

УДК 547. 724

A. A. Anishchenko,<sup>1,\*</sup> V. G. Shtamburg,<sup>2</sup> V. V. Shtamburg,<sup>3</sup>  
V. V. Volosyuk,<sup>1</sup> R. G. Kostyanovskiy<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,  
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

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

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

<sup>4</sup>*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

A. O. Анищенко,<sup>1</sup> В. Г. Штамбург,<sup>2</sup> В. В. Штамбург,<sup>3</sup> В. В. Волосюк,<sup>1</sup>  
Р. Г. Костяновський<sup>4</sup>

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

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

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

<sup>4</sup>*Інститут хімічної фізики імені Н.Н. Семенова РАН, вул. Косигіна, 4, Москва 119991, Росія*

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

A. A. Анищенко,<sup>1</sup> В. Г. Штамбург,<sup>2</sup> В. В. Штамбург,<sup>3</sup> В. В. Волосюк,<sup>1</sup>  
Р. Г. Костяновский<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара,  
Днепропетровск, Украина*

<sup>2</sup>*Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8,  
Днепропетровск 49005, Украина*

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

<sup>4</sup>*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  $\beta$ -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 ( $R = \text{CH}=\text{NNMe}_2, \text{Me}$ ) с образованием несимметричных  $\alpha$ -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 –  $\alpha$ -бензоины и  $\beta$ -бензоины. Буквой « $\alpha$ » принято обозначать менее стабильный и более легкоплавкий изомер. Буквой « $\beta$ » обозначают более стабильный изомер с более высокой температурой плавления [1]. Причиной повышенной стабильности  $\beta$ -бензоинов является возникновение сопряжения между элетроно-донорными и электроно-акцепторными заместителями и ароматическим или гетероароматическим кольцом. Например, анизо-бензоин является  $\alpha$ -бензоином, а бензанизоин является  $\beta$ -бензоином [1] (рис. 1).

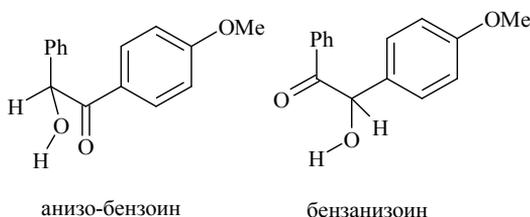


Рис. 1

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

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

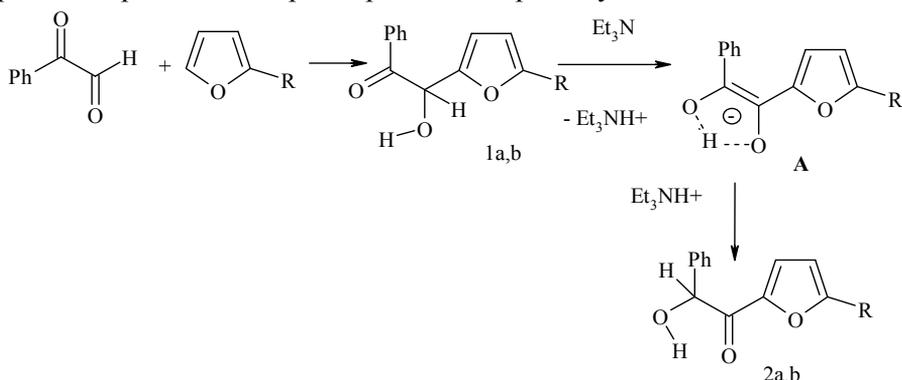
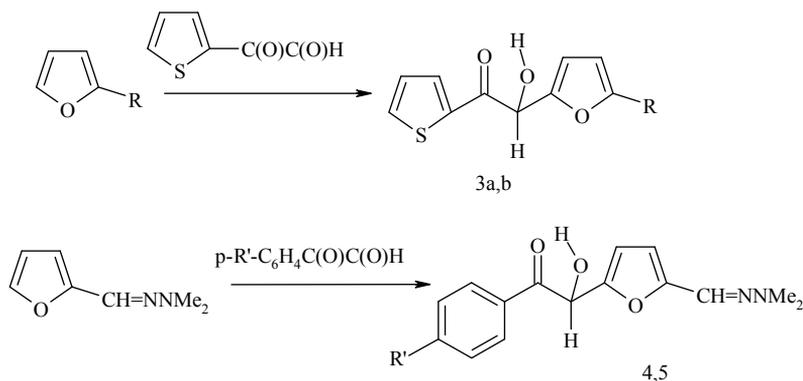


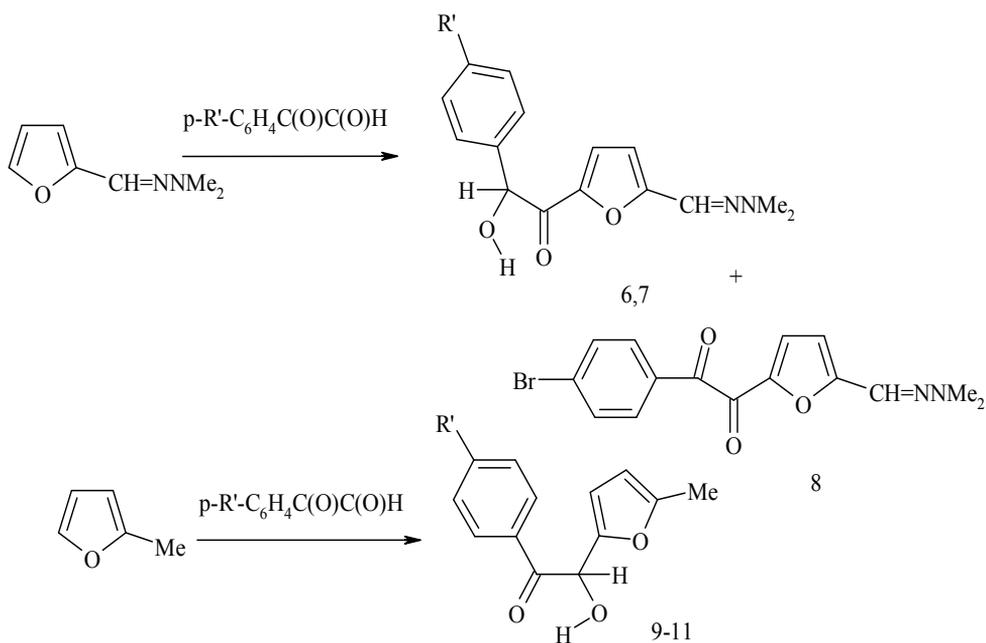
Схема 1. Механизм бензоиновой изомеризации в условиях основного катализа  
 $R = \text{CH}=\text{N-NMe}_2$ (a), Me (b)

**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 фурфурола и 2-метилфураном с образованием  $\alpha$ -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 фурфура или 2-метилфураном с образованием  $\beta$ -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  $\alpha$ -бензоинов, 2-фурил-1-арил-1-гидроксиэтанонов **9–11**.



**Схема 3. Образование продуктов конденсации *p*-замещенных фенилглиоксальей 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). *Пара*-хлорфенильный заместитель ориентирован перпендикулярно этой плоскости (торсионный угол C1-C7-C8-C9 = 89.7(4)°).

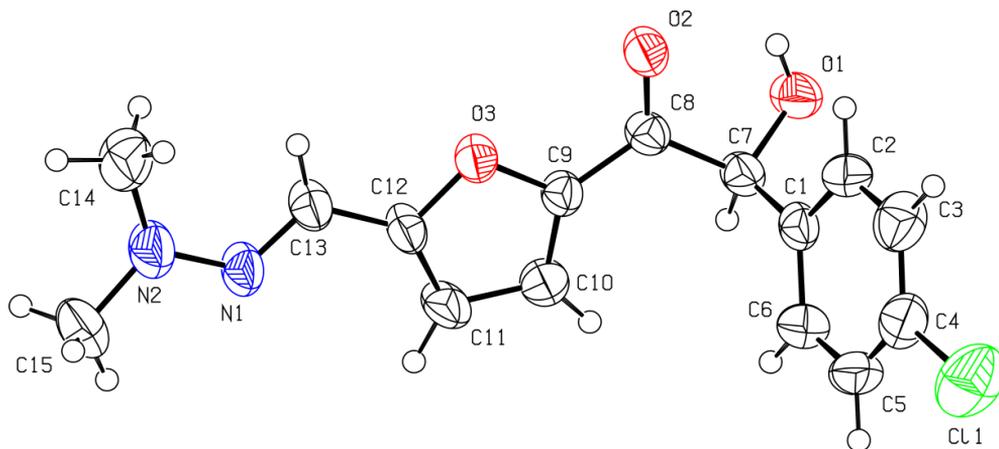


Рис. 2. Стрoение соединения **6** по данным рентгеноструктурного исследования. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50% вероятности нахождения атома

В кристалле молекулы связаны в цепочки вдоль оси *b* за счет образования бифуркационных водородных связей O1-H1...O1<sup>i</sup> [*i*: 3/2-*x*, -1/2+*y*, 2-*z*] (H...O 2.33 Å, O-H...O 133°) и O1-H1...O2<sup>i</sup> (H...O 2.14 Å, O-H...O 150°). Также в кристалле образована  $\sigma$ -дырочная связь C11...O3<sup>ii</sup> [*ii*: 3/2-*x*, -1/2+*y*, 1-*z*] (Cl...O 3.18, C4-C11...O3 167°, C12-O3...C11 101°).

Необычное образование  $\beta$ -бензоинов **6**, **7** из 4-хлор- и 4-бромфенилглиоксалией, очевидно, должно происходить через образование  $\alpha$ -бензоинов **12**, **13** на первой стадии. На второй стадии  $\alpha$ -бензоины **12**, **13** спонтанно изомеризуются в  $\beta$ -бензоины **6**, **7** при комнатной температуре.

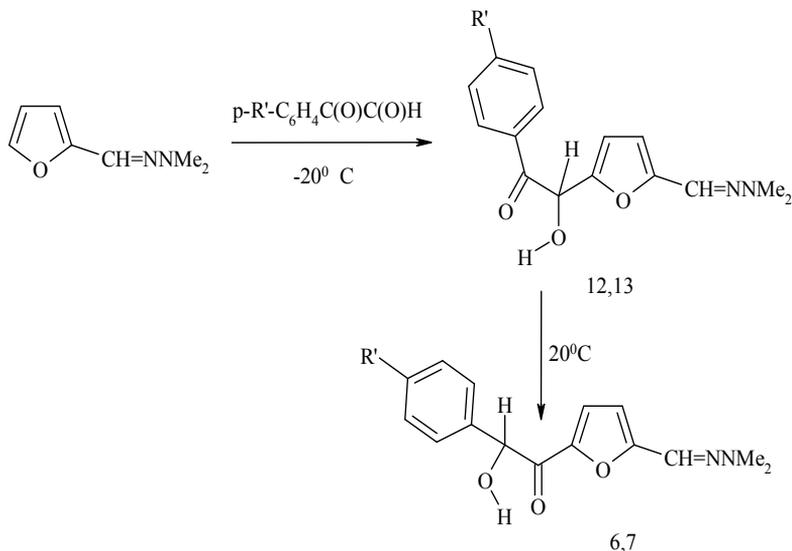


Схема 4. Схема получения и изомеризации бензоинов **12**, **13**  
R' = Cl (**6**, **12**), Br (**7**, **13**)

Действительно, при температурах  $-22 \pm 2$  °C 4-хлор- и 4-бромфенилглиоксали селективно реагируют с *N,N*-диметилгидразоном фурфурола с образованием нестабильных 2-фурил-1-арил-1-гидроксиэтанонaв **12**, **13**, которые способны самопроизвольно изомеризоваться в 1-фурил-2-арил-2-гидроксиэтанонaв **6**, **7** при комнатной температуре. Нестабильные  $\alpha$ -бензоины **12**, **13** охарактеризованы с помощью спектров ЯМР <sup>1</sup>H и МАСС спектров.

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

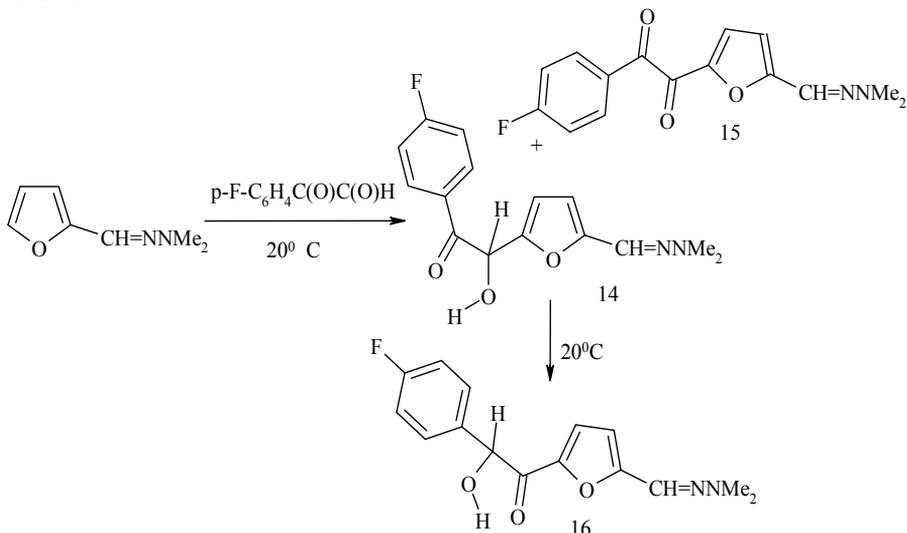


Схема 5. Схема отримання і ізомеризації бензоїна **14**

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

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

Строение соединений **3–16** однозначно установлено с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  спектров и данных МАСС спектрометрии. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для  $\alpha$ -бензоїнов **3a**, **4**, **5**, **12–14** и  $\beta$ -бензоїнов **6**, **7**, **16** приведены в таблице 1.

Таблиця 1

Данні спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для  $\alpha$ -бензоїнов **3a**, **4**, **5**, **12–14** і для  $\beta$ -бензоїнов **6**, **7**, **16**

№	Соединение Х в 4-Х-С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub>	Хімічний зсув, $\sigma$ , м.д.				
		Н <sub>Фуран</sub>		С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub>		Me <sub>2</sub> N Тиєніл-СН <sub>3</sub>
		Н <sup>3</sup> <sub>Фур</sub>	Н <sup>4</sup> <sub>Фур</sub>	Н <sup>3,5</sup>	Н <sup>2,6</sup>	
$\alpha$ - <b>3a</b> *	2-тиєніл	6.31	6.47	-	-	2.83
$\alpha$ - <b>3a</b> **	2-тиєніл	6.39	6.49	-	-	2.86
$\alpha$ - <b>4</b>	OMe	6.27	6.35	6.91	7.98	2.96
$\alpha$ - <b>5</b>	Ph	6.31	6.35	7.65	8.05	2.95
$\alpha$ - <b>12</b> **	Cl	6.35	6.42	7.58	8.01	2.85
$\alpha$ - <b>12</b>	Cl	6.29	6.34	7.42	7.93	2.96
$\alpha$ - <b>13</b>	Br	6.29	6.34	7.58	7.84	2.96
$\alpha$ - <b>14</b>	F	6.28	6.33	7.15	8.01	2.94
$\beta$ - <b>6</b> **	Cl	6.56	7.68	7.39	7.49	3.00
$\beta$ - <b>7</b>	Br	6.46	7.20	7.35	7.45	3.08
$\beta$ - <b>16</b>	F	6.47	7.19	7.42	7.02	3.08

\*) в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, \*\*) в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

Характерной отличительной чертой спектров ЯМР  $^1\text{H}$   $\beta$ -бензоинов **6**, **7**, **16** является расстояние между сигналами протонов в положениях  $\text{H}^4$  и  $\text{H}^3$  фуранового кольца. Оно составляет от 0.72 до 1.12 м.д.; этот параметр для  $\alpha$ -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  $\text{Me}_2\text{N}$ -группы с карбонильной группой в  $\beta$ -бензоинах. Для  $\alpha$ -бензоинов такая возможность отсутствует. Дополнительным доказательством вовлечения в сопряжение  $\text{Me}_2\text{N}$ -группы для  $\beta$ -бензоинов **6**, **7**, **16** является то, что сигнал протонов этой группы для них находится в более слабом поле по сравнению с соответствующими  $\alpha$ -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  $\alpha$ -бензоинов **4**, **5**, **12–14** несколько больше – 0.40–1.07 м.д. (только для  $\alpha$ -бензоина **13** – всего 0.26 м.д.), чем для  $\beta$ -бензоинов **6**, **7** где оно составляет 0.10 м.д. (за исключением  $\beta$ -бензоина **16** – 0.40 м.д.). Это явление указывает на возможность сопряжения заместителя в *para*-положении ароматического кольца с карбонильной группой в  $\alpha$ -бензоинах. В  $\beta$ -бензоинах такая возможность отсутствует.

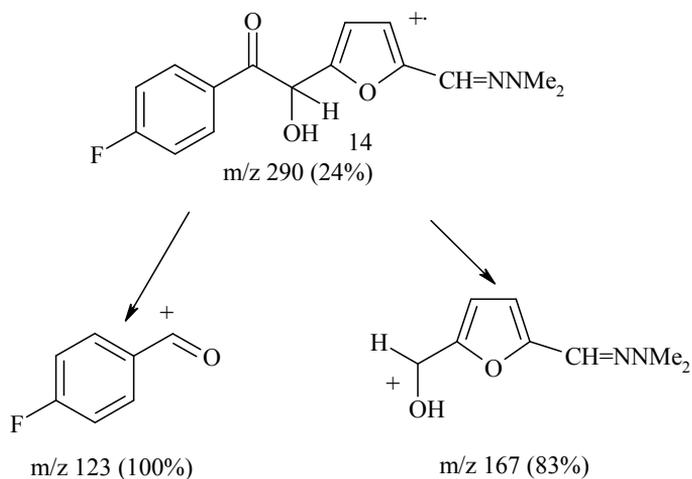


Схема 6. Схема распада бензоина **14** (ЭИ)

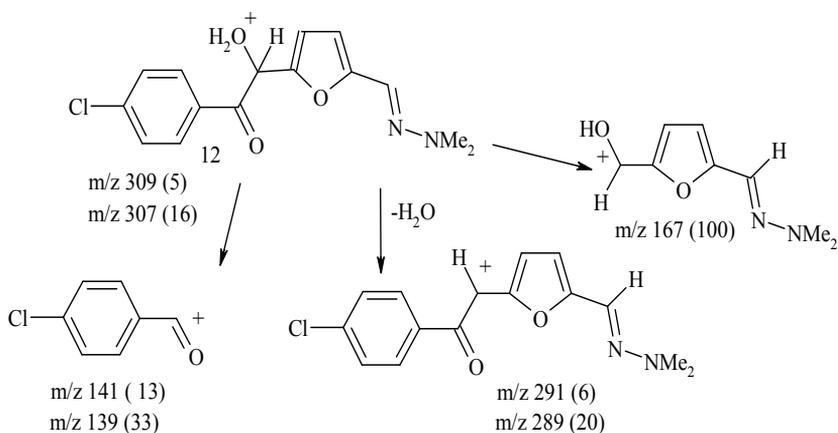


Схема 7. Схема распада бензоина **12** (FAB)

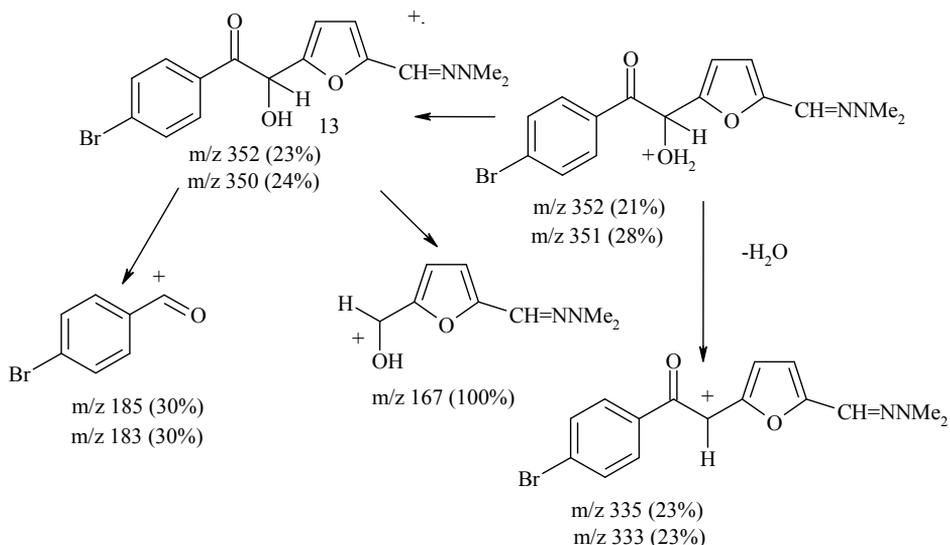


Схема 8. Схема распада бензоина 13 (FAB)

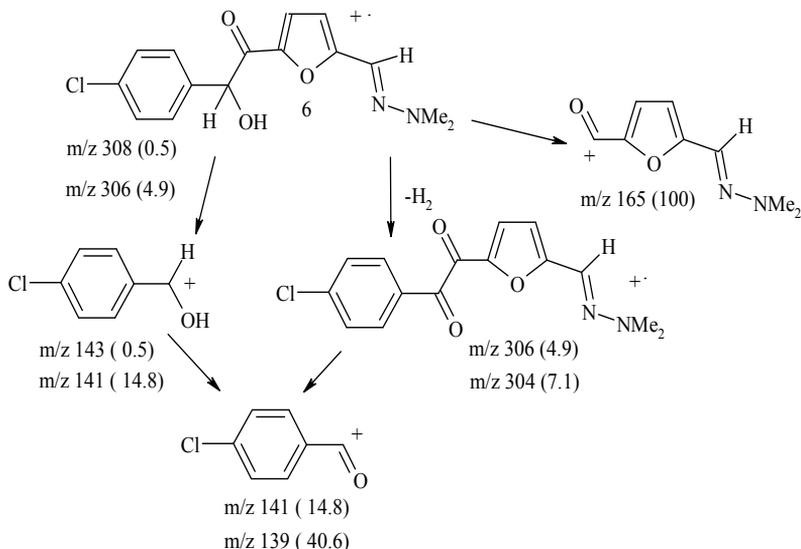


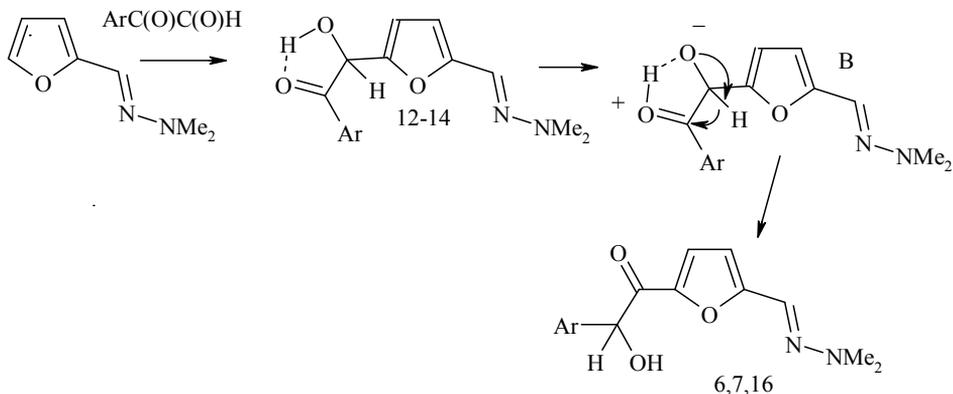
Схема 9. Схема распада бензоина 6 (ЭИ)

Масс спектры также могут выступать как информативный метод для отнесения бензоинов к  $\alpha$ - или  $\beta$ -ряду. Ранее это было показано для  $\alpha$ - и  $\beta$ -бензоинов **1a**, **b** [1]. Для  $\alpha$ -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  $\beta$ -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 ( $89^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{Me}_2\text{N}$ -группы не может придавать молекуле достаточно основных свойств для катализа самопроизвольной ацилоиновой перегруппировки. В случае  $\alpha$ -бензоинов **1a**, **3a**, **b**, **4**, **5**  $\alpha \rightarrow \beta$  ацилоиновой перегруппировки не наблюдается.

Можно предположить следующий механизм  $\alpha \rightarrow \beta$  бензоиновой изомеризации  $\alpha$ -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  $\beta$ -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  $-20^\circ\text{C}$  до комнатной.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  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 $\alpha$ , графитовый монохроматор, CCD детектор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{макс}} = 58.36^\circ$ ).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [6]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с  $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}} \text{ несущего атома}$  ( $n = 1.5$  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 відображенням ( $R_1 = 0.071$  по 1887 відображенням з  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 1.07$ ). Абсолютна конфігурація кристалла встановлена 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 до розчину 2-тиєнілгліоксала (10,0 ммоль, 1.40 г) в бензолі (14 мл). Реакційну масу вдержали при 20°C в течение 35 ч., отриманий осадок отфільтрували і промыли бензолом (4 мл), висушили в вакуумі. Отримано 2.11 г (75.9 %) 2-гідрокси-2-(2''-N,N-диметилгідрозоніл-5''-фурил)-1-(2'-тиєніл)етанона-1 (**3a**), жовті кристали, т. пл. 119–120°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 2.83 (с, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.98 (д, 1H,  $\text{CHON}$ ,  $^3J = 6.6$  Гц), 5.92 (д, 1H,  $\text{CHON}$ ,  $^3J = 6.6$  Гц), 6.31 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 6.47 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 7.01 (с, 1H,  $\text{CH=N}$ ), 7.16 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^4$ ,  $^3J = 5.1$  Гц), 7.90 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$ ,  $^3J = 5.1$  Гц), 7.91 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^3$ ,  $^3J = 3.4$  Гц). ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 2.86 (с, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 5.90 (д, 1H,  $\text{CHON}$ ,  $^3J = 6.0$  Гц), 6.26 (д, 1H,  $\text{CHON}$ ,  $^3J = 6.0$  Гц), 6.39 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.0$  Гц), 6.49 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3.0$  Гц), 7.10 (с, 1H,  $\text{CH=N}$ ), 7.23 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^4$ ,  $^3J = 4.2$  Гц), 8.02 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^3$ ,  $^3J = 3.0$  Гц), 8.031 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$ ,  $^3J = 4.2$  Гц). ІК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430 (OH), 1690 (C=O), 1578 (C=N). МС (ЕІ,  $m/z$ ,  $I_{\text{омн}}$ , %): 279  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (0.58), 278,  $\text{M}^+$ , (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,  $\text{M}^+$ , (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) і 2-метилфурана (27.77 ммоль, 2.28 г) в бензолі (9 мл) вдержали в запаяній ампулі при 18–20°C в течение 44 днів, після чого отриманий осадок отфільтрували і промыли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Отримано 1.65 г (74.0 %) 2-гідрокси-2-(5''-метил-2''-фурил)-1-(2'-тиєніл)етанона-1 (**3b**), безбарвні кристали, т. пл. 141–142°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.24 (с, 3H, Me), 4.26 (уш.с., 1H,  $\text{CHON}$ ), 5.75 (с, 1H,  $\text{CHON}$ ), 5.94 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 6.31 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 7.1 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^4$ ,  $^3J = 4.3$  Гц), 7.67 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^3$ ,  $^3J = 4.3$  Гц), 7.71 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Th}}^5$ ,  $^3J = 3.4$  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,  $\text{Na}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{омн}}$ , %): 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 до розчину 4-метоксифенілгліоксала (1.8043 ммоль, 0.2962 г) в бензолі (3 мл) при -30°C. Реакційну суміш вдержали при 20°C в течение 11 днів, після чого отфільтрували. Фільтрат упарили в вакуумі 30 мм рт. ст. Остаток промыли гексаном (5 мл), висушили в вакуумі 7 мм рт. ст. Отримано 0.444 г (85.7%) 2-гідрокси-1-(4''-метоксифеніл)-2-(5'-N,N-диметилгідрозонілфурил-2')-етанона-1 (**4**), жовті кристали, т. пл. 79–81°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.94 (с, 6H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ), 3.886 (с, 3H, OMe), 5.98 (с, 1H, CH), 6.25 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 6.33 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 6.89 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ,  $^3J = 9.0$  Гц), 7.01 (с, 1H,  $\text{CH=N}$ ), 7.96 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ,  $^2,6J = 9.0$  Гц). МС (FAB,  $m/z$ ,  $I_{\text{омн}}$ , %): 302  $\text{M}^+$  (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 <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2.95 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.07 (с, 1H, CH), 6.31 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.3 Гц), 6.35 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.3 Гц), 7.03 (с, 1H, CH=N), 7.36 (с, 1H, OH), 7.43 (т, 1H, H<sub>Ph</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 6.6 Гц), 7.47 (т, 2H, H<sub>Ph</sub><sup>3',5'</sup>, <sup>3</sup>J = 6.6 Гц), 7.60 (д, 2H, H<sub>Ph</sub><sup>2',6'</sup>, <sup>3</sup>J = 6.6 Гц), 7.65 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц), 8.05 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц). МС (ФАВ, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>, %): 349 [M+H]<sup>+</sup> (36), 348 M<sup>+</sup> (40), 331 [M+H-N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (29), 181 PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)<sup>+</sup> (29), 167 (100). Найдено (%): C 72.35, H 6.08, N 8.31. Расч. для C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): C 72.40, H 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 <sup>1</sup>H (300 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 3.00 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 5.72 (д, 1H, CHOH, <sup>3</sup>J = 5,1 Гц), 6.18 (д, 1H, CHOH, <sup>3</sup>J = 5,1 Гц), 6.56 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц), 7.10 (с, 1H, CH=N), 7.39 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц), 7.49 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц), 7.68 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц). ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 3415 (OH); 1635 (C=O); 1555 (C=N). МС (ЭИ, m/z, I<sub>отн.</sub>, %): 308 M<sup>+</sup>(0,5); 306 M<sup>+</sup>, [M-H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (4,9), 304 [M-H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(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 (%): C 58.84, H 4.72, N 9.02. Расч. для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): C 58.73, H 4.93, N 9.13.

Кристаллы (6) моноклинные, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl·0.25(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO), при 298 К *a* = 26.4863(19) Å, *b* = 5.7593(5) Å, *c* = 11.2223(9) Å, β = 103.999(8)°, V = 1661.0(2) Å<sup>3</sup>, M<sub>r</sub> = 325.01, Z = 4, пространственная группа C2, d<sub>выч</sub> = 1.300 г/см<sup>3</sup>, μ(MoK<sub>α</sub>) = 0.245 мм<sup>-1</sup>, 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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 <sup>1</sup>H (300 Гц, CDCl<sub>3</sub>): 3.08 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 5.79 (уш. с, 1H, CHOH), 6.92 (уш. с, 1H, CHOH), 6.46 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц), 7.20 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц), 7.32 (с, 1H, CH=N), 7.35 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8,4 Гц), 7.45 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц). МС (ЭИ, m/z, I<sub>отн.</sub>, %): 351 M<sup>+</sup>(28); 186 Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sup>+</sup>H(OH) (30); 165 Me<sub>2</sub>NN=CH-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O-C<sup>+</sup>=O (100). Найдено (%): C 51.02, H 4.64, N 8.17. Расч. для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): C 51.30; H 4.31; N 7.98.

Фильтрат упарили и получили 0.20 г (22.0 %) 2-(4''-бромфенил)-1-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этандиона-1,2 (8), красно-коричневая масса. ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 3.00 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.60 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.6 Гц), 7.06 (с, 1H, CH=N), 7.48 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.6 Гц), 7.74 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц), 7.81 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц). МС (ФАВ, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>, %): 350 [M+H]<sup>+</sup> (7.8), 348 [M-H]<sup>+</sup> (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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9 мл) в запаянній ампулі вдержали при 20–23°C в темному місці в течение 120 ч., затем реакційну суміш сконцентрували в вакуумі 30 мм рт. ст. до 1 мл и прилили гексан (5 мл). После вдержки при 5°C в течение 4 днів образований осадок отфільтрували и висушили. 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  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.22 (с, 3H, Me), 4.31 (д, 1H,  $\underline{\text{CHON}}$ ,  $^3J = 6.0$  Гц), 5.90 (д. и уш. с, 2H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$  анд OH,  $^3J = 3.0$  Гц), 6.21 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.0$  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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437 (OH), 1695 (C=O). МС (FAB,  $\text{K}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}$ , %): 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  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^+]$  (14), 139  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^+]$  (38). Найдено (%): С 62.10, Н 4.55. Расч. для  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$  (%): С 62.29, Н 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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – гексан). ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.22 (с, 3H, Me), 4.30 (уш. с, 1H,  $\underline{\text{CHON}}$ ), 5.90 (уш. с, 2H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$  анд OH), 6.21 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.0$  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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440 (OH), 1700 (C=O). МС (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 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,  $\text{K}^+$ ,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 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  $\text{K}^+$  (100). Найдено (%): С 53.08, Н 3.82. Расч. для  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$  (%): С 52.91, Н 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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – гексан). ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.22 (с, 3H, Me), 4.34 (уш. с, 1H,  $\underline{\text{CHON}}$ ), 5.91 (уш. с, 2H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$  анд OH), 6.21 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.0$  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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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,  $\text{K}^+$ ,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %)): 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 (%): С 66.31, Н 4.93. Calc для  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FO}_3$  (%): С 66.66, Н 4.73.

2-Гидрокси-1-(4''-хлорфенил)-2-(5'-*N,N*-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (**12**). *N,N*-диметилгидразон фурфурола (3.90 ммоль, 0.539 г) прибавили к охлажденному до -20 °C раствору 4-хлорфенилглиоксаля (3.90 ммоль, 0.650 г) в  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 мл). Реакційну суміш вдержали при -20 °C в течение недели, затем упарили в вакуумі 7 мм рт. ст. Остаток промыли гексаном и висушили в вакуумі 2мм 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  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 2.85 (с, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 6.13 (уш. с, 2H,  $\text{CHON}$ ), 6.35 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 6.42 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3.3$  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  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.96 (с, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 6.01 (с, 1H,  $\text{CH}$ ); 6.29 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3.3$  Гц), 6.34 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3.3$  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 (%): С 58.91, Н 4.70, N 9.11. Расч. для  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3$  (%): С 58.73, Н 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 Et<sub>2</sub>O (20 мл) при -20 °С, реакційну суміш выдержали при -20 °С в течение недели, затем упарили в вакууме 1 мм рт. ст. при 10°С. 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 <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2.96 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.00 (с, 1H, CH), 6.29 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.3 Гц), 6.34 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.3 Гц), 7.00 (с, 1H, CH=N), 7.58 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц), 7.84 (д, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц). МС (FAB, m/z, I<sub>отн.</sub>, %): 353 [M+H]<sup>+</sup> (21), 352 M<sup>+</sup> (23), 351 [M+H]<sup>+</sup> (28), 350 M<sup>+</sup> (24), 335 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (23), 333 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (23), 167 Me<sub>2</sub>NN=CH-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O-CH<sup>+</sup>(OH) (100). 185 Уш-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sup>+</sup>=O (30). 183 Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sup>+</sup>=O (30). Найдено (%): С 52.01, Н 4.55, N 7.82. Расч. для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): 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*-диметилгидраза 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°С в течение 9 ч. и при 24°С еще 80 ч., затем упарили в вакууме до 3 мл и прибавили гексан (10 мл). Выделенное масло экстрагировали CCl<sub>4</sub> (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 <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2.94 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.00 (с, 1H, CHON), 6.28 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.6 Гц), 6.33 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.6 Гц), 7.00 (с, 1H, CH=N), 7.15 (дд, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, J = 8.7 Гц), 8.01 (дд, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, <sup>F-H</sup>J = 5.25 Гц). МС (ЭИ, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 290 M<sup>+</sup> (24), 167 Me<sub>2</sub>N-N+CH-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O-C<sup>+</sup>H(OH) (83), 123 FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)<sup>+</sup> (100). МС (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 291 [M+H]<sup>+</sup> (39), 290 M<sup>+</sup>(38), 273 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (35), 167 Me<sub>2</sub>N-N+CH-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O-C<sup>+</sup>H(OH) (100), 123 F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sup>+</sup>=O (54). Найдено (%): С 62.11, Н 4.80, N 9.72. Расч. для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): 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 <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 3.12 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.63 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц), 7.03 (с, 1H, CH=N), 7.18 (дд, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, <sup>F-H</sup>J = 8.55 Гц), 7.40 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц), 8.12 (дд, 2H, H<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, <sup>F-H</sup>J = 5.55 Гц). МС (ЭИ, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 288 M<sup>+</sup> (27); 165 Me<sub>2</sub>NN=CH-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O-C<sup>+</sup>=O (100), 123 FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)<sup>+</sup> (25). Найдено (%): N 9.70. Расч. для C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%):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 Et<sub>2</sub>O (20 мл) при -20°С, реакційну суміш выдержали при -20°С 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 <sup>1</sup>H.

3) Раствор *N,N*-диметилгидраза фурфурола (1.615 ммоль) и 4-фторфенилглиоксаля (1.717 ммоль) в бензоле (10 мл) выдержали при 20°С 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 <sup>1</sup>H.

### 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*-

диметилгідразонилфурил-2'-)-етанона-1 (14) выдержали при 10°C в темноте в течение 4 месяцев. Количественная изомеризация произошла в 2-гидрокси-2-(4''-фторфенил)-1-(5'-N,-диметилгідразонилфурил-2')-етанон-1 (16), красную массу, т. пл. 117–120°C (с разл.). ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 3.08 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 5.73 (с, 1H, CH), 6.47 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц), 6.93 (с, 1H, CH=N), 7.02 (дд, 2H, H<sub>Ar</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, J = 8.7 Гц), 7.19 (д, 1H, H<sub>Fur</sub><sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 3.9 Гц), 7.42 (дд, 2H, H<sub>Ar</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, <sup>F-H</sup>J = 5.25 Гц). ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 1640 (C=O), 1600 (C=N). МС (ЭИ, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 290 M<sup>+</sup> (10); 166 Me<sub>2</sub>NN=CH-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O-CH=O<sup>+</sup> (81), 124 FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(=O)<sup>+</sup> (100). МС (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 289 [M+H]<sup>+</sup> (58), 245 (38), 165 (76), 154 (100), 136 (80), 123 (53). Найдено (%): C 62.25, H 5.42. Расч. для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): 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 glyoxales with Electron-Rich Benzenes and π-Excessive Heterocycles. Facile synthesis of Heteroaryl α-Aciloins / 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 α→β 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 Me<sub>2</sub>NN=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*-диметилгідразонилфурил-2')-етанона-1 та встановлена його структура методом рентгеноструктурного аналізу.

*Ключові слова:* бензоїни, арилглюксали, ізомеризація.

The article deals with the interaction of series of arylglyoxals with 2-methylfuran and *N,N*-dimethylhydrazone of 2-furanecarbaldehyde. It is shown that these interactions selectively lead to obtaining unsymmetrical benzoines. It was found that some of them undergo to spontaneous thermal α→β benzoines isomerization while obtaining, which took place at the absence of bases. It is caused by two structure factors: the presence of halogen atom in *para*-site of the aryl moiety and the presence of Me<sub>2</sub>NN=CH-substituent in 5-site of the furane ring. It was suggested the mechanism of thermal rearrangement including intramolecular protonation of the oxygen atom of carbonyl group by hydroxyl group. In turn, it causes the synchronous 1,2-hydride shift as nucleophilic attack on carbonyl

group finally yielding  $\beta$ -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. *Visn. Dnipropetrovsk. Univer., Khimia*, 2000, no. 5, p. 27-32.
2. Ivonin, S. P., Lapandin, A. V., Anishchenko, A. A., Shtamburg, V. G. *Synth. Commun.*, 2004, vol. 34, p. 451-461.
3. Ivonin, S. P., Lapandin, A. V., Anishchenko, A. A., Shtamburg, V. G. *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. J. *Am. Chem. Soc.*, 1932, vol. 54, p. 4756.
6. Sheldrick, G. *Acta Cryst., Sect. A*, 2008, vol. 64, p. 112.
7. van der Sluis, P., Spek, A. L. *Acta Cryst., Sect. A*, 1990, vol. 46, p. 194-201.
8. Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.*, 2003, vol. 36, p. 7-13.

*Надійшла до редколегії 29.05.13*

УДК 678:543.42+544.183.25

A. V. Tokar\*, O. P. Chigvintseva

*Dnipropetrovsk state agrarian university, 25, Voroshilova str., Dnipropetrovsk 49600, Ukraine*

### THE QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF STRUCTURE AND SPECTRAL CHARACTERISTICS FOR MOLECULAR COMPLEXES IN SYSTEM «PENTON-TERLON»

A. B. Токар, О. П. Чигвінцева

*Дніпропетровський державний аграрний університет, вул. Ворошилова, 25, Дніпропетровськ 49600, Україна*

### КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ В СИСТЕМІ «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»

A. B. Токар, О. П. Чигвінцева

*Днепрпетровский государственный аграрный университет, ул. Ворошилова, 25, Днепропетровск 49600, Украина*

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»

С использованием *ab initio* методов квантовой химии исследованы структура и спектральные свойства молекулярных комплексов, образованных расширенным мономерным

\* Corresponding author: Tel.: +380677243352; fax: +380562455357; e-mail address: atokar\_2004@ukr.net