

В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский

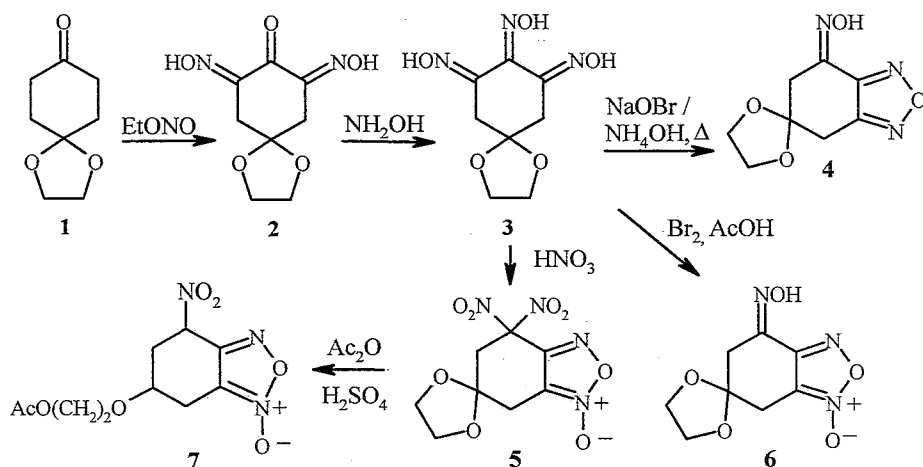
**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗОФУРАЗАНА И БЕНЗОФУРОКСАНА НА ОСНОВЕ
1,4-ДИОКСАСПИРО[4,5]ДЕКАН-8-ОНА
И 4-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСАНОНА**

Исходя из 1,4-диоксаспиро[4,5]декан-8-она и 4-гидроксициклогексанонона синтезированы производные тетрагидробензофураза и тетрагидробензофуроксана, содержащие в положении 6 цикла гидрокси- или диоксолановую группу. Изучено поведение полученных соединений в условиях кислотного гидролиза.

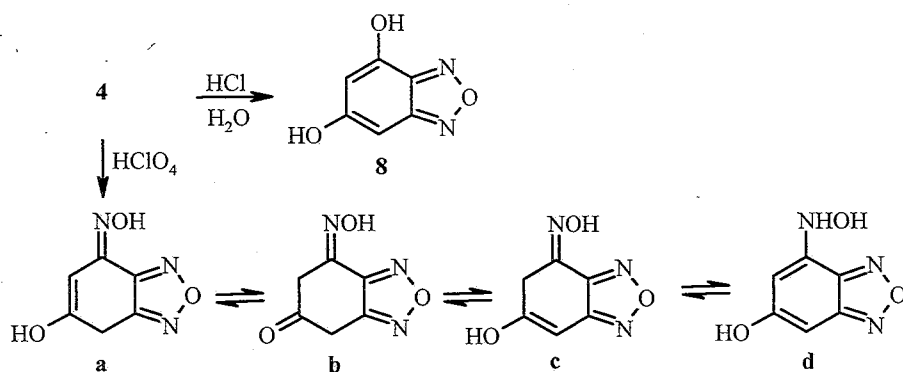
Ключевые слова: бензофуразаны, бензофуроксаны, гидроксиминокетоны, диоксимы.

Функциональные производные бензофураза и бензофуроксана привлекают внимание исследователей, поскольку некоторые из этих соединений проявляют биологическую активность [1], в том числе и пестицидную [2]. Прямое введение заместителей в бензольное кольцо бензофураза и бензофуроксана затруднительно ввиду электроноакцепторного характера их гетероциклов. Нами показано, что исходя из 2,6-диизонитроциклогексанонона можно легко получить тетрагидропроизводные бензофураза и бензофуроксана, а также 4,5-дигидропроизводные бензодифураза, бензодифурока и бензофуразанофуроксана [3]. Представлялось интересным синтезировать подобным путем тетрагидропроизводные бензофураза и бензофуроксана, содержащие кето-, гидрокси- или другую функциональную группу в шестичленном цикле. В качестве исходного соединения для синтеза был использован 1,4-диоксаспиро[4,5]декан-8-он (1). При нитрозировании последнего легко образуется натриевая соль его 7,9-дигидроксиминопроизводного (2). Взаимодействие соединения 2 с гидроксиламином приводит к тригидроксиминопроизводному 3, которое при обработке гипобромитом натрия или при кипячении в водном аммиаке превращается в соответствующий замещенный тетрагидробензофуразан (4).

В результате окисления соединения 3 азотной кислотой образуется замещенный динитротетрагидробензофуроксан (5). При окислении триоксима 3 бромом в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия был получен замещенный гидроксиминотетрагидробензофуроксан (6). Можно предположить, что положение N-оксидного атома кислорода в соединениях 5 и 6 аналогично тому, которое наблюдается при окислении 1,2,3-тригидроксиминоциклогексана (ср. [3]). Строение соединений 4–6 согласуется с их спектральными характеристиками (табл. 1–3).



Диоксолановая группировка в фуруксане **5** оказалась весьма устойчивой к гидролизу как в разбавленных, так и в концентрированных растворах соляной и хлорной кислот, но при действии на это соединение уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты легко образуется ацетоксиэтоксизамещенный нитробензофуруксан (**7**). Этилендиокси-замещенный гидроксиминотетрагидробензофуруксан **4** под действием разбавленной соляной кислоты превращается в дигидробензофуруксан **8**. Тетрагидробензофуруксан **6** в условиях кислого гидролиза разлагается, вероятно, вследствие образования крайне неустойчивого 4,6-дигидробензофуруксана (ср. [1]). При взаимодействии тетрагидробензофуруксана **4** с хлорной кислотой был получен продукт, которому на основании спектральных данных и результатов элементного анализа была приписана структура соединения **9**. Возможные таутомерные формы последнего (**a-d**) представлены ниже. В ИК спектре продукта **9** наблюдается поглощение связи C=N (при 1650 см^{-1}) и отсутствует полоса поглощения связи C=O.



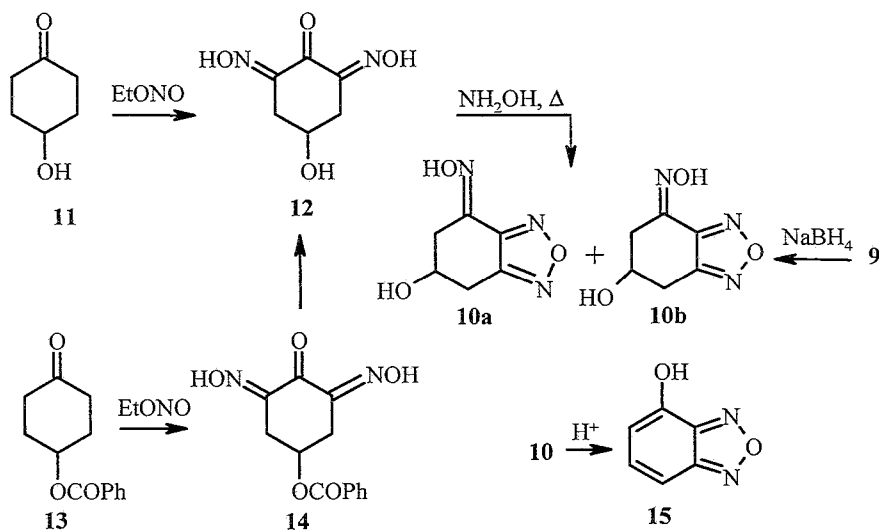
В спектрах ЯМР ^1H , снятых в ацетоне- d_6 и ДМСО- d_6 , имеется три группы сигналов, количество и интенсивность которых для указанных спектров не совпадают. Сигналы в области 3.5–3.9 отнесены нами к протонам фрагмента CH_2 , 5.8–6.5 — к протону фрагмента CH , 8.3–12.4 м. д. — к протонам заместителей OH , NHOH , NOH . На основании анализа интегральной интенсивности сигналов можно предположить, что

соединение **9** находится в растворах в виде смеси эимеров. В ДМСО- d_6 присутствуют эимеры **a**, **c** и **d**, соотношение которых равно $\sim 1 : 1 : 5$, а в ацетоне- d_6 — эимеры **a-d** в соотношении $\sim 1 : 2 : 1 : 1$.

Для подтверждения данного предположения были записаны спектры ЯМР ^{13}C соединения **9** в ацетоне- d_6 и в ДМСО- d_6 . В спектре ЯМР ^{13}C в дейтероацетоне наблюдаются четыре сигнала атомов углерода групп CH_2 , четыре сигнала групп CH , сигнал при 199.3 м. д. группы $\text{C}=\text{O}$ и 14 сигналов атомов углерода в области 140–160 м. д., не связанных с водородом.

Для смеси четырех таутомеров последних сигналов должно быть 16, но, вполне вероятно, что химические сдвиги некоторых атомов совпадают. Возможно также, что в результате уширения сигналов не все удалось из них достоверно зафиксировать. В спектре ЯМР ^{13}C в ДМСО- d_6 присутствуют два сигнала атомов углерода групп CH_2 , четыре сигнала групп CH и 11 сигналов атомов углерода, не связанных с водородом в области 135–165 м. д. Для смеси из трех соединений последних сигналов должно быть 12, но, вероятно, как и в предыдущем случае, сигналы двух атомов углерода совпадают.

При обработке соединения **9** боргидридом натрия образуется 4-гидроксиимино-6-гидрокси-4,5,6,7-тетрагидробензофуразан (**10**), синтезированный нами также исходя из 4-гидроксициклогексанона (**11**). Нитрозирование последнего приводит к 4-гидрокси-2,6-дигидроксииминоциклогексанону (**12**), который при обработке избытком свободного гидроксиламина превращается в тетрагидробензофуразан **10**. Соединение **12** получено также нитрозированием 4-бензоилоксициклогексанона (**13**) и последующим щелочным гидролизом образующегося 4-бензоилокси-2,6-дигидроксииминоциклогексанона (**14**). Соединение **10** представляет собой смесь изомеров **10a** и **10b**, отличающихся друг от друга конфигурацией оксимных групп. Соотношение изомеров, разделенных хроматографически, $\sim 4 : 1$. На основании данных спектра ЯМР ^{13}C и работы [4] изомеру, содержание которого в смеси больше, была приписана структура **10a** с *E*-конфигурацией оксимной группы, а второму изомеру — структура **10b**.



Характеристики синтезированных соединений

Соединение*	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	УФ спектр, λ_{\max} (lgε)	ИК спектр, cm^{-1}	Выход, %																																																																																																																														
		C	H	N																																																																																																																																		
2	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$	44.8	4.7	13.1	225 (разл.)	270 (3.89)	1710 (C=O)	86																																																																																																																														
		44.9	4.7	13.0					3	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$	41.9	4.8	18.3	182–183 (разл.)	255 (3.84)		73	41.9	4.8	18.3	4	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$	45.5	4.3	19.9	186–188	259 (3.82)	1650 (C=N)	50	45.5	4.3	19.9	5	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8$	33.4	2.8	19.5	138–140	288 (3.45)	1660 (C=N)	64	33.3	2.8	19.4	6	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	42.3	4.0	18.5	223–225	225 (4.18), 288 (3.77)	1630 (C=N)	58	42.3	4.0	18.5	7	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$	42.5	3.2	14.8	121–122	285 (3.08), 440 (3.63)	1740 (C=O), 1360, 1550 (NO_2)	85	42.4	3.2	14.8	8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	47.4	2.6	18.4	149–151	280 (3.60), 333 (3.75)	1650 (C=N)	48	47.4	2.7	18.4	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52	43.1	3.0	25.1	10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)
3	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$	41.9	4.8	18.3	182–183 (разл.)	255 (3.84)		73																																																																																																																														
		41.9	4.8	18.3					4	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$	45.5	4.3	19.9	186–188	259 (3.82)	1650 (C=N)	50	45.5	4.3	19.9	5	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8$	33.4	2.8	19.5	138–140	288 (3.45)	1660 (C=N)	64	33.3	2.8	19.4	6	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	42.3	4.0	18.5	223–225	225 (4.18), 288 (3.77)	1630 (C=N)	58	42.3	4.0	18.5	7	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$	42.5	3.2	14.8	121–122	285 (3.08), 440 (3.63)	1740 (C=O), 1360, 1550 (NO_2)	85	42.4	3.2	14.8	8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	47.4	2.6	18.4	149–151	280 (3.60), 333 (3.75)	1650 (C=N)	48	47.4	2.7	18.4	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52	43.1	3.0	25.1	10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1						
4	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$	45.5	4.3	19.9	186–188	259 (3.82)	1650 (C=N)	50																																																																																																																														
		45.5	4.3	19.9					5	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8$	33.4	2.8	19.5	138–140	288 (3.45)	1660 (C=N)	64	33.3	2.8	19.4	6	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	42.3	4.0	18.5	223–225	225 (4.18), 288 (3.77)	1630 (C=N)	58	42.3	4.0	18.5	7	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$	42.5	3.2	14.8	121–122	285 (3.08), 440 (3.63)	1740 (C=O), 1360, 1550 (NO_2)	85	42.4	3.2	14.8	8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	47.4	2.6	18.4	149–151	280 (3.60), 333 (3.75)	1650 (C=N)	48	47.4	2.7	18.4	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52	43.1	3.0	25.1	10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																		
5	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8$	33.4	2.8	19.5	138–140	288 (3.45)	1660 (C=N)	64																																																																																																																														
		33.3	2.8	19.4					6	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	42.3	4.0	18.5	223–225	225 (4.18), 288 (3.77)	1630 (C=N)	58	42.3	4.0	18.5	7	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$	42.5	3.2	14.8	121–122	285 (3.08), 440 (3.63)	1740 (C=O), 1360, 1550 (NO_2)	85	42.4	3.2	14.8	8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	47.4	2.6	18.4	149–151	280 (3.60), 333 (3.75)	1650 (C=N)	48	47.4	2.7	18.4	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52	43.1	3.0	25.1	10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																														
6	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	42.3	4.0	18.5	223–225	225 (4.18), 288 (3.77)	1630 (C=N)	58																																																																																																																														
		42.3	4.0	18.5					7	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$	42.5	3.2	14.8	121–122	285 (3.08), 440 (3.63)	1740 (C=O), 1360, 1550 (NO_2)	85	42.4	3.2	14.8	8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	47.4	2.6	18.4	149–151	280 (3.60), 333 (3.75)	1650 (C=N)	48	47.4	2.7	18.4	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52	43.1	3.0	25.1	10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																																										
7	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$	42.5	3.2	14.8	121–122	285 (3.08), 440 (3.63)	1740 (C=O), 1360, 1550 (NO_2)	85																																																																																																																														
		42.4	3.2	14.8					8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	47.4	2.6	18.4	149–151	280 (3.60), 333 (3.75)	1650 (C=N)	48	47.4	2.7	18.4	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52	43.1	3.0	25.1	10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																																																						
8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	47.4	2.6	18.4	149–151	280 (3.60), 333 (3.75)	1650 (C=N)	48																																																																																																																														
		47.4	2.7	18.4					9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52	43.1	3.0	25.1	10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																																																																		
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	43.1	3.0	25.0	145–148	247 (4.16), 303 (3.64)	1650 (C=N)	52																																																																																																																														
		43.1	3.0	25.1					10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)			47.0	4.6	27.4	10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																																																																														
10a	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.0	4.6	27.4	146–148	258 (3.75)																																																																																																																																
		47.0	4.6	27.4					10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50	47.0	4.6	27.4	12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																																																																																										
10b	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	47.1	4.6	27.4	186–188	258 (3.75)		50																																																																																																																														
		47.0	4.6	27.4					12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75	41.9	4.7	16.3	14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																																																																																																						
12	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	41.9	4.7	16.2	200 (разл.)	270 (4.02)	1710 (C=O)	75																																																																																																																														
		41.9	4.7	16.3					14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64	56.5	4.4	10.1																																																																																																																		
14	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	56.5	4.4	10.2	222 (разл.)	235 (3.86), 272 (3.70)	1730 (C=O)	64																																																																																																																														
		56.5	4.4	10.1																																																																																																																																		

* Соединения 2, 5, 6, 9, 10, 12, 14 перекристаллизованы из спирта; 4, 7, 8 — из смеси этилацетат—гексан, 1 : 1; 3 — из воды.

Соединение **10** при действии 20% H₂SO₄ гладко превращается в 4-оксибензофуразан (**15**).

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ¹H и масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д., в (CD ₃) ₂ SO, КССВ (J), Гц	m/z (I, %)*
2	2.92 (4H, с, 6- и 10-CH ₂); 3.87 (4H, с, 2 OCH ₂); 12.57 (2H, с, 2 NOH)	214(5) M ⁺ , 197(100), 112(25), 68(25)
3	2.77 (4H, с, 6- и 10-CH ₂); 3.87 (4H, с, 2 OCH ₂); 11.46 (2H, с, 2 NOH); 12.77 (1H, с, NOH)	229(10) M ⁺ ; 212(100), 194(40), 124(20), 112(25), 86(30), 68(30)
4	3.05 (2H, с, 5-CH ₂); 3.18 (2H, с, 7-CH ₂); 4.00 (4H, с, 2 OCH ₂); 12.34 (1H, с, NOH)	211(90) M ⁺ , 194(100), 155(20), 151(15), 127(40), 112(30), 93(20), 86(30), 83(20)
5	3.10 (2H, с, 7-CH ₂); 3.50 (2H, с, 5-CH ₂); 4.03 (4H, с, 2 OCH ₂)	282(5) M ⁺ ; 242(100), 212(40), 182(50), 166(20), 135(90), 128(30), 113(20), 73(40)
6	2.93 (2H, с, 5-CH ₂); 3.15 (2H, с, 7-CH ₂); 3.97 (4H, с, 2 OCH ₂); 12.30 (1H, с, NOH)	227(40) M ⁺ ; 210(25), 197(95), 167(100), 112(20), 95(80), 86(70), 68(30)
7	2.00 (3H, с, CH ₃); 4.37 (4H, с, 2 OCH ₂); 7.30 (1H, д, 7-H, J=2); 8.18 (1H, д, 5-H, J=2)	283(10) M ⁺ ; 87(100), 43(60)
8	6.37 (2H, с, 5- и 7-H); 10.7 (2H, уш. с, 2 OH)	152(100) M ⁺ ; 96(20), 69(30)
9	3.54 и 3.88 (два с, CH ₂); 5.83, 6.26, 6.27 и 6.34 (с, д, J _{AB} = 2, с, д, J _{AB} = 2 соответственно, CH); 8.91, 9.56, 10.60, 10.80, 11.48 и 12.41 (два с, два уш. с и два с соответственно, OH, NOH)	167(100) M ⁺ ; 139(20), 109(15), 82(20), 68(30), 52(30)
9* ²	3.56, 3.74, 3.85 и 3.94 (четыре с, CH ₂); 5.87, 6.30, 6.33 и 6.52 (четыре с, CH); 8.30, 8.66, 9.00, 10.00 и 11.60 (уш. с, два с, два уш. с соответственно, NH, OH)	
10a	2.48–2.58 (2H, м, 5-CH ₂); 2.99–3.20 (2H, м, 7-CH ₂); 4.37 (1H, м, 6-H); 5.17 (1H, с, OH); 12.06 (1H, с, NOH)	169(100) M ⁺ ; 152(25), 141(30)
10b	2.70–2.80 (2H, м, 5-CH ₂); 3.03–3.05 (2H, м, 7-CH ₂); 4.40 (1H, м, 6-H); 5.18 (1H, с, OH); 12.17 (1H, NOH)	124(40), 94(20), 86(20), 66(25)
12	2.63–3.10 (4H, м, 3- и 5-CH ₂); 4.13–4.40 (1H, м, 4-H); 4.19 (1H, с, OH); 12.41 (1H, с, NOH)	172(100) M ⁺ ; 155(30), 109(20), 93(20), 70(30), 66(25)
14	2.75–3.30 (4H, м, 3- и 5-CH ₂); 5.18–5.57 (1H, м, 4-H); 7.33–7.83 (5H, м, H _{Ph}); 12.79 (2H, с, 2 NOH)	

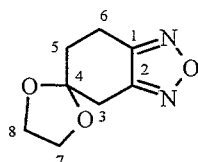
* Приведены пики ионов с относительной интенсивностью более 10%.

*² Спектр ЯМР ¹H записан в (CD₃)₂CO.

Таким образом, синтезированы тетрагидропроизводные бензофуразана и бензофуроксана, содержащие окси- и диоксолановую группировки в положении 6 цикла. Изучены некоторые реакции полученных соединений.

Таблица 3

Спектры ЯМР ^{13}C производных бензофуразана и бензофуроксана



Соединения 4-6, 8, 10a,b

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д., растворитель $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$						
	$\text{C}_{(1)}$	$\text{C}_{(2)}$	$\text{C}_{(3)}$	$\text{C}_{(4)}$	$\text{C}_{(5)}$	$\text{C}_{(6)}$	$\text{C}_{(7,8)}$
4	148.2	152.7	30.2	106.9	33.7	141.8	64.8
5	145.9	111.5	29.7	104.7	38.5	111.9	65.3
6	155.7	108.3	32.3	106.6	33.9	140.4	65.0
8	143.3	151.0	82.6	161.7	105.8	146.9	
10a	148.4	152.5	28.0	62.9	31.3	143.2	
10b	138.7	152.5	28.6	63.7	36.2	143.6	

Соединение 9

Растворитель	Химические сдвиги, δ , м. д.		
	CH_2	CH	атомы углерода, не связанные с водородом
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	25.2; 30.2	80.9; 84.8; 91.8; 100.2	139.8; 140.6; 140.7; 145.1; 146.0; 150.7; 150.8; 152.6; 159.2; 162.2; 163.2
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	26.2; 30.6; 35.8; 39.4	83.3; 84.8; 93.6; 102.6	140.6; 141.3; 141.4; 141.6; 142.1; 151.3; 151.5; 151.9; 154.0; 154.8; 161.0; 162.1; 162.4; 163.0; 199.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в таблетках КВг (концентрация 0.25%), УФ спектры — Sresord UV-vis в этаноле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре WP-200 SY фирмы Bruker. Масс-спектры сняты на приборе MS-8200 фирмы Finnigan MAT методом прямого ввода образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ. Температура ионизационной камеры 120–200 °С. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1–3.

Соединения **2**, **11** и **13** синтезированы по методикам работ [5, 6 и 7] соответственно.

7,9-Дигидроксимино-1,4-диоксаспиро[4,5]декан-8-он (2). К смеси 10 г (64 ммоль) соединения **1**, 18 г (262 ммоль) NaNO_2 , 40 мл этанола и 26 мл воды добавляют порциями при комнатной температуре через каждые 8 ч по 3.1 мл уксусной кислоты, плотно закрывая после этого реакционную колбу. Суммарный объем уксусной кислоты 15.5 мл. После последнего ее добавления полученную массу выдерживают 8 ч, осадок отфильтровывают, промывают 20 мл 50% спирта, сушат. Получают монариевую соль соединения **2**. К раствору 0.2 г указанной соли в 5 мл воды по каплям добавляют 5% раствор HCl до pH 4. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают **2**.

7,8,9-Тригидроксимино-1,4-диоксаспиро[4,5]декан (3). К раствору 13 г (53 ммоль) натриевой соли соединения **2** в 50 мл метанола добавляют 7.4 г (106 ммоль) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 2.12 г (53 ммоль) NaOH . Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 3 ч и выдерживают при той же температуре 2 сут. Осадок NaCl отфильтровывают, фильтрат упаривают. Остаток суспендируют в воде и отфильтровывают 9.12 г соединения **3**.

4-Гидроксимино-6-этилендиокси-4,5,6,7-тетрагидробензофуразан (4). Смесь 2 г (8.74 ммоль) триоксима **3** и 25 мл 25% водного раствора аммиака кипятят 20 мин, охлаждают, экстрагируют этилацетатом (3×50 мл). Суммарный экстракт промывают насыщенным раствором NaCl , сушат над MgSO_4 , упаривают. Хроматографированием остатка на колонке с силикагелем (элюент этилацетат—гексан, 1 : 1) выделяют 0.92 г соединения **4**.

4,4-Динитро-6-этилендиокси-4,5,6,7-тетрагидробензофуроксан (5). К суспензии 6 г (26.2 ммоль) триоксима **3** в 400 мл хлороформа при перемешивании и комнатной температуре добавляют по каплям 10 мл азотной кислоты (уд. вес. 1.50). Полученный раствор перемешивают при комнатной температуре 1.5 ч, далее промывают водой, сушат над MgSO_4 , упаривают. Хроматографированием остатка на силикагеле (элюент хлороформ) выделяют 4.92 г соединения **5**.

4-Гидроксимино-6-этилендиокси-4,5,6,7-тетрагидробензофуроксан (6). К раствору 4.2 г (30.9 ммоль) ацетата натрия в 75 мл уксусной кислоты добавляют 3.45 г (15 ммоль) триоксима **3** и перемешивают до полного растворения последнего. К охлажденному раствору по каплям в течение 20 мин добавляют раствор 2.40 г (15 ммоль) брома в 20 мл уксусной кислоты. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 1 ч, далее упаривают. Остаток суспендируют в воде и отфильтровывают 1.98 г соединения **6**.

4-Нитро-6-(2-ацетоксиэтокси)бензофуроксан (7). К раствору 2.0 г (69.5 ммоль) фуроксана **5** в 25 мл уксусного ангидрида добавляют по каплям 2 мл конц. H_2SO_4 , перемешивают при комнатной температуре 3 ч и выливают на 250 г колотого льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 1.66 г соединения **7**.

4,6-Дигидроксibenзофуразан (8). Смесь 100 мл 1% раствора HCl , 1.0 г (4.74 ммоль) оксима **4** кипятят 30 мин, охлаждают, экстрагируют эфиром (3×50 мл). Суммарный экстракт промывают насыщенным раствором NaCl , сушат над MgSO_4 , упаривают. Остаток суспендируют в хлороформе, осадок отфильтровывают. Получают 0.34 г соединения **8**.

4-Гидроксимино-6-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензофуразан (9). К 20 мл хлорной кислоты добавляют 2.0 г (9.5 ммоль) оксима **4** и перемешивают при комнатной температуре 5 мин до полного растворения последнего. Реакционную массу вливают далее в 400 мл воды, продукт экстрагируют этилацетатом (4×100 мл). Суммарный экстракт промывают насыщенным раствором NaCl , сушат над MgSO_4 , упаривают. Остаток суспендируют в гексане, осадок отфильтровывают. Получают 0.82 г соединения **9**.

2,6-Дигидроксимино-4-гидроксициклогексанон (12). А. В раствор 10 г (88 ммоль) кетона **11** в 40 мл этанола, содержащего 1.5 г сухого HCl , подают газообразный этилнитрит, поддерживая температуру в массе в пределах 5–8 °С. Этилнитрит получают добавлением по каплям раствора 8.7 мл конц. H_2SO_4 в 9 мл этанола и 68 мл воды к раствору 21 г NaNO_2 в 9 мл этанола и 76 мл воды. После завершения подачи этилнитрита реакционную массу выдерживают 8 ч при 5 °С, а затем 8 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат. Получают 2.12 г (14%) соединения **12**.

Б. К раствору 1.2 г (30 ммоль) NaOH в 150 мл воды добавляют 2.76 г (10 ммоль) диоксима **14**, перемешивают при комнатной температуре до полного растворения и выдерживают при той же температуре 12 ч. Реакционную массу осторожно подкисляют 10% раствором HCl до pH 5 и экстрагируют бензойную кислоту эфиром (3×50 мл). Водный раствор упаривают досуха. К остатку добавляют 100 мл метанола, осадок NaCl отфильтровывают, фильтрат упаривают, получают 1.29 г соединения **12**, идентичного образцу,

полученному из кетона **11** (т. пл., ИК и УФ спектры).

4-Бензоилокси-2,6-дигидроксиминоциклогексанон (14). К раствору 32.7 г (150 ммоль) кетона **13** в 750 мл изопропанола добавляют 57 мл (660 ммоль) конц. HCl. К охлажденной до 0 °С реакционной массе при 0–2 °С за 1 ч добавляют по каплям, перемешивая, раствор 32 г (460 ммоль) NaNO₂ в 100 мл воды. Далее перемешивают при 0 °С 2 ч и выдерживают в холодильнике 3 сут. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 26.3 г диоксима **14**.

6-Гидрокси-4-гидроксимино-4,5,6,7-тетрагидробензофуразан (10). А. К раствору 0.1 г (0.6 ммоль) оксима **9** в 10 мл этанола добавляют 0.02 г NaBH₄, полученную смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре, после чего к ней добавляют 20 мл воды, подкисляют 5% раствором HCl до pH 4 и экстрагируют этилацетатом (3×20 мл). Суммарный экстракт промывают насыщенным раствором NaCl, сушат над MgSO₄, упаривают. Остаток суспендируют в гексане, отфильтровывают 0.05 г соединения **10**.

Б. К раствору 0.4 г (10 ммоль) NaOH в 20 мл воды добавляют 0.72 г (41.8 ммоль) соединения **12** и перемешивают до полного растворения последнего. К полученному раствору добавляют 0.7 г (10 ммоль) NH₂OH·HCl, смесь кипятят 30 мин, охлаждают и экстрагируют этилацетатом (4×15 мл). Суммарный экстракт сушат над MgSO₄ и упаривают. Хроматографированием остатка на силикагеле (элюент этилацетат—гексан, 3 : 1) выделяют 0.42 г соединения **10**, идентичного образцу, полученному из кетона **9** (т. пл., ИК и УФ спектры). Соединение **10**, полученное как из кетона **9**, так и из соединения **12**, представляет собой смесь изомеров **10a** и **10b**, которые выделены хроматографией на силикагеле (элюент этилацетат—гексан, 1 : 1).

4-Гидроксibenзофуразан (15). К 20 мл 20% раствора H₂SO₄ добавляют 1 г (5.9 ммоль) тетрагидробензофуразана **10**, полученную смесь нагревают до 60 °С и перемешивают 10 мин до полного растворения соединения **10**, далее охлаждают и экстрагируют эфиром (4×20 мл). Суммарный экстракт промывают водой, сушат над MgSO₄, упаривают. Остаток растирают с гексаном. Получают 0.41 г (50%) фенола **15**. Т. пл. 146–148 °С (из смеси эфир—гексан, 1 : 1). Лит. т. пл. 148–150 °С [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, *Химия фуруксанов: Реакции и применение*, Наука, Москва, 1983, 312.
2. P. Kirby, J. Wood, Brit. Pat. 1164177; *РЖХим*, 17Н596 (1970).
3. В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский, *ХТС*, № 10, 1408 (1991).
4. P. Mussini, F. Orsini, F. Pelizzoni, *Synth. Commun.*, **5**, 28 (1975).
5. M. Haslanger, R. G. Lawton, *Synth. Commun.*, **4**, 155 (1974).
6. E. R. H. Jones, F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, N 3, 615 (1949).
7. Г. Леви, Г. Нельсон, *Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков*, пер. с англ. И. М. Сергеева, Мир, Москва, 1975, 296.
8. C. Dal Monte, E. Sandri, Belgian Pat. 660379; *Chem. Abstr.*, **64**, 2098 (1966).

Новосибирский институт органической
химии СО РАН, Новосибирск 630090,
Россия
e-mail: samson@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 05.02.2000