

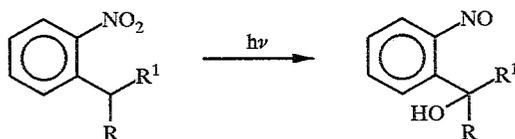
А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Т. Абаев,
В. Г. Кульневич

ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

18*. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
2-НИТРОАРИЛДИФУРИЛМЕТАНОВ

При УФ облучении или хранении на свету растворов 2-нитроарилдифурилметанов в ТГФ происходит их превращение в производные 4,9-дигидрофуро[3,2-*b*]хинолина.

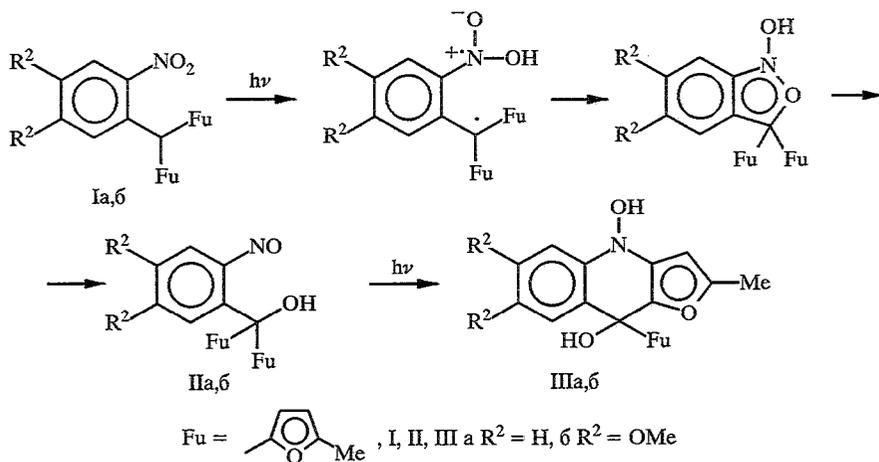
В настоящее время известно большое количество внутримолекулярных перегруппировок в ряду ароматических нитросоединений, у которых заместитель в *орто*-положении содержит связь С—Н [2]. Так, фотолиз 2-нитротрифенилметана приводит к 2-нитрозотрифенилметанолу [3]. Эти перегруппировки можно описать общей схемой:



В продолжение изучения химических свойств 2-нитроарилдифурилметанов [4, 5] в настоящей работе мы рассмотрели их фотохимические превращения.

Растворы 2-нитроарилдифурилметанов Ia,б в тетрагидрофуране в результате облучения ультрафиолетовой лампой или хранения на свету при комнатной температуре постепенно приобретают ярко-оранжевую окраску. Из полученных реакционных смесей с помощью колоночной хроматографии были выделены исходные метаны Ia,б и небольшие количества производных дигидрофуорохинолина IIIa,б. Ожидаемые 2-нитрозоарилдифурилметанолы

Схема 1



* Сообщение 17 см. [1].

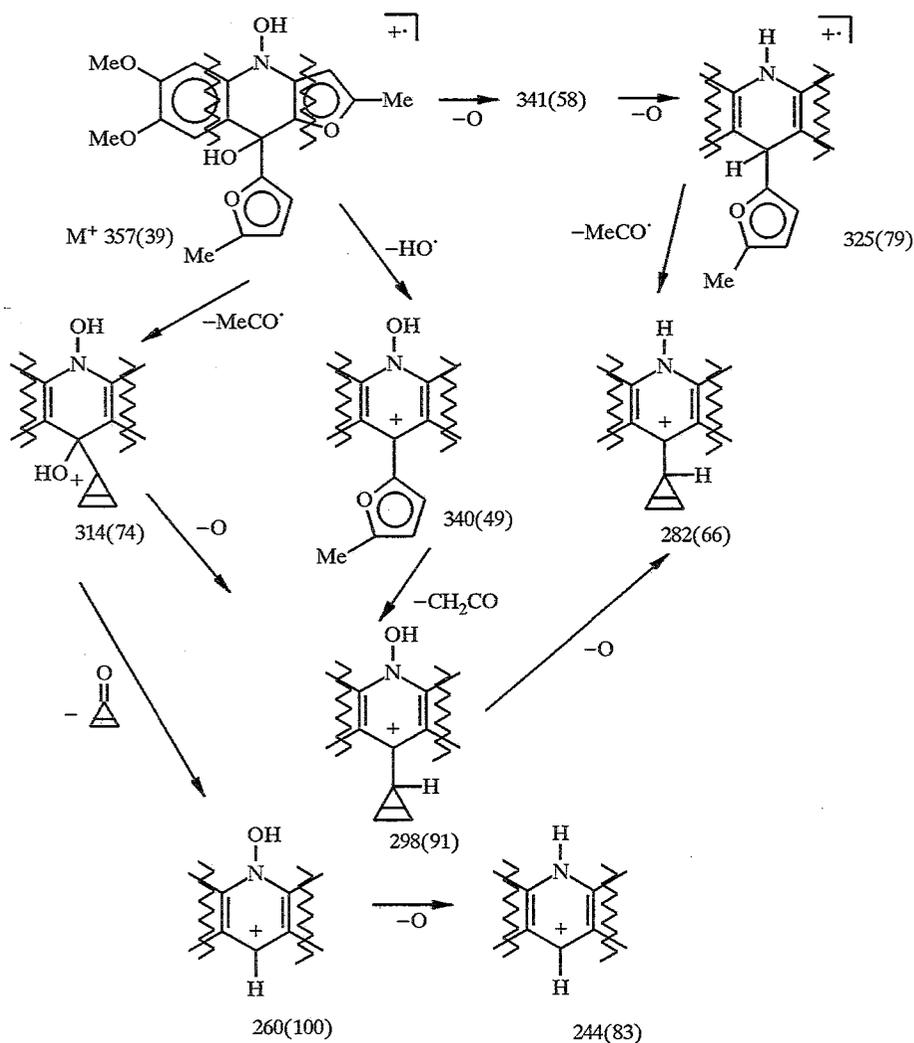
Ша,б не были обнаружены, что объясняется, по-видимому, их нестабильностью и склонностью к дальнейшим превращениям. Это предположение подтверждается заметным смолообразованием в ходе реакции. Вероятный механизм превращения I → III приведен на схеме 1.

Нитроарилдифурилметаны I при облучении, вероятно, сначала превращаются в соединения II по известной схеме [6]. Фотолиз последних приводит далее к отрыву возбужденной нитрогруппой β-протона одного из фурановых циклов. Результатом внутримолекулярной рекомбинации образующихся при этом радикалов является образование соединений III.

Структуры дигидрофурохинолинов Ша,б доказаны на основании данных ИК и ПМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, ИК спектр соединения Шб, в отличие от спектра исходного соединения Ib, содержит широкие полосы поглощения при 3460 и 3280 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связей О—Н.

Наличие в спектрах ПМР соединений Ша,б дублетных сигналов протонов одного из фурановых циклов в области 5,70...6,10 м. д. и синглетного сигнала протона другого цикла в области 7,00...7,15 м. д. подтверждает наше предположение, что в ходе реакции происходит β-замещение в одном из фурановых циклов.

Схема 2



Характерной особенностью распада соединения IIIб под действием электронного удара является образование устойчивых фуорохинолиновых катионов. Основные начальные пути фрагментации изображены на схеме 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе Spersord M-80 в таблетках КВг. Спектры ПМР записаны на приборе Tesla BS-487 (80 МГц, внутренний стандарт ГМДС). Масс-спектры получены на спектрометре Varian MAT-112 с прямым вводом образца в источник ионов при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью конечных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufoi UV-254.

4,9-Дигидрокси-2-метил-9-(5-метилфуор-2-ил)-6,7-диметокси-4,9-дигидрофуор[3,2-*b*]хинолин (IIIб). Раствор 1,0 г (28 ммоль) соединения Ib в 15 мл ТГФ, помещенный в колбу из кварцевого стекла, облучают УФ лампой в течение 8 ч (более длительное облучение не приводило к повышению выхода). Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток хроматографируют на силикагеле Silicagel L 40/100 (элюент этилацетат—петролейный эфир, 1 : 1), выделяя 0,4 г исходного соединения Ib и 0,13 г (22%) желтых кристаллов соединения IIIб. $T_{пл}$ 200...202 °С (из элюента). R_f 0,25. ИК спектр: 3460, 3280 $см^{-1}$ (ОН). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,13 (3H, с, CH_3); 2,16 (3H, с, CH_3); 3,78 (3H, с, OCH_3); 3,89 (3H, с, OCH_3); 5,32 (1H, уш. с, ОН); 5,82 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 4- H_{Fur}); 6,10 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 3- H_{Fur}); 6,82 (1H, с, $H_{аром}$); 7,04 м. д. (2H, с, $H_{аром} + H_{Fur}$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 357 (39) M^+ , 341 (53), 340 (49), 325 (79), 314 (74), 299 (48), 298 (91), 286 (60), 282 (66), 271 (31), 270 (96), 260 (100), 259 (66), 256 (46), 251 (51), 244 (83), 232 (42), 228 (33), 179 (38), 164 (45), 162 (34), 156 (53), 139 (58), 136 (35), 108 (43), 101 (31) (приведены сигналы с $I_{отн.} \geq 30\%$). Найдено, %: С 63,93; Н 5,27; N 4,05. $C_{19}H_{19}NO_6$. Вычислено, %: С 63,86; Н 5,36; N 3,92.

Соединение IIIа получают аналогично. Выход 18%. $T_{пл}$ 156...158 °С (из элюента). R_f 0,25. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,13 (3H, с, CH_3); 2,20 (3H, с, CH_3); 4,95 (1H, уш. с, ОН); 5,81 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 4- H_{Fur}); 6,10 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 3- H_{Fur}); 7,14 (1H, с, H_{Fur}); 7,33...7,62 м. д. (4H, м, $H_{аром}$). Найдено, %: С 68,61; Н 4,93; N 4,83. $C_{17}H_{15}NO_4$. Вычислено, %: С 68,68; Н 5,08; N 4,71.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутин А. В., Гутнов А. В., Абаев В. Т., Крапивин В. Г. // ХГС. — 1998. — № 7. — С. 883.
2. Tennant G., Preston P. N. // Chem. Revs. — 1972. — Vol. 72. — P. 627.
3. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под. ред. Г. Фойера. — М.: Мир, 1972. — Т. 1. — С. 136.
4. Butin A. V., Abaev V. T., Stroganova T. A., Gutnov A. V. // Molecules. — 1997. — Vol. 2, N 4. — P. 62.
5. Бутин А. В., Стрoганова Т. А., Абаев В. Т., Заводник В. Е. // ХГС. — 1997. — № 12. — С. 1614.
6. De Mayo P., Reid S. T. // Quart. Revs. London. Chem. Soc. — 1961. — Vol. 15, N 4. — P. 393.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072, Россия

Поступило в редакцию 28.10.97

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ 362040, Россия