

УДК 547.917+547.82+547.7

ХИМИЯ

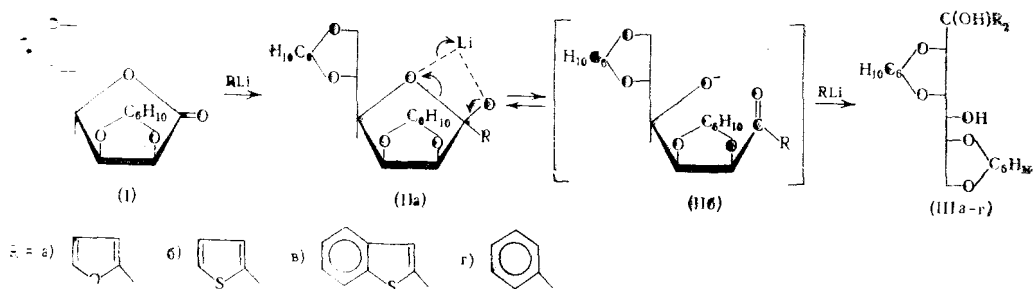
Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ, В. Г. АЛЕКСЕЕВА,
В. Н. ФОМИНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,3 : 5,6-ДИ-О-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-*D*-
МАННОЛАКТОНА С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ ФУРАНА И ТИОФЕНА**

Известно, что реакции сложных эфиров и лактонов с металлоорганическими производными протекают (¹), как правило, с образованием смеси карбонильного соединения и соответствующего третичного карбинола. Соотношение получаемых продуктов зависит от структуры исходных соединений.

В случае использования металлизированных гетероциклов отмечено (^{1, 2}) преимущественное образование кетонов. Изучая конденсацию углеводного лактона (I) с литиевыми производными некоторых азолов и пиридинов, мы установили (^{3, 4}), что в этом случае реакция протекает однозначно с образованием соответствующих С-гетерилзамещенных альдоз и кетоз. Дальнейшая же конденсация избыточного литийорганического производного по образовавшейся карбонильной группе не протекает. Однако при использовании литиевых производных фурана и тиофена мы выделили соединения, которые по данным спектроскопии п.м.р. и элементарного анализа содержат два гетероциклических остатка. Аналогичные бис-продукты выделены и в случае 2-литий-бензтиофена и фениллития. Видоизменение условий опыта (использование различных молярных соотношений, понижение температуры реакции до -70°) не привело к образованию монозамещенного продукта (IIа).

Исходя из этих данных, для конденсации лактона (I) с литийорганическими производными фурана, тиофена, бензтиофена и фениллития возможна следующая схема реакции:



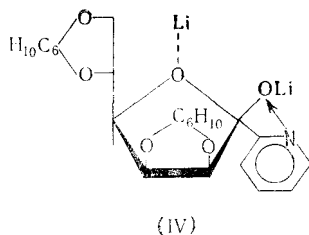
Наличие гетероциклического остатка у соединений IIIа-г подтверждено сравнением их у.-ф. спектров с у.-ф. спектрами соответствующих гетероциклов.

В п.м.р. спектрах всех синтезированных соединений присутствует 20-протонный мультиплет при $\delta=1,5$ м.д., соответствующий двум циклогексиденовым защита. Ароматические протоны соединений IIIв, г проявляются в виде сложного мультиплета при $\delta 7$ м.д. В спектре п.м.р. фуранового производного IIIа α -водороды кольца обнаруживаются в виде двухпротонного синглета при 7,3. Остальным четырем β -протонам кольца соответствует мультиплет с центром при 6,4 м.д. Протонный спектр я.м.р.

тиофенового производного IIIб в области 6–8 м.д. представляет сложный шестипротонный мультиплет, что согласуется с данными для различных замещенных тиофенов (5) и свидетельствует о значительно большем взаимодействии α - и β -протонов тиофена в соединении IIIб по сравнению с фурановым производным IIIа.

И.-к. спектры 0,005 *M* растворов всех синтезированных соединений в четыреххлористом углероде (область 3300–3600 см^{-1}) содержат по две полосы поглощения. Одна из них (3550 см^{-1}) присутствует у всех соединений, что позволяет приписать ее появление при С-4, связанному водородной связью с близлежащим кислородом. Другая полоса, видимо, соответствует третичному гидроксилу при С-1, связанному водородной связью с заместителями при этом же атоме углерода. Частота связанного гидроксила, отражающая прочность водородной связи, в этом случае для соединений IIIа, IIIб, IIIв и IIIг имеет значения 3390, 3410, 3430 и 3470 см^{-1} соответственно. Иными словами, падение прочности водородной связи в этом ряду связано с уменьшением нуклеофильности гетероатома, что снижает общую π -электронную плотность ароматической системы.

Различное поведение лактона (I) в конденсации с гетероциклическими карбанионами из азолов и пиридинов, с одной стороны, и карбанионами из пятичленных гетероароматических соединений (фуран, бензтиофен, тиофен), с другой, можно объяснить следующим образом. В случае азотсодержащих гетероциклов кетопроизводные, образующиеся на первой стадии реакции, стабилизированы за счет хелатирования типа (IV).



Для пятичленных моногетероароматических соединений подобное комплексообразование не отмечалось (6). Возможность образования устойчивых π -комплексов, распространенных для фурана и тиофена (6), в нашем случае также маловероятна, поскольку для иона лития характерно слабое взаимодействие с π -системами. Следовательно, при конденсации лактона (I) с металлоорганическими производными фурана и тиофена образующийся вначале циклический продукт IIа существует в равновесии с открытой формой IIб, которая вступает в дальнейшую реакцию с избытком гетерилкарбаниона, давая бис-продукт типа (III).

Все синтезированные соединения очищались хроматографически на колонке с окисью алюминия в бензоле и хлороформе, вводимом последовательно. Для т.с.х. использовались пластинки с окисью алюминия. Съемка у.-ф. спектров осуществлялась на спектрофотометре «Specord UV VIS» в кварцевых кюветках (d 10 мм) в метаноле. Спектры п.м.р. снимались на приборе фирмы «Tesla» с рабочей частотой 80 Мгц, а и.-к. спектры — на «UR-20» в 0,005 *M* растворах CCl_4 . Величины удельного вращения получены на приборе «Jasco J-20» в хлороформе.

1,1-Ди-С-(фур-2-ил)-2,3:5,6-ди-О-циклогексиден-*D*-манногексит (IIIа). К эфирному раствору 2-фуриллития, полученному из 0,1 г лития, 1,37 г бромистого бутила и 2,9 г фурана при -20° по обычной методике (7), прикапывают 1,5 г лактона (I) при комнатной температуре, затем смесь выдерживают 1 час, осторожно разлагают водой, эфирный слой разделяют, промывают водой до нейтральной реакции, сушат сульфатом натрия. Получают 1,52 г (72%) хроматографически чистого

кристаллического продукта с т. пл. 165–166°. $[\alpha]_D^{20} - 15^\circ$ (с 1,37).
У.-ф. спектр: 228 нм (ϵ 8900), 215 нм (ϵ 5180).

Найдено %: С 65,69; Н 6,94
C₂₂H₃₀O₇. Вычислено %: С 65,82; Н 7,17

1,1 - Ди - С - (тиен - 2 - пл) - 2,3; 5,6 - ди - О - циклогексилиден -
D - манногексит (IIIб). По методике, описанной выше для IIIа, из
0,1 г лития, 1,37 г бромистого бутила, 2 г тиофена и 2 г лактона (I) при
охлаждении до 0° получено 2,7 г (90%) хроматографически чистого кри-
сталлического продукта с т. пл. 176–178°. $[\alpha]_D^{18} - 10,38^\circ$ (с 1,73).
У.-ф. спектр: 239 нм (2826).

Найдено %: С 61,32; Н 6,89; S 12,76
C₂₃H₃₄O₆S₂. Вычислено %: С 61,27; Н 6,72; S 12,64

1,1 - Ди - С - (бензо - [b] - тиен - 2 - пл) - 2,3; 5,6 - ди - О - цикло-
гексилиден - D - манногексит (IIIв). Из 0,1 г лития, 1,37 г бромис-
того бутила, 3,8 и 2 г лактона (I) получено 2,8 г (76%) хроматографиче-
ски однородного продукта с т. пл. 163–164°. $[\alpha]_D^{20} + 5,26$ (с 4,4)
У.-ф. спектр: 228 нм (47778), 268 нм (21111).

Найдено %: С 67,78; Н 6,61; S 10,17
C₃₄H₃₈O₆S₂. Вычислено %: С 67,37; Н 6,27; S 10,56

1,1 - Ди - С - фенил - 2,3; 5,6 - ди - О - циклогексилиден - D -
манногексит (IIIг). Из 0,1 г лития, 2 г бромбензола и 1 г лактона (I)
после перекристаллизации из водного спирта получено 1,2 г (88%) кри-
сталлического продукта с т.пл. 137–138°. $[\alpha]_D^{20} - 61$ (с 5).

Найдено %: С 73,77; Н 7,74
C₃₀H₃₈O₆. Вычислено %: С 74,3; Н 7,83

Ростовский
государственный университет

Поступило
1 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Методы элементоорганической химии. Кн. II, «Наука», 1971, стр. 826. ² *W. Asbin, S. B. Binkley, J. Org. Chem.*, v. 33, 140 (1968). ³ *Ю. А. Жданов, В. Г. Алексеева, В. Н. Фомина*, Тез. I Всесоюз. конфер. по химии гетероциклических соединений, Черноголовка, 1973, стр. 36. ⁴ *Ю. А. Жданов, В. Г. Алексеева, В. Н. Фомина*, ДАН, т. 212, 99 (1973). ⁵ Физические методы в химии гетероциклических соединений, М.-Л., 1966, стр. 421. ⁶ *А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. В. Булгаревич*, Усп. хим., т. 41, 648 (1972). ⁷ *V. Ramanatham, R. Levine, J. Org. Chem.*, v. 27, 1216 (1962).