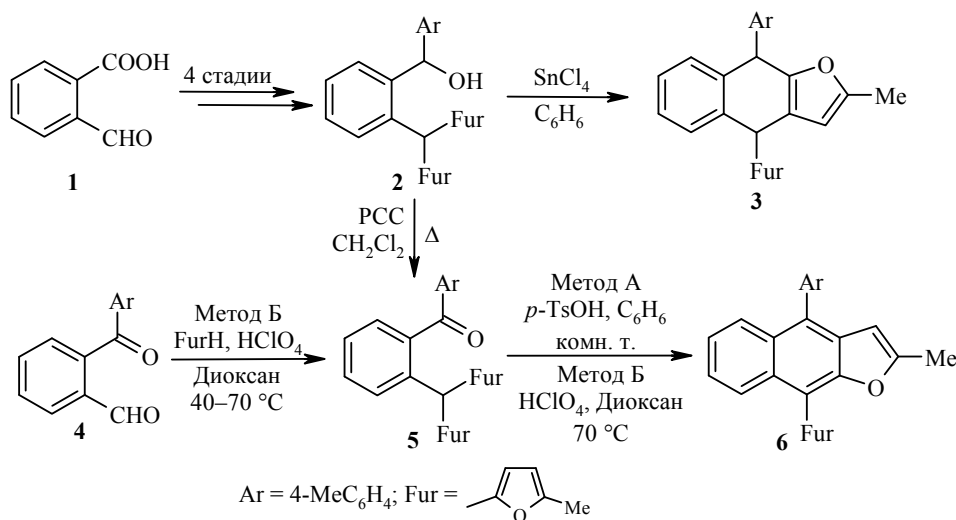


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПРОСТОЙ СИНТЕЗ 4-АРИЛ-9-ФУРИЛНАФТО[2,3-*b*]ФУРАНА

Ключевые слова: арилдифурилметаны, нафто[2,3-*b*]фураны, фураны, циклизация.

Недавно нами было показано, что 2-[ди(2-фурил)метил]бензгидролы **2** в условиях кислотного катализа превращаются не в ожидаемые 4-арил-9-фурил-4,9-дигидронафто[2,3-*b*]фураны, а в изомерные 9-арил-4-фурил-4,9-дигидронафто[2,3-*b*]фураны **3** [1]. Известно, что 9-фурилнафто[2,3-*b*]фураны могут быть получены внутримолекулярной кислотнo-катализируемой конденсацией (2-формиларил)дифурилметанов [2], поэтому мы предположили, что (2-ароиларил)дифурилметаны в присутствии кислотного катализатора должны давать 4-арил-9-фурилнафто[2,3-*b*]фураны. Действительно, обработка соединения **5**, полученного окислением бензгидрола **2**, *n*-толуолсульфокислотой в бензоле позволяет получить нафтофуран **6** с высоким выходом. Однако сам синтез (2-ароиларил)дифурилметана **5** из исходной формилбензойной кислоты **1** осуществляется в 5 стадий, что неизбежно приводит к снижению суммарного выхода продукта **6**.



Мы разработали простой одnoreакторный синтез нафтофурана **6** из 2-ароилбензальдегида **4** и 2-метилфурана (сильвана), заключающийся в термостатировании реагентов при температуре 70 °C в 1,4-диоксане в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты. Нужно отметить, что снижение температуры этой реакции до 40 °C позволяет выделить промежуточный арилдифурилметан **5**.

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Bruker Alpha FT-IR в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **5** записаны на спектрометре Bruker DPX-300 (300 и 75 МГц соответственно), соединения **6** – на спектрометре Bruker Avance-600 (600 и 150 МГц соответственно), стандарт – сигналы остаточных протонов растворителя (CDCl_3 , 7.25 м. д. для ядер ^1H и 77.0 м. д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры получены на спектрометре Kratos MS-30 методом ЭУ (ионизирующее напряжение 70 эВ, температура камеры ионизации 200 °С). Элементный анализ выполнен на приборе Vario MICRO cube CHNS Analyzer. Температуры плавления полученных соединений определены на приборе Stuart SMP30. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах производства ООО Сорбполимер. Для очистки реакционных смесей использовался силикагель марки КСК (производства ООО Сорбполимер, фракция 5–40 мкм).

Соединение **2** получено согласно описанной методике [1], 2-ароилбензальдегид **4** – по методу [3].

2-[Бис(5-метил-2-фурил)метил]фенил-4-метилфенилметанон (5). К раствору 2.00 г (5.4 ммоль) соединения **2** в 50 мл сухого CH_2Cl_2 добавляют 3.00 г (14.0 ммоль) хлорохромата пиридиния (PCC). Реакционную смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре, после чего кипятят в течение 1 ч. По окончании реакции реакционную смесь экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 50 мл), органический слой отделяют. Объединённые органические фракции сушат над безводным Na_2SO_4 и упаривают досуха в вакууме. Остаток очищают пропусканием через тонкий слой силикагеля (элюент CH_2Cl_2 – петролейный эфир, 1:8), после перекристаллизации получают 1.25 г (63%) соединения **5** в виде бледно-жёлтого порошка. Т. пл. 84–85 °С (CH_2Cl_2 – петролейный эфир, 1:8). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1653, 1603, 1293, 1277, 1266, 1251, 1218, 1020, 927, 795, 779, 745. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.17 (6H, с, 2FurCH₃); 2.41 (3H, с, ArCH₃); 5.74 (1H, с, CHFur₂); 5.79 (2H, д, $J = 3.0$, H Fur); 5.84 (2H, д, $J = 3.0$, H Fur); 7.22 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.28–7.30 (2H, м, H Ar); 7.36–7.45 (2H, м, H Ar); 7.65 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7 (2C); 21.9; 41.1; 106.2 (2C); 108.8 (2C); 126.4; 128.6; 129.1 (2C); 129.5; 130.3; 130.6 (2C); 135.3; 138.9; 139.0; 144.1; 151.5 (2C); 152.3 (2C); 198.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 [M]⁺ (28), 327 (90), 288 (100), 245 (37), 165 (35), 119 (47), 91 (45), 59 (33), 43 (36). Найдено, %: C 81.24; H 6.07. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 81.06; H 5.99.

2-Метил-9-(5-метил-2-фурил)-4-(4-метилфенил)нафто[2,3-*b*]фуран (6). А. К раствору 1.00 г (2.7 ммоль) соединения **5** в 15 мл сухого бензола добавляют 0.70 г (3.7 ммоль) *p*-TsOH, после чего перемешивают 1 ч при комнатной температуре. По окончании реакции реакционную смесь выливают в 100 мл воды, органический слой отделяют, а водный экстрагируют EtOAc (4 × 50 мл). Объединённые органические фракции сушат над безводным Na_2SO_4 и упаривают досуха в вакууме. Остаток очищают пропусканием через слой силикагеля (элюент CH_2Cl_2 – петролейный эфир, 1:10), после перекристаллизации получают 0.83 г (87%) соединения **6** в виде бледно-жёлтого порошка.

Б. К раствору 1.00 г (4.4 ммоль) соединения **4** и 1.20 мл (12.1 ммоль) сивлана в 10 мл 1,4-диоксана прикапывают 0.05 мл 70% хлорной кислоты. Реакционную смесь термостатируют в течение 1 ч при 70 °С. По окончании реакции реакционную смесь выливают в 100 мл воды, органический слой отделяют, а водный экстрагируют EtOAc (4 × 50 мл). Объединённые органические фракции сушат над безводным Na_2SO_4 и упаривают досуха в вакууме. Продукт выделяют аналогично методу А, выход 1.27 г (81%). Т. пл. 135–136 °С (CH_2Cl_2 – петролейный эфир, 1:10). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1601, 1550, 1513, 1439, 1377, 1332, 1198, 1129, 1099, 1024, 921, 812, 790, 758. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.48 (3H, с, CH₃); 2.50 (3H, с, CH₃); 2.53 (3H, с, CH₃); 6.31 (1H, д, $J = 3.3$, H Fur); 6.32 (1H, с, H-3); 6.93 (1H, д, $J = 3.3$, H Fur); 7.35–7.38 (1H, м, H Ar); 7.36 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.42 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.47–7.50 (1H, м, H Ar); 7.95–7.97 (1H, м, H Ar); 8.59–8.61 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.9; 14.4; 21.3; 102.3; 107.4; 108.9; 112.9; 123.8; 124.8; 126.0; 126.1; 128.9; 129.0; 129.1 (2C);

129.6; 130.4; 130.5 (2С); 135.4; 137.0; 146.8; 150.6; 152.4; 158.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 352 [M]⁺ (100), 309 (8), 265 (7), 176 (4), 43 (12). Найдено, %: С 85.20; Н 5.70. C₂₅H₂₀O₂. Вычислено, %: С 85.20; Н 5.72.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00254-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Бутин, А. В. Финько, Е. В. Сударкин, Ф. А. Циунчик, ХГС, 776 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 644 (2011).]
2. A. V. Butin, V. V. Mel'chin, V. T. Abaev, W. Bender, A. S. Pilipenko, G. D. Krapivin, *Tetrahedron*, **62**, 8045 (2006).
3. A. Kotali, M. Papapetrou, V. Dimos, P. A. Harris, *Org. Prep. Proced. Int.*, **30**, 177 (1998).

А. В. Финько^а, О. В. Сердюк^б, А. В. Бутин^{а,в*}

^а НИИ ХГС Кубанского государственного технологического университета, ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Россия
e-mail: alexander_butin@mail.ru

Поступило 23.01.2012

^б Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: oserduke@mail.ru

^в Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия
e-mail: alexander_butin@mail.ru

ОБРАЗОВАНИЕ 3-[2-ОКСО-2-(2-ГЕТЕРИЛ)ЭТИЛИДЕН]- 3,4-ДИГИДРОХИНОКСАЛИН-2(1H)-ОНОВ В РЕАКЦИИ 5-АРИЛ-4-ГЕТЕРОИЛ-3-ГИДРОКСИ-1-ТИАЗОЛИЛ- 3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Ключевые слова: 5-арил-4-гетероил-3-гидрокси-1-тиазолил-3-пирролин-2-оны, *o*-фенилендиамин, хиноксалоны, бинуклеофилы.

Ранее было показано, что в реакции 1,5-диарил-4-этоксикарбонилтетрагидропиррол-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином образуются дигидропирроло-[2,3-*b*]хиноксалины [1]. Аналогичный процесс, сопровождающийся дегидрированием, протекает при сплавлении 1,5-диарил-3-гидрокси-4-метилсульфонил-3-пирролин-2-онов с *o*-фенилендиамином [2]. В случае взаимодействия 1,5-диарил-4-*трет*-бутоксикарбонилтетрагидропиррол-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином единственным продуктом реакции являются 1,2-диарил-3,10-диоксо-1,2,4,9-тетрагидропирроло[3,4-*b*][1,5]бензодиазепины [3].

С целью дальнейшего исследования свойств замещённых пиррол-2,3-дионов, нами изучена реакция 5-арил-4-гетероил-3-гидрокси-1-тиазолил-3-пирролин-2-онов с *o*-фенилендиамином. Исходные соединения были получены по описанной ранее методике [4].