

АЗСОЧЕТАНИЕ В РЯДУ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ И ИХ ЭТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Камнева И.Е., Гавкус Д.Н., Егорова А.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

Саратов, Россия

Пятичленные 2-оксо О-гетероциклы занимают одно из центральных мест в органической химии, как в теоретическом, так и прикладном аспектах. Важнейшими факторами, стимулирующими развитие химии фуран-2-онов является высокий химический потенциал, позволяющий получать на их основе новые ряды гетероциклических соединений и практически ценные вещества. Их структурные фрагменты входят в состав природных веществ, синтетических лекарственных веществ, пестицидов и др.(1-3).

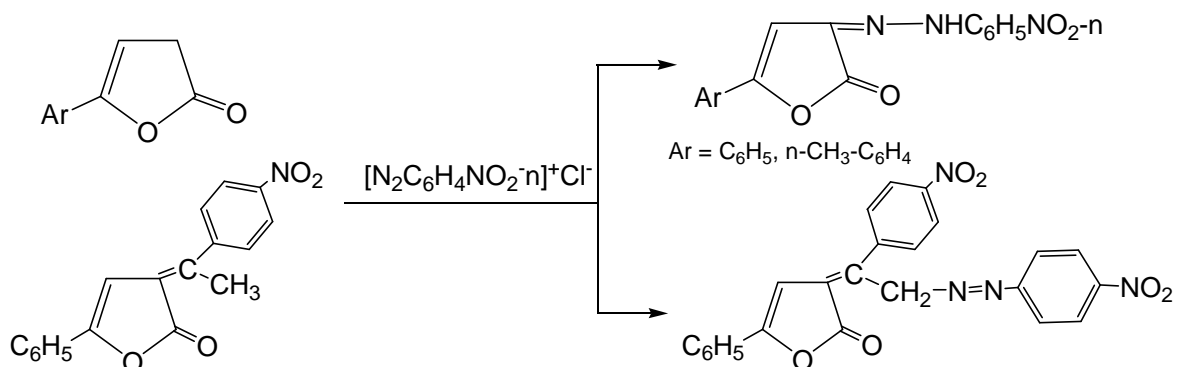
Внимание к ним с позиций экспериментальной органической химии определяется структурными особенностями – наличием гетерокольца, карбонильной группой, активированного метиленового звена и близостью к природным и биологически активным веществам. Наличие нескольких реакционных центров делает их ценными субстратами в синтезе разнообразных али- и гетероциклических систем, позволяет направленно переходить к соединениям заданного строения.

Как известно реакция азосочетания осуществляется не только в ряду ароматических соединений, имеющих очень сильные электронодонорные заместители, но и возможно проведение данного взаимодействия с азосоставляющими жирного ряда, если они содержат подвижный метиленовый атом водорода.

В качестве азосоставляющих нами были использованы 5-арил-3Н-фуран-2-оны и их 3-этилиденные производные, полученные на основе реакции кротоновой конденсации 4-оксобутановых кислот с кетонами в присутствии ацетата аммония и имеющие в своем составе метильную группу с подвижными атомами водорода.

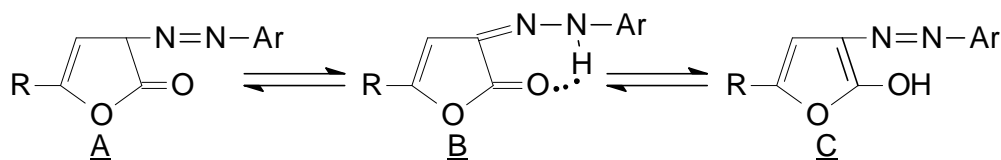
Подвижность протонов метильной группы 5-фенил-3-[1-(п-нитрофенил)-этилиден]-3Н-фуран-2-она обусловлена влиянием карбонильной группы фуранонового кольца, экзоциклической С=С связи, а также влиянием ароматического кольца и электроноакцепторного заместителя у него. Следовательно, можно предположить, что данные соединения будут вступать в реакцию азосочетания за счет подвижных водородных атомов.

Реакция с п-нитрофенилдиазоний хлоридом проводилась при эквимольном соотношении реагентов в спиртовом растворе при температуре 0-5 °С в присутствии ацетата натрия.



Продукты реакции выделены с выходом до 96% и представляют собой кристаллы, имеющие глубокую красную окраску, присущую азокрасителям.

Азосочетание с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, приводит к возможному существованию нескольких таутомерных форм, вследствие прототропной таутомерии, обусловленной перемещением протона от атома углерода к более электроотрицательному атому азота или атому кислорода.



При изучении ИК спектров продуктов реакции полоса, характерная для свободной или участвующей в ВВС связи ОН-группы, не была обнаружена, но в области 3320-3200 см⁻¹ наблюдается широкая полоса, которая отнесена к колебаниям NH-группы, связанной ВВС. Полоса поглощения карбонильной группы смещена в более низкочастотную область и отмечена при 1755 см⁻¹, в спектре отмечена также полоса поглощения С=N связи в области 1690-1675 см⁻¹

В спектре ЯМР¹Н отсутствует сигнал протона метиленовой группы в положении С-3 цикла. В области 6.90-6.93 м.д. отмечен синглет винильного протона, мультиплет протонов ароматических заместителей при 7.30-7.75 м.д., а также уширенный сигнал при 8.2-8.25 м.д., принадлежащий NH-группе.

Таким образом, нами были проведены реакции азосочетания в ряду фуран-2-онов и их этилиденовых производных. Анализ спектральных характеристик показал, что полученные продукты реакции существуют в форме «гидразона» (форма **В**), стабилизированного внутримолекулярной водородной связью.

Многочисленные исследования аминотиленовых производных пятичленных гетероциклов показали, что эти соединения имеют узкополосные спектральные характеристики с максимумом светопоглощения в области 430-450 нм и с успехом могут использоваться для создания полосовых и отрезающих светофильтров в этом диапазоне.

1. Rao V.S., *Chem. Rev.*, 1964, 64, 353.
2. Аветисян А.А., Дангян М.Т., *Успехи химии*, 1977, 56,1250 [*Russ.Chem.Rev.*, 1977 (Engl.Transl.)].
3. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., *Химия гетероцикл. соединений*, 1987, 723 [*Chem.Heterocycl.Comp.*, 1987 (Engl.Transl.)].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 05-03-32196).