

Ф. А. Циунчик, В. Т. Абаев^а, А. В. Бутин

НОВЫЙ СИНТЕЗ 2-НИТРОАРИЛДИФУРИЛМЕТАНОВ

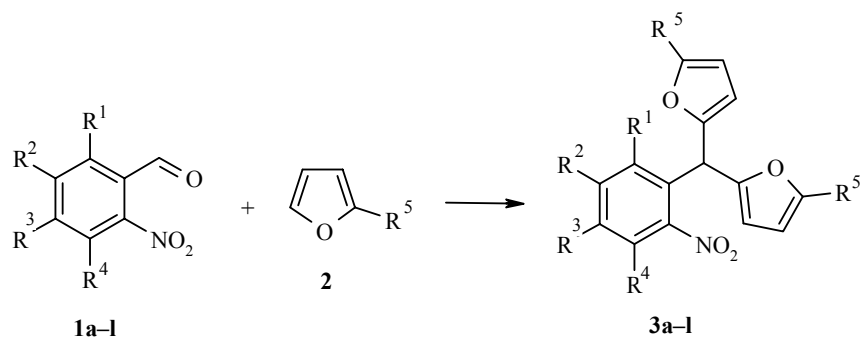
Разработан новый подход к синтезу 2-нитроарилдифурилметанов, основанный на конденсации производных 2-нитробензальдегидов и 2-алкилфуранов в хлористом метиле в присутствии силилового эфира ПФК. Применение таких условий реакции снижает смолообразование, что позволяет выделять конечные продукты с более высокими выходами.

Ключевые слова: 2-алкилфуран, 2-нитробензальдегид, реакция конденсации.

Производные 2-нитроарилдифурилметана являются хорошими исходными соединениями в синтезе таких гетероциклических систем как карбазолы [1,2], индолы [3] и фуорохинолины [4]. Помимо этого 2-нитроарилдифурилметаны могут быть легко восстановлены до соответствующих 2-аминоарилдифурилметанов, синтетический потенциал которых намного шире и далеко не исчерпан. Так, эти соединения были использованы в синтезе производных бензотиазина [5], циннолина [6] и индола [7]. Именно поэтому разработка оптимального метода синтеза производных 2-нитроарилдифурилметанов является актуальной.

Ранее мы показали, что конденсация производных 2-нитробензальдегида **1** с 2-алкилфуранами в диоксане в присутствии хлорной кислоты при комнатной температуре приводит с достаточно высоким выходом к 2-нитроарилдифурилметанам **3** [6, 8], однако продолжительность реакции составляет больше 1 сут. По нашим данным, повышение температуры ускоряет реакцию, но при этом увеличивает смолообразование, что затрудняет выделение продуктов. Теперь мы нашли, что проведение этой реакции в хлористом метиле в присутствии силилового эфира ПФК существенно снижает продолжительность реакции даже при комнатной температуре и снижает смолообразование в ходе реакции, что, в конечном итоге, приводит к повышению выхода 2-нитроарилдифурилметанов (табл. 1).

Предложенные условия синтеза 2-нитроарилдифурилметанов могут быть применены и для других производных арилдифурилметана.



Т а б л и ц а 1

Условия реакции и выходы соединений 3a-l

Со-единение	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Время, мин	T, °C*	Выход, %
3a	H	H	H	H	Me	30		84 (74 [6, 8])
3b	H	OMe	OMe	H	Me	25		87 (69 [6, 8])
3c	OMe	H	H	OMe	Me	25	35	79
3d	OMe	Me	H	OMe	Me	20		75
3e	OMe	OMe	H	Me	Me	15–20		73
3f	OMe	OMe	H	Cl	Me	40–45	35	84
3g	OMe	OMe	H	Br	Me	30–35		80
3h	H	OH	OMe	H	Me	40	35	70
3i	OMe	OH	OMe	H	Me	50	35	62
3j	H	OCH ₂ O	H	Me	Me	20–25		83 (64 [6])
3k	H	OCH ₂ O	H	Et	Et	30–35	35	85 (86 [6])
3l	H	OCH ₂ O	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	35–40	35	82

* Соединения **3a,b,d,e,g,j** получают при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Bruker AC 200 (200 МГц) в растворе CDCl₃, внутренний стандарт ТМС.

Силиловый эфир ПФК. К 71 г (0.5 моль) P₂O₅ и 81 г (0.5 моль) гексаметилдисилоксана приливают хлороформ до суммарного объема 0.5 л. Полученную смесь кипятят с обратным холодильником до полного растворения оксида фосфора и гексаметилдисилоксана. Получают 1 н. раствор силилового эфира ПФК, который хранят в плотно закрывающейся посуде.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений 3*

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С**	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (J, Гц)
		С	Н	N		
3c	C ₁₉ H ₁₉ NO ₆	<u>63.67</u> 63.86	<u>5.49</u> 5.36	<u>26.72</u> 26.86	147–148	2.25 (6H, с, CH ₃), 3.73 (3H, с, OCH ₃), 3.82 (3H, с, OCH ₃), 5.76 (1H, с, CH), 5.89 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 5.97 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.93 (2H, с, H _{Ar})
3d	C ₂₀ H ₂₁ NO ₆	<u>64.83</u> 64.68	<u>5.52</u> 5.70	<u>4.01</u> 3.77	136–137	2.25 (6H, с, CH ₃), 2.36 (3H, с, CH ₃), 3.50 (3H, с, OCH ₃), 3.83 (3H, с, OCH ₃), 5.84 (1H, с, CH), 5.90 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.01 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.80 (1H, с, H _{Ar})
3e	C ₂₀ H ₂₁ NO ₆	<u>64.51</u> 64.68	<u>5.89</u> 5.70	<u>3.92</u> 3.77	123–124	2.24 (6H, с, CH ₃), 2.26 (3H, с, CH ₃), 3.54 (3H, с, OCH ₃), 3.89 (3H, с, OCH ₃), 5.69 (1H, с, CH), 5.90 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.02 (1H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.73 (2H, с, H _{Ar})
3f	C ₁₉ H ₁₈ ClNO ₆	<u>58.02</u> 58.25	<u>4.75</u> 4.63	<u>3.49</u> 3.57	112–113	2.25 (6H, с, CH ₃), 3.58 (3H, с, OCH ₃), 3.90 (3H, с, OCH ₃), 5.71 (1H, с, CH), 5.91 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.04 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.95 (1H, с, H _{Ar})
3g	C ₁₉ H ₁₈ BrNO ₆	<u>52.39</u> 52.31	<u>3.99</u> 4.16	<u>3.22</u> 3.21	114–115	2.25 (6H, с, CH ₃), 3.58 (3H, с, OCH ₃), 3.90 (3H, с, OCH ₃), 5.69 (1H, с, CH), 5.91 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.03 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 7.10 (1H, с, H _{Ar})
3h	C ₁₈ H ₁₇ NO ₆	<u>63.07</u> 62.97	<u>5.12</u> 4.99	<u>4.02</u> 4.08	122–123	2.25 (6H, с, CH ₃), 3.97 (3H, с, OCH ₃), 5.88 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 5.92 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.04 (1H, уш.с, OH), 6.35 (1H, с, CH), 6.89 (1H, с, H _{Ar}), 7.64 (1H, с, H _{Ar})
3i	C ₁₉ H ₁₉ NO ₇	<u>61.07</u> 61.12	<u>5.25</u> 5.13	<u>3.86</u> 3.75	118–119	2.23 (6H, с, CH ₃), 3.61 (3H, с, OCH ₃), 3.97 (3H, с, OCH ₃), 5.89 (1H, с, CH), 5.90 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.05 (2H, д, J = 3.2, H _{Fur}), 6.14 (1H, с, OH), 7.27 (1H, с, H _{Ar})
3l	C ₂₄ H ₂₇ NO ₆	<u>67.65</u> 67.75	<u>6.49</u> 6.40	<u>3.07</u> 3.29	99–100	1.25 (18H, с, (C(CH ₃) ₃)), 5.87 (2H, д, J = 3.1, 4-H _{Fur}), 5.93 (2H, д, J = 3.1, 3-H _{Fur}), 6.08 (2H, с, CH ₂), 6.29 (1H, с, CH), 6.79 (1H, с, H _{Ar}), 7.49 (1H, с, H _{Ar})

* Физико-химические характеристики соединений **3a, b, j, k** соответствуют приведенным в работе [6].** Растворители: этанол (соединения **3c, f–i, l**) и гексан–CH₂Cl₂, 4 : 1 (соединения **3d, e**).

Синтез 2-нитроарилдифурилметанов 3 (общая методика). К раствору 0.01 моль *орто*-нитробезальдегида **1** и 0.03 моль 2-алкилфурана **2** в 15 мл хлористого метилена при перемешивании приливают 15 мл 0.01 М раствора силилового эфира ПФК. Перемешивание продолжают до полного израсходования исходного альдегида (ТСХ – контроль на пластинках Silufol UV-254, элюент хлороформ–петролейный эфир, 4:1). По окончании реакции реакционную смесь выливают в 200 мл воды, нейтрализуют избыток кислоты бикарбонатом натрия, экстрагируют хлористым метиленом (2 × 40 мл). Органические слои объединяют, сушат сульфатом натрия, пропускают через слой силикагеля и упаривают досуха. Полученное масло кристаллизуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32759).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Jones, W. H. McKinley, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 2457 (1977).
2. G. Jones, W. H. McKinley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 599 (1979).
3. А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Т. Абаев, В. Е. Заводник, *ХГС*, 1614 (1997).
4. А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Т. Абаев, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 1250 (1998).
5. A. V. Butin, V. T. Abaev, T. A. Stroganova, A. V. Gutnov, *Molecules*, **2**, 62 (1997).
6. V. T. Abaev, A. V. Gutnov, A. V. Butin, V. E. Zavodnik, *Tetrahedron*, **56**, 8933 (2000).
7. С. К. Смирнов, А. В. Бутин, Т. А. Строганова, А. В. Диденко, *ХГС*, 1098 (2005).
8. Т. А. Строганова, А. В. Бутин, В. Т. Абаев, В. Е. Заводник, *ХГС*, 168 (1996).

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

Поступило в редакцию 11.10.2005

^aСеверо-Осетинский государственный
университет,
Владикавказ 362025, Россия