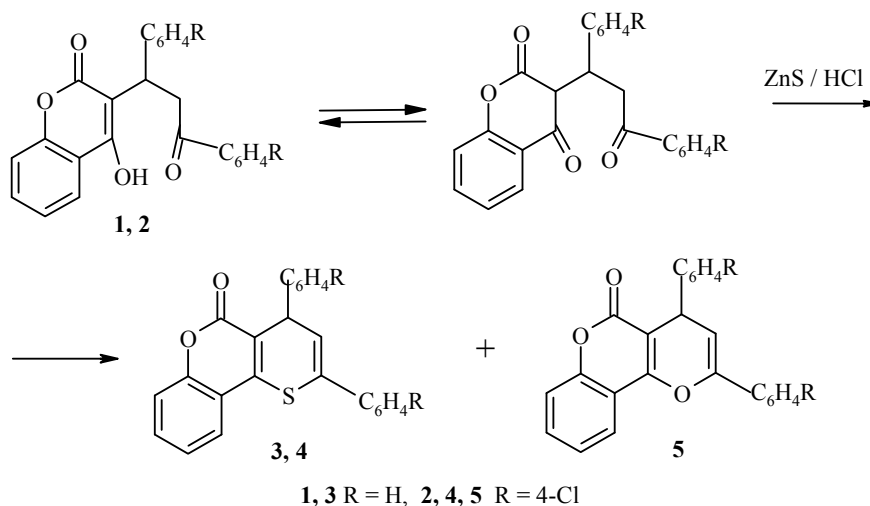


СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ – ТИОПИРАНОХРОМЕН-2-ОНОВ

Ключевые слова: сероводород, тиопиранохромен-2-оны, гетероциклизация.

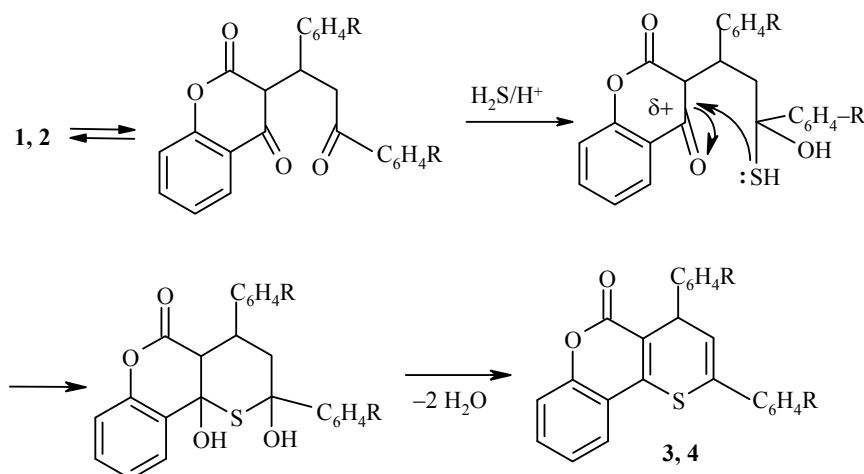
Взаимодействие 4-алкил-, 4-гидроксизамещенных хромен-2-онов с пентасульфидом фосфора приводит к синтезу 2Н-хромен-2-тионов [1, 2]. Мы показали, что реакции 3-замещённых 4-гидрокси-2Н-хромен-2-онов с сероводородом протекают с образованием новых конденсированных гетероциклических систем тиопиранохроменового ряда.

Так, при действии сероводорода *in situ* (ZnS/HCl) на 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)-2Н-хромен-2-он (**1**) в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, 3:1, при 30 °С образуется с выходом 70% 2,4-дифенил-4Н-тиопирано[3,2-с]хромен-5-он (**3**). При использовании хлорфенильного производного **2** наряду с 2,4-ди(4-хлорфенил)-4Н-тиопирано[3,2-с]хромен-5-оном (**4**) выделен 2,4-ди(4-хлорфенил)-4Н-пирано[3,2-с]хромен-5-он (**5**) с выходами 51 и 40% соответственно.



По данным гетероядерной корреляционной спектроскопии HSQC проведено отнесение сигналов протонов по кросс-пикам: Н-3 (Н-3/С-3, 5.68–5.76/102–106 м. д.) и Н-4 (Н-4/С-4, 4.57–4.66/34–36 м. д.).

Можно полагать, что реакция протекает первоначально по известной для 1,5-диоксо соединений [3] схеме как нуклеофильное присоединение сероводорода по наиболее активному атому углерода карбонильной группы алифатического фрагмента субстратов **1**, **2** с последующей гетероциклизацией при участии тиольной функции и дегидратацией циклических сульфидов в соединения **3**, **4**. Донорный заместитель в 4-гидрокси-3-оксопропилхромен-2-оне **2** снижает активность оксогруппы к атаке нуклеофила, следствием чего является конкурирующая О-гетероциклизация в пиранохромен-5-он **5**.



ИК спектры записаны на фурье-спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , HSQC получены на спектрометре Varian 400 (400 МГц) в CDCl_3 при 25 °С, внутренний стандарт ТМС.

4-Гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)-2Н-хромен-2-он (1) и **4-гидрокси-3-[1,3-ди(4-хлорфенил)-3-оксопропил]-2Н-хромен-2-он (2)**. Смешивают при

кипячении 1 г (6 ммоль) 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она и 1.25 г (6 ммоль) 1,3-дифенил- или 1.45 г (6 ммоль) 1,3-ди(4-хлорфенил)-2-пропен-1-она в 30 мл этанола и выдерживают 14 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом, сушат, получают 1.06 г (48%) 4-гидроксиоксопропилхромен-2-она **1**, т. пл. 152–153 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1717 (C=O лакт), 1689 (C=O), 3280 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.78 (1H, д. д., $J_{2a,3} = 2.0$, $J_{2a,2b} = 19.0$, CH_2); 4.47 (1H, д. д., $J_{2b,3} = 10.0$, $J_{2b,2a} = 19.0$, CH_2); 4.94 (1H, д. д., $J_{3a,2} = 2.0$, $J_{3,2b} = 10.0$, CH); 7.17–8.08 (14H, м, Ar); 9.84 (1H, с, ОН). Найдено, %: С 78.27; Н 4.61. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 77.82; Н 4.90.

Выход хромен-2-она **2** 1.31 г (50%), т. пл. 156–157 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 (C=O лакт), 1686 (C=O), 3320 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.47 (1H, д. д., $J_{2a,3} = 3.0$, $J_{2a,2b} = 18.0$, CH_2); 4.43 (1H, д. д., $J_{2b,3} = 11.0$, $J_{2b,2a} = 18.0$, CH_2); 4.97 (1H, д. д., $J_{3,2a} = 3.0$, $J_{3,2b} = 11.0$, CH); 7.76–8.03 (12H, м, Ar); 9.61 (1H, с, ОН). Найдено, %: С 65.57; Н 3.48; Cl 15.98. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65.62; Н 3.67; Cl 16.14.

2,4-Дифенил-4Н-тиопирано[3,2-с]хромен-5-он (3). В смесь 1.26 г (3.4 ммоль) соединения **1** и 0.36 г (4.1 ммоль) сульфида цинка добавляют 10 мл уксусного ангидрида, 20 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают при нагревании (70–80 °С) до растворения реагентов. Охлаждают и при 20–30 °С прибавляют по каплям 6 мл соляной кислоты (19.6 ммоль, $\rho = 1.19$ мг/мл). Получают 0.87 г (70%) тиопиранохромен-5-она **3**, т. пл. 131–132 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C); 1710 (C=O лакт). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.66 (1H, д, $J = 4.0$, CH); 5.76 (1H, д, $J = 4.0$, $\text{HC}=\text{C}$); 7.14–8.00 (14H, м, Ar). Найдено, %: С 78.09; Н 4.35; S 8.76. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 78.24; Н 4.38; S 8.70.

2,4-Ди-(4-хлорфенил)-4Н-тиопирано[3,2-с]хромен-5-он (4) и 2,4-ди(4-хлорфенил)-4Н-пирано[3,2-с]хромен-5-он (5) получают по аналогичной методике. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, получают 0.57 г (40%) пиранохромена **5**, т. пл. 120–121 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C); 1705 (C=O лакт); 560 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.62 (1H, д, $J = 4.0$, CH); 5.75 (1H, д, $J = 4.0$, $\text{HC}=\text{C}$); 7.24–7.98 (13H, м, Ar). Найдено, %: С 68.34; Н 3.64; Cl 16.57. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.43; Н 3.35; Cl 16.83.

Фильтрат обрабатывают водой, отделяют осадок, получают 0.76 г (51%) тиопиранохромен-5-она **4**, т. пл. 135–136 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C); 1715 (C=O лакт); 565 (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.57 (1H, д, $J = 4.0$, CH); 5.68 (1H, д, $J = 4.0$, $\text{HC}=\text{C}$); 7.11–8.00 (13H, м, Ar). Найдено, %: С 65.66; Н 3.60; Cl 15.98; S 7.58. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 65.91; Н 3.23; Cl 16.21; S 7.33.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Nakazumi, Т. Kitao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2415 (1980).
2. А. А. Аветисян, А. Г. Алванджян, *ЖОрХ*, **42**, 1080 (2007).
3. С. К. Клименко, М. Н. Бережная, В. Г. Харченко, *ЖОрХ*, **10**, 2424 (1974).

А. А. Шкель*, О. А. Мажукина, О. В. Федотова

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Институт химии,
ул. Астраханская, 83, Саратов 410012, Россия
e-mail: grigoryevaoo@mail.ru

Поступило 29.03.2011