

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

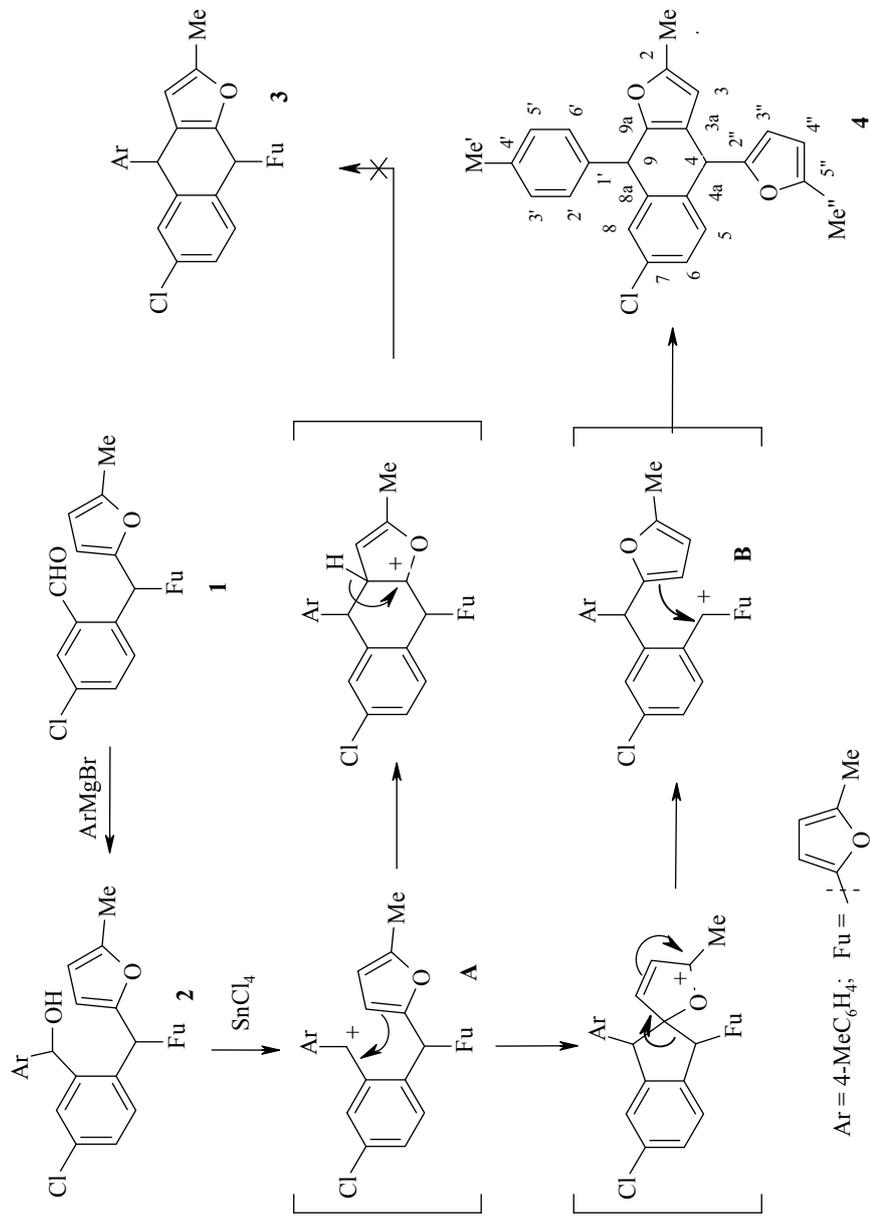
НЕОБЫЧНОЕ КИСЛОТНОКАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
2-[ДИ(2-ФУРИЛ)МЕТИЛ]БЕНЗГИДРОЛОВ

Ключевые слова: 4,9-дигидронафто[2,3-*b*]фураны, 2-(дифурилметил)бензгидролы, фураны, кислотный катализ, миграция.

Ранее было показано [1, 2], что 2-[ди(2-фурил)метил]бензойные кислоты в присутствии кислотного катализатора могут превращаться в соединения различной структуры. Так, обработка этих кислот этанольным раствором хлористого водорода приводит к рециклизации одного из фурановых циклов с образованием изокумаринов [1], при этом карбоксильная группа реагирует как O-нуклеофил. В смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии безводного хлористого цинка 2-[ди(2-фурил)метил]бензойные кислоты превращаются в 9-фурилнафто[2,3-*b*]фураны [2]. В этом случае реакция протекает по пути электрофильной циклизации, а карбоксильная функция участвует в ней в качестве C-электрофила.

С одной стороны, известно, что производные 2-[ди(2-фурил)метил]бензилового спирта в этанольном растворе хлористого водорода превращаются в изохромены [3], гидроксиметильная группа проявляет в этой реакции свойства O-нуклеофила. С другой стороны, в кислотных условиях бензиловые спирты могут протонироваться с образованием соответствующих карбокатионов, являющихся C-электрофилами. Поэтому изначально целью нашей работы был поиск таких условий проведения реакции, при которых мы смогли бы превращать производные 2-[ди(2-фурил)метил]бензилового спирта в 4,9-дигидронафто[2,3-*b*]фураны. Однако все наши попытки осуществить указанную реакцию оказались безуспешными, что мы связываем с малой стабильностью образующегося бензильного катиона.

Для повышения стабильности возникающего в ходе реакции карбокатиона, мы синтезировали бензгидрол **2** взаимодействием альдегида **1** [2] с *n*-толилмагнибромидом. Однако в результате обработки арилдифурилметана **2** четыреххлористым оловом вместо ожидаемого соединения **3** мы получили дигидронафтофуран **4** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 2 : 1. Структура диастереомеров подтверждена методами двумерной спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC, ^1H , ^1H -NOESY), однако имеющиеся данные не позволяют в настоящее время определить относительную конфигурацию этих диастереомеров.



Мы полагаем, что реакция начинается с образования карбокатиона **A**, который изомеризуется в катион **B** в результате электрофильной атаки катионного центра по α -положению одного из фурановых циклов с последующей миграцией этого цикла [4, 5]; дальнейшая электрофильная циклизация приводит к образованию соединения **4**.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно), двумерные спектры получены на приборе Bruker Avance 600 в CDCl_3 , стандарт – сигналы остаточных протонов растворителя (CDCl_3 , 7.25 для ^1H и 77.0 м. д. для ЯМР ^{13}C). Масс-спектры получены на спектрометре Kratos MS-30 методом ЭУ (ионизирующее напряжение 70 эВ, температура камеры ионизации 200 °С). Для очистки реакционных смесей использовался силикагель марки КСК (производства ООО Сорбполимер, фракция 5–40 мкм).

[2-Ди(5-метил-2-фурил)метил-5-хлорофенил](4-метилфенил)метанол (2). К толилмагнийбромиду, приготовленному из 0.8 г (33 ммоль) магния и 4.3 г (25 ммоль) 4-бромтолуола в 100 мл абсолютного эфира, при перемешивании по каплям добавляют раствор 4.7 г (15 ммоль) соединения **1** в 50 мл абсолютного эфира, не допуская сильного кипения реакционной смеси. Затем реакционную массу перемешивают ещё 2 ч при кипячении. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь осторожно при тщательном перемешивании выливают в 500 мл холодной воды и оставляют на ночь. После чего реакционную смесь фильтруют, отделяют органический слой, а водный слой экстрагируют этилацетатом (3×100 мл). Объединённые органические фракции сушат безводным Na_2SO_4 , очищают активированным углём и упаривают досуха в вакууме. Получают 4.63 г (76%) соединения **2** в виде светло-жёлтого масла, которое используют далее без дополнительной очистки.

2-Метил-9-(4-метилфенил)-4-(5-метил-2-фурил)-7-хлор-4,9-дигидронафто-[2,3-*b*]фуран (4). К раствору 4.1 г (10 ммоль) соединения **2** в 100 мл абсолютного бензола при интенсивном перемешивании добавляют по каплям 3 мл SnCl_4 . Реакционную смесь перемешивают 5–10 мин при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь выливают в 250 мл воды, нейтрализуют NaHCO_3 до pH 7, органический слой отделяют, а водный экстрагируют этилацетатом (4×50 мл). Объединённые органические фазы сушат безводным Na_2SO_4 и упаривают досуха в вакууме. Остаток предварительно очищают пропусканием через слой силикагеля (элюент хлористый метилен–петролейный эфир, 1 : 10). Остаток, представляющий собой жёлтое масло, разделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле (фракция 5/40 мкм), элюент петролейный эфир.

Основной диастереомер соединения 4 получают в виде белого порошка. Т. пл. 169–170 °С (из петролейного эфира). Выход 1.39 г (36%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.19 (3H, с, CH_3); 2.24 (3H, с, CH_3 "); 2.32 (3H, с, CH_3 "); 5.18 (1H, д, $J = 4.2$, H-9); 5.26 (1H, д, $J = 4.2$, H-4); 5.87 (1H, д, $J = 3.0$, H-4"); 5.88 (1H, с, H-3); 5.94 (1H, д, $J = 3.0$, H-3"); 7.02 (2H, м, AA'BB'-система, H-2',6'); 7.08 (1H, д, $J = 2.3$, H-8); 7.11 (2H, м, AA'BB'-система, H-3',5'); 7.12 (1H, д, д, $J = 2.3$, $J = 8.4$, H-6); 7.29 (1H, д, $J = 8.4$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (CH_3 "); 13.7 (CH_3 "); 21.1 (CH_3 "); 38.1 (C-4); 44.2 (C-9); 105.4 (C-3); 106.0 (C-4"); 107.2 (C-3"); 117.2 (C-3a); 126.7 (C-6); 128.4 (C-2',6'); 129.5 (C-3',5'); 130.0 (C-8); 130.7 (C-5); 132.4 (C-7); 133.6 (C-4a); 136.5 (C-4"); 139.5 (C-8a); 140.1 (C-1'); 147.9 (C-9a); 151.5 (C-5"); 151.9 (C-2); 154.9 (C-2"). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 390/388 [$\text{M}]^+$ (23/62), 347/345 (21/60), 308/306 (35/100), 296 (34), 253 (16), 219 (15), 101 (15), 59 (45), 43 (53). Найдено, %: C 77.35; H 5.49. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClO}_2$. Вычислено, %: C 77.21; H 5.44.

Минорный диастереомер соединения 4 получают в виде белого порошка, т. пл. 146–147 °С (из петролейного эфира). Выход 0.74 г (19%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.22 (3H, с, CH₃); 2.27 (3H, с, CH₃"); 2.32 (3H, с, CH₃"); 5.11 (1H, д, *J* = 4.0, H-9); 5.16 (1H, д, *J* = 4.0, H-4); 5.87 (1H, д, *J* = 3.0, H-4"); 5.90 (1H, д, *J* = 3.0, H-3"); 5.95 (1H, с, H-3); 7.10 (2H, м, AA'BB'-система, H-3',5'); 7.14 (1H, д, *J* = 2.3, H-8); 7.16 (1H, д, д, *J* = 2.3, *J* = 8.3, H-6); 7.17 (2H, м, AA'BB'-система, H-2',6'); 7.40 (1H, д, *J* = 8.3, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.6 (CH₃"); 13.7 (CH₃); 21.0 (CH₃"); 38.3 (C-4); 44.4 (C-9); 105.5 (C-3); 106.0 (C-4"); 106.6 (C-3"); 116.7 (C-3a); 126.7 (C-6); 128.5 (C-2',6'); 129.3 (C-3',5'); 130.0 (C-8); 131.2 (C-5); 132.4 (C-7); 133.4 (C-4a); 136.4 (C-4'); 139.5 (C-8a); 140.2 (C-1'); 148.2 (C-9a); 151.4 (C-5"); 152.0 (C-2); 155.3 (C-2"). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 390/388 [M]⁺ (36/100), 347/345 (28/83), 308 (44), 253 (37), 218 (23), 119 (15), 59 (27), 43 (72). Найдено, %: C 77.13; H 5.47. C₂₅H₂₁ClO₂. Вычислено, %: C 77.21; H 5.44.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. (мероприятие 1.3.1, государственный контракт № П2347) и при поддержке Совета по грантам при президенте РФ (грант МК-4902.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. T. Abaev, A. S. Dmitriev, A. V. Gutnov, S. A. Podelyakin, A. V. Butin, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 1195 (2006).
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. V. Butin, V. T. Abaev, V. V. Mel'chin, A. S. Dmitriev, A. S. Pilipenko, A. S. Shashkov, *Synthesis*, 1798 (2008).
4. C. S. Schneider, K. H. Pook, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 877 (1986).
5. V. T. Abaev, F. A. Tsiunchik, A. V. Gutnov, A. V. Butin, *J. Heterocycl. Chem.*, **45**, 475 (2008).

А. В. Бутин*, **А. В. Финько**, **Е. В. Сударкин**,
Ф. А. Циунчик

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

Поступило 14.04.2011