



ХИМИЯ

УДК 547.442+547.822.1

О-ЦИКЛИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ 1,5- И ОКСО-1,5-ДИКЕТОНОВ

Н. В. Пчелинцева, О. В. Федотова, Л. И. Маркова,
Д. Н. Кумаргалиева, Д. Д. Аверченкова

Саратовский государственный университет
E-mail: PchelintsevaNV555@mail.ru

Выявлены особенности О-циклизации ненасыщенных и насыщенных галогензамещенных 1,5-дикетонов ациклического и полуциклического рядов в условиях кислотного и основного катализа с образованием замещенных (гидро)фуранов, в том числе спиранового ряда.

Ключевые слова: 2-пентен-1,5-дионы, пентан-1,5-дионы, оксо-1,5-дикетоны, ароил(хлор)фураны, спиродигидрофуран, О-циклизация.

O-cyclization of Halogen-substituted 1,5- and Oxo-1,5-diketones

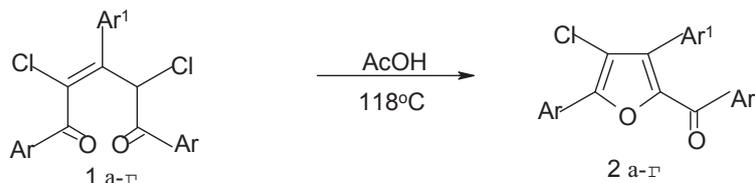
N. V. Pchelintseva, O. V. Fedotova, L. I. Markova,
D. N. Kumargaliev, D. D. Averchenkova

The peculiarities of O-cyclization of halogen-substituted saturated and unsaturated 1,5-diketones under acid or basic catalysis into substituted (hydro)furans, including their spiran series, have been discovered.

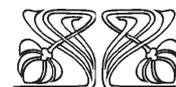
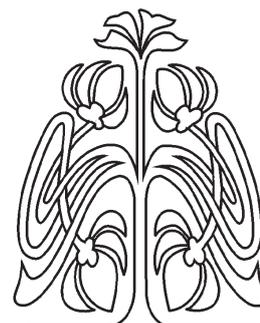
Key words: 2-penten-1,5-diones, pentan-1,5-diones, oxo-1,5-diketones, aroyl(chloro)furans spirodihydrofuran, O-cyclization.

Одним из важнейших направлений превращений галогензамещенных непредельных 1,5-дикетонов, их насыщенных и конденсированных аналогов является их гетероциклизация, приводящая к галогензамещенным гетероциклическим соединениям, синтез которых прямым галогенированием не всегда реализуется.

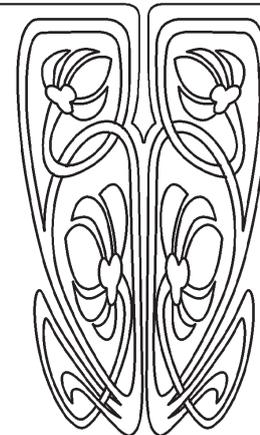
Ранее нами было показано, что 1,3,5-триарил-2,4-дихлор-2-пентен-1,5-дионы **1а-в** при кипячении в уксусной кислоте количественно превращаются в 2-ароил-3,5-диарил-4-хлорфураны **2а-в** [1,2], среди которых обнаружены вещества, обладающие фунгицидной активностью [3,4]. Введение 4-метоксифенильного заместителя в положение 3 2-пентен-1,5-диона **1г** не изменяет направление реакции и приводит к образованию хлорфурана **2г** с выходом 77%.



1,2 а Ar=Ar¹=C₆H₅, б Ar=C₆H₅, Ar¹=4-Cl-C₆H₄,
в Ar=4-Cl-C₆H₄, Ar=C₆H₅, г Ar=C₆H₅, Ar¹=4-CH₃O-C₆H₄



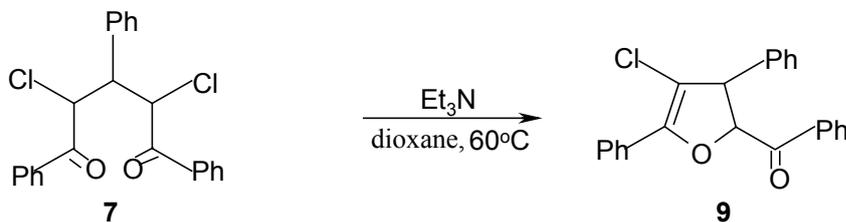
НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





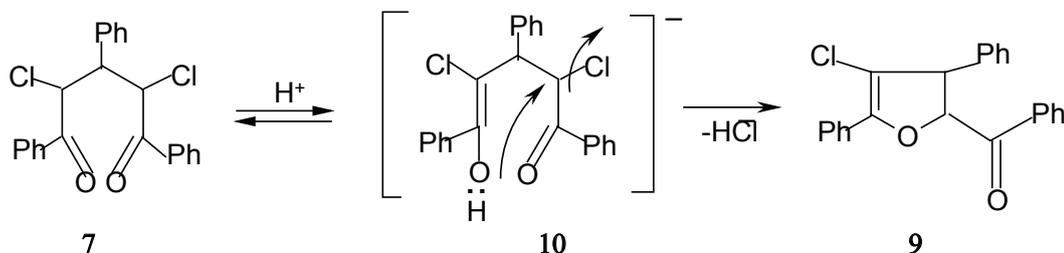
каких-либо превращений не претерпевают. Их циклизация нами проведена в условиях основного катализа. При взаимодействии ди-

кетона **7** с триэтиламином в диоксане при 60°C выделен 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлор-2,3-дигидрофуран **9**.



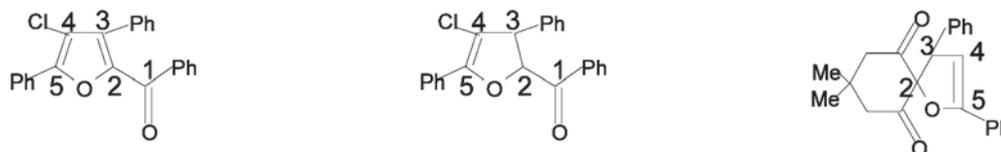
В ИК спектре соединения **9** положение полосы поглощения связи $\nu_{C=O}$ в области ν 1693 cm^{-1} свидетельствует об отсутствии сопряжения карбонильной группы с двойной C=C связью, что подтверждает 2,3-дигидрофурановую структуру. В спектре ЯМР ^1H имеются сигналы протонов H^2 и H^3 при 5,65 и

4,67 м.д. в виде дублетов ($J_{2,3} = 6.0$ Гц). Данные ЯМР ^{13}C спектроскопии представлены в таблице. Образование бензоилхлордигидрофурана **9** можно представить как результат дегидрохлорирования енола **10** в основной среде, сопровождающегося гетероциклизацией.



ИК и ЯМР ^{13}C спектры

2-ароил-3,5-диарил-4-хлорфуранов **2a-г**, 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлор-2,3-дигидрофурана **9**, 2-спиро-(3,5-дифенил-2,3-дигидрофуран)-2'-(5',5'-диметилциклогексан-1',3'-диона) **11**



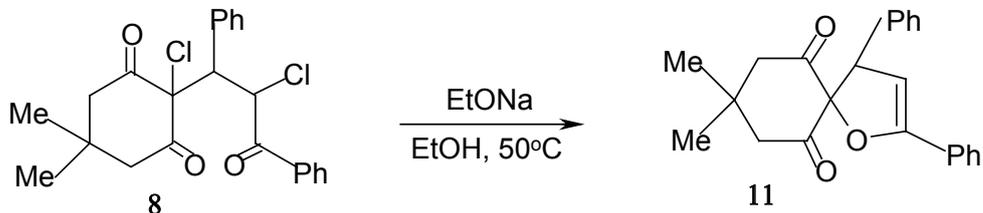
Соединение	ИК-спектр, ν , cm^{-1}			ЯМР ^{13}C спектр, δ , м.д.				
	C=C цикла	C-O-C цикла	C=O	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵
2a	1540	1130	1643	182.71	149.76	135.00	114.40	145.32
2б	1535	1130	1648	182.34	149.72	134.64	114.18	145.22
2в	1540	1130	1650	181.36	148.90	135.23	114.87	145.12
2г	1545	1130	1640	182.64	149.51	137.24	114.26	144.68
6	1552	1130	1640	183.32	155.82	137.91	109.64	145.84
9	–	1135	1693	193.70	86.64	55.88	139.86	148.39
11	1635	1150	1678 1670	–	95.49	56.21	126.92	168.92

Известно, что монобромзамещенные бисдиметонилметаны способны к внутримолекулярной O-гетероциклизации с обра-

зованием спиросоединений в соответствии с работой [5, 6]. Нами впервые обнаружено, что 5,5-диметил-2-хлор-2(1,3-дифенил-2-



хлор-3-оксопропил)циклогексан-1,3-дион **8** при действии этилата натрия в этаноле при температуре 50°C преобразуется в 2-спиро-(3,5-дифенил-2,3-дигидрофуран)-2'-(5',5'-диметилциклогексан-1',3'-дион) **11** по не извест-



В спектре ЯМР ^1H соединения **11** имеются сигналы протонов H^3 при $\delta=4,45\text{--}4,42$ м.д. и H^4 при $\delta = 6,37\text{--}6,35$ м.д. в виде дублетов, а также протонов метиленовых при $\delta=2,27\text{--}2,15$ м.д. и метильных при $\delta=1,24\text{--}1,19$ м.д. групп.

Таким образом, найдены новые подходы к синтезу замещенных (гидро)фуранов, в том числе спираинового ряда на основе галогензамещенных насыщенных и ненасыщенных 1,5-дикетонных.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии (см. таблицу). ^1H и ^{13}C ЯМР спектры зарегистрированы на приборе Bruker MSL-400. ИК спектры записаны на спектрометре Specord M-80.

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью выделенных соединений осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 (элюент-гексан : эфир : хлороформ = 4:1:1).

Синтез соединений **1а-г, 5, 7** описан ранее [2, 7, 8]. Кетон **8** получен по известному методу [9].

2-Бензоил-3(4-метоксифенил)-5-фенил-4-хлорфуран (2г). Раствор 1 г (2,5 ммоль) 1,5-дифенил-3(4-метоксифенил)-2,4-дихлор-2-пентен-1,5-диона (1г) в 15 мл ледяной уксусной кислоты нагревали при 100°C в течение 2 ч. Кристаллический продукт отделяли, промывали этиловым спиртом, сушили. Выход 2 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 121–123°C (этиловый спирт). Найдено, %: С, 73.4, Н, 4.5, Cl, 9.0. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$. Вычислено, %: С-74.1, Н-4.4, Cl-9.1. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (C=O), 1545 (C=C), 1130 (C-O-C). Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 182.64 (C=O, Bz), 149.51 (2-C), 137.24 (3-C), 114.26 (4-C), 144.68 (5-C).

2-Бензоил-3,5-дифенилфуран (6). Раствор 1.0 г (2,5 ммоль) 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-

диона (5) в 15 мл AcOH выдерживали в течение 6 ч при комнатной температуре. Кристаллический продукт отделяли, промывали этиловым спиртом, сушили. Выход 0,63 г (78%), т. пл. 116–117°C (EtOH).

2-Бензоил-3,5-дифенил-4-хлор-2,3-дигидрофуран (9). Раствор 9,6 г (25 ммоль) 1,3,5-трифенил-2,4-дихлорпентан-1,5-диона (7) и 0.5 мл (36 ммоль) триэтиламина в 6 мл диоксана нагревали в течение 6 ч при 60°C, прибавляли 0.5 мл (36 ммоль) триэтиламина и продолжали нагревание в течение 5 ч. Реакционную массу разбавляли смесью гексана и бензола (2:1, 30 мл), промывали водой, сушили над безводным Na_2SO_4 , упаривали. Кристаллический продукт промывали гексаном, сушили. Выход 0.38 г (41%), бесцветные кристаллы, т. пл. 96–97°C (гексан). Найдено, %: С-76.2, Н-5.1, Cl-10.5. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$. Вычислено, %: С-76.6, Н-4.8, Cl-10.8. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1693 (C=O), 1135 (C-O-C). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д.: 5.65 (д, 1H, 2-H), 4.67 (д, 1H, 3-H), $J_{2,3}=6.0$ Гц. Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 193.70 (C=O, Bz), 148.39 (5-C), 139.86 (4-C), 86.64 (2-C), 55.88 (3-C).

2-Спиро(3,5-дифенил-2,3-дигидрофуран)-2'-(5',5'-диметилциклогексан-1',3'-дион) (11). К 20 мл раствора этилата натрия при перемешивании добавляли 2.0 г (5.4 ммоль) дихлортрикетона (8) при температуре не выше 30°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 50°C 3–4 ч, охлаждали. Кристаллический продукт отделяли, промывали этанолом, сушили. Выход 0.8 г (88%), бесцветные кристаллы, т. пл. 168–170°C (EtOH). Найдено, %: С-79.2, Н-6.4. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С-79.4, Н-6.4. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1678, 1670 (C=O), 1635 (C=C), 1150 (C-O). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д.: 7.96–7.04 (м, 10H, Ar), 6.37–6.35 (д, 1H, 4-H), 4.45–4.42 (д, 1H, 3-H), 2.27–2.15 (м, 4H, CH_2), 1.24–1.19 (д,



6H, CH₃). Спектр ¹³C ЯМР, δ, м.д.: 206.75 (3'-C), 192.18 (1'-C), 168.92 (5-C), 141.04–128.31 (Ar), 126.92 (4-C), 95.49 (2-C), 56.21(3-C), 49.53(6'-C), 43.86 (4'-C), 38.32 (5'-C), 27.88, 27.71(5'-CH₃).

Список литературы

1. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Пчелинцева Н. В. Нуклеофильные реакции 2,4-дихлор-2-пентен-1,5-диононов // Журн. орг. химии. 1990. Т. 26, вып. 9. С. 1904–1908.
2. Пчелинцева Н. В., Степанова Е. В., Николаева Е. А., Харченко В. Г. Взаимодействие 1,3,5-триарил-2-пентен-1,5-диононов с бромом // Журн. орг. химии. 1997. Т. 33, вып. 2. С. 295–298.
3. Пчелинцева Н. В. 2-Пентен-1,5-диононы в синтезе галогензамещенных аналогов и O,S-гетероциклических соединений // Федотова О. В., Харченко В. Г. Биологически активные O,S,Se-содержащие гетероорганические соединения (база данных) : в 2 т. Саратов : Изд-во «Научная книга», 2004. Т. 2. С. 40–41, 61–63, 75, 91–92, 116–118, 138–141.
4. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Куликова Л. К., Литвинов О. В. Синтез и биологическая активность хлорзамещенных 1,5-дикетононов и продуктов их гетероциклизации // Хим.-фарм. журн. 1987. № 7. С. 824–826.
5. Пчелинцева Н. В., Колеватова Я. Г., Панин Г. И., Меньшова М. А. Синтез и исследование 2-бензоил-3-(4-N,N-диметиламинофенил)-5-фенил-4-хлорфурана в качестве регулятора роста растений // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения : сб. науч. статей. Вып. 9. Саратов : Изд-во «Научная книга», 2006. С. 166–168.
6. Лиелбриедис И. Э., Гудриниеус Э. Ю. Гетероциклические соединения на базе дикетононов // Изв. АН Латв. ССР. Серия Химия. 1968. № 2. С. 192–195.
7. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Пчелинцева Н. В. Синтез 2,4-дихлор-2-пентен-1,5-диононов // Журн. орг. химии. 1990. Т. 26, вып. 9. С. 1854–1856.
8. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Литвинов О. В., Юдович Л. М., Промоненков В. К. О реакциях 1,5-дикетононов с галогенами // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20, вып. 6. С. 1208–1212.
9. Маркова Л. И., Казаринова Т. Д., Коробочкина Н. Г., Харченко В. Г. Трикетоны ряда 2-(3-оксопропил)-циклогександиона-1,3 в реакциях хлорирования // Журн. орг. химии. 1995. Т. 31, вып. 6. С. 887–890.

УДК 547.8'547.44'547.335.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С АЗОМЕТИНАМИ И БЕНЗАЛЬДОКСИМОМ

И. Е. Камнева, А. А. Веревошкин, А. Ю. Егорова

Саратовский государственный университет
E-mail: kwirina1982@mail.ru

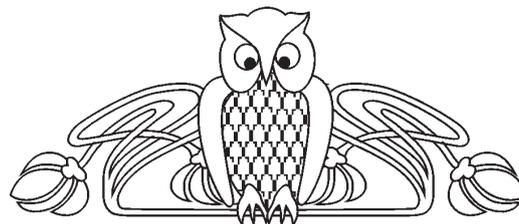
Разработаны условия и впервые осуществлены реакции 3Н-фуран-2-онов с бензальдоксимом и азометинами, имеющими ароматические и гетероароматические фрагменты, позволяющие переходить к азотсодержащим системам. Строение впервые полученных соединений доказано с привлечением данных ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии.

Ключевые слова: 3Н-фуран-2-оны, азометины, бензальдоксим, гетероциклизация.

Interaction of 3H-furan-2-ones with Azomethine and Benzaldoxime

I. E. Kamneva, A. A. Verevochkin, A. Yu. Yegorova

The conditions for the first time carried out the reaction of 3H-furan-2-ones with benzaldoxime and azomethine having aromatic and heteroaromatic moieties allows passage to a nitrogen-containing systems. The structure of the obtained compounds was proved for the first time with the involvement of IR and ¹H NMR spectroscopy.



Key words: 3H-furan-2-ones, azomethine benzaldoxime, heterocyclisation.

Азометины широко применяются в синтезе различных классов органических соединений, особенно азотсодержащих гетероциклов, проявляющих высокую биологическую активность.

Принимая во внимание многоцентровость исследуемых нами 3Н-фуран-2-онов, наличие карбонильного фрагмента, двойной связи, активной метиленовой группы, подвижность атомов водородов которой определяется влиянием С=О группы, интересным было ввести их в реакцию с азометинами.

Азометины были получены по известной методике при перемешивании ароматических и гетероциклических аминов с альдегидами.