u>44,22</u>	4,13	<u>21,68</u>	<u>2,99</u>	156...157	70
		44,60	4,16	21,94	2,89		
IVa	C ₁₈ H ₂₁ ClNO ₉	<u>49,98</u>	5,05	<u>3,66</u>	<u>8,80</u>	150...151	50
		50,18	4,91	3,25	8,23		
IVб	C ₁₉ H ₂₃ ClNO ₉	<u>50,23</u>	5,61	<u>8,01</u>	<u>3,03</u>	157...158	90
		50,84	5,16	7,89	3,12		

Конденсацию солей Ia,б с альдегидами проводили при эквимолекулярном соотношении этих реагентов в уксусной кислоте или смеси (4 : 1) ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Условия получения и выходы солей 4(5H)-оксазолоны (II—IV) существенно зависят от строения исходных соединений, поэтому в экспериментальной части приведены различные методики их синтеза. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ, завершая процесс при исчезновении на хроматограмме пятна соответствующего альдегида.

Соли II—IV представляют собой окрашенные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, хорошо растворимые в хлороформе, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, 1,4-диоксане и ДМСО. Физико-химические характеристики полученных веществ приведены в табл. 1. Как ожидалось [2], конденсация перхлоратов Ia,б с 5-фенилфурфурами наиболее гладко протекает при наличии электронодонорных заместителей в бензольном ядре, что способствует уменьшению времени и увеличению выхода конечных продуктов IIб,в и IIIб—г. Электроноакцепторные заместители (NO₂) снижают реакционную способность альдегидов, о чем свидетельствуют увеличение продолжительности реакции и снижение выходов продуктов конденсации на 11...19 и 10...30% соответственно (табл. 1). Соединения IIIж,з получены с небольшим выходом и отличаются плохой растворимостью в органических растворителях (CH₃COOH, CHCl₃, CH₂Cl₂). Соли IIж—и, IIIи—м, IVа,б получены в уксусной кислоте при 50...60 °С в условиях, описанных для 5-замещенных фурановых альдегидов [2]. Тиофеновые альдегиды и замещенные бензальдегиды активно вступают в реакцию с солями Ia,б и образуют продукты конденсации с высокими выходами в условиях, предложенных ранее для ароматических альдегидов [2].

Таблица 2

Характеристики 2-винилзамещенных 4(5H)-оксазолонов

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °С (этанол)	R _f *	Выход, %
		С	Н	N			
Va	C ₂₁ H ₂₁ NO ₅	68,73	5,93	3,78	148...150	0,68	96
		68,80	5,97	3,90			
Vб	C ₂₂ H ₂₃ NO ₅	69,32	6,15	3,86	136...137	0,75	98
		69,19	6,00	3,70			
Vв* ²	C ₂₁ H ₂₀ BrNO ₅	56,67	4,52	3,22	150...152	0,73	99
		56,54	4,60	3,09			
Vг	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₇	60,92	4,93	6,84	140...142	0,64	99
		61,90	5,20	6,98			
Vд	C ₁₉ H ₁₉ NO ₅	66,61	5,62	4,86	149...150	0,45	99
		66,92	5,65	4,15			
Ve	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₇	59,66	5,91	7,46	147...148	0,30	75
		59,70	5,52	7,07			
Vж	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₇	59,82	5,94	7,05	143...144	0,40	70
		60,61	5,86	6,75			
Vз	C ₁₅ H ₁₇ NO ₄ S	58,80	5,80	4,80	92...93	0,60	90
		58,60	5,50	4,60			
Vi* ³	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₄ S	52,25	4,54	4,15	128...130	0,52	95
		52,71	4,71	4,09			
Vk	C ₁₅ H ₁₆ BrNO ₄ S	46,81	4,42	4,00	98...99	0,60	91
		46,55	4,18	3,61			
Vл	C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ NO ₄	55,62	4,82	3,91	121...122	0,80	95
		55,10	4,62	3,86			
Vm	C ₁₈ H ₁₉ NO ₆	61,00	5,30	4,80	139...140	0,60	80
		61,22	5,73	4,28			

* Элюент толуол—этанол, 20 : 3, проявитель I₂.

*² Найдено, %: Br 17,97; вычислено, %: Br 18,02.

*³ Найдено, %: Cl 10,56; вычислено, %: Cl 10,95.

Строение соединений II—V установлено методами УФ, ИК спектроскопии и ПМР (табл. 2, 3).

Таблица 3

ИК и УФ спектры синтезированных соединений

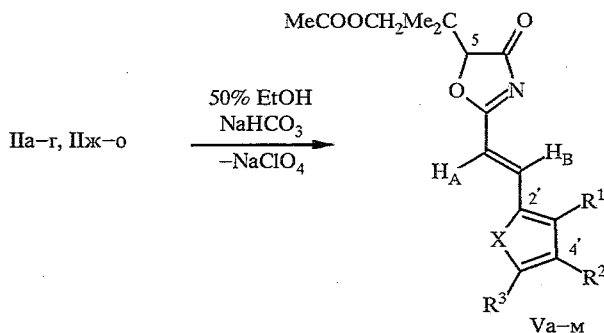
Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}				УФ спектр*	
	C=O	C=C	O—N ⁺ —O (C=N)	C=O сл. эф.	λ_{max} , нм	lg ϵ
IIa	1790	1610	1570, 1540	1730	395	4,57
IIб	1780	1590	1530, 1510	1740	266, 420	4,36, 4,67
IIв	1780	1580	1540, 1510	1740	269, 400	3,86, 3,49
IIг	1790	1590	1540, 1520	1725	260, 406	3,91, 4,22
IIд	1790	1630	1590, 1570	1740	263, 400	3,54, 4,10
IIе	1780	1570	1540, 1520	1735	262, 393	4,11, 4,48
IIж	1810	1600	1580, 1560	1710, 1730	—	—
IIз	1790	1630, 1610	1590, 1520	1700, 1730	—	—
IIи	1790	1610	1580, 1560	1700, 1720	—	—
IIк	1800	1610, 1580	1590, 1510	1730	357	4,30
IIл	1810	1630	1580, 1510	1740	—	—
IIм	1800	1610	1590, 1510	1730	364	4,22
IIн	1800	1600	1580, 1510	1720	309	4,19
IIо	1800	1610	1590, 1505	1740	372	4,22
IIIa	1770	1590	1560, 1540	1720	276, 491	3,63, 4,48
IIIб	1780	1580	1550, 1540	1715	281, 509	3,71, 4,12
IIIв	1790	1590	1550, 1545	1720	278, 490	3,83, 4,30
IIIг	1795	1600	1550, 1510	1720	250, 377	3,91, 4,97
IIIд	1780	1590	1560, 1510	1725	266, 463	3,85, 4,09
IIIе	1805	1590	1570, 1550	1720	267, 465	3,80, 4,35
IIIж	1815	1610	1550, 1510	1720	—	—
IIIз	1820	1600	1560, 1530	1710	—	—
IIIи	1830	1600	1530, 1510	1735	—	—
IIIк	1790	1610	1590, 1540	1710, 1740	318, 515	3,10, 3,25
IIIл	1790	1610	1590, 1540	1710, 1730	508	2,65
IIIм	1810	1390	1580, 1510	1725	289, 334, 420	3,58, 3,70, 4,08
IIIн	1800	1600	1590, 1550	1720	407	3,55
IIIо	1800	1600	1590, 1510	1720	365	—
IVa	1790	1600, 1580	1590, 1510	1720	402	4,27
IVб	1790	1600	1580, 1510	1720	511	4,67
Va	1720	1610	(1550)	1710	390	4,34
Vб	1745	1630	(1550)	1740	414	4,45
Vв	1725	1615	(1530)	1720	402	4,47
Vг	1720	1630	(1560)	1720	404	4,48
Vд	1750	1630	(1530)	1730	361	4,05
Vе	1730	1610	(1520)	1720, 1700	426	4,68
Vж	1740	1610	(1590)	1730	424	4,43
Vз	1740	1620	(1595)	1730	357	4,42
Vи	1735	1620	(1540)	1710	—	—
Vк	1730	1620	(1540)	1730	364	4,22
Vл	1750	1630	(1545)	1730	309	4,18
Vм	1740	1600	(1550)	1740	—	—

* Спектры солей II—IV сняты в уксусной кислоте, оксазолонов V — в этаноле.

В электронных спектрах солей 2-[β-(5-фенилфурил)винил]-4(5Н)-оксазолония IIа—е, IIIа—е, полученных в ледяной уксусной кислоте, имеется две полосы поглощения, связанные с переходами $p-\pi$ - и $\pi-\pi^*$ -электронов. Максимум при 377...509 нм принадлежит $\pi-\pi^*$ -переходу электронов основного хромофора молекул. Вторая полоса (260...281 нм) соответствует $p-\pi$ - и $\pi-\pi^*$ -переходам в фенилфурановом и гетероциклическом фрагментах. Анализ полученных характеристик свидетельствует о батохромном смещении длинноволновой полосы, связанном с удлинением цепи сопряжения во вновь синтезированных соединениях II, III в сравнении с солями Ia,б (λ_{\max} 267, 270 нм). Смещение K -полосы в более длинноволновую область в солях IIа,в—д, IIIа,в—д по сравнению с длинноволновой K -полосой перхлоратов 2-[β-(арил)винил]-4(5Н)-оксазолония [2], содержащих аналогичные заместители (H, Br, NO₂) в бензольном кольце ($\Delta\lambda$ 75...100 и 79...128 нм соответственно, табл. 2) указывает на то, что электронные эффекты заместителя на электронодефицитный катион 4(5Н)-оксазолония лучше передаются через введенный в общую систему сопряжения фурановый цикл.

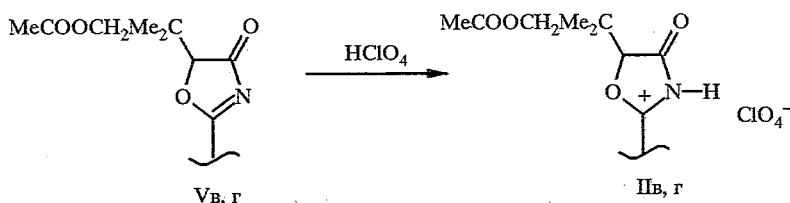
Сравнение электронных спектров поглощения соединений II—IV (табл. 3) свидетельствует о наличии в их структурах различных сопряженных систем. Тот факт, что NH-оксазолониевые соли при растворении в полярных растворителях превращаются в соответствующие оксазолонии, отщепляя молекулу хлорной кислоты [2, 3], объясняет причину аномально низкой величины λ_{\max} K -полосы в УФ спектрах солей II, IVа по сравнению с соответствующими солями III—IVб (табл. 3).

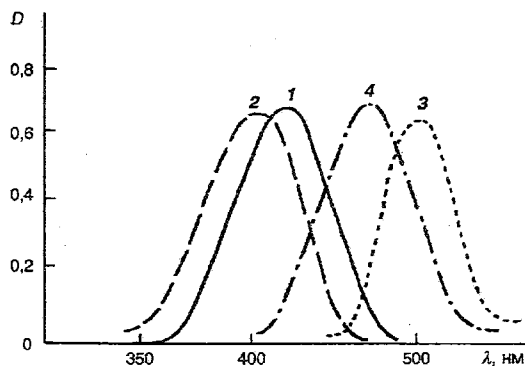
Обработкой растворов солей IIа—г бикарбонатом натрия в хлороформе или солей IIж—о 50% водным этанолом с высокими выходами получены соответствующие 4(5Н)-оксазолонии Va—м (табл. 2).



Vа—ж X = O; а—г R¹ = R² = H, а R³ = Ph, б R³ = *p*-MeC₆H₄, в R³ = *p*-BrC₆H₄, г R³ = *p*-NO₂C₆H₄,
 д—ж R¹ = H, д R², R³ = CH=CHCH=CH, е R², R³ = CH—C(COOEt)NH,
 ж R², R³ = CH—C(COOEt)NMe; Vз—к X = S, R¹ = R² = H, з R³ = H, и R³ = Cl, к R³ = Br;
 Vл,м = CH=CH, л R¹ = R³ = Cl, R² = H; м R², R³ = OCH₂O, R¹ = H

Депротонирование солей II носит обратимый характер [2, 4]. Под действием уксуснокислых растворов HClO₄ на примере 4(5Н)-оксазолонии Vв,г показано протонирование по атому азота и смещение равновесия в сторону образования соответствующих солей IIв,г (см. рисунок).





УФ спектры оксазолонов Vб, г в ледяной уксусной кислоте (кривые 1, 2), в растворе хлорной кислоты в уксусной кислоте, $C_{HClO_4} = 10^{-2}$ моль/л (кривые 3, 4)

Этот переход сопровождается смещением K-полосы (см. табл. 3) в длинноволновую часть спектра (λ_{max} 510 и 465 нм соответственно) — область поглощения солей Пв, г, определенную ранее для их растворов в уксусной кислоте, содержащей 10^{-2} моль/л $HClO_4$ [1].

В ИК спектрах солей присутствуют две сильные полосы поглощения, связанные с колебаниями двух карбонильных групп: эндоциклической при $1770...1820\text{ см}^{-1}$ (смещена в длинноволновую область по сравнению с исходными солями Ia, б на $10...60\text{ см}^{-1}$) и сложноэфирной группы в боковой цепи при $1720...1740\text{ см}^{-1}$, частота колебаний которой зависит от природы заместителя при атоме C(2) гетероцикла. Фрагмент $O-C^+-N$ проявляется двумя полосами поглощения в области $1590...1510\text{ см}^{-1}$. Для 4(5H)-оксазолонов поглощение эндоциклической группы $C=O$ наблюдается в области $1720...1750\text{ см}^{-1}$, в которой находится также полоса $\nu_{C=O}$ сложноэфирной группы (табл. 3). На присутствие в молекулах связей $C=C$ и $C=N$ указывают полосы валентных колебаний при $1570...1630\text{ см}^{-1}$.

Спектры ПМР в трифторуксусной кислоте подтверждают строение солей IIa—o, IIIa—o, IVa—б. Как показано в работе [2], для соответствующих катионов характерна синглетная линия с химическим сдвигом в слабом поле при 4,8...5,1 м. д. протона при хиральном атоме C(5) и резонансная линия в виде АВ-квадруплета (с геминальной константой $^2J_{HH} = -11,9$ Гц) метиленовых протонов, являющихся анизохронными из-за хиральности атома C(5). В 4(5H)-оксазолонах V (табл. 4) в CCl_4 протоны группы $\beta-CH_2$ изохронны. Относительно анизохронности этих протонов в солях можно предположить, что под влиянием трифторуксусной кислоты происходит быстрая (в шкале времени ЯМР) изомеризация солей II, IV в диоксаний-катион Б через промежуточный амбидентный ион А, образующий равновесную систему соль 4(5H)-оксазолона \rightleftharpoons катион А [3].

При сопоставлении спектров ПМР перхлоратов II—IV со спектром гексахлорантимоната 5,5-диметил-4-пропил-1,3-диоксания [5] проявляется определенная аналогия в характеристиках однотипных групп: смещение в слабое поле резонансных линий протонов у атомов 4-Н (δ 5,36 м. д.) и расщепление в виде АВ-квадруплета ($^2J_{HH} = 11,0$ Гц) сигнала протонов Ha и Hв в положении б цикла (δ_{Ha} 4,94, $\delta_{Hв}$ 5,08 м. д.). Тем самым в спектрах ПМР солей II—IV резонансные линии протонов групп 5-CH и $\beta-CH_2$ можно отнести к протонам в положениях 5 и 6, химические сдвиги которых типичны для 1,3-диоксаний-катиона Б.

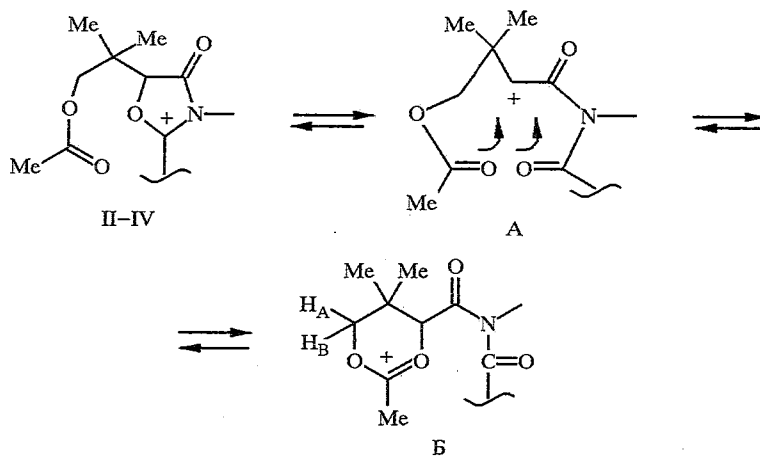
Спектры ПМР синтезированных соединений, δ^* , м. д., КССВ (J), Гц

Соединение	Q			5-Н	H _A	H _B	3'-,4'-,5'-H ²	R(N(3)-Me), R ² , R ³
	Me ₂ с. с	MeCO с	CH ₂					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пб	0,85 0,93	1,83	3,82 д 3,95 д $^2J_{\text{NH}} = -11,9$	4,90 с	7,80 д	6,36 д $^3J_{\text{AB}} = 15,0$	7,35 д (1H, 3'-H); 6,90 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	2,00 с (3H, p-Me); 6,90 д (2H); 7,43 д (2H); $^3J_{o,m} = 9,0$
Пв	0,86 0,90	1,80	3,70 д 3,50 д $^2J_{\text{NH}} = -11,9$	4,90 с	7,83 д	6,40 д $^3J_{\text{AB}} = 15,0$	6,73 д (1H, 4'-H); 7,10 д (1H, 3'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	7,13 д (2H _{Ar}); 7,30 д (2H _{Ar}); $^3J_{o,m} = 9,0$
Пг	0,90 0,97	1,80	3,73 д 3,90 д $^2J_{\text{NH}} = -11,9$	4,93	7,90 д	6,60 д $^3J_{\text{AB}} = 15,0$	6,83 д (1H, 4'-H); 7,20 д (1H, 3'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	7,57 д (2H _{Ar}); 7,83 д (2H _{Ar}); $^3J_{o,m} = 9,0$
Пд	0,87 0,93	1,80	3,77 д 3,87 д $^2J_{\text{NH}} = -11,9$	4,97	8,13 д	6,60 д $^3J_{\text{AB}} = 15,0$	6,83 д (1H, 4'-H); 7,26 д (1H, 3'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	7,10...8,30 м (4H, o,o,m,p-H _{Ar})
Пе	0,86 0,93	1,82	3,77 д 3,92 д $^2J_{\text{NH}} = -11,9$	5,00	7,92 д	6,47 д $^3J_{\text{AB}} = 15,0$	6,68 д (1H, 4'-H); 7,03 д (1H, 3'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	7,00...7,70 м (3H, o,m,m-H _{Ar})
Пз	0,83 0,90	1,80	3,74 д 3,86 д $^2J_{\text{NH}} = -12$	5,08	7,90 д	6,40 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	7,18 с (1H, 3'-H)	2,60 уш. с (1H, NH); 6,48 с (1H, CH); 1,01 т (3H, CH ₃); 3,02 к (2H, CH ₂); $^3J_{\text{H,CH}_3} = 7,0$
Пи	0,82 0,90	1,80	3,79 д 3,91 д $^2J_{\text{NH}} = -12$	4,90	7,84 д	6,44 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	7,18 с (1H, 3'-H)	6,62 с (3H, N-Me); 7,20 с (1H, CH); 1,20 т (3H, Me); 4,10 к (2H, CH ₂); $^3J_{\text{H,CH}_3} = 7,0$

Ик	0,83 0,90	1,80	3,89 д 3,76 д $^2J_{HH} = -12$	4,99	6,4 д	8,5 д $^3J_{AB} = 15,6$	6,45 д (1H, 4'-H); 7,55 д (1H, 3'-H); 7,70 д (1H, 5'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$, $^3J_{4'5'} = 4,0$	—
Ил	0,87 0,96	1,83	3,77 д 3,96 д $^2J_{HH} = -12$	5,01 с	8,3 д	6,8 д $^3J_{AB} = 16,00$	7,60 д (1H, 3'-H); 7,40 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	—
Иа	0,81 0,90	1,80	3,75 д 3,93 д $^2J_{HH} = -11,9$	4,86	7,88 д	6,33 д $^3J_{AB} = 15,0$	7,06 д (1H, 3'-H); 6,83 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	3,10 с (3H, N-Me); 7,15...7,70 (5H, H _{Ar})
Иб	0,82 0,90	1,82	3,75 д 3,97 д $^2J_{HH} = -11,9$	4,85	7,83 д	6,30 д $^3J_{AB} = 15,0$	7,35 д (1H, 3'-H); 6,78 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	2,02 с (3H, p-Me); 3,10 с (3H, N-Me); 6,90 д (2H _{Ar}); 7,43 д (2H _{Ar}); $^3J_{o,m} = 9,0$
Ив	0,78 0,88	1,80	3,71 д 3,93 д $^2J_{HH} = -11,9$	4,90	7,88 д	6,33 д $^3J_{AB} = 15,0$	7,11 д (1H, 3'-H); 6,73 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	3,10 с (3H, N-Me); 7,15 д (2H _{Ar}); 7,31 д (2H _{Ar}); $^3J_{o,m} = 9,0$
Иг	0,92 1,00	1,87	3,85 д 4,02 д $^2J_{HH} = -11,9$	5,05	8,03 д	6,80 д $^3J_{AB} = 15,0$	7,37 д (1H, 3'-H); 7,03 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	3,20 с (3H, N-Me); 7,65 д (2H _{Ar}); 7,07 д (2H _{Ar}); $^3J_{o,m} = 9,0$
Ид	0,83 1,00	1,82	3,73 д 3,93 д $^2J_{HH} = -15,0$	4,93	8,22 д	6,53 д $^2J_{AB} = 15,0$	7,33 д (1H, 3'-H); 6,90 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	3,20 с (3H, N-Me); 7,15 д (2H _{Ar}); 7,15...8,33 м (4H, m,o,o,p-H _{Ar})
Ие	0,87 0,93	1,80	3,73 д 3,90 д $^3J_{HH} = -11,9$	4,93	7,9 д	6,43 д $^3J_{AB} = 15,0$	7,13 д (1H, 3'-H); 6,67 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	3,23 с (3H, N-Me); 7,33...7,76 м (3H, m,m,o-H _{Ar})
Им	0,77 0,88	1,77	3,73 д 3,95 д $^2J_{HH} = -11,9$	5,02	7,90 д	6,58 д $^3J_{AB} = 15,0$	6,97 с (1H, 3'-H)	3,15 с (3H, N-Me)
Иа	0,80 0,90	1,80	3,76 д 3,89 д $^2J_{HH} = -11,5$	4,80	8,00 д д 6,66 д д (H _C)	7,10 д 5,42 (H _D) $^3J_{AB} = 15,0$; $^3J_{CD} = 15,0$, $^3J_{BC} = 10,0$	6,90 д (1H, 3'-H); 6,16 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	2,06 с (3H, 5'-Me)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
IVб	0,78 0,88	1,80 с	2,88 к $^2J_{\text{HH}} = -11,5$	4,80	8,00 д. д 6,7 д. д (H _C)	7,0 д 6,3 д (H _D)	7,01 д (1H, 3'-H); 6,00 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	2,06 с (3H, 5'-Me); 3,06 с (3H, N-Me)
Vб	0,98 1,13	2,06	4,01	4,50	7,72 д	6,68 д $^3J_{\text{AB}} = 15,0$	6,83 д (1H, 3'-H); 6,71 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	2,06 с (3H, <i>p</i> -Me); 7,19 д (2H _{Ar}); 7,63 д (2H _{Ar}); $^3J_{\text{om}} = 9,0$
Vв	0,95 1,13	2,06	4,00 с	4,48	7,71 д	6,58 д $^3J_{\text{AB}} = 15,0$	6,88 д (1H, 3'-H); 6,75 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	7,53 с (4H, <i>o,o,m,m</i> -H _{Ar})
Vд	0,98 1,06	2,00	3,96 с	4,50	7,78 д	6,85 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	7,01 с (1H, 3'-H)	7,38 м (4H, C ₄ H ₄)
Ve	0,90 1,10	2,00	3,96 с	4,50	7,70 д	6,63 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	6,85 с (1H, 3'-H)	2,70 уш. с (1H, NH); 6,66 с (1H, CH); 1,30 т (3H, CH ₃); 4,36 к (2H, CH ₂); $^3J_{\text{HCH}_3} = 7,0$
Vж	0,95 1,08	2,03	3,90 с	4,50	7,70 д	6,68 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	6,76 с (1H, 3'-H)	2,70 с (1H, N-Me); 6,60 с (1H, CH); 1,28 т (3H, CH ₃); 4,40 к (2H, CH ₂); $^3J_{\text{HCH}_3} = 7,0$
Vз	0,96 1,13	2,00	3,98 с	4,48	8,08 д	6,50 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	7,30 д (1H, 3'-H); 7,00 д (1H, 4'-H); 7,40 (1H, 5'-H)	—
Vк	0,94 1,10	2,00	3,98 с	4,46	7,90 д	6,39 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	7,08 д (1H, 3'-H); 6,86 д (1H, 4'-H); $^3J_{3'4'} = 4,0$	—
Vл	0,98 1,08	1,96	3,96 с	4,53	8,02 д	6,65 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	—	7,00...7,70 м (3H, <i>o,m,m</i> -H _{Ar})
Vм	1,02 1,13	2,05	4,00 с	4,36	7,79 д	6,52 д $^3J_{\text{AB}} = 15,6$	6,29-(3',6',7'-H)	6,04 с (2H, CH ₂ O); 6,92 м

* Спектры соединений IVб—з, Vа—е, м записаны в CF₃COOD; Vи—л, IVа, б — в CF₃COOH; Vб — г, з, к — в CDCl₃; Vд—ж, л, м — в CD₂Cl₂.
 *2 Для соединения Vм также сигналы б'- и 7'-H.



Химические сдвиги oleфиновых протонов как в солях II—IV, так и в оксазолонах V находятся в интервале 6,3...8,5 м. д. с резонансом в виде АВ-квадруплета, вициальная КССВ которого $^3J_{AB} = 15...16$ Гц (табл. 4), что свидетельствует об их *транс*-расположении относительно двойной связи. В солях IVa,б, судя по величине КССВ между протонами ABCD, oleфиновая система связей имеет *s-транс-E*, *E*-конфигурацию. Расположение фуранового цикла относительно сопряженной системы не определено, так как в спектре не удалось выявить дальнюю КССВ между oleфиновым протоном H_β и протоном 4-Н фуранового цикла. Резонанс группы NH в спектрах солей IIa—o, IVa не проявляется из-за обмена со следами воды в трифторуксусной кислоте, использованной в качестве растворителя [2].

Анализ масс-спектров 2-винилзамещенных оксазолонов Vб—д,л показывает наличие во всех исследованных образцах пиков молекулярных ионов M⁺, соответствующих расчетным (табл. 5), а их диссоциативная ионизация может быть представлена приведенной ниже общей схемой. Сопоставляя известные данные [3, 6], можно предположить, что стадией, предшествующей распаду молекулярного иона, является енолизация молекулы путем таутомерного перехода атома водорода от атома C(5) цикла на атом кислорода эндоциклического карбонила с образованием производных

Т а б л и ц а 5

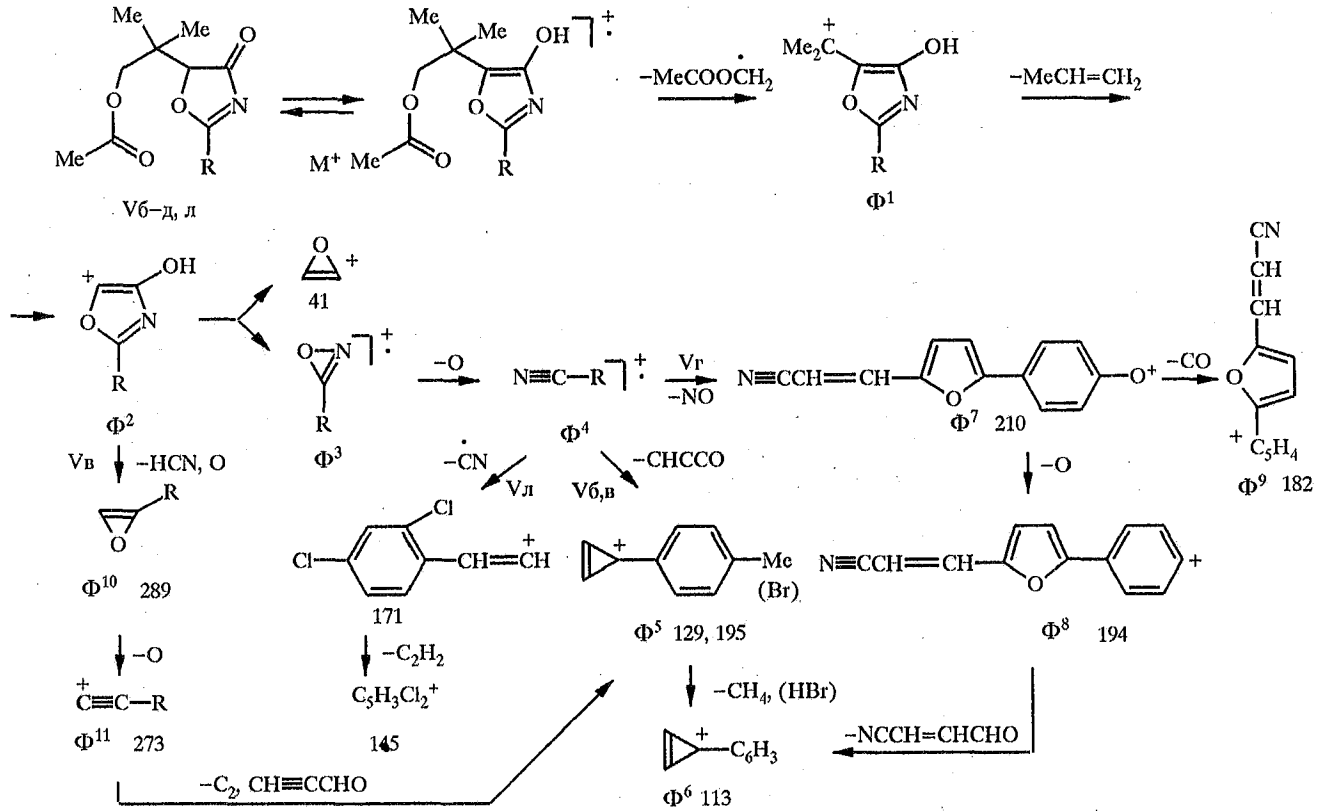
Масс-спектры 4(5H)-оксазолонов V

Соединение	m/z (I _{отн.} %)*
Vб	381 (21,7), 308 (14,9), 266 (11,7), 225 (67,2), 209 (100), 129 (21,3), 113 (21,86), 95 (15,4), 83 (18,0), 44 (42,4), 32 (36,9)
Vв* ²	447 (10,8), 374 (7,9), 232 (9,2), 291 (44,0), 289 (34,9), 275 (71,9), 195 (13,3), 113 (52,2), 95 (31,9), 83 (31,3), 44 (100)
Vг	412 (18,4), 339 (13,5), 297 (8,2), 256 (78,3), 240 (96,7), 210 (19,2), 194 (12,2), 182 (11,5), 113 (49,3), 44 (64,3), 28 (100)
Vд	341 (10,8), 268 (5,8), 226 (9,4), 198 (1,3), 185 (44,8), 171 (21,2), 169 (100), 143 (2,7), 141 (2,2), 140 (12,6), 115 (12,7), 89 (2,23), 43 (38,7)
Vл* ³	369 (1,3), 296 (2,2), 255 (7,3), 254 (1,1), 213 (1,06), 199 (62,9), 197 (19,0), 171 (7,7), 145 (3,4), 136 (12,66), 109 (2,1), 73 (2,2), 43 (100)

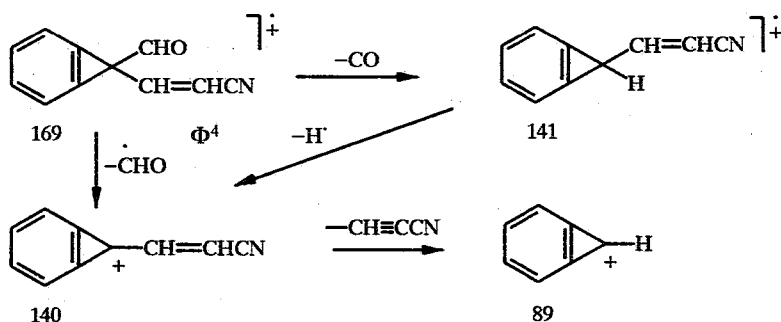
* Приведены пики M⁺ и 10 наиболее интенсивных ионов.

*² Значения m/z молекулярных ионов рассчитаны на изотоп ⁸¹Br.

*³ Значения m/z молекулярных ионов рассчитаны на изотоп ³⁵Cl.



4-гидроксиоксазолов [7, с. 111]. Распад молекулярных ион-радикалов под действием электронного удара во всех случаях начинается с характеристической группы, связанной с атомом С(5) цикла оксазола, а затем и самого гетероцикла с образованием характеристических ионов и катион-радикалов $\Phi^1 - \Phi^4$. Только после полного распада этой группировки начинается превращение фуранового гетероцикла. Однако фенилфурилэтенильный фрагмент молекулы, содержащий группу NO_2 , сохраняется неизменным до довольно глубоких стадий фрагментации (распад $\Phi^4 \rightarrow \Phi^7 \rightarrow \Phi^8$ и $\Phi^7 \rightarrow \Phi^9$), отщепляя последовательно NO , O , CO [7]. Последующая фрагментация катион-радикала Φ^4 фенилфурилвинилзамещенных оксазолонов Vб—г проходит аналогично фурановым производным с образованием устойчивого иона с m/z 113 (Φ^6) [7]. Характерный первоначальный распад для оксазолов с отщеплением молекулы синильной кислоты [7, 8] определен в случае соединения Vв для катиона Φ^2 с последующим элиминированием атомов O , C и молекулы акролеина в цепи распада $\Phi^2 \rightarrow \Phi^{10} \rightarrow \Phi^{11} \rightarrow \Phi^5$. Бензофурилвинил-4(5H)-оксазолон Vг распадается начиная с катион-радикала Φ^4 , как установлено ранее для замещенных бензофуранов, у которых, не исключая отрыва CHO , происходит последовательный отрыв CO и H [7, 9].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord-71 при комнатной температуре в вазелиновом масле в области $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$. Электронные спектры в области $250 \dots 800 \text{ нм}$ получены на спектрофотометрах Specord UV и Specord M-40 для растворов в ледяной уксусной кислоте. Спектры ПМР сняты на приборе Tesla BS-467 (60 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры зарегистрированы на приборах Varian MAT-311A и Hitachi M-80B с применением прямого ввода вещества в ионный источник при 200, 140, 100 и 50°C , энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Перхлораты Ia, б получены по методике работы [6], замещенные фурфуролы — как описано ранее [11—13]. Растворы HClO_4 в уксусной кислоте приготовлены согласно известному методу [14].

Перхлорат 2-{2-[5-(4-нитрофенил)-2-фурил]этенил}-5-(1,1-диметил-2-ацетоксизтил)-4(5H)-оксазолония (Пг). К смеси 1,57 г (0,005 моль) перхлората Ia в 4 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 1,086 г (0,005 моль) 5-(4-нитрофенил)фурфуrolа, затем по каплям 2 мл уксусного ангидрида. Смесь выдерживают на водяной бане при 60°C в течение 4 ч и далее при комнатной температуре 2 ч. Выпавший после охлаждения реакционной массы осадок отфильтровывают и промывают смесью (1 : 3) этилацетата и эфира, затем эфиром. Получают 1,53 г (64%) продукта Пг. Аналогично, варьируя температуру и время выдерживания реакционной смеси, получают соли Па ($20 \dots 25^\circ\text{C}$, 15...20 мин), Пб ($20 \dots 25^\circ\text{C}$, 15...20 мин), Пв,е (60°C , 3...7 мин), Пд (60°C , 3 ч), Пл—о (60°C , 1 ч).

Перхлорат 2-[2-(бензо[*b*]фурил-2)этинил-1]-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолония (Шж). К смеси 1,57 г (0,005 моль) перхлората Ia в 3 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 0,6 г (0,005 моль) бензофурфура, выдерживают на водяной бане при 50...60 °С 30 мин. Выпавшие после охлаждения кристаллы осаждают дополнительно эфиром, отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 1,3 г (83%) соли Шж. Аналогично, выдерживая реакционную смесь при 60 °С 60 мин, синтезируют соединения Пз—и, Шж—м и IVa,б.

Перхлорат 2-[2-[5-(4-нитрофенил)фурил-2]этинил]-3-метил-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолония (Шг). К смеси 1,71 г (0,005 моль) перхлората 2,3-диметил-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолония Ib в 4 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 1,08 г (0,005 моль) 5-(4-нитрофенил)фурфура и медленно по каплям 1 мл уксусного ангидрида. Смесь выдерживают на водяной бане при 60 °С 2,5...3 ч. Выпавший после охлаждения осадок обрабатывают, как описано для соли Пг, получают 1,74 г (67%) продукта Шг. Аналогично, варьируя температуру и время нагрева, получают соли Ша,б (20...25 °С, 10...15 мин), Шв,е (60 °С, 3...5 мин), Шд (60 °С, 2...2,5 ч), Шн,о, IVб (60 °С, 1...1,5 ч).

2-[2-[5-(Фенил)фурил-2]этинил]-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолон (Va). Суспендируют (0,01 моль) перхлората Па в 25 мл хлороформа и добавляют 3 г (0,036 моль) бикарбоната натрия. К пульверизованной массе по каплям при перемешивании добавляют воду (мольное соотношение перхлорат Па : H₂O 2 : 1). Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 20 мин, отфильтровывают осадок, маточный раствор промывают водой до нейтральной реакции, сушат безводным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и получают 3,52 г (96%) кристаллов 4(5H)-оксазолон Va.

Соединения Vб—г получают аналогично.

2-[β-(2,3-Бензофурил-5)винил]-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолон (Vд). Растворяют 2 г (0,005 моль) перхлората Пж в 5 мл водного 50% этилового спирта. Выпавшие через 5...10 мин кристаллы отфильтровывают, промывают водой и получают 1,49 г (99%) продукта Vд. Соединения Vе—м получают аналогично.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моренец И. П., Косулина Т. П., Сороцкая Л. Н., Кульневич В. Г., Гербергаллина С. В., Быченко Н. И. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1997. — С. 82.
2. Кульневич В. Г., Косулина Т. П., Любке Ф.-У., Зеликман З. И. // ХГС. — 1980. — № 1. — С. 30.
3. Кульневич В. Г., Любке Ф.-У., Косулина Т. П. Деп. НИИТЭХИМ, Черкассы. — 1060-ХП-86.
4. Косулина Т. П., Любке Ф.-У., Кульневич В. Г. Деп. НИИТЭХИМ, Черкассы. — 817-ХП-85.
5. Косулина Т. П., Барток М., Апыок Й., Самитов Ю. Ю., Кульневич В. Г. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 96.
6. Potts K. T., Marshall J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1972. — N 17. — P. 1000.
7. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Химия, 1972. — 368 с.
8. Bowie J. H., Daughne P. F., Cooks R. G., Williams D. H. // Org. Mass. Spectrom. — 1968. — Vol. 1. — P. 13.
9. Givens E. N., Alexakos L. G., Venuto P. B. // Tetrahedron. — 1969. — Vol. 25. — P. 2407.
10. Любке Ф.-У., Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1981. — № 7. — С. 894.
11. Jurasek A., Kada R., Nartvon A., Uher M. // Organické syntézy. — Praha, 1975. — S. 389.
12. Krutosikova A., Kovac J., Dandarova M., Boralova M. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. — 1982. — Vol. 47. — P. 3288.
13. Kralovicova E., Krutosikova A., Kovac J., Dandarova M. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. — 1986. — Vol. 51. — P. 106.
14. Денеш Т. // Титрование в неводных средах. — М.: Мир, 1971. — С. 144.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072, Россия

Поступило в редакцию 22.09.97
После переработки 12.03.98

Словацкий технический университет,
Братислава 81237, Словакия