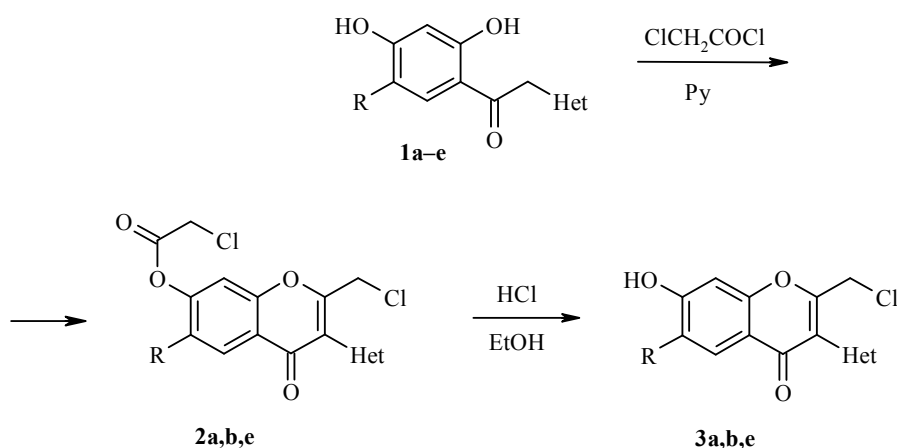


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ α -АЗОЛИЛ-2-ГИДРОКСИ-АЦЕТОФЕНОНОВ С ХЛОРАЦЕТИЛХЛОРИДОМ

Ключевые слова: α -азагетарил-2-гидроксиацетофеноны, 3-азолил-7-гидрокси-2-хлорметилхромоны, ацилирование.

В патенте [1] сообщается о синтезе 7-гидрокси-2-хлорметилизофлавонов конденсацией α -арил-2-гидроксиацетофенонов с ангидридом хлоруксусной кислоты и последующим кислотным гидролизом 7-ацилоксигруппы. В процессе изучения реакционной способности α -гетарил-2-гидроксиацетофенонов типа **1** нами было показано, что при ацилировании хлорацетилхлоридом производного с 5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ильным заместителем образуется 2-хлорметилхромон типа **2** [2], тогда как α -(2-иридил)- и α -(2-хинолил)производные образуют продукты дальнейшей внутримолекулярной циклизации с аннелированием ядер индолизина или пирролохинолина к хромоновому циклу [3, 4].



1–3 a R = Et, Het = 4-метилтиазол-2-ил, **b** R = Hex, Het = бензотиазол-2-ил,
c R = Pr, Het = 1-метилбензимидазол-2-ил, **d** R = Et, Het = 3-изоксазол-2-ил,
e R = Et, Het = 1-фенилпиразол-4-ил

Для определения границ применимости данного метода синтеза 3-гетарил-2-хлорметилхромонов мы вводили в реакцию ацетофеноны с 4-метилтиазол-2-ильным (**1a**), 2-бензотиазольным (**1b**), 1-метилбензимидазол-2-ильным (**1c**), 3-изоксазол-2-ильным (**1d**) и 1-фенилпиразол-4-ильным (**1e**) заместителями. Оказалось, что кетоны **1a,b** при обработке избытком хлорацетилхлорида и пиридина в диоксане или ацетонитриле с удовлетворительными выходами уже при комнатной температуре дают соответс-

твующие хлорацетоксипродукты **2a,b**, которые в спирте в присутствии HCl гидролизуют до 7-гидроксихромонов **3a,b**. В то же время провести циклизацию кетонов **1c** и **1d** не удалось ни в мягких условиях, ни при нагревании, а из кетона **1e** был получен продукт **3e**, но лишь с незначительным выходом.

Таким образом, данный метод оказался действенным для синтеза 2-хлорметилхромонов лишь с серусодержащими азольными заместителями в положении 3.

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury 400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт TMS. Температуры плавления измерены на малогабаритном наблюдательном столике типа Voetius с наблюдательным устройством РНМК 0.5 фирмы VEB Analytic.

3-(4-Метил-1,3-тиазол-2-ил)-4-оксо-2-хлорметил-6-этил-4H-хромен-7-ил-хлорацетат (2a). К раствору 1.38 г (5 ммоль) соединения **1a** в 15 мл MeCN прибавляют 1.19 г (15 ммоль) пиридина и 1.69 г (15 ммоль) хлорацетилхлорида, выдерживают 24 ч при комнатной температуре и отфильтровывают выпавший осадок. Выход 44%. Т. пл. 147–148 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.26 (3H, т, $J = 7.2$, 6-CH₃CH₂); 2.55 (3H, с, 4'-CH₃); 2.70 (2H, к, $J = 7.2$, 6-CH₃CH₂); 4.68 (2H, с, COCH₂Cl); 5.56 (2H, с, 2-CH₂Cl); 7.33 (1H, с, H-5'); 7.64 (1H, с, H-8); 8.11 (1H, с, H-5). Найдено, %: N 3.67; S 7.59. C₁₈H₁₅Cl₂NO₄S. Вычислено, %: N 3.40; S 7.78.

3-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-6-(n-гексил)-4-оксо-2-хлорметил-4H-хромен-7-ил-хлорацетат (2b). Получен из соединения **1b** аналогично продукту **2a**. Выход 54%. Т. пл. 132 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.89 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 1.30–1.36 (6H, м, (CH₂)₃); 1.58–1.62 (2H, м, CH₂(CH₂)₃CH₃); 2.68 (2H, т, $J = 7.2$, CH₂(CH₂)₄CH₃); 4.66 (2H, с, COCH₂Cl); 5.58 (2H, с, 2-CH₂Cl); 7.46 (1H, т, $J = 8.0$, H-6'); 7.53 (1H, т, $J = 8.0$, H-5'); 7.68 (1H, с, H-8); 8.06–8.11 (3H, м, H-5,4',7'). Найдено, %: N 2.60; S 6.33. C₂₅H₂₃Cl₂NO₄S. Вычислено, %: N 2.78; S 6.36.

7-Гидрокси-3-(4-метил-1,3-тиазол-2-ил)-2-хлорметил-6-этил-4H-хромен-4-он (3a). Раствор 1.23 г (3 ммоль) соединения **2a** кипятят в смеси 50 мл EtOH и 1 мл 37% HCl 1.5 ч, выдерживают 24 ч при комнатной температуре и отфильтровывают выпавший осадок. Выход 88%. Т. пл. 213 °С (разл.) (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, т, $J = 7.2$, 6-CH₃CH₂); 2.57 (3H, с, 4'-CH₃); 2.67 (2H, к, $J = 7.2$, 6-CH₃CH₂); 5.51 (2H, с, 2-CH₂Cl); 6.92 (1H, с, H-5'); 7.27 (1H, с, H-8); 7.83 (1H, с, H-5); 10.90 (1H, с, OH). Найдено, %: N 3.99; S 9.47. C₁₆H₁₄ClNO₃S. Вычислено, %: N 4.17; S 9.55.

3-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-6-(n-гексил)-7-гидрокси-2-хлорметил-4H-хромен-4-он (3b). Получен из соединения **2b** аналогично продукту **3a**. Выход 94%. Т. пл. 188 °С (разл.) (из EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.90 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 1.34 (6H, м, (CH₂)₃); 1.61 (2H, м, CH₂(CH₂)₃CH₃); 2.63 (2H, т, $J = 7.2$, CH₂(CH₂)₄CH₃); 5.55 (2H, с, 2-CH₂Cl); 6.94 (1H, с, H-8); 7.41 (1H, т, $J = 8.0$, H-6'); 7.50 (1H, т, $J = 8.0$, H-5'); 7.84 (1H, с, H-5); 8.03 (1H, д, $J = 8.0$, H-4'); 8.06 (1H, д, $J = 8.0$, H-7'); 10.87 (1H, с, OH). Найдено, %: N 3.33; S 7.33. C₂₃H₂₂ClNO₃S. Вычислено, %: N 3.27; S 7.49.

7-Гидрокси-3-(1-фенилпиразол-4-ил)-2-хлорметил-6-этил-4H-хромен-4-он (3e). К раствору 0.41 г (1.2 ммоль) 2,4-дигидрокси- α -(1-фенилпиразол-4-ил)-5-этил-ацетофенона (**1e**) в 5 мл MeCN прибавляют 0.5 г (5 ммоль) триэтиламина и 0.56 г (5 ммоль) хлорацетилхлорида, кипятят в течение 1.5 ч и обрабатывают водой. Отделяют образовавшееся масло, кипятят в этаноле и отфильтровывают выпавший осадок. Выход 6%. Т. пл. 273 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.23 (3H, т, $J = 7.2$, 6-CH₃CH₂); 2.67 (2H, к, $J = 7.2$, 6-CH₃CH₂); 4.73 (2H, с, 2-CH₂Cl); 6.86 (1H, с, H-8); 7.30 (1H, т, $J = 7.6$, H-4"); 7.49 (2H, т, $J = 7.6$, H-3",5"); 7.75 (1H, с, H-5'); 7.84 (1H, с, H-5); 7.85 (2H, д, $J = 7.6$, H-2",6"); 8.54 (1H, с, H-3'); 10.69 (1H, с, OH). Найдено, %: N 7.20. C₂₁H₁₇ClN₂O₃. Вычислено, %: N 7.36.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.-G. Cassella Farbwerke Mainkur, GB Pat. Appl. 1016088 (1964).
2. Т. В. Шокол, В. В. Семенюченко, В. П. Хиля, ХГС, 1840 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1588 (2004)].
3. И. П. Купчевская, В. П. Хиля, Докл. АН УССР, Сер. Б, № 5, 66 (1981).
4. В. П. Хиля, Н. Г. Горбуленко, А. Н. Чернов, В. Н. Ковалев, А. Н. Гулевский, М. С. Лукьянчиков, С. А. Васильев, РФ Пат. 2066322; *Б. И.*, № 25, 175 (1996).

Т. В. Шокол*, Н. В. Горбуленко, В. П. Хиля

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 60, Киев 01601, Украина
e-mail: shokol_tv@mail.univ.kiev.ua

Поступило 15.02.2011

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1568

ДЕВИНИЛИРОВАНИЕ *N*-ВИНИЛПИРРОЛОВ АЦЕТАТОМ РТУТИ(II)

Ключевые слова: ацетат ртути(II), *N*-винилпиррол, пиррол, девинилирование.

N-Винильная группа является одной из эффективных и атомэкономных групп для защиты NH-функции в азолах [1]. Её удаление осуществляется различными методами: окислением (KMnO₄ [2, 3], озонлизом [4, 5]), кислотным гидролизом [6–8] и ацетомеркурированием с последующей обработкой NaBH₄ [6–13].

Синтетическое использование соединений пиррольного ряда ограничивается сравнительно небольшим набором доступных NH-пирролов, поскольку их синтезы, как правило, многостадийны, трудоёмки и зачастую требуют дорогих или небезопасных в обращении металлоорганических реагентов [14, 15]. В то же время разнообразные *N*-винилпирролы – по сути, защищённые пирролы – легко и с высоким выходом получаются из дешёвых и доступных кетонов и ацетиленов по реакции Трофимова [16, 17].

Отсюда понятна необходимость усовершенствования методов девинилирования *N*-винилпирролов. В настоящее время наиболее эффективный из них заключается в последовательной обработке *N*-винилпирролов ацетатом ртути(II) и боргидридом натрия в водно-органической среде. Эти условия обладают очевидными препаративными и экологическими недостатками: использование больших количеств высокотоксичного ацетата ртути(II) и сильного восстановителя, к которому не толерантны многие важные функциональные группы, например альдегидная или ацильная. Между тем, ни то, ни другое не имеет химического обоснования. В самом деле, согласно известным данным по ацетоксимеркурированию *O*- и *N*-винильных производных [18, 19], реакция *N*-винилпиррола (**1**) с ацетатом ртути(II) должна приводить к аддукту **2**, гидролиз которого даёт нестойкий полуаминаль **3**, распадающийся далее на пиррол и ацетоксимеркурацетальдегид (**4**).