

УДК 547.724

Andrey A. Anishchenko,^{1,*} Vasily G. Shtamburg,² Victor V. Shtamburg,³
Vitaliy V. Volosyuk,¹ Remir G. Kostyanovskiy⁴

¹*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

²*Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49005, Ukraine*

³*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze str.,
Kharkiv 61002, Ukraine*

⁴*N. N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, 4, Kosygina str., Moscow 119991, Russia*

UNUSUAL SPONTANEOUS $\alpha \rightarrow \beta$ ISOMERIZATION OF UNSYMMETRICAL BENZOINS. PRODUCTS AND THEIR STRUCTURE

Андрій О. Анищенко,¹ Василь Г. Штамбург,² Віктор В. Штамбург,³
Віталій В. Волосюк,¹ Ремір Г. Костяновський⁴

¹*Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна*

²*Український державний хіміко-технологічний університет, пр. Гагаріна, 8,
Дніпропетровськ 49005, Україна*

³*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків 61002, Україна*

⁴*Інститут хімічної фізики імені Н.Н. Семенова РАН, вул. Косыгіна, 4, Москва 119991, Росія*

НЕЗВИЧНА СПОНТАННА $\alpha \rightarrow \beta$ ІЗОМЕРИЗАЦІЯ НЕСИМЕТРИЧНИХ БЕНЗОЇНІВ

Андрей А. Анищенко,¹ Василий Г. Штамбург,² Виктор В. Штамбург,³
Виталий В. Волосюк,¹ Ремир Г. Костяновский⁴

¹*Днепрпетровский национальный университет имени Олеса Гончара,
Днепрпетровск 49010, Украина*

²*Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8,
Днепрпетровск 49005, Украина*

³*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, Харьков 61002, Украина*

⁴*Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4,
Москва 11991, Россия*

НЕОБЫЧНАЯ СПОНТАННАЯ $\alpha \rightarrow \beta$ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БЕНЗОИНОВ

Рассматривается взаимодействие серии арилглиокселей с 2-метилфураном и *N,N*-диметилгидразоном фурфурола. Показано, что в результате этих взаимодействий селективно образуются несимметричные бензоины. Обнаружено, что некоторые из них претерпевают спонтанную термическую $\alpha \rightarrow \beta$ бензоиновую изомеризацию в момент получения, которая происходит в отсутствие оснований, что вызвано двумя структурными факторами: наличие атома галогена в *para*-положении арильной составляющей и присутствие $\text{Me}_2\text{NN}=\text{CH}$ – заместителя в 5-ом положении фуранового цикла. Предложен механизм термической перегруппировки, включающий внутримолекулярное протонирование атома кислорода карбонильной группы, что, в свою очередь, становится причиной 1,2-гидридного сдвига, как

* Corresponding author: Tel.: +380567768223; fax: +380563749841; e-mail address: Koloxai@gmail.com

нуклеофильной атаки по карбонильной группе, окончательно образуя β -бензоины. Путем кристаллизации был выделен S-изомер 2-гидрокси-2-(4''-хлорфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 и установлена его структура методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: бензоины; арилглиоксали; изомеризация.

Введение. Ранее нами показано, что фенилглиоксаль селективно реагирует с 2-R-фуранами ($R = \text{CH}=\text{N-NMe}_2, \text{Me}$) с образованием несимметричных α -бензоинов, таких как 2-фурил-1-арилэтан-1-оны **1** [1–3]. Такого типа структуры невозможно получить классическими методами образования бензоинов. Существует два типа несимметричных бензоинов – α -бензоины и β -бензоины. Буквой « α » принято обозначать менее стабильный и более легкоплавкий изомер. Буквой « β » обозначают более стабильный изомер с более высокой температурой плавления [1]. Причиной повышенной стабильности β -бензоинов является возникновение сопряжения между элетроно-донорными и электроно-акцепторными заместителями и ароматическим или гетероароматическим кольцом. Например, анизо-бензоин является α -бензоином, а бензанизоин является β -бензоином [1] (рис. 1).

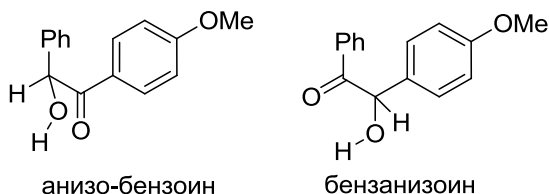


Рис. 1

Известно, что α -бензоины в присутствии оснований способны к $\alpha \rightarrow \beta$ изомеризации [1] в более стабильные β -бензоины, в которых имеется сопряжение между карбонильной группой и ароматическим кольцом.

Нами ранее показано, что α -бензоины **1** изомеризуются в 1-фурил-2-арил-2-гидроксиэтаноны **2** (β -бензоины) в присутствии триэтиламина [1–3]. Очевидно, эта изомеризация происходит через образование промежуточного аниона **A**.

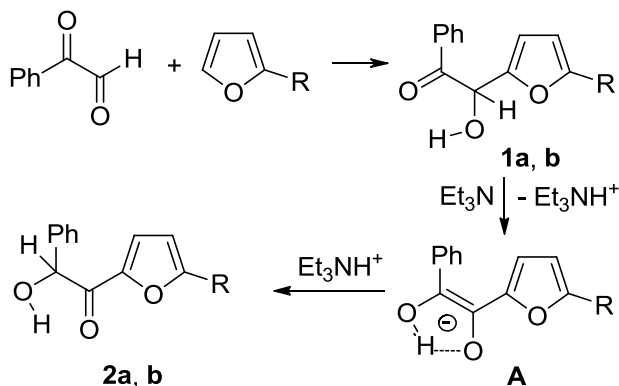


Схема 1. Механизм бензоиновой изомеризации в условиях основного катализа
R = CH=N-NMe₂(a), Me (b)

Результаты и их обсуждение. Продолжая изучать взаимодействие арилглиоксали с 2-R-фуранами, мы показали, что 4-R'-фенилглиоксали ($R' = \text{OMe}, \text{Ph}$) и 2-тиенилглиоксаль аналогичным образом реагируют при комнатной температуре с N,N-диметилгидразоном фурфуrolа и 2-метилфураном с образованием α -бензоинов, таких как 2-фурил-1-арил-2-гидроксиэтаноны **3–5**.

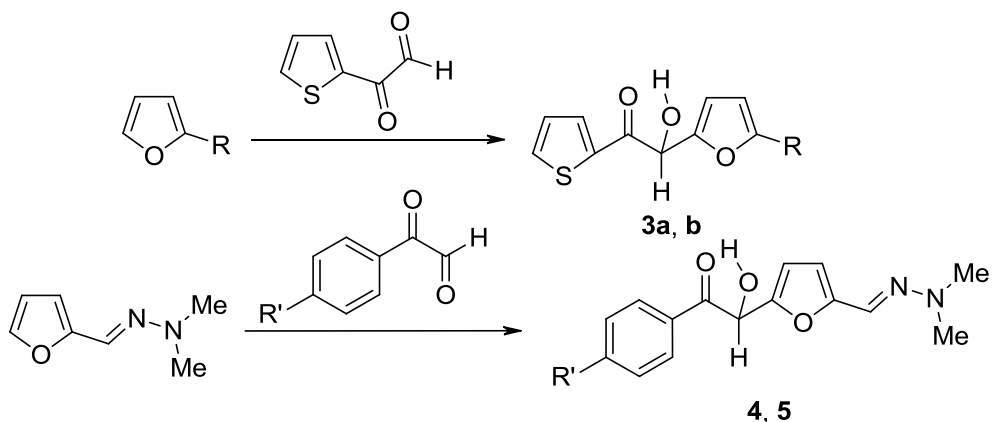


Схема 2. Образование 2-фурил-1-арил-2-гидроксиэтанонов R' = OMe (4), Ph (5)

В то же время нами показано, что 4-хлорфенилглиоксаль и 4-бромфенилглиоксаль реагируют с *N,N*-диметилгидразоном фурфурола или 2-метилфураном с образованием β -бензоинов, таких как 1-фурил-2-арил-2-гидроксиэтаноны **6**, **7**. Образование соединений **6**, **7** наблюдается при проведении реакции при комнатной температуре в бензоле и хлористом метиле. Также возможно образование 1,2-дикетонов **8**. В тех же условиях 4-*X*-фенилглиоксали (*X* = Cl, Br, F) реагируют с 2-метилфураном с образованием исключительно α -бензоинов, 2-фурил-1-арил-1-гидроксиэтанонов **9–11**.

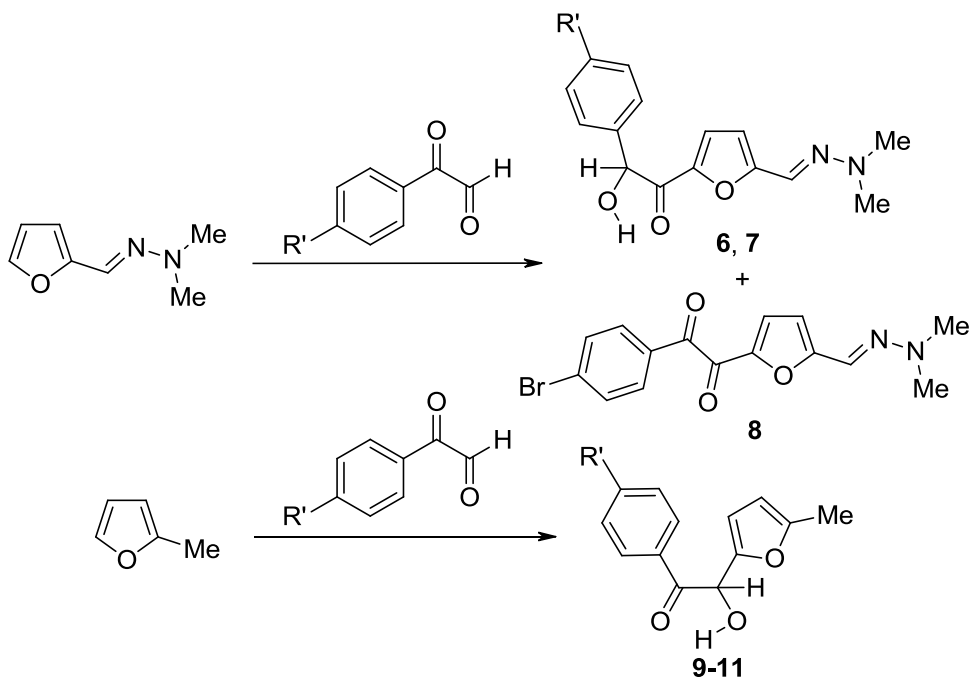


Схема 3. Образование продуктов конденсации *p*-замещенных фенилглиоксалией с производными фурана; R' = Cl (6, 9), Br (7, 10), F (11)

Строение соединения **6** подтверждено рентгеноструктурным исследованием (рис. 2).

Атом C7 имеет S абсолютную конфигурацию. Фурановый цикл, диметилгидразонный заместитель, карбонильная группа и метиновый атом C7 лежат в одной плоскости (среднеквадратичное отклонение атомов 0.036 Å). *Para*-

хлорфенильный заместитель ориентирован перпендикулярно этой плоскости (торсионный угол C1-C7-C8-C9 = 89.7(4)°).

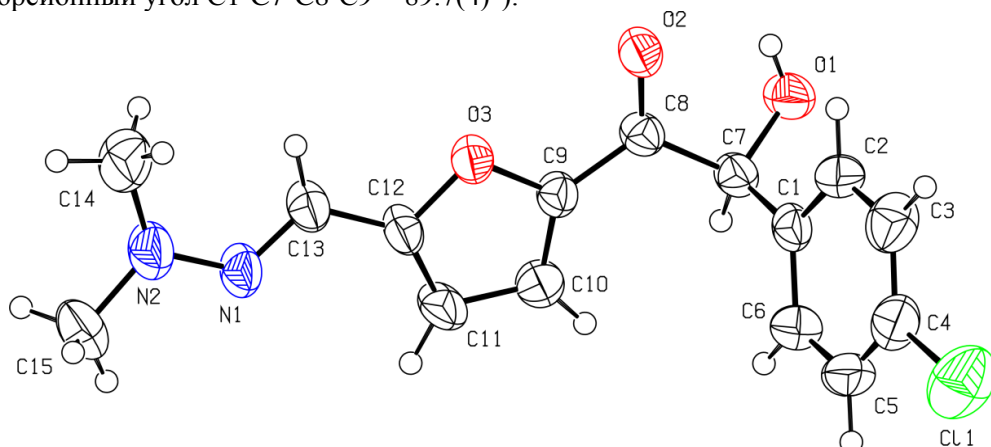


Рис. 2. Строение соединения **6** по данным рентгеноструктурного исследования. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50% вероятности нахождения атома

В кристалле молекулы связаны в цепочки вдоль оси *b* за счет образования бифуркационных водородных связей O1-H1...O1ⁱ [i: 3/2-x, -1/2+y, 2-z] (H...O 2.33 Å, O-H...O 133°) и O1-H1...O2ⁱ (H...O 2.14 Å, O-H...O 150°). Также в кристалле образована σ-дырочная связь Cl1...O3ⁱⁱ [ii: 3/2-x, -1/2+y, 1-z] (Cl...O 3.18, C4-C11...O3 167°, C12-O3...C11 101°).

Необычное образование β-бензоинов **6**, **7** из 4-хлор- и 4-бромфенилглиоксали, очевидно, должно происходить через образование α-бензоинов **12**, **13** на первой стадии. На второй стадии α-бензоины **12**, **13** спонтанно изомеризуются в β-бензоины **6**, **7** при комнатной температуре.

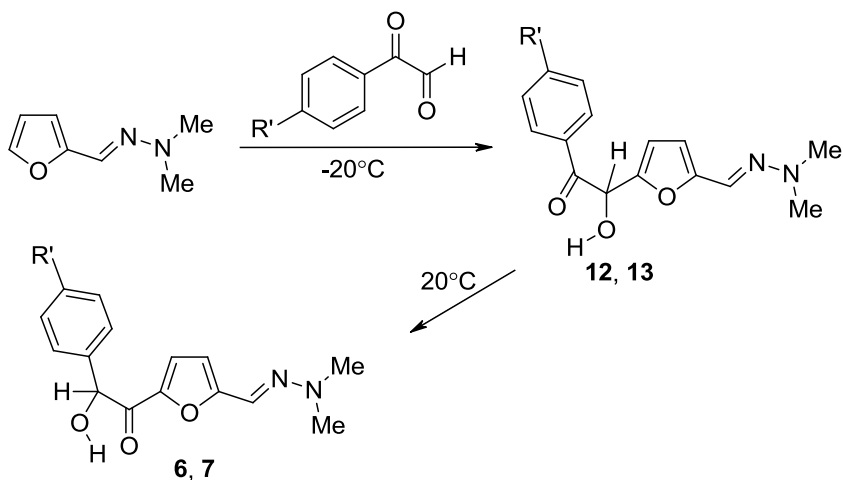


Схема 4. Схема получения и изомеризации бензоинов **12**, **13**
R' = Cl (**6**, **12**), Br (**7**, **13**)

Действительно, при температурах -22 ± 2 °C 4-хлор- и 4-бромфенилглиоксали селективно реагируют с *N,N*-диметилгидразоном фурфурола с образованием нестабильных 2-фурил-1-арил-1-гидроксиэтанов **12**, **13**, которые способны самопроизвольно изомеризоваться в 1-фурил-2-арил-2-гидроксиэтаноны **6**, **7** при комнатной температуре. Нестабильные α-бензоины **12**, **13** охарактеризованы с помощью спектров ЯМР ¹H и МАСС спектров.

4-Фторфенилглиоксаль реагує при температурі 20–40°C з *N,N*-диметилгідрозом фуфурола виключительно з утворенням α -бензоїна **14**. При підвищеній температурі 40°C спостерігається утворення примісних кількостей 1,2-дикетона **15**.

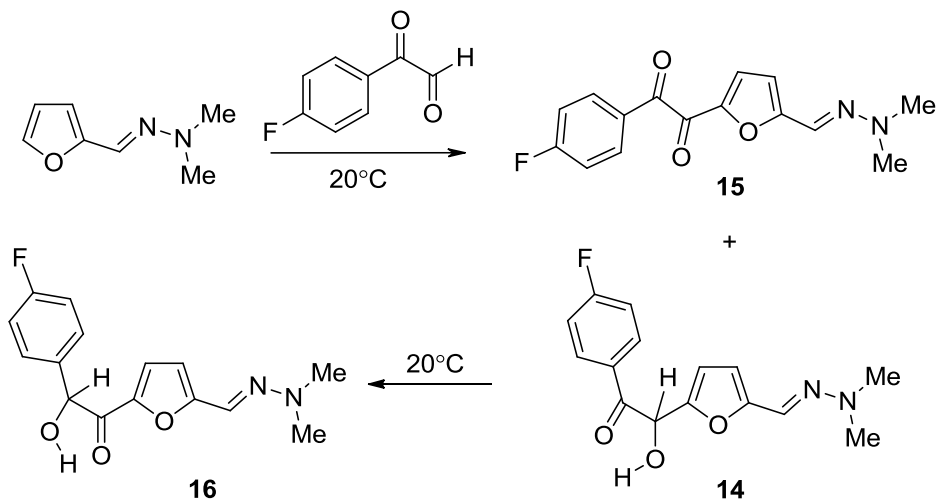


Схема 5. Схема отримання та ізомеризації бензоїна 14

Несиметричний α -бензоїн **14** виявився більш стабільним, ніж α -бензоїни **12**, **13** і може зберігатися при кімнатній температурі до двох місяців. Однак, по истеченні цього строку α -бензоїн **14** селективно ізомеризується в свій β -ізомер **16** як в твердому стані, так і в розчині. Якщо зберігати α -бензоїн **14** при температурі 5–6°C, то він ізомеризується в β -бензоїн **16** в теченні 4–5 місяців.

В той же час α -бензоїни **1a**, **3a**, **b**, **4**, **5** і **9–11** не ізомеризуються во время зберігання при 5°C на протязенні 6 років.

Строєння сполучень **3–16** однозначно встановлено з допомогою ЯМР ^1H спектрів і даних МАСС спектрометрії. Дані спектрів ЯМР ^1H для α -бензоїнів **3a**, **4**, **5**, **12–14** і β -бензоїнів **6**, **7**, **16** приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

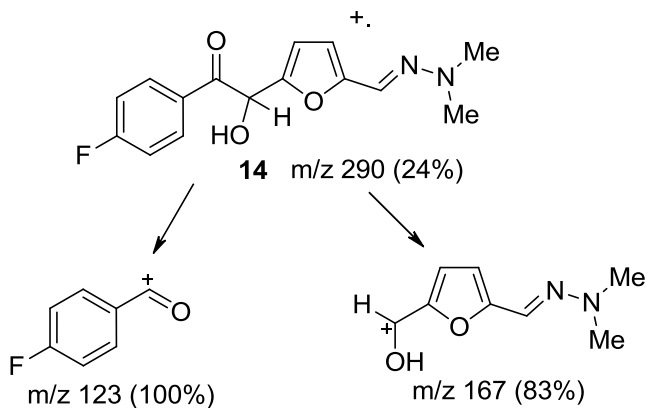
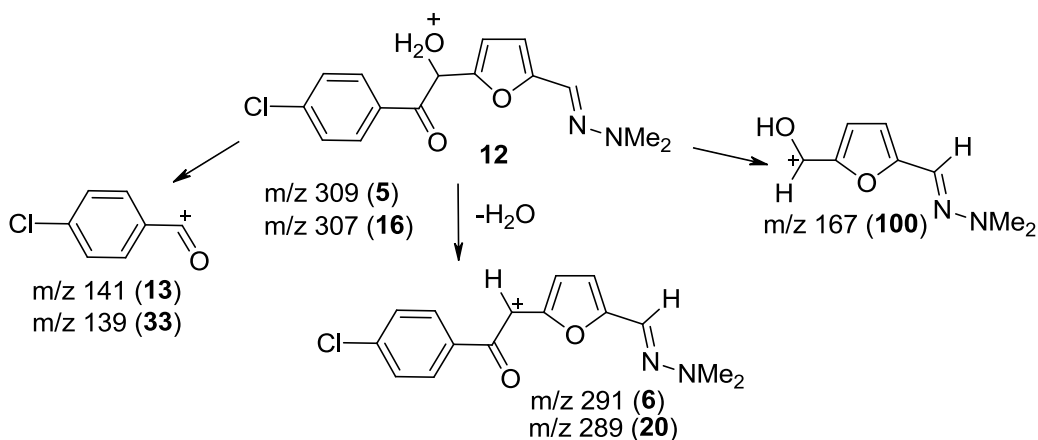
Дані спектрів ЯМР ^1H для α -бензоїнів **3a**, **4**, **5**, **12–14** і для β -бензоїнів **6**, **7**, **16**

Сполучення		Хімічний зсув, σ , м.д.				
№	X в 4-X-C ₆ H ₄	H _{Фуран}		C ₆ H ₄		Me ₂ N Тиєніл-CH ₃
		H ³ _{Фуран}	H ⁴ _{Фуран}	H ^{3,5}	H ^{2,6}	
α - 3a *	2-тиєніл	6.31	6.47	-	-	2.83
α - 3a **	2-тиєніл	6.39	6.49	-	-	2.86
α - 4	OMe	6.27	6.35	6.91	7.98	2.96
α - 5	Ph	6.31	6.35	7.65	8.05	2.95
α - 12 **	Cl	6.35	6.42	7.58	8.01	2.85
α - 12	Cl	6.29	6.34	7.42	7.93	2.96
α - 13	Br	6.29	6.34	7.58	7.84	2.96
α - 14	F	6.28	6.33	7.15	8.01	2.94
β - 6 **	Cl	6.56	7.68	7.39	7.49	3.00
β - 7	Br	6.46	7.20	7.35	7.45	3.08
β - 16	F	6.47	7.19	7.42	7.02	3.08

*) в (CD₃)₂CO, **) в (CD₃)₂SO

Характерной отличительной чертой спектров ЯМР ^1H β -бензоинов **6**, **7**, **16** является расстояние между сигналами протонов в положениях H^4 и H^3 фуранового кольца. Оно составляет от 0.72 до 1.12 м.д.; этот параметр для α -бензоинов **3a**, **4**, **5**, **12–14** составляет примерно 0.04–0.16 м.д. Такое различие в химических сдвигах протонов фуранового цикла, очевидно, связано с возможностью сопряжения Me_2N -группы с карбонильной группой в β -бензоинах. Для α -бензоинов такая возможность отсутствует. Дополнительным доказательством вовлечения в сопряжение Me_2N -группы для β -бензоинов **6**, **7**, **16** является то, что сигнал протонов этой группы для них находится в более слабом поле по сравнению с соответствующими α -изомерами **3a**, **4**, **5**, **12–14**.

С другой стороны, различие в химических сдвигах протонов в положениях $\text{H}^{2,6}$ и $\text{H}^{3,5}$ в *para*-замещенном бензольном кольце для α -бензоинов **4**, **5**, **12–14** несколько больше – 0.40–1.07 м.д. (только для α -бензоина **13** – всего 0.26 м.д.), чем для β -бензоинов **6**, **7** где оно составляет 0.10 м.д. (за исключением β -бензоина **16** – 0.40 м.д.). Это явление указывает на возможность сопряжения заместителя в *para*-положении ароматического кольца с карбонильной группой в α -бензоинах. В β -бензоинах такая возможность отсутствует.

Схема 6. Схема распада бензоина **14** (ЭИ)Схема 7. Схема распада бензоина **12** (FAB)

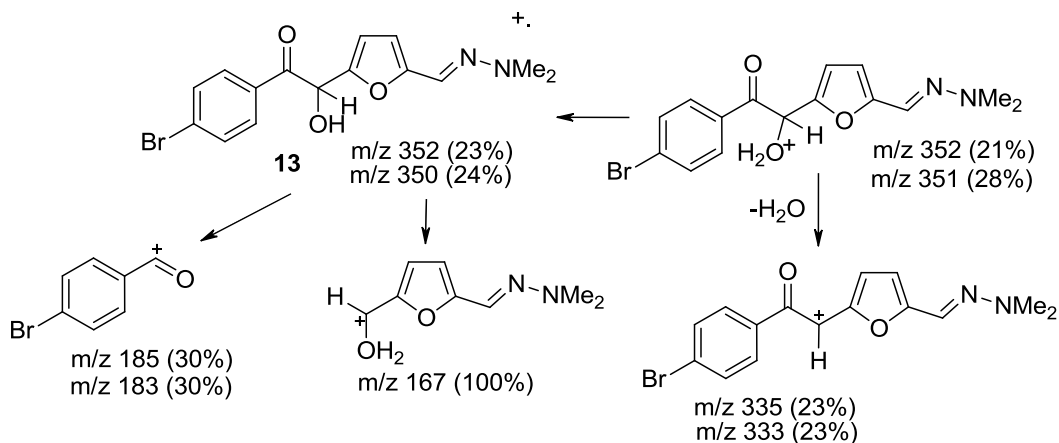


Схема 8. Схема распада бензоина 13 (FAB)

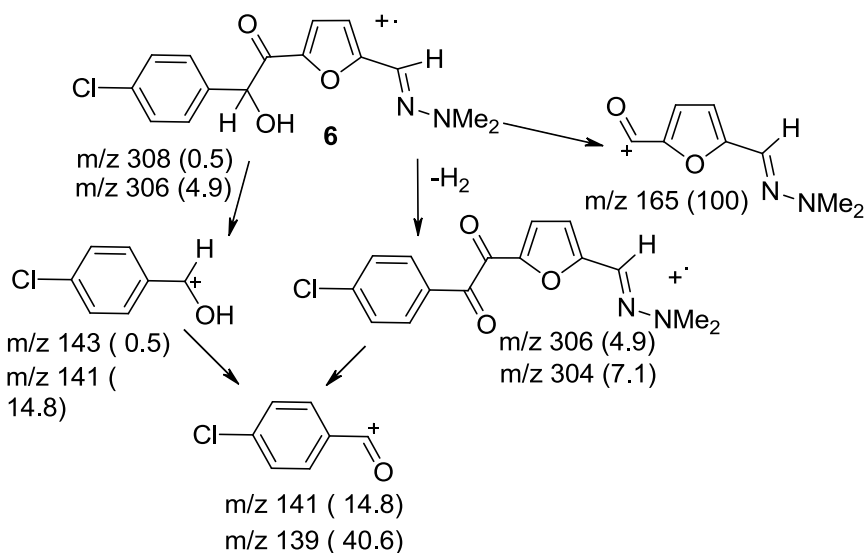


Схема 9. Схема распада бензоина 6 (ЭИ)

Масс спектры также могут выступать как информативный метод для отнесения бензоинов к α - или β -ряду. Ранее это было показано для α - и β -бензоинов **1a**, **b** [1]. Для α -бензоинов основным направлением распада становится образование ароильного катиона из *para*-замещенного кольца и частицы с m/z 167 из фуранового фрагмента. С другой стороны, для β -бензоинов доминирующим направлением распада является образование фуроильного катиона с m/z 165.

Ранее показан один пример бензоиновой $\alpha \rightarrow \beta$ изомеризации при нагревании [5]. Анизо-бензоин изомеризуется в бензанизоин при нагревании до температуры плавления (89°C) или при перегонке в вакууме [5]. Однако самопроизвольная $\alpha \rightarrow \beta$ бензоиновая изомеризация при комнатной температуре до сих пор была неизвестна. Можно предположить, что $\alpha \rightarrow \beta$ бензоиновая изомеризация для несимметричных арил(фурил)бензоинов может быть обусловлена двумя причинами: наличием атома галогена в *para*-положении ароматического кольца и присутствием $\text{Me}_2\text{NN}=\text{CH}$ -заместителя в положении 2-фуранового кольца. Очень важным фактом является то, что во всех описанных нами случаях $\alpha \rightarrow \beta$ бензоиновая изомеризация происходит в отсутствие оснований. Наличие Me_2N -группы не может придавать молекуле

достаточно основных свойств для катализа самопроизвольной ацилоиновой перегруппировки. В случае α -бензоинов **1a**, **3a**, **b**, **4**, **5** $\alpha \rightarrow \beta$ ацилоиновой перегруппировки не наблюдается.

Можно предположить следующий механизм $\alpha \rightarrow \beta$ бензоиновой изомеризации α -бензоинов. В нем нет стадии образования аниона типа «А»:

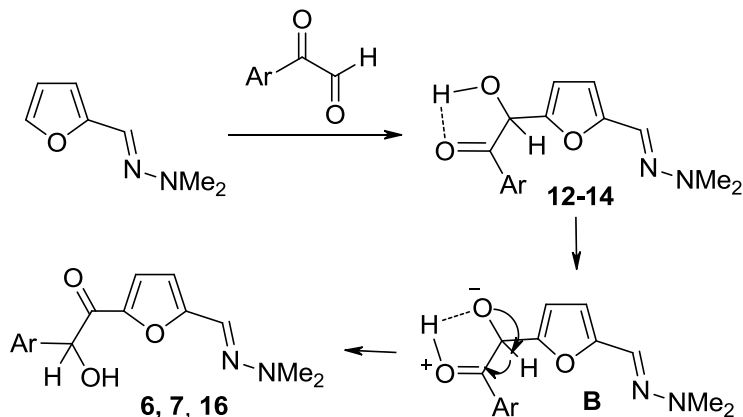


Схема 10. Предполагаемый механизм термической $\alpha \rightarrow \beta$ бензоиновой изомеризации
 $\text{Ar} = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, p\text{-Br-C}_6\text{H}_4, p\text{-F-C}_6\text{H}_4$

Возможно, имеет место внутримолекулярное протонирование атома кислорода карбонильной группы. Это приводит к возрастанию электронной плотности на $\sigma^*_{\text{C-H}}$ орбитали. Атом водорода становится внутримолекулярным нуклеофильным центром, что, в свою очередь, служит причиной 1,2-гидридного сдвига, как нуклеофильной атаки по карбонильной группе, окончательно образуя β -бензоины **6**, **7**, **16**.

Таким образом, найден новый вид $\alpha \rightarrow \beta$ бензоиновой перегруппировки. Она не зависит от основного катализатора и происходит при повышении температуры от -20°C до комнатной.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H измеряли на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой генератора 300 МГц для растворов соединений в дейтеродиметилсульфоксиде или дейтерохлороформе, с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Масс спектры регистрировали на масс-спектрометре VG-70EQ 770 в режиме FAB (Fast Atom Bombardment) и в режиме ЭИ (электронная ионизация). Контроль протекания реакции и чистоты синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент – смесь бензол–изопропанол (5:1), проявитель – пары йода, УФ-излучение. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6445 отражений (3776 независимых, $R_{\text{int}} = 0.038$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK α , графитовый монохроматор, CCD детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 58.36^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [6]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{эkv}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для гидроксильной и метильных групп, $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). В кристалле образованы каналы вдоль направления (0 1 0), заполненные разупорядоченным растворителем, предположительно молекулами ДМФА. Вклад разупорядоченного растворителя в

електронну плотність учтен процедурой SQUEEZE [7], реалізованою в програмі PLATON [8]. Структура уточнена по F^2 повноматричним МНК в анізотропном приближенні для неводородних атомів до $wR_2 = 0.171$ по 3101 отраженням ($R_1 = 0.071$ по 1887 отраженням с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.07$). Абсолютна конфігурація кристалла установлена на основі параметра Флека $-0.10(13)$.

2-Гідрокси-2-(2''-N,N-диметилгідрозоніл-5''-фурил)-1-(2'-тиєніл)етанон-1 (3a). Раствор *N,N*-диметилгідрозона фурфурола (10.0 ммоль, 1.38 г) в бензолі (4 мл) додали к раствору 2-тиєнілгліоксала (10,0 ммоль, 1.40 г) в бензолі (14 мл). Реакційну масу выдержали при 20°C в течение 35 ч., полученный осадок отфільтровали и промыли бензолом (4 мл), высушили в вакууме. Получено 2.11 г (75.9 %) 2-гідрокси-2-(2''-N,N-диметилгідрозоніл-5''-фурил)-1-(2'-тиєніл)етанона-1 (**3a**), жєлтєє кристаллы, т. пл. 119–120°C. ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2.83 (с, 6H, NMe_2), 4.98 (д, 1H, $\underline{\text{CHOH}}$, $^3J = 6.6$ Гц), 5.92 (д, 1H, $\underline{\text{CHOH}}$, $^3J = 6.6$ Гц), 6.31 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.3$ Гц), 6.47 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.3$ Гц), 7.01 (с, 1H, CH=N), 7.16 (т, 1H, H_{Th}^4 , $^3J = 5.1$ Гц), 7.90 (д, 1H, H_{Th}^5 , $^3J = 5.1$ Гц), 7.91 (д, 1H, H_{Th}^3 , $^3J = 3.4$ Гц). ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 2.86 (с, 6H, NMe_2), 5.90 (д, 1H, $\underline{\text{CHOH}}$, $^3J = 6.0$ Гц), 6.26 (д, 1H, $\underline{\text{CHOH}}$, $^3J = 6.0$ Гц), 6.39 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.0$ Гц), 6.49 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.0$ Гц), 7.10 (с, 1H, CH=N), 7.23 (т, 1H, H_{Th}^4 , $^3J = 4.2$ Гц), 8.02 (д, 1H, H_{Th}^3 , $^3J = 3.0$ Гц), 8.031 (д, 1H, H_{Th}^5 , $^3J = 4.2$ Гц). ИК (ν , cm^{-1}): 3430 (OH), 1690 (C=O), 1578 (C=N). МС (ЭИ, m/z , $I_{\text{омн.}}$, %): 279 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (0.58), 278, M^+ (5.76), 277 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (3.8), 276 (22.2), 167 (21.7), 166 (13.6), 165 (100), 151 (51.6), 111 (94.1). МС (FAB, m/z , $I_{\text{омн.}}$, %): 279 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (42), 278, M^+ (52), 261 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (30), 167 (100), 111 (21). Найдено (%): C 56.25, H 5.17, N 9.98. Расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (%): C 56.10, H 5.07, N 10.06.

2-Гідрокси-2-(5''-метил-2''-фурил)-1-(2'-тиєніл)етанон-1 (3b). Раствор 2-тиєнілгліоксала (10.0 ммоль, 1.40 г) и 2-метилфурана (27.77 ммоль, 2.28 г) в бензолі (9 мл) выдержали в запаянной ампуле при 18–20°C в течение 44 дней, после чего образовавшийся осадок отфільтровали и промыли CH_2Cl_2 . Получено 1.65 г (74.0 %) 2-гідрокси-2-(5''-метил-2''-фурил)-1-(2'-тиєніл)етанона-1 (**3b**), бесцветные кристаллы, т. пл. 141–142 °C. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.24 (с, 3H, Me), 4.26 (уш.с., 1H, $\underline{\text{CHOH}}$), 5.75 (с, 1H, $\underline{\text{CHOH}}$), 5.94 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.3$ Гц), 6.31 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.3$ Гц), 7.1 (т, 1H, H_{Th}^4 , $^3J = 4.3$ Гц), 7.67 (д, 1H, H_{Th}^3 , $^3J = 4.3$ Гц), 7.71 (д, 1H, H_{Th}^5 , $^3J = 3.4$ Гц). МС (FAB, m/z , $I_{\text{омн.}}$, %): 223 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (6), 205 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (90), 111 (100). МС (FAB, Na^+ , m/z , $I_{\text{омн.}}$, %): 245 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), 205 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (11), 111 (29). Найдено (%): C 59.52, H 4.41. Расч. для $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (%): C 59.44, H 4.53.

2-Гідрокси-1-(4''-метоксифеніл)-2-(5'-N,N-диметилгідрозонілфурил-2')-етанон-1 (4). Раствор *N,N*-диметилгідрозона фурфурола (1.712 ммоль, 0.236 г) в бензолі (2 мл) прилили к раствору 4-метоксифенілгліоксала (1.8043 ммоль, 0.2962 г) в бензолі (3 мл) при -30°C. Реакційну смесь выдержали при 20°C в течение 11 дней, после чего отфільтровали. Фильтрат упарили в вакууме 30 мм рт. ст. Остаток промыли гексаном (5 мл), высушили в вакууме 7 мм рт. ст. Получено 0.444 г (85.7%) 2-гідрокси-1-(4''-метоксифеніл)-2-(5'-N,N-диметилгідрозонілфурил-2')-етанона-1 (**4**), жєлтєє кристаллы, т. пл. 79–81°C. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.94 (с, 6H, Me_2N), 3.886 (с, 3H, OMe), 5.98 (с, 1H, CH), 6.25 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.3$ Гц), 6.33 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.3$ Гц), 6.89 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}$, 3,5 , $^3J = 9.0$ Гц), 7.01 (с, 1H, CH=N), 7.96 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}$, 2,6 , $^3J = 9.0$ Гц). МС (FAB, m/z , $I_{\text{омн.}}$, %): 302 M^+ (35), 285 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (24), 167 (100), 135 (56). Найдено (%): C 63.64, H 6.28, N 9.31. Расч. для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (%): C 63.57, H 6.00, N 9.27.

2-Гидрокси-1-(4''-дифенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (5). Синтезировался аналогично соединению 4. Выход 90 %, желтые кристаллы, т. пл. 108-109°C (PhH). ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.95 (с, 6H, NMe_2), 6.07 (с, 1H, CH), 6.31 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.3$ Гц), 6.35 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.3$ Гц), 7.03 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.36 (с, 1H, OH), 7.43 (т, 1H, H_{Ph}^4 , $^3J = 6.6$ Гц), 7.47 (т, 2H, $\text{H}_{\text{Ph}}^{3,5}$, $^3J = 6.6$ Гц), 7.60 (д, 2H, $\text{H}_{\text{Ph}}^{2,6}$, $^3J = 6.6$ Гц), 7.65 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8.4$ Гц), 8.05 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.4$ Гц). МС (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 349 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (36), 348 M^+ (40), 331 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (29), 181 $\text{PhC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^+$ (29), 167 (100). Найдено (%): С 72.35, Н 6.08, N 8.31. Расч. для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (%): С 72.40, Н 5.79, N 8.04.

2-Гидрокси-2-(4''-хлорфенил)-1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (6). Раствор *N,N*-диметилгидраза фурфуrolа (31.59 ммоль, 4.365 г) в бензоле (5 мл) прилили к раствору 4-хлорфенилглиоксаля (38.53 ммоль, 6.500 г) в бензоле (20 мл). Реакционную смесь выдержали при 20°C в течение 4 дней. Затем полученный осадок отфильтровали, промыли бензолом (7 мл), изопропиловым спиртом (15 мл), высушили в вакууме 7 мм рт. ст. Получено 5.90 г (60.9 %) 2-гидрокси-2-(4''-хлорфенил)-1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 (6), красные кристаллы, т. пл. 150-151°C (*i*-PrOH). ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 3.00 (с, 6H, NMe_2), 5.72 (д, 1H, CHON , $^3J = 5.1$ Гц), 6.18 (д, 1H, CHON , $^3J = 5.1$ Гц), 6.56 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.9$ Гц), 7.10 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.39 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8.4$ Гц), 7.49 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.4$ Гц), 7.68 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.9$ Гц). ИК (ν , cm^{-1}): 3415 (OH); 1635 (C=O); 1555 (C=N). МС (ЭИ, m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 308 $\text{M}^+(0,5)$; 306 M^+ , $[\text{M}-\text{H}_2]^+$ (4.9), 304 $[\text{M}-\text{H}_2]^+(7.1)$, 166 (12.2), 165 (100), 143 (0.5), 141 (14.8), 139 (40.6), 113 (70.0), 111 (20.4), 109 (20.4). Найдено (%): С 58.84, Н 4.72, N 9.02. Расч. для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3$ (%): С 58.73, Н 4.93, N 9.13.

Кристаллы (6) моноклинные, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl} \cdot 0.25(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$, при 298 К $a = 26.4863(19)$ Å, $b = 5.7593(5)$ Å, $c = 11.2223(9)$ Å, $\beta = 103.999(8)^\circ$, $V = 1661.0(2)$ Å³, $M_r = 325.01$, $Z = 4$, пространственная группа C2, $d_{\text{выч}} = 1.300$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.245$ мм⁻¹, $F(000) = 680$.

2-Гидрокси-2-(4''-бромфенил)-1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (7). Раствор *N,N*-диметилгидраза фурфуrolа (2.70 ммоль, 0.373 г) в бензоле (2 мл) прилили к раствору 4-бромфенилглиоксаля (2.70 ммоль, 0,580 г) в бензоле (20 мл). Реакционную смесь выдержали при 20°C в течение 4 дней. Затем полученный осадок отфильтровали. Растворили в CH_2Cl_2 , прибавили гексан (10мл). Осадок отфильтровали и высушили. Получено 0.51 г (54.0 %) 2-гидрокси-2-(4''-бромфенил)-1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 (7), коричневые кристаллы, т. пл. 127–129°C (с разл.). ЯМР ^1H (300 Гц, CDCl_3): 3.08 (с, 6H, NMe_2), 5.79 (уш. с, 1H, CHON), 6.92 (уш. с, 1H, CHON), 6.46 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.9$ Гц), 7.20 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.9$ Гц), 7.32 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.35 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8,4$ Гц), 7.45 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.4$ Гц). МС (ЭИ, m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 351 $\text{M}^+(28)$; 186 $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^+\text{H}(\text{OH})$ (30); 165 $\text{Me}_2\text{NN}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{C}^+=\text{O}$ (100). Найдено (%): С 51.02, Н 4.64, N 8.17. Расч. для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_3$ (%): С 51.30; Н 4.31; N 7.98.

Фильтрат упарили и получили 0.20 г (22.0 %) 2-(4''-бромфенил)-1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанодина-1,2 (8), красно-коричневая масса. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 3.00 (с, 6H, NMe_2), 6.60 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.6$ Гц), 7.06 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.48 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.6$ Гц), 7.74 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8.7$ Гц), 7.81 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.7$ Гц). МС (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 350 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (7.8), 348 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (8.3), 165 (100).

2-Гидрокси-2-(5'-метилфурил-2')-1-(4''-хлорфенил)этанон-1 (9). Раствор 4-хлорфенилглиоксаля (1.174 ммоль, 0.198 г) и 2-метилфурана (4.215 ммоль, 0.346 г) в CH_2Cl_2 (9 мл) в запаянной ампуле выдержали при 20–23°C в темном месте в течение 120 ч., затем реакционную смесь сконцентрировали в вакууме 30 мм рт. ст. до 1 мл и прилили гексан (5 мл). После выдержки при 5°C в течение 4 дней образованный осадок отфильтровали и высушили. Получено 0.269 г (91.0 %) 2-гидрокси-2-(5'-метилфурил-2')-1-(4''-хлорфенил)этанона-1 (9), желтые кристаллы, т. пл. 86–88°C (гексан). ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.22 (с, 3H, Me), 4.31 (д, 1H, CHON , $^3J = 6.0$ Гц), 5.90 (д. и уш. с, 2H, H_{Fur}^4 анд OH, $^3J = 3.0$ Гц), 6.21 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.0$ Гц), 7.41 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8.1$ Гц), 7.90 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.1$ Гц). ИК (ν , cm^{-1}): 3437 (OH), 1695 (C=O). МС (FAB, K^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 291 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (20), 289 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (49), 235 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (45), 233 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (100), 141 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^+]$ (14), 139 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^+]$ (38). Найдено (%): C 62.10, H 4.55. Расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ (%): C 62.29, H 4.42.

2-Гидрокси-2-(5'-метилфурил-2')-1-(4''-бромфенил)этанон-1 (10).

Синтезировался аналогично соединению 9. Выход 63%, желтые кристаллы, т. пл. 69–70°C (CH_2Cl_2 – гексан). ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.22 (с, 3H, Me), 4.30 (уш. с, 1H, CHON), 5.90 (уш. с, 2H, H_{Fur}^4 анд OH), 6.21 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.0$ Гц), 7.58 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8.7$ Гц), 7.82 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.7$ Гц). ИК (ν , cm^{-1}): 3440 (OH), 1700 (C=O). МС (FAB, H^+ , m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 297 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (2), 295 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (6), 293 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (4), 279 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (84), 277 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (82), 111 $\text{Me}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}^+(\text{OH})$ (100). МС (FAB, K^+ , m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 335 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (50), 333 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (60), 279 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (31), 277 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (28), 111 $\text{Me}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}^+(\text{OH})$ (58), 39 K^+ (100). Найдено (%): C 53.08, H 3.82. Расч. Для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$ (%): C 52.91, H 3.76. 2

Гидрокси-2-(5'-метилфурил-2')-1-(4''-фторфенил)этанон-1 (11).

Синтезировался аналогично соединению 9. Выход 84%, желтые кристаллы, т. пл. 90–92°C (CH_2Cl_2 – гексан). ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.22 (с, 3H, Me), 4.34 (уш. с, 1H, CHON), 5.91 (уш. с, 2H, H_{Fur}^4 анд OH), 6.21 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.0$ Гц), 7.11 (дд, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8.4$ Гц, $^{\text{H-F}}J = 8.4$ Гц), 8.00 (дд, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.4$ Гц, $^{\text{H-F}}J = 8.4$ Гц). ИК (ν , cm^{-1}): 3440 (OH), 1698 (C=O). МС (ЭИ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 123 $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^+]$ (100). МС (FAB, K^+ , m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 273 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (16), 217 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (100), 123 $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^+]$ (53). Найдено (%): C 66.31, H 4.93. Calc для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FO}_3$ (%): C 66.66, H 4.73.

2-Гидрокси-1-(4''-хлорфенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (12).

N,N-диметилгидразон фурфуурола (3.90 ммоль, 0.539 г) прибавили к охлажденному до -20 °C раствору 4-хлорфенилглиоксаля (3.90 ммоль, 0.650 г) в Et_2O (20 мл). Реакционную смесь выдержали при -20 °C в течение недели, затем упарили в вакууме 7 мм рт. ст. Остаток промыли гексаном и высушили в вакууме 2 мм рт. ст. Получено 0.74 г (62%) 2-гидрокси-1-(4''-хлорфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 (12), желтое вязкое масло. ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 2.85 (с, 6H, NMe_2), 6.13 (уш. с, 2H, CHON), 6.35 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.3$ Гц), 6.42 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.3$ Гц), 7.07 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.58 (д, 2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$, $^3J = 8.1$ Гц), 8.01 (д, 2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$, $^3J = 8.1$ Гц). ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.96 (с, 6H, NMe_2), 6.01 (с, 1H, CH); 6.29 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.3$ Гц), 6.34 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.3$ Гц), 7.01 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.15 (уш. с, 1H, OH), 7.42 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 8.7$ Гц), 7.93 (д, 2H, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 8.7$ Гц). МС (FAB, m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 309 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (5), 307 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (16), 291 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (6), 289 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (20), 167 $\text{Me}_2\text{NN}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{CH}^+(\text{OH})$ (100), 141 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}^+=\text{O}$ (13), 139 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}^+=\text{O}$ (33). Найдено (%): C 58.91, H 4.70, N 9.11. Расч. для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3$ (%): C 58.73, H 4.93, N 9.13.

2-Гидрокси-1-(4''-бромфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (13). *N,N*-диметилгидразон фурфурола (2.30 ммоль, 0.318 г) прибавили к раствору 4-бромфенилглиоксаля (2.30 ммоль, 0.480 г) в Et₂O (20 мл) при -20°C, реакционную смесь выдержали при -20°C в течение недели, затем упарили в вакууме 1 мм рт. ст. при 10°C. Остаток промыли гексаном и высушили в вакууме 1 мм рт. ст. Получено 0.72 г (86%) 2-гидрокси-1-(4''-бромфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 (13), темно-коричневое вязкое масло. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 2.96 (с, 6H, NMe₂), 6.00 (с, 1H, CH), 6.29 (д, 1H, H_{Fur}³, ³J = 3.3 Гц), 6.34 (д, 1H, H_{Fur}⁴, ³J = 3.3 Гц), 7.00 (с, 1H, CH=N), 7.58 (д, 2H, C₆H₄^{3,5}, ³J = 8.7 Гц), 7.84 (д, 2H, H_{C₆H₄}^{2,6}, ³J = 8.7 Гц). МС (FAB, m/z, I_{отн.}, %): 353 [M+H]⁺ (21), 352 M⁺ (23), 351 [M+H]⁺ (28), 350 M⁺ (24), 335 [M+H-H₂O]⁺ (23), 333 [M+H-H₂O]⁺ (23), 167 Me₂NN=CH-C₄H₂O-CH⁺(OH) (100). 185 Уш-C₆H₄-C⁺=O (30). 183 Br-C₆H₄-C⁺=O (30). Найдено (%): С 52.01, Н 4.55, N 7.82. Расч. для C₁₅H₁₅BrN₂O₃ (%): С 51.30, Н 4.31, N 7.98.

2-Гидрокси-1-(4''-фторфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (14).

1) Раствор *N,N*-диметилгидразона фурфурола (1.404 ммоль, 0.194 г) и 4-фторфенилглиоксаля (1.615 ммоль, 0.245 г) в бензоле (12 мл) под аргоном в запаянной ампуле выдержали при 40°C в течение 9 ч. и при 24°C еще 80 ч., затем упарили в вакууме до 3 мл и прибавили гексан (10 мл). Выделенное масло экстрагировали CCl₄ (10 мл). Экстракт упарили в вакууме 2 мм рт. ст. Получено 0.302 г (74.3%) 2-гидрокси-1-(4''-фторфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 (14), красная полутвердая масса. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 2.94 (с, 6H, NMe₂), 6.00 (с, 1H, CHON), 6.28 (д, 1H, H_{Fur}³, ³J = 3.6 Гц), 6.33 (д, 1H, H_{Fur}⁴, ³J = 3.6 Гц), 7.00 (с, 1H, CH=N), 7.15 (дд, 2H, H_{C₆H₄}^{2,6}, ³J = 8.7 Гц, J = 8.7 Гц), 8.01 (дд, 2H, H_{C₆H₄}^{3,5}, ³J = 8.7 Гц, ^{F-H}J = 5.25 Гц). МС (ЭИ, m/z, I_{отн.}(%)): 290 M⁺ (24), 167 Me₂N-N+CH-C₄H₂O-C⁺H(OH) (83), 123 FC₆H₄C(O)⁺ (100). МС (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}(%)): 291 [M+H]⁺ (39), 290 M⁺(38), 273 [M+H-H₂O]⁺ (35), 167 Me₂N-N+CH-C₄H₂O-C⁺H(OH) (100), 123 F-C₆H₄-C⁺=O (54). Найдено (%): С 62.11, Н 4.80, N 9.72. Расч. для C₁₅H₁₅FN₂O₃ (%): С 62.06, Н 5.21, N 9.65.

Из гексановой фазы путем кристаллизации было выделено 0.066 г (16.1%) 1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-2-(4''-фторфенил)-этанона-1,2 (15) в виде темно-красной твердой массы. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 3.12 (с, 6H, NMe₂), 6.63 (д, 1H, H_{Fur}⁴, ³J = 3.9 Гц), 7.03 (с, 1H, CH=N), 7.18 (дд, 2H, H_{C₆H₄}^{2,6}, ³J = 8.7 Гц, ^{F-H}J = 8.55 Гц), 7.40 (д, 1H, H_{Fur}³, ³J = 3.9 Гц), 8.12 (дд, 2H, H_{C₆H₄}^{3,5}, ³J = 8.7 Гц, ^{F-H}J = 5.55 Гц). МС (ЭИ, m/z, I_{отн.}(%)): 288 M⁺ (27); 165 Me₂NN=CH-C₄H₂O-C⁺=O (100), 123 FC₆H₄C(O)⁺ (25). Найдено (%): N 9.70. Расч. для C₁₅H₁₃FN₂O₃ (%): N 9.72.

2) *N,N*-диметилгидразон фурфурола (0.800 ммоль, 0.110 г) прибавили к раствору 4-фторфенилглиоксаля (0.800 ммоль, 0.121 г) в Et₂O (20 мл) при -20°C, реакционную смесь выдержали при -20°C в течение 4 дней. Затем упарили в вакууме 3 мм рт. ст. Получено 0.190 г (81,8%) 2-гидрокси-1-(4''-фторфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 (14), идентифицированного с помощью ЯМР ¹H.

3) Раствор *N,N*-диметилгидразона фурфурола (1.615 ммоль) и 4-фторфенилглиоксаля (1.717 ммоль) в бензоле (10 мл) выдержали при 20°C в запаянной ампуле в течение 7 дней, затем упарили в вакууме. Остаток промыли гексаном и высушили в вакууме. Получено 0.464 г (99%) 2-гидрокси-1-(4''-фторфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 (14), идентифицированного с помощью спектра ЯМР ¹H.

2-Гидрокси-2-(4'-фторфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (16). Образец 2-гидрокси-1-(4''-фторфенил)-2-(5'-5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2'-)-этанона-1 (14) выдержали при 10°C в темноте в течение 4 месяцев. Количественная изомеризация произошла в 2-гидрокси-2-(4''-фторфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2'-)-этанон-1 (16), красную массу, т. пл. 117–120°C (с разл.). ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 3.08 (с, 6H, NMe_2), 5.73 (с, 1H, CH), 6.47 (д, 1H, H_{Fur}^4 , $^3J = 3.9$ Гц), 6.93 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.02 (дд, 2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$, $^3J = 8.7$ Гц, $J = 8.7$ Гц), 7.19 (д, 1H, H_{Fur}^3 , $^3J = 3.9$ Гц), 7.42 (дд, 2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$, $^3J = 8.7$ Гц, $^{\text{F-H}}J = 5.25$ Гц). ИК (ν , cm^{-1}): 1640 (C=O), 1600 (C=N). МС (ЭИ, m/z , $I_{\text{отн.}}(\%)$): 290 M^+ (10); 166 $\text{Me}_2\text{NN}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{CH}=\text{O}^+$ (81), 124 $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{=O})^+$ (100). МС (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}(\%)$): 289 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (58), 245 (38), 165 (76), 154 (100), 136 (80), 123 (53). Найдено (%): C 62.25, H 5.42. Расч. для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_3$ (%): C 62.06, H 5.21.

Библиографические ссылки

1. Арилфурацилоины / С. П. Ивонин, А. А. Анищенко, А. В. Лапандин и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Хімія». – 2000. – Вип. 5 – С. 27-32.
2. Reaction of Aryl glyoxals with Electron-Rich Benzenes and π -Excessive Heterocycles. Facile synthesis of Heteroaryl α -Aciloinis / S. P. Ivonin, A. V. Lapandin, A. A. Anishchenko et al // Synth. Commun. – 2004 – Vol. 34. – P. 451-461
3. Mutual Influence of (Dimethylhydrazono)methyl group and α -Hydroxy Ketone Molecules in Hetaryl Analogues of unsymmetric Benzoines / S. P. Ivonin, A. V. Lapandin, A. A. Anishchenko et al. // Eur. J. Org. Chem. – 2004. – P. 4688-4693.
4. Buck J. S. The Synthesis of Benzoines. Organic Reactions / J. S. Buck, W. S. Ide. – New York: Wiley, 1949. – Vol. 4. – P. 269-304.
5. Julian P. L. The Thermal Interconversion of Mixed Benzoines / P. L. Julian, W. Passler // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – Vol. 54, № 12. – P. 4756.
6. Sheldrick G. A. Short history of SHELX / G. A. Sheldrick // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – Vol. 64. – P. 112.
7. van der Sluis P. BYPASS: an effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions / P. van der Sluis, A. L. Spek // Acta Cryst., Sect. A. – 1990. – Vol. 46. – P. 194-201.
8. Spek A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON / A. L. Spek // J. Appl. Cryst. – 2003. – Vol. 36. – P. 7-13.

Розглядається взаємодія серії арилглюксалей з 2-метилфураном та *N,N*-диметилгідразоном фурфуролу. Показано, що в результаті цієї взаємодії селективно утворюються несиметричні бензоїни. Було виявлено, що деякі з них зазнають спонтанної термічної $\alpha \rightarrow \beta$ бензоїнової ізомеризації в момент отримання, що відбувається за відсутності основ, що викликано двома структурними факторами: наявністю атома галогену у *para*-положенні арильної складової та наявністю $\text{Me}_2\text{NN}=\text{CH}$ – замісника в 5-му положенні фуранового циклу. Запропонований механізм термічного перегрупування, що включає внутрішньомолекулярне протонування протоном гідрокси-групи атому кисню карбонільної групи, що, в свою чергу, спричиняє 1,2-гідридний зсув, як нуклеофільну атаку по карбонільній групі, остаточно утворюючи β -бензоїни. Шляхом кристалізації був виділений *S*-ізомер 2-гідрокси-2-(4''-хлорфеніл)-1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 та встановлена його структура методом рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: бензоїни; арилглюксали; ізомеризація.

The article describes reactions of a series of arylglyoxals with 2-methylfuran and furfural *N,N*-dimethylhydrazone. These interactions lead selectively to unsymmetrical benzoines. It was found that some of the benzoines underwent spontaneous thermal $\alpha \rightarrow \beta$ benzoin isomerization *in situ*. The rearrangement took place in the absence of bases, which could be explained by two structural factors: (a) the presence of a halogen atom in the *para*-position of the aryl moiety, and (b) the presence of the $\text{Me}_2\text{NN}=\text{CH}$ -substituent in the 5-position of the furan ring. The proposed mechanism of the

thermal rearrangement starts with an intramolecular protonation of the carbonyl oxygen by the hydroxyl. This leads to the 1,2-hydride shift onto the carbonyl group, finally yielding β -benzoins. The *S*-isomer of 2-hydroxy-2-(4'-chlorophenyl)-1-(5'-*N,N*-dimethylhydrazonylfuryl-2')-ethanone-1 was isolated by crystallization, and its structure was confirmed by the X-ray crystallography.

Keywords: benzoins; arylglyoxals; isomerization.

References

1. Ivonin, S. P., Anishchenko, A. A., Samucha, A. V., Lapandin, A. V., Serduk, V. N., Pleshkova, A. P., Shtamburg, V. G. Arylfuraciloines. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim.*, 2000, no. 5, p. 27-32.
2. Ivonin, S. P., Lapandin, A. V., Anishchenko, A. A., Shtamburg, V. G. Reaction of Arylglyoxales with Electron-Rich Benzenes and π -Excessive Heterocycles. Facile synthesis of Heteroaryl α -Aciloines. *Synth. Commun.*, 2004, vol. 34, p. 451-461.
3. Ivonin, S. P., Lapandin, A. V., Anishchenko, A. A., Shtamburg, V. G. Mutual Influence of (Dimethylhydrazono)methyl group and α -Hydroxy Ketone Molecules in Hetaryl Analogues of unsymmetric Benzoins. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, p. 4688-4693.
4. Buck, J. S., Ide, W. S. The Synthesis of Benzoins. *Organic Reactions.*, Wiley : New York, 1949, vol. 4, p. 269-304.
5. Julian, P. L., Passler, W. The Thermal Interconversion of Mixed Benzoins. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, vol. 54, p. 4756.
6. Sheldrick, G. Short history of SHELX. *Acta Cryst., Sect. A*, 2008, vol. 64, p. 112.
7. van der Sluis, P., Spek, A. L. BYPASS: an effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions. *Acta Cryst., Sect A*, 1990, vol. 46, p. 194-201.
8. Spek, A. L. J. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Appl. Cryst.*, 2003, vol. 36, p. 7-13.

Надійшла до редколегії 29.05.13