

Д. Литкей, В. П. Хиля, А. Л. Токеш,  
Ш. Антуш, А. В. Туров

### РЕАКЦИЯ ХАЛКОНОВ С N-БРОМСУКЦИНИМИДОМ. ПОЛУЧЕНИЕ АУРОНОВ

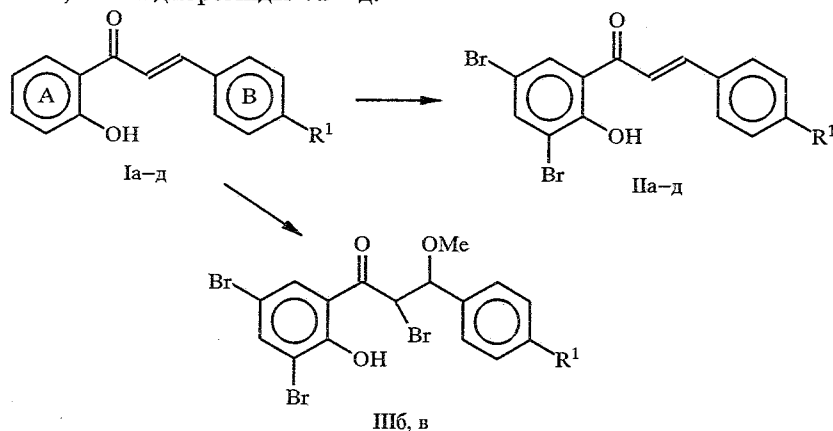
Описана реакция 2'-OR-4-R<sup>1</sup>-халкона с N-бромсукцинимидом (NBS). Найдено, что строение продукта реакции определяется характером заместителей R и R<sup>1</sup>. Синтезированные α-бром-β-метоксидигрохалконы превращены в соответствующие ауроны.

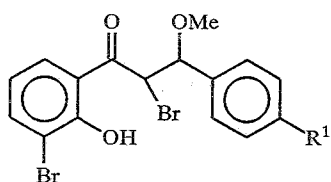
В химии флавоноидов хорошо известны реакция превращения α-галоген-β-алкоксидигрохалконов в ауроны (реакция Вилера [1]) и переход от α-галоген-β-гидроксидигрохалконов через эпоксиды, 3-гидроксифлаваноны к 3-гидроксифлаванам (реакция Расода—Лаймея [2, 3]). Казалось бы, исходные соединения для проведения этих реакций можно получить из дибромидов халконов, которые легко доступны [4]. Однако β-расположенный атом брома в дибромиде замещается при атаке таких нуклеофилов, как вода и спирты, только в том случае, когда В-кольцо дибромиде содержит электронодонорный метоксильный заместитель в пара-положении [5]. Байен с соавторами [6] обнаружили, что бромгидрины из халконов удается получить путем воздействия N-бромацетамида в водном тетрагидрофуране в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты. Доннелли с сотрудниками [7] улучшили эту методику и провели бромметоксилирование различных халконов, применив NBS в метаноле.

При детальном изучении реакции 2'-NHR-халконов (R = H, Ac, Ts) с НБС в метанольном растворе мы нашли, что в зависимости от характера заместителя R может происходить либо бромирование в ядро (R = H или Ts), либо бромметоксилирование (когда R = Ac).

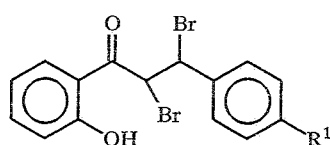
В настоящей работе описана реакция 2'-OR-4-R<sup>1</sup>-халконов с NBS, а также представлены результаты исследований по влиянию природы заместителей R и R<sup>1</sup> на конечные продукты этого превращения.

Реакция 2'-OR-4-R<sup>1</sup>-халконов (Ia—д) с NBS в метаноле контролировалась с помощью ТСХ и после исчезновения исходного халкона смесь продуктов реакции изучалась методом ПМР. Найдено, что полное превращение халконов Ia,в—д требует добавления 2,5 моль NBS. При этом основными продуктами реакции являются дибромхалконы IIa,в—д. В качестве побочного продукта в реакционной смеси обнаружены дигрохалконы IIIв, IVв и дибромиды Vв—д.





IVб, в

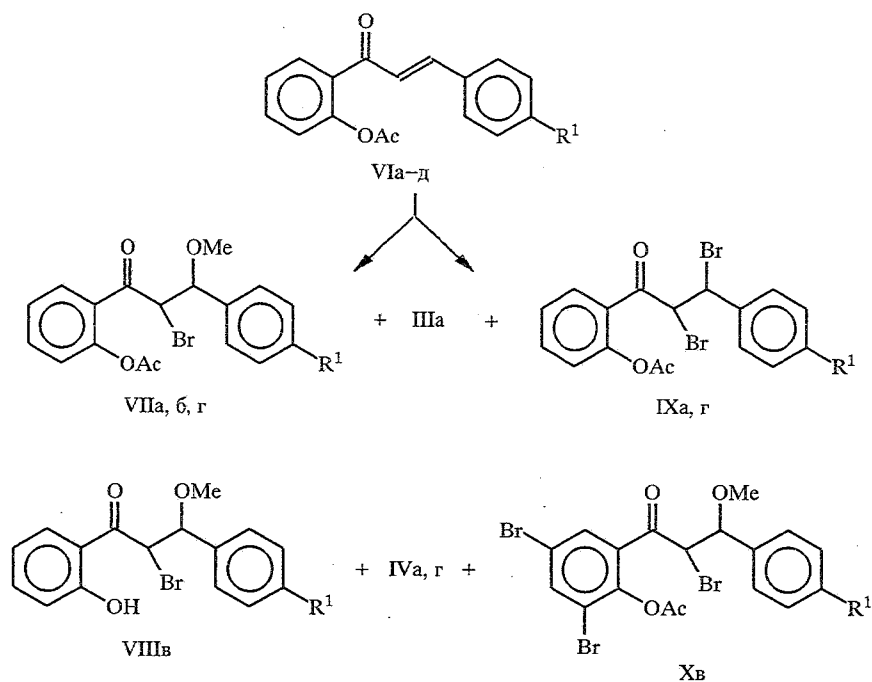


Vб-д

а R<sup>1</sup> = H, б R<sup>1</sup> = OMe, в R<sup>1</sup> = Me, г R<sup>1</sup> = Br, д R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>

В случае халкона Ib при добавлении менее чем 1,25 моль NBS образуется дибромхалкон IIб, а при использовании 2,5 моль NBS основным продуктом является дигидрохалкон IIIб. В реакционной смеси обнаруживаются также заметные количества продуктов IVб и Vб.

Взаимодействие 2'-ацетокси-4-R<sup>1</sup>-халконов (VIa—д) с NBS также может приводить к разным продуктам. Добавление 1,25 моль NBS к халкону VIa ведет к образованию с хорошим выходом дигидрохалкона VIIa. Добавление 2,5 моль NBS приводит к дезацелированному соединению IVa, а после его выделения в маточном растворе остается дигидрохалкон IXa. Еще большие количества NBS (3,5 моль) приводят к образованию смеси продуктов VIIa и IIIa. Основным продуктом в аналогичной реакции халкона VIб с 2,5 моль NBS является дигидрохалкон VIIб.



Из халкона VIв удается получить соединение VIIIв, а в маточном растворе после его отделения содержится в основном продукт Xв. При аналогичных условиях из халкона VIг удается выделить дигидрохалкон IVг. Наряду с ним образуются также соединения VIIг и IXг. Из халкона VIд образуется сложная смесь продуктов, которую не удастся проанализировать с помощью спектроскопии ЯМР. Это не согласуется с последними сообщениями Доннелли и соавторов [7, 9], где описано образование из 2'-ацетокси-4' (5')R-халконов (R = H, OMe, Me, NO, Cl) и NBS только соответствующих 2'-ацетокси-4' (5')-R- $\alpha$ -бром- $\beta$ -метоксигидрохалконов.

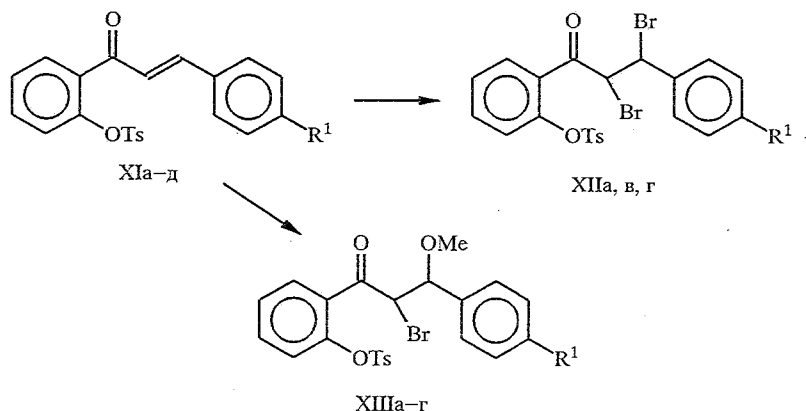
Физические характеристики продуктов взаимодействия  
2'-OR-халконов с NBS

| Исходное соединение | Мол. соотн. NBS | Продукт             | Брутто-формула         | $T_{пл}$ , °C (лит. $T_{пл}$ ) | Выход, % (растворитель) |
|---------------------|-----------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Ia                  | 2,5             | IIa                 | $C_{15}H_{10}Br_2O_2$  | 149...151<br>(150...151 [1])   | 59<br>(EtOH—EtOAc)      |
| Iб                  | 1,25            | IIб                 | $C_{16}H_{12}Br_2O_3$  | 164...166                      | 15 (MeOH)               |
| Iб                  | 2,5             | IIIб                | $C_{17}H_{15}Br_3O_4$  | 142...143                      | 40 (MeOH)               |
|                     |                 | IVб* <sup>2</sup>   | $C_{17}H_{16}Br_2O_4$  | —                              | 40                      |
|                     |                 | Vб* <sup>2</sup>    | $C_{16}H_{14}Br_2O_3$  | —                              | 10                      |
| Iв                  | 2,5             | IIв                 | $C_{16}H_{12}Br_2O_2$  | 144...156                      | 52 (MeOH)               |
|                     |                 | IIIв* <sup>2</sup>  | $C_{17}H_{15}Br_3O_3$  | —                              | 20                      |
|                     |                 | IVв* <sup>2</sup>   | $C_{17}H_{16}Br_2O_3$  | —                              | 10                      |
|                     |                 | Vв* <sup>2</sup>    | $C_{16}H_{14}Br_2O_2$  | —                              | 10                      |
| Iг                  | 2,5             | IIг                 | $C_{15}H_9Br_3O_2$     | 203...205                      | 85<br>(EtOH—EtOAc)      |
|                     |                 | Vг* <sup>2</sup>    | $C_{15}H_{11}Br_3O_2$  | —                              | 10                      |
| VIa                 | 1,25            | VIIa                | $C_{18}H_{17}BrO_4$    | 84...86<br>(84...86 [1])       | 78 (гексан)             |
| VIa                 | 2,5             | IVa                 | $C_{16}H_{14}Br_2O_3$  | 185...187<br>(57...62 [1])     | 63 (гексан)             |
|                     |                 | IXa* <sup>2</sup>   | $C_{17}H_{14}Br_2O_3$  | —                              | 20                      |
| VIa                 | 3,5<br>(54 ч)   | IIIa                | $C_{16}H_{13}Br_3O_3$  | 138...140                      | 37 (гексан)             |
|                     |                 | VIIa                | $C_{18}H_{17}BrO_4$    | 84...86<br>(85...86 [1])       | 25 (гексан)             |
| VIб                 | 2,5             | VIIIб* <sup>2</sup> | $C_{19}H_{19}BrO_5$    | Сироп                          | 90                      |
| VIв                 | 2,5             | VIIIв               | $C_{17}H_{17}BrO_3$    | 98...99                        | 20 (гексан)             |
|                     |                 | Xв* <sup>2</sup>    | $C_{19}H_{17}Br_3O_4$  | —                              | 60                      |
| VIг                 | 2,5             | IVг                 | $C_{16}H_{13}Br_3O_3$  | 140...141                      | 52 (гексан)             |
|                     |                 | VIIIг* <sup>2</sup> | $C_{18}H_{16}Br_2O_4$  | —                              | 20                      |
|                     |                 | IXг* <sup>2</sup>   | $C_{17}H_{13}Br_3O_3$  | —                              | 10                      |
| VIд                 | 2,5             | Сложная смесь       |                        | —                              | —                       |
| XIa                 | 2,5             | XIIa                | $C_{22}H_{18}Br_2O_4S$ | 139...141<br>(139...141 [9])   | 23 (MeOH)               |
|                     |                 | XIIIa* <sup>2</sup> | $C_{23}H_{21}BrO_5S$   | Сироп                          | 50                      |
| XIa                 | 3,5             | XIIa                | $C_{22}H_{18}Br_2O_4S$ | 139...141                      | 57 (MeOH)               |
|                     |                 | XIIIa* <sup>2</sup> | $C_{23}H_{21}BrO_5S$   | —                              | 20                      |
| XIб                 | 1,25            | XIIIб* <sup>2</sup> | $C_{24}H_{23}BrO_6S$   | Сироп                          | 100                     |
| XIв                 | 2,5             | XIIIв* <sup>2</sup> | $C_{23}H_{20}Br_2O_4S$ | Сироп                          | 90                      |
|                     |                 | XIIIв* <sup>2</sup> | $C_{24}H_{23}BrO_5S$   | Сироп                          | 10                      |
| XIг                 | 2,5             | XIIIг* <sup>2</sup> | $C_{23}H_{17}Br_3O_4S$ | Сироп                          | 90                      |
|                     |                 | XIIIг* <sup>2</sup> | $C_{23}H_{20}Br_2O_5S$ | Сироп                          | 10                      |
| XIд                 | 2,5             | XIд                 | $C_{22}H_{17}O_6S$     | 148...150<br>(MeOH)            | 60                      |
|                     |                 | XIIIг* <sup>2</sup> | $C_{23}H_{17}Br_3O_4S$ | Сироп                          | 20                      |
|                     |                 | XIIIг* <sup>2</sup> | $C_{23}H_{20}Br_2O_5S$ | Сироп                          | 10                      |
| XIV                 | 2,5             | XVI                 | $C_{17}H_{16}Br_2O_3$  | 109...110<br>(MeOH)            | 60                      |
|                     |                 | XVIII* <sup>2</sup> | $C_{17}H_{17}BrO_3$    | —                              | 20                      |
| XV                  | 2,5             | XVII* <sup>2</sup>  | $C_{23}H_{20}Br_2O_3$  | Сироп                          | 50                      |
|                     |                 | XIX* <sup>2</sup>   | $C_{23}H_{21}BrO_3$    | Сироп                          | 50*                     |

\* Выход после кристаллизации продукта.

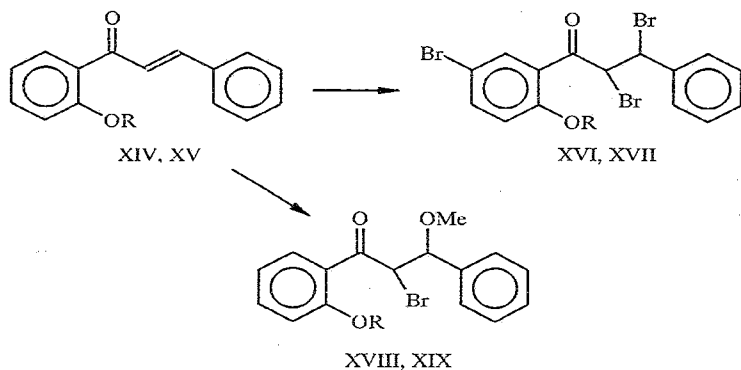
\*2 Выход по данным ПМР.

2'-Тозилхалкон (XIб) переходит в дигидрохалкон XIIIб при мольном соотношении NBS менее 1,25. В то же самое время из XIа при добавлении 2,5 или 3,5 моль NBS образуется дибромид XIIа с выходом 23 и 57% соответственно.



Маточные растворы при этом содержат также и соединение XIIIа (соответственно 70 и 20%). Из халконов XIв,г в основном образуются продукты XIIв,г и в меньшем количестве соединения XIIIв,г. В то же время вещество XIд не реагирует даже с большим избытком NBS. Превращение в продукты XIIг и XIIIг не наблюдается, а из реакционной смеси выделяется исходное соединение.

Основным продуктом реакции халкона XIV с 2,5 моль NBS является соединение XVI, одновременно с небольшим количеством продукта XVIII. В аналогичных условиях халкон XV дает эквимольную смесь дигидрохалконов XVII и XIX.



XIV, XVI, XVIII R = Me; XV, XVII, XIX R = CH<sub>2</sub>Ph

Структура бромированных продуктов, полученных в описанных выше реакциях, подтверждена элементным анализом ИК и ПМР спектров (см. табл. 1 и 2).

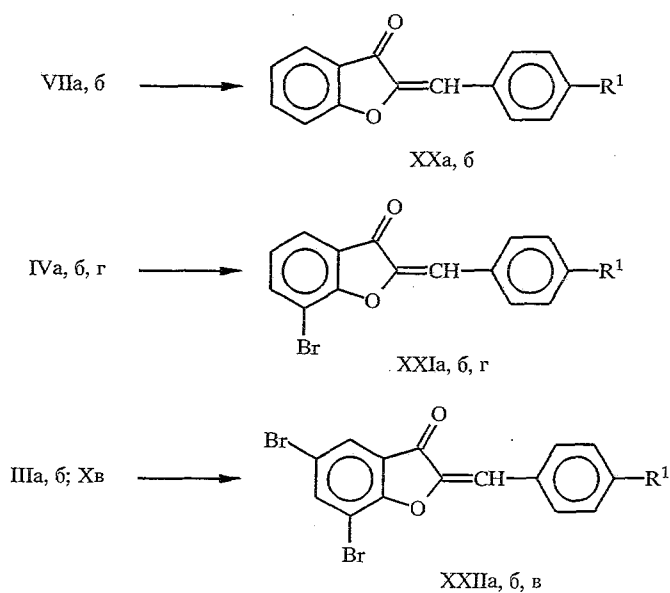
Полученные результаты свидетельствуют о том, что строение основного продукта, полученного взаимодействием 2'-OR-4-R<sup>1</sup>-халконов и NBS определяется характером заместителей R и R<sup>1</sup>.

Полученные α-бром-β-метоксидигидрохалконы (III, IV, VII и X) взаимодействием с метанольным раствором основания с удовлетворительными выходами могут быть превращены в соответствующие ауруны (XX—XII).

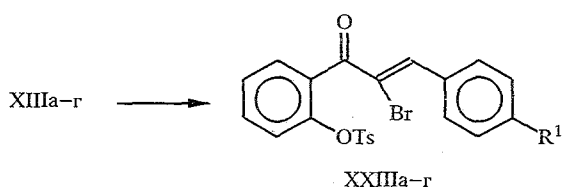
Данные спектров ПМР халконов и дигидрохалконов

| Соединение | Химические сдвиг, $\delta$ , м. д. |      |             |      |            |  |                                  |                          |             |                         |
|------------|------------------------------------|------|-------------|------|------------|--|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------|
|            | протоны фенольного фрагмента       |      |             |      |            | олефиновые и дигидроолефиновые протоны |                                  | протоны бензольного ядра |             |                         |
|            | 2'-R                               | 3'-H | 4'-H        | 5'-H | 6'-H       | $\alpha$ -H                            | $\beta$ -H                       | 2,6-H                    | 3,5-H       | 4-R                     |
| 1          | 2                                  | 3    | 4           | 5    | 6          | 7                                      | 8                                | 9                        | 10          | 11                      |
| Ца         | ОН; 13,5                           | —    | —           | —    | 8,05...7,4 | —                                      | —                                | —                        | —           | —                       |
| Пб         | ОН; 13,65                          | —    | 7,85        | —    | 8,00       | Н; 7,50                                | Н; 7,95                          | 7,63                     | 6,95        | ОСН <sub>3</sub> ; 3,95 |
| Пв         | ОН; 13,65                          | —    | 7,85        | —    | 8,00       | Н; 7,50                                | Н; 7,95                          | 7,65                     | 7,25        | СН <sub>3</sub> ; 2,45  |
| Пг         | ОН; 13,45                          | —    | 7,85        | —    | 8,00       | Н; 7,50                                | Н; 7,95                          | 7,65                     | 7,55        | —                       |
| Пд         | ОН; 13,20                          | —    | 8,4...7,6   | —    | 8,60       | —                                      | 8,4...7,6                        | 8,4...7,55               |             | —                       |
| Ша         | ОН; 12,60                          | —    | 7,85        | —    | 7,95       | Н; 5,05                                | Н; 4,85; ОСН <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,45                     | 7,45        | Н; 7,45                 |
| Шб         | ОН; 12,60                          | —    | 7,85        | —    | 7,95       | Н; 5,05                                | Н; 4,75; ОСН <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,40                     | 7,00        | ОСН <sub>3</sub> ; 3,85 |
| Шв         | ОН; 12,55                          | —    | 7,85        | —    | 7,95       | Н; 5,05                                | Н; 4,80; ОСН <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,00...7,60              |             | СН <sub>3</sub> ; 2,35  |
| IVа        | ОН; 12,05                          | —    | 7,00...7,50 |      | 7,85       | Н; 5,20                                | Н; 4,85; ОСН <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,00...7,50              |             | —                       |
| IVб        | ОН; 12,00                          | —    | 7,00...7,50 |      | 7,80       | Н; 5,15                                | Н; 4,85; ОСН <sub>3</sub> ; 3,20 | 7,00...7,50              |             | ОСН <sub>3</sub> ; 3,90 |
| IVв        | ОН; 12,05                          | —    | 7,00...7,50 |      | 7,90       | Н; 5,15                                | Н; 4,75; ОСН <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,00...7,50              |             | СН <sub>3</sub> ; 2,35  |
| IVг        | ОН; 11,95                          | —    | 7,00...7,60 |      | 7,85       | Н; 5,15                                | Н; 4,85; ОСН <sub>3</sub> ; 3,20 | 7,00...7,50              |             | —                       |
| Vа         | ОН; 12,0                           | —    | 7,00...7,55 |      | —          | Н; 5,70                                | Н; 5,55                          | 7,00...7,55              |             | —                       |
| Vб         | ОН; 12,0                           | —    | 7,00...7,55 |      | —          | Н; 5,70                                | Н; 5,50                          | 7,00...7,55              |             | СН <sub>3</sub> ; 2,30  |
| Vв         | ОН; 12,05                          | —    | 7,00...7,55 |      | —          | Н; 5,60                                | Н; 5,30                          | 7,00...7,55              |             | —                       |
| Vг         | ОН; 12,0                           | —    | 7,20...7,00 |      | —          | Н; 5,65                                | Н; 5,40                          | 7,00...7,50              |             | —                       |
| VIа        | Ac; 2,35                           | 7,15 | 7,60        | 7,40 | 7,90       | Н; 5,05                                | Н; 4,75; ОСН <sub>3</sub> ; 3,20 | 7,40                     | 7,40        | 7,40                    |
| VIб        | Ac; 2,40                           | 7,20 | 7,60        | 7,30 | 7,90       | Н; 5,05                                | Н; 4,70; ОСН <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,30                     | 6,95        | ОСН <sub>3</sub> ; 3,85 |
| VIв        | Ac; 2,35                           | —    | 7,00...7,60 |      | 7,85       | Н; 5,05                                | Н; 4,75; ОСН <sub>3</sub> ; 3,20 | 7,00...7,60              |             | СН <sub>3</sub> ; 2,35  |
| VIб        | ОН; 12,00                          | 7,00 | 7,55        | 7,00 | 7,85       | Н; 5,25                                | Н; 4,85; ОСН <sub>3</sub> ; 3,20 | 7,40                     | 7,25        | СН <sub>3</sub> ; 2,40  |
| IXа        | Ac; 2,35                           | —    | 7,00...7,95 |      |            | —                                      | Н; 5,90                          | Н; 5,65                  | 7,00...7,95 |                         |

| 1     | 2                       | 3       | 4           | 5       | 6    | 7       | 8                                | 9           | 10          | 11                      |
|-------|-------------------------|---------|-------------|---------|------|---------|----------------------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| IXГ   | Ac; 2,35                |         | 7,00...7,95 |         |      | H; 5,95 | H; 5,65                          |             | 7,00...7,95 |                         |
| Xв    | Ac; 2,35                | —       | 7,80        | —       | 7,95 | H; 5,00 | H; 4,75; OCH <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,20        | 7,30        | CH <sub>3</sub> ; 2,45  |
| XIд   | CH <sub>3</sub> ; 2,40  |         | 7,20...8,25 |         |      |         | 7,20...8,25                      |             | 7,2...8,25  |                         |
| XIIа  | CH <sub>3</sub> ; 2,45  |         | 7,35...7,90 |         |      | H; 5,95 | H; 5,50                          |             | 7,35...7,90 |                         |
| XIIв  | CH <sub>3</sub> ; 2,45  |         | 7,30...7,90 |         |      | H; 5,70 | H; 5,45                          |             | 7,30...7,90 |                         |
| XIIг  | CH <sub>3</sub> ; 2,40  |         | 7,10...7,90 |         |      | H; 5,95 | H; 5,50                          |             | 7,10...7,90 | —                       |
| XIIд  | CH <sub>3</sub> ; 2,45  |         | 7,10...8,00 |         |      | H; 6,05 | H; 5,60                          |             | 7,00...8,00 | —                       |
| XIIIа | CH <sub>3</sub> ; 2,35  |         | 7,85...7,25 |         |      | H; 5,15 | H; 4,65; OCH <sub>3</sub> ; 3,15 |             | 7,85...7,25 |                         |
| XIIIб | CH <sub>3</sub> ; 2,40  |         | 7,85...6,95 |         |      | H; 5,15 | H; 4,65; OCH <sub>3</sub> ; 3,15 | 6,95...7,85 |             | OCH <sub>3</sub> ; 3,90 |
| XIIIв | CH <sub>3</sub> ; 2,35  |         | 7,85...7,25 |         |      | H; 5,15 | H; 4,60; OCH <sub>3</sub> ; 3,20 | 7,30...7,85 |             | CH <sub>3</sub> ; 2,45  |
| XIIIг | CH <sub>3</sub> ; 2,35  |         | 7,85...7,25 |         |      | H; 5,15 | H; 4,70; OCH <sub>3</sub> ; 3,15 | 7,30...7,85 |             | —                       |
| XIIIд | CH <sub>3</sub> ; 2,40  |         | 7,85...7,25 |         |      | H; 5,15 | H; 4,90; OCH <sub>3</sub> ; 3,20 | 7,30...7,85 |             | —                       |
| XVI   | OCH <sub>3</sub> ; 3,95 | 6,90    | 7,60        | 7,45    | 7,95 | H; 5,45 | H; 4,80; OCH <sub>3</sub> ; 3,20 |             | 7,4...7,5   |                         |
| XVII  | CH <sub>2</sub> ; 5,25  | 7...7,5 | 7,90        | 7...7,5 | 8,00 | H; 5,50 | H; 4,80; OCH <sub>3</sub> ; 3,15 |             | 7,4...7,5   |                         |
| XVIII | OCH <sub>3</sub> ; 3,80 |         | 7,0...7,8   |         |      | H; 5,60 | H; 4,75; OCH <sub>3</sub> ; 3,30 |             | 7,0...7,8   |                         |
| XIX   | CH <sub>2</sub> ; 5,65  |         | 7,7...7,9   |         |      |         | OCH <sub>3</sub> ; 3,15          |             | 7,7...7,9   |                         |



В аналогичных условиях из 2'-тозилоксипроизводных XIIIa—д образуются  $\alpha$ -бромхалконы XXIIIa—г.



Т а б л и ц а 3

Физические характеристики ауранов  $\alpha$ -бромхалконов

| Исходное соединение | Продукт | Брутто-формула  | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$<br>(лит. $T_{\text{пл}}$ ) | Выход*, %<br>(растворитель) |
|---------------------|---------|---|--|-----------------------------|
| IIIa                | XXIIa   | $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$            | 164...165  | 70 (EtOH)                   |
| IIIб                | XXIIб   | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$         | 194...196  | 30 (EtOH)                   |
| IVa                 | XXIa    | $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrO}_2$                     | 179...181  | 43 (EtOH)                   |
| IVб                 | XXIб    | $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$                  | 151...152  | 30 (EtOH)                   |
| IVг                 | XXIг    | $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$            | 141...142  | 58 (MeOH)                   |
| VIIa                | XXa     | $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$                    | 110...111<br>(108 [1])                                     | 88 (EtOH)                   |
| VIIб                | XXб     | $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$                    | 134...136<br>(135...136 [1])                               | 70 (MeOH)                   |
| Xв                  | XXIIв   | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$         | 155...157  | 70 (EtOH)                   |
| XIIIa               | XXIIIa  | $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrO}_4\text{S}$          | 138...139<br>(138...140 [8])                               | 45 (EtOH)                   |
| XIIIб               | XXIIIб  | $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrO}_5\text{S}$          | 139...141  | 66 (MeOH)                   |
| XIIIв               | XXIIIв  | $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrO}_4\text{S}$          | 85...86  | 45 (EtOH)                   |
| XIIIг               | XXIIIг  | $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}$ | 172...174  | 70 (EtOH)                   |

\* Выход после перекристаллизации продукта.

Структура соединений XX, XXIII была подтверждена данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектропии.

Т а б л и ц а 4

Спектральные характеристики ауранов XX—XXII  
и  $\alpha$ -бромхалконов XXIII

| Соединение | ИК                 |                    | $^1\text{H}$ ЯМР, $\delta$ , м. д., $\text{CDCl}_3$   |
|------------|--------------------|--------------------|---|
|            | $\nu_{\text{C=C}}$ | $\nu_{\text{C=O}}$ |   |
| XXa        | 1656               | 1712               | 7,95 (2H, д. д., $J = 8$ и $1,5$ Гц, 2',6'-H), 7,85 (1H, д. д., $J = 7$ и $1$ Гц, 4-H), 7,65 (1H, м, 6-H), 7,50...7,25 (5H, м, 5,7,3',4',5'-H), 6,90 (1H, с, H $\beta$ )                        |
| XXб        | 1650               | 1700               | 7,90 (д, $J = 10$ Гц, 2',6'-H), 7,80 (1H, д. д., $J = 7,0$ и $1,5$ Гц, 4-H), 7,60 (1H, м, 6-H), 7,40...7,00 (4H, м, 5,7,3',5'-H), 6,90 (1H, с, H $\beta$ ), 3,90 (3H, с, $\text{OCH}_3$ )       |
| XXIa       | 1642               | 1704               | 7,90 (2H, д. д., $J = 8$ и $1,5$ Гц, 2',6'-H), 7,75 (1H, д. д., $J = 7$ и $1,5$ Гц, 4-H), 7,50...7,25 (6H, м, 5,6,7,3',4',5'-H), 6,90 (1H, с, H $\beta$ )                                       |
| XXIб       | 1646               | 1700               | 7,90 (2H, д, $J = 8$ Гц, 2',6'-H), 7,85 (1H, д. д., $J = 7,0$ и $1,5$ Гц, 4-H), 7,60...7,00 (4H, м, 5,6,3',5'-H), 6,90 (1H, с, H $\beta$ ), 3,90 (3H, с, $\text{OCH}_3$ )                       |
| XXIг       | 1648               | 1704               | 7,85 (2H, д, $J = 8$ Гц, 2',6'-H), 7,65 (1H, д. д., $J = 7,0$ и $1,5$ Гц, 4-H), 7,60...7,30 (4H, м, 5,6,3',5'-H), 6,85 (1H, с, H $\beta$ )  |
| XXIIa      | 1646               | 1710               | 7,95 (1H, д, $J = 1$ Гц, 4-H), 7,90 (1H, д, $J = 1$ Гц, 6-H), 7,85 (2H, д. д., $J = 12$ и $1$ Гц, 2',6'-H), 7,60...7,40 (3H, м, 5,3',4'-H), 6,90 (1H, с, H $\beta$ )                            |
| XXIIб      | 1642               | 1702               | 8,00 (2H, д, $J = 8$ Гц, 2',6'-H), 7,95 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 4-H), 7,85 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 6-H), 7,00 (2H, д, $J = 8$ Гц, 3',5'-H), 6,95 (1H, с, H $\beta$ ), 3,90 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ) |
| XXIIв      | 1646               | 1708               | 7,90 (2H, д, $J = 8$ Гц, 2',6'-H), 7,95 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 4-H), 7,85 (1H, $J = 15$ Гц, 6-H), 7,30 (2H, д, $J = 8$ Гц, 3',5'-H), 6,95 (1H, с, H $\beta$ ), 2,40 (3H, с, $\text{OCH}_3$ )     |
| XXIIIa     | 1600               | 1666               | 7,85...7,20 (13H, м, ArH), 7,50 (1H, с, H $\beta$ ), 2,30 (3H, с, $\text{CH}_3$ )   |
| XXIIIб     | 1590               | 1656               | 7,90...6,95 (12H, м, ArH), 7,45 (1H, с, H $\beta$ ), 3,90 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 2,25 (3H, с, $\text{CH}_3$ )  |
| XXIIIв     | 1592               | 1660               | 7,75...7,15 (12H, м, ArH), 7,45 (1H, с, H $\beta$ ), 2,40 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2,25 (3H, с, $\text{CH}_3$ )   |
| XXIIIг     | 1598               | 1664               | 7,75...7,25 (12H, м, ArH), 7,50 (1H, с, H $\beta$ ), 2,35 (3H, с, $\text{CH}_3$ )   |

Масс-спектры соединений XXI, XXII

| Соединение | MS ( $m/z$ , %)  |
|------------|--|
| XXIa       | 302 (98, M+2), 300 (100, M $^+$ ), 272 (6, M-CO), 220 (33, M-HBr), 198 (35, M-C $_6$ H $_5$ -C=CH), 170 (35, M-C $_9$ H $_6$ O), 102 (37, C $_6$ H $_5$ C=CH)                      |
| XXIб       | 332 (10, M+2), 330 (10, M $^+$ ), 299 (4, M-OCH $_3$ ), 252 (100, M+2-HBr), 132 (58, CH $_3$ OC $_6$ H $_4$ C=CH)  |
| XXIг       | 380 (80, M+2), 378 (40, M $^+$ ), 300 (100, M+2-HBr), 299 (60, M-Br), 220 (17, 299-Br), 180 (14, BrC $_6$ H $_4$ C=CH)   |
| XXIIa      | 380 (100, M+2), 378 (50, M $^+$ ), 350 (7, M-CO), 299 (20, M-Br), 276 (20, M-C $_6$ H $_5$ C=CH), 248 (14, M-C $_9$ H $_6$ O), 102 (28, C $_6$ H $_5$ C=CH)                        |
| XXIIб      | 410 (78, M+2), 408 (38, M $^+$ ), 380 (17, M-CO), 328 (4, M-HBr), 276 (5, C $_7$ H $_2$ Br $_2$ O $_2$ ), 197 (6, C $_7$ H $_3$ O $_2$ Br), 132 (100, CH $_3$ OC $_6$ H $_4$ C=CH) |
| XXIIг      | 394 (80, M+2), 392 (40, M), 364 (5, M-CO), 312 (10, M-HBr), 276 (10, C $_7$ H $_2$ Br $_2$ O $_2$ ), 197 (6, C $_7$ H $_3$ O $_2$ Br), 115 (50, CH $_3$ C $_6$ H $_4$ C=CH)        |

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Точки плавления определены на приборе Кофлера, ИК спектры измерены на спектрометре Перкин-Эльмер 283 в таблетках КВг. Спектры ПМР получены на спектрометре WP 200 SY (200 МГц) в растворах в  $\text{CDCl}_3$  (внутренний стандарт ТМС). Масс-спектры получены на приборе VG-7035 при возбуждении электронным ударом 70 эВ. ТСХ проводилась на кизельгеле 60 F254 (DC-Alurolle, Merck). Элюент — толуол-этилацетат в соотношении 4 : 1.

Взаимодействие 2'-OR-4-R'-халконов с N-бромсукцинимидом. Общая методика. К раствору халконов I, VI, XIa—д, XIV и XV (2 ммоль) в метаноле (40 мл) при комнатной температуре и перемешивании добавляли 2,5 моль NBS. В случаях, когда в реакционной смеси через 24 ч обнаруживалось исходное соединение, добавляли еще 2,5 моль NBS. После выдержки в течение 24 ч выпавший продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из растворителя, приведенного в табл. 1. В случаях, когда выпадения осадка продукта не происходило, фильтрат разбавляли водой и экстрагировали хлористым метиленом. Органический слой высушивали от воды прокаленным  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли в вакууме. Остаток кристаллизовали и анализировали с помощью спектроскопии ПМР.

Физические и спектральные данные продуктов приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Общая методика получения ауранов (XXa,б, XXIa,б,г и XXIIa—в) и 2'-OTs- $\alpha$ -бром-4-R-халконов (XXIIIa—г). Раствор 1 ммоль  $\alpha$ -бром- $\beta$ -мексоксидигидрохалкона (IIIa,б, IVa,б,г, VIIIa,б, Xв и XIIIa—г) в метаноле (10 мл) реагировал при комнатной температуре с 8% водным раствором гидроксида натрия (1 мл) в течение 24 ч. Реакционная смесь разбавлялась водой, выпавший продукт отфильтровывали и кристаллизовали из растворителя, приведенного в табл. 3. Физические и спектральные данные полученных продуктов приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

*Авторы выражают благодарность программе INTAS-93 и ГКНТ Украины за финансовую поддержку работы.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donnelly J. A., Fox M. J., Sharma T. C. // *Tetrahedron*. — 1979. — Vol. 35. — P. 875.
2. Limaye S. D. // *Rasayanam*. — 1950. — Vol. 2. — P. 1.
3. Dean F. M. *Natural Occuring Oxygen Ring Compounds*.—Butterworths, London, 1963. — 348 p.
4. Litkei Gy., Bogнар R., Ando // *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* — 1973. — Vol. 76. — P. 95.
5. Fisher F., Arlt W. // *Chem. Ber.* — 1964. — Bd 97. — S. 1910.
6. Bien S., Beer M., Flohr E. // *Israel J. Chem.* — 1967. — Vol. 5. — P. 51.
7. Donnelly J., Higginbotham C. L. // *Monatsh. Chem.* — 1991. — Vol. 122. — P. 83.
8. Litkei Gy., Mester T., Patonay T., Bogнар R. // *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* — 1979. — Vol. 101. — P. 53.
9. Donnelly J. A., Higginbotham C. L. // *Tetrahedron*. — 1990. — Vol. 46. — P. 7219.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко, Киев 252601

Поступило в редакцию 10.03.95