

Т. А. Строганова, А. В. Бутин, В. Т. Абаев, В. Е. Заводник

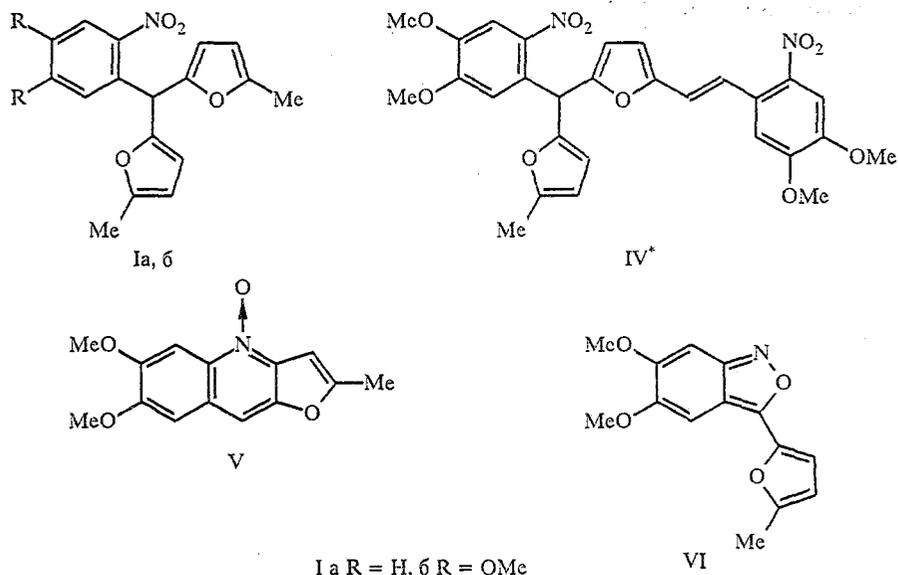
ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

11*. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА
2-НИТРОАРИЛДИФУРИЛМЕТАНОВ И ПРИРОДА ПОБОЧНЫХ
ПРОДУКТОВ

Найдено, что 2-нитроарилдифурилметаны могут быть получены с высокими выходами в результате реакции конденсации производных 2-нитробензальдегида и сильвана в диоксане в присутствии HClO_4 . Реакция 6-нитровератрового альдегида и сильвана в бензоле в присутствии Me_3SiCl сопровождается образованием продукта конденсации арилдифурилметана с исходным альдегидом, а также производного 3-фурил-2,1-бензизоксазола.

2-Нитроарилдифурилметаны (I) применяются в синтезе производных индола [2—4]. Несмотря на то, что общие методы получения арилдифурилалканов уже достаточно разработаны [5—7], выходы соединений I средние, а выделение конечных продуктов довольно трудоемко из-за смолообразования. Так, например, конденсация 2-нитробензальдегида с сильваном в ледяной уксусной кислоте при температуре $0...5^\circ\text{C}$ в присутствии концентрированной H_2SO_4 привела после очистки на колонке, заполненной Al_2O_3 , к соединению Ia с выходом 50% [3]. В результате той же реакции в бензоле в присутствии HClO_4 [6] нами после соответствующей очистки продукт Ia был получен с выходом 60%.

В связи со сказанным выше мы поставили задачу оптимизации условий синтеза 2-нитроарилдифурилметанов Ia, б конденсацией 2-нитробензо- и 6-нитровератрового альдегидов (IIа, б) с сильваном (III). Нами найдено, что

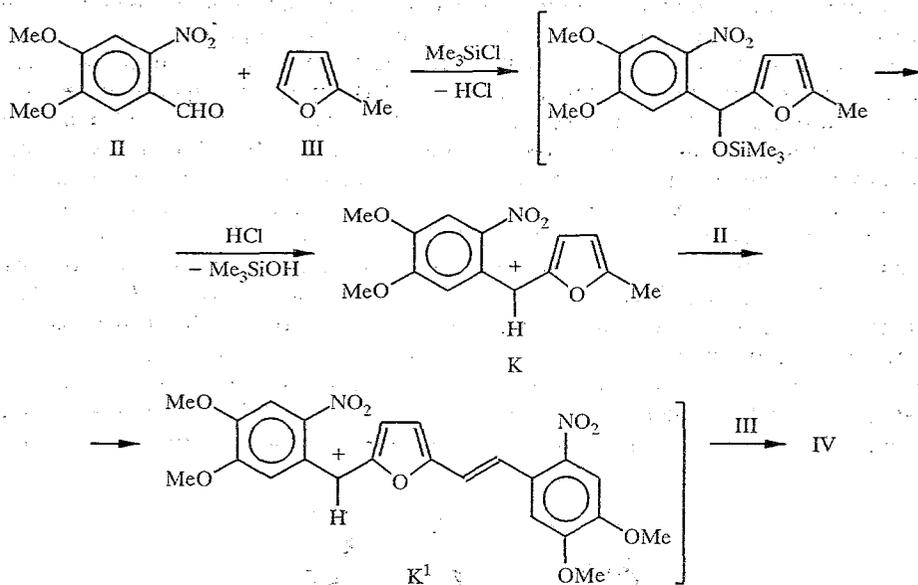


* Сообщение 10 см. [1].

лучшие результаты достигаются в результате проведения указанной реакции в диоксане при комнатной температуре и катализе HClO_4 . В этом случае выход конечного продукта реакции достигает 70...75%.

В ходе поиска оптимальных условий синтеза соединений Ia,б мы обнаружили, что конденсация 6-нитровератрового альдегида II с сивланом в бензоле в присутствии Me_3SiCl приводит к сложной смеси, в результате разделения которой методом препаративной жидкостной хроматографии наряду с целевым производным фенилдифурилметана Ib и исходным альдегидом были выделены еще два продукта.

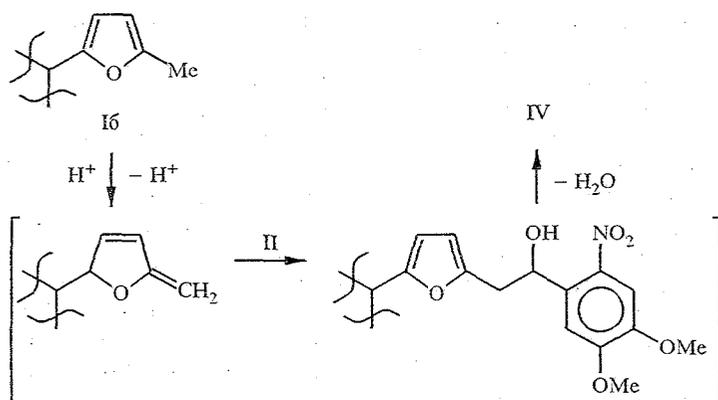
Структура одного из них была установлена на основании данных ПМР и масс-спектрометрии (M^+ с $m/z = 550$). Наличие в его спектре ПМР дублетов oleфиновых протонов при 6,75 и 7,95 м. д. с характерной для *транс*-протонов КССВ, равной 16 Гц, а также двойного набора сигналов протонов ароматических фрагментов и β -протонов фурановых циклов при отсутствии сигнала протонов одной из метильных групп при фурановом цикле дало основание предполагать, что это вещество является продуктом конденсации арилдифурилметана Ib с нитровератровым альдегидом и имеет структуру IV. Вероятный механизм образования соединения IV* представлен ниже.



По нашему мнению, ключевым интермедиатом рассматриваемого превращения является катион K, который реагирует по метильной группе фуранового цикла с исходным альдегидом по типу кротоновой конденсации, как это многократно описывалось в случае пирилиевых солей, содержащих метильную группу в положении 2 или 4 по отношению к атому кислорода [8, 9]. Дальнейшая реакция вновь образующегося катиона K¹ с сивланом приводит к продукту IV.

Возможен также альтернативный механизм образования последнего, подобный механизму реакции конденсации 2,5-диметилфурана с карбонильными соединениями [10—12]. Предполагается, что в данном случае превращение протекает через таутомерную форму исходного дизамещенного фурана Ib.

* При отнесении сигналов в спектре ПМР соединения IV (см. эксперим. часть) фрагменты его молекулы обозначены следующим образом: $\text{Ar}^1\text{CH}(\text{Fur}^1)\text{Fur}^2\text{CH}^1=\text{CH}^2\text{Ar}^2$.



Второй неизвестный продукт с молекулярной формулой $C_{14}H_{13}NO_4$ (по данным элементного анализа) имеет $M_B = 259$ (по данным масс-спектрометрии). В его спектре ПМР кроме синглетных сигналов протонов метильной группы и двух метоксильных групп содержатся сигналы четырех химически неэквивалентных ароматических протонов. На основании этих данных указанному продукту нами ранее была приписана структура V [13].

Однако, не найдя разумного объяснения образованию N-окиси V, мы усомнились в своей правоте, в связи с чем в настоящей работе был выполнен РСА монокристалла рассматриваемого продукта. Последний оказался производным 3-фурил-2,1-бензизоксазола (VI), проекция пространственной модели которого представлена на рис. 1. Молекулы в кристалле образуют пространственно паркетный тип упаковки (рис. 2). Две независимые молекулы, координаты атомов которых отражены в табл. 1, совпадают по геометрическим характеристикам в пределах $\pm 0,05 \text{ \AA}$. Длины связей и валентные углы не отличаются от обычных значений (табл. 2 и 3) и не требуют особых комментариев. Отметим только, что бензизоксазольный $C(6)C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)N(1)O(4)$ и фурановый $C(1)C(2)C(3)C(4)O(1)$ фрагменты плоские (среднее отклонение от плоскости $0,0131$ и $0,0013 \text{ \AA}$ соответственно), а значение угла между этими плоскостями равно $3,3^\circ$, что существенно ниже значения аналогичного угла в производных 3-фурилбензофурана [14]. Подчеркнем также, что фурановый цикл, как и в случае 3-фурилбензофуранов [14], развернут атомом кислорода в сторону одного из

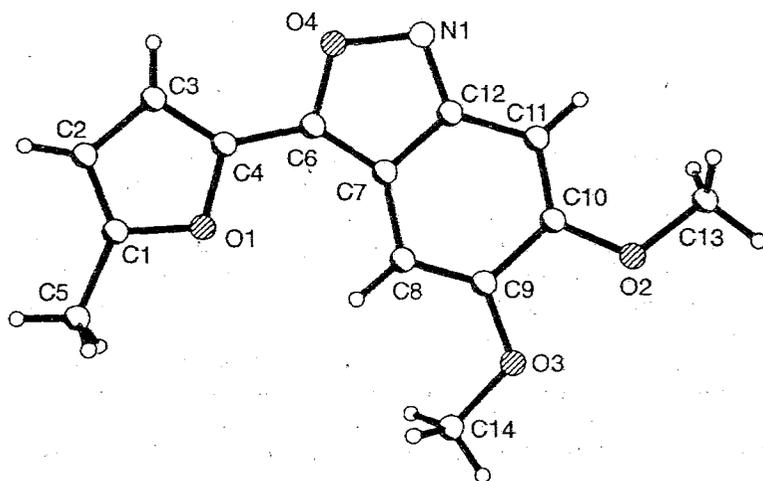


Рис. 1. Проекция пространственной модели одной из независимых молекул 3-(5-метилфур-2-ил)-5,6-диметокси-2,1-бензизоксазола VI

ароматических протонов, что может указывать на внутримолекулярное взаимодействие по типу водородной связи (параметры $O_{(1)}...N_{(8)} = 2,667 \text{ \AA}$, $N_{(8)}O_{(1)}C_{(4)} = 101,4^\circ$, $O_{(1)}N_{(8)}C_{(8)} = 114,5^\circ$). На возможность образования водородной связи с участием атома кислорода фуранового цикла мы указывали в работе [1].

Кислотно-катализируемая конденсация производных 2-нитробензальдегидов с аренами, фенолами или ароматическими аминами известна как основной метод получения 3-арилантрацинов [15]. Промежуточными продуктами таких реакций считают производные 2-нитробензгидрола. Подтверждением этому является непосредственное получение 3-арилбензизоксазолов из производных 2-нитробензгидрола [16-18]. Дальнейший

Т а б л и ц а 1

Координаты неводородных атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) двух независимых молекул соединения VI

Атом	x	y	z	$U(eq)$
O(1)	5292(2)	-357(1)	6489(1)	66(1)
O(2)	5573(1)	2364(1)	4281(1)	63(1)
O(3)	6839(1)	1629(1)	4879(1)	63(1)
O(4)	3127(2)	349(1)	5716(1)	73(1)
N(1)	3013(2)	911(2)	5246(1)	76(1)
C(1)	5354(3)	-921(2)	6925(2)	75(1)
C(2)	4462(4)	-1188(2)	7032(2)	86(1)
C(3)	3793(3)	-792(2)	6654(2)	77(1)
C(4)	4318(2)	-291(2)	6328(2)	62(1)
C(5)	6352(4)	-1102(3)	7159(3)	100(2)
C(6)	4092(2)	264(2)	5865(2)	56(1)
C(7)	4630(2)	746(1)	5511(1)	49(1)
C(8)	5647(2)	900(2)	5443(2)	50(1)
C(9)	5908(2)	1426(2)	5023(1)	49(1)
C(10)	5174(2)	1843(2)	4663(1)	53(1)
C(11)	4210(2)	1701(2)	4711(2)	58(1)
C(12)	3928(2)	1133(2)	5139(2)	55(1)
C(13)	4916(3)	2786(2)	3882(2)	74(1)
C(14)	7606(2)	1212(2)	5167(2)	66(1)
O(1A)	4944(2)	9103(1)	2313(1)	73(1)
O(2A)	5031(1)	6375(1)	4499(1)	74(1)
O(3A)	6342(1)	7064(1)	3887(1)	67(1)
O(4A)	2692(2)	8314(1)	2901(1)	88(1)
N(1A)	2549(2)	7742(2)	3362(2)	88(1)
C(1A)	5072(4)	9627(2)	1846(2)	83(1)
C(2A)	4198(5)	9808(3)	1594(2)	100(2)
C(3A)	3482(4)	9397(3)	1914(2)	96(1)
C(4A)	3952(3)	8967(2)	2353(2)	74(1)
C(5A)	6092(5)	9844(4)	1726(3)	107(2)
C(6A)	3671(2)	8418(2)	2807(2)	68(1)
C(7A)	4183(2)	7944(2)	3183(2)	59(1)
C(8A)	5194(2)	7798(2)	3291(2)	56(1)
C(9A)	5422(2)	7273(2)	3722(2)	54(1)
C(10A)	4665(2)	6868(2)	4071(2)	58(1)
C(11A)	3706(3)	6995(2)	3969(2)	69(1)
C(12A)	3452(2)	7542(2)	3518(2)	65(1)
C(13A)	4340(4)	5997(3)	4909(3)	89(1)
C(14A)	7133(3)	7485(3)	3625(2)	70(1)

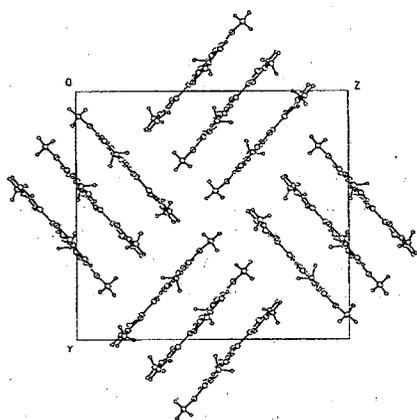
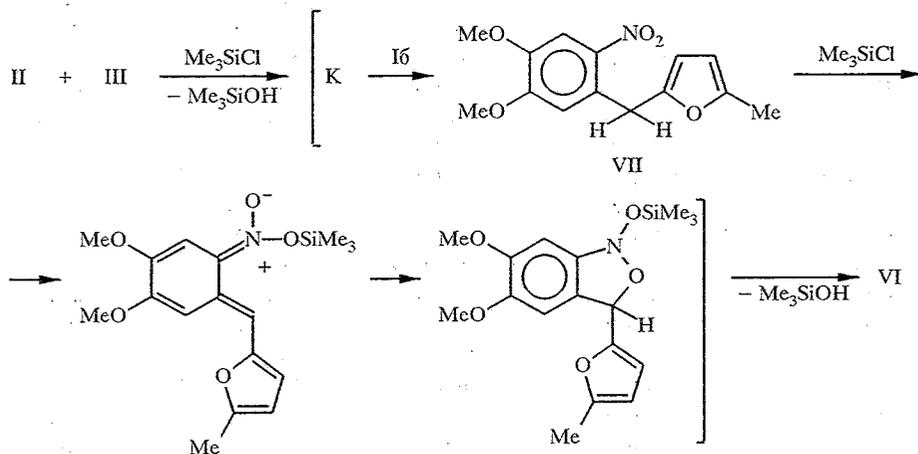


Рис. 2. Упаковка молекул 3-(5-метилфур-2-ил)-5,6-диметокси-2,1-бензизоксазола VI в кристаллической решетке

механизм превращения до конца не ясен. Предполагают [15], что эта реакция окислительно-восстановительная и часть бензгидрола превращается в бензофенон.

В нашем случае производное 2-нитроарилфурилкетона не было найдено в продуктах реакции. Мы полагаем, что источником электронов в реакции восстановления арилфурилкарбинола может служить арилдифурилметан Ib.



Трансформация образующегося при этом арилфурилметана VII в соединение VI происходит, вероятно, через аци-нитроформу с последующим внутримолекулярным [3+2] циклоприсоединением и ароматизацией, как было предложено ранее в случае превращения 2-нитрофенилуксусной кислоты в производные антраила [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборах Tesla BS-467 (60 МГц, внутренний стандарт ГМДС) и Bruker AMX-400 (400 МГц, внутренний стандарт ТМС). Масс-спектры получены на масс-спектрометре Varian MAT-112 с прямым вводом образца в источник ионов. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температура ионизационной камеры 100...180 °С. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью конечных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент хлороформ—петролейный эфир, 4 : 1.

Рентгеноструктурное исследование соединения VI. Желтые орторомбические кристаллы соединения VI состава $C_{14}H_{13}NO_4$ выращены из смеси бензол—эфир, 10 : 1; параметры элементарной ячейки: $a = 13,629(3)$, $b = 18,595(4)$, $c = 20,203(4)$ Å, $V = 5120(2)$ Å³. Пространственная группа $P_{21}2_12_1$, $z = 16$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1457 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ получены на автоматическом дифрактометре CAD4 без монохроматора (MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование до $2\theta = 45^\circ$). Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL [20] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до факторов расходимости $R = 0,0222$ и $R_w = 0,0574$. Координаты водородных атомов можно получить у авторов.

Бис-(5-метилфур-2-ил)-4,5-диметокси-2-нитрофенилметан (Iб). А. Растворяют 9,5 г (45 ммоль) 6-нитровенератрового альдегида в смеси 9,5 г (104 ммоль) сивьяна и 50 мл диоксиана, к раствору добавляют 1 мл 70% $HClO_4$ и выдерживают, периодически встряхивая, 2 сут в темноте. Затем реакционную смесь разбавляют водой (200 мл) и перемешивают до кристаллизации выделенного масла, кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. После перекристаллизации из петролейного эфира ($T_{кип} 70...100^\circ C$) получают 11,1 г желтых кристаллов соединения Iб. Выход 69%. $T_{пл} 98^\circ C$ (из метанола). Спектр ПМР (CCl_4): 2,18 (6H, с, 2CH₃); 3,68 (3H, с, OCH₃); 3,82 (3H, с, OCH₃); 5,66...5,90 (5H, м, CH, 4H_{Fur}); 6,65 (1H, с, 6-H_{Ar}); 7,48 (1H, с, 3-H_{Ar}). Найдено, %: C 63,89, H 5,40, N 3,91. $C_{19}H_{19}NO_6$. Вычислено, %: C 63,86, H 5,36, N 3,92.

Таблица 2

Длины связей в одной из независимых молекул соединения VI

Связь	r , Å	Связь	r , Å
O(1)—C(4)	1,373(4)	C(2)—C(3)	1,399(5)
O(1)—C(1)	1,373(4)	C(3)—C(4)	1,347(4)
O(2)—C(10)	1,353(3)	C(4)—C(6)	1,426(4)
O(2)—C(13)	1,437(4)	C(6)—C(7)	1,361(4)
O(3)—C(9)	1,356(3)	C(7)—C(12)	1,415(4)
O(3)—C(14)	1,425(4)	C(7)—C(8)	1,422(4)
O(4)—C(6)	1,358(3)	C(8)—C(9)	1,343(4)
O(4)—N(1)	1,421(3)	C(9)—C(10)	1,460(4)
N(1)—C(12)	1,331(3)	C(10)—C(11)	1,343(4)
C(1)—C(2)	1,331(5)	C(11)—C(12)	1,419(4)
C(1)—C(5)	1,479(6)		

Таблица 3

Валентные углы в одной из независимых молекул соединения VI

Угол	ω , град	Угол	ω , град
C(4)—O(1)—C(1)	106,2(3)	O(4)—C(6)—C(4)	116,0(3)
C(10)—O(2)—C(13)	117,4(3)	C(6)—C(7)—C(12)	104,4(2)
C(9)—O(3)—C(14)	116,6(2)	C(6)—C(7)—C(8)	135,2(3)
C(6)—O(4)—N(1)	109,9(2)	C(12)—C(7)—C(8)	120,3(3)
C(12)—N(1)—O(4)	103,5(2)	C(9)—C(8)—C(7)	117,8(3)
C(2)—C(1)—O(1)	109,5(4)	C(8)—C(9)—O(3)	125,9(3)
C(2)—C(1)—C(5)	134,7(4)	C(8)—C(9)—C(10)	121,4(3)
O(1)—C(1)—C(5)	115,8(4)	O(3)—C(9)—C(10)	12,8(3)
C(1)—C(2)—C(3)	108,1(4)	C(11)—C(10)—O(2)	125,1(3)
C(4)—C(3)—C(2)	106,6(4)	C(11)—C(10)—C(9)	121,9(3)
C(3)—C(4)—O(1)	109,7(3)	O(2)—C(10)—C(9)	112,9(2)
C(3)—C(4)—C(6)	134,9(4)	C(10)—C(11)—C(12)	117,1(3)
O(1)—C(4)—C(6)	115,4(3)	N(1)—C(12)—C(7)	113,0(3)
C(7)—C(6)—O(4)	109,2(3)	N(1)—C(12)—C(11)	125,7(3)
C(7)—C(6)—C(4)	134,7(3)	C(7)—C(12)—C(11)	121,3(3)

Б. К раствору 21,1 г (100 ммоль) 6-нитровератрового альдегида в 100 мл бензола добавляют в течение 40 мин 20 мл (208 ммоль) сивьяна, после чего смесь перемешивают 30 мин при температуре 45...50 °С, а затем оставляют еще на 1 ч. Реакционную смесь нейтрализуют насыщенным раствором K_2CO_3 до прекращения выделения CO_2 . Органический слой отделяют, промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя остаток хроматографируют на колонке с силикагелем марки L 40/100 (элюент бензол—эфир, 4 : 1). Выделяют следующие продукты: 5,7 г (16%) **IV**, 1,7 г (3,1%) **IV** и 3,9 г (14%) **VI**.

2-[(5-Метилфур-2-ил-4,5-диметокси-2-нитрофенил)метил]-5-[2-(4,5-диметокси-2-нитрофенил)винил]фуран (**IV**). $T_{пл}$ 171...172 °С (из смеси хлороформ—петролейный эфир). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,26 (3H, уш. с, CH_3); 3,88 (3H, с, 4-OCH₃—Ar²); 3,94 (3H, с, OCH₃—Ar¹); 3,95 (3H, с, OCH₃—Ar¹); 4,00 (3H, с, 6-OCH₃—Ar²); 5,91 (1H, уш. д, $J = 3,2$ Гц, 4-H—Fur¹); 6,04 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 3-H—Fur¹); 6,20 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 3-H—Fur²); 6,41 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 4-H—Fur²); 6,48 (1H, с, CH); 6,75 (1H, д, $J = 16$ Гц, CH=CH); 6,93 (1H, с, 6-H—Ar¹); 7,00 (1H, с, 3-H—Ar¹); 7,58 (1H, с, 6-H—Ar²); 7,64 (1H, с, 3-H—Ar²); 7,59 м. д. (1H, д, $J = 16$ Гц, CH=CH). Масс-спектр (m/z): 550 (M^+). Найдено, %: C 61,07, H 4,79, N 5,11. $C_{28}H_{26}N_2O_{10}$. Вычислено, %: C 61,09, H 4,76, N 5,09.

3-(5-Метилфур-2-ил)-5,6-диметокси-2,1-бензизоксазол (**VI**). Выход 3,9 г (14 %). $T_{пл}$ 145...146 °С (из бензола). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,33 (3H, д, $J = 0,6$ Гц, CH_3); 3,83 (3H, с, OCH₃); 3,84 (3H, с, OCH₃); 6,07 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, $J = 0,6$ Гц, 4-H—Fur); 6,58 (1H, с, 4-H); 6,74 (1H, с, 7-H); 6,76 м. д. (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 3-H—Fur). Масс-спектр (m/z): 259 (M^+). Найдено, %: C 64,82, H 5,06, N 5,38. $C_{14}H_{13}NO_4$. Вычислено, %: C 64,86, H 5,05, N 5,40.

Бис-(5-метилфур-2-ил)-2-нитрофенилметан (**Ia**). Соединение **Ia** получают из 2-нитробензальдегида по способу А. Выход 74 %. $T_{пл}$ 83 °С (из гексана). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,18 (6H, с, $2CH_3$); 5,77...5,95 (4H, м, HFur); 6,17 (1H, уш. с, CH); 7,18...7,50 (3H, м, 4-, 5-, 6-HAr); 7,75...7,50 м. д. (1H, м, 2-HAr). Найдено, %: C 68,71, H 5,12, N 4,69. $C_{17}H_{15}NO_4$. Вычислено, %: C 68,68, H 5,09, N 4,71.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутнов А. В., Абаев В. Т., Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 162.
2. Jones G., McKinley W. H. // Tetrah. Lett. — 1977. — N 28. — P. 2457.
3. Jones G., McKinley W. H. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. — 1979. — N 3. — P. 599.
4. Бутин А. В., Абаев В. Т., Строганова Т. А. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1577.
5. Repnänen S. I., Nuntan G. // Acta Chem. Scand. — 1972. — Vol. 26. — P. 1018.
6. Журавлев С. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 597.
7. Riad A., Mouloungui Z., Delmas M., Gaset A. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19. — P. 3169.
8. Дорофеев Г. Н., Садекова Е. И., Кузнецов Е. В. Препаративная химия пирилевых солей. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1972. — 234 с.
9. Стаунтон Дж. // Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Уоллиса; пер. с англ. под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1985. — Т. 9. — С. 15.
10. Jurczak J., Koźluk T., Pikul S., Salański P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1983. — N 23. — P. 1447.
11. Певзнер Л. М., Игнатьев В. М. // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23, № 4. — С. 896.
12. Глуховцев В. Г., Ильин Ю. В., Игнатенко А. В., Брежнев Л. Ю. // Изв. АН. Сер. хим. — 1987. — № 12. — С. 2834.
13. Aбаев В. Т., Бутин А. В., Строганова Т. А., Заводник В. Е. // 5th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Proceedings. — Častá-Papiernička, Slovak Republic, 1995. — P. 57.
14. Бутин А. В., Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 616.
15. Preston P. N., Tennant G. // Chem. Rev. — 1972. — Vol. 72, N 6. — P. 627.
16. Dickinson W. B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86. — P. 3580.
17. Silberg A., Frenkel Z. // Rew. Roum. Chim. — 1965. — Vol. 10. — P. 1035.
18. Coe P. L., Jukes A. E., Tatlow J. C. // J. Chem. Soc. C. — 1966. — P. 2020.
19. Eckroth D. R., Cochran T. G. // J. Chem. Soc. C. — 1970. — P. 2660.
20. Sheldrick G. M. Computational crystallography. — New York: Oxford University Press, 1982. — P. 506.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072

Поступило в редакцию 27.11.95

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ 362040