

Д. П. Островский, Я. Л. Гаразд, М. М. Гаразд^а, В. П. Хиля*

**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗОНОВ
5-ФЕНИЛФУРО[3,2-*g*]ХРОМЕН-7-ОНОВ**

Синтезированы серу- и азотсодержащие производные 5-фенилфурукумаринов по экзоциклическому атому кислорода. Изучено взаимодействие полученных гидразонов с некоторыми карбонильными соединениями.

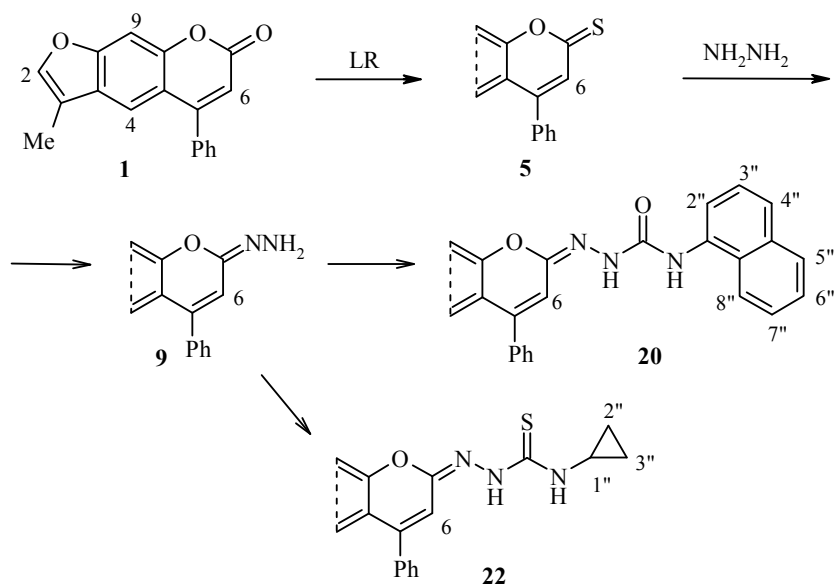
Ключевые слова: бензопиран-2-тионы, гидразоны, кумарины, семикарбазоны, тиосемикарбазоны, фурукумарины.

Фурукумарины представляют собой разнообразную по строению группу природных соединений, которые в большинстве случаев являются производными линейного фурукумарина псоралена [1]. Повышенный интерес к изучению фурукумаринов объясняется важной ролью, которую играют эти соединения в жизнедеятельности растительных и животных организмов, а также их высокой и разноплановой биологической активностью [2]. Модификацию фурукумариновых систем осуществляют преимущественно путем введения заместителей в фурановый или бензопиран-2-оновый фрагменты молекулы, а производные фурукумаринов по экзоциклическому атому кислорода на сегодняшний день практически не изучены [3].

Цель этой работы – модификация 5-фенилфурукумаринов по экзоциклическому атому кислорода с образованием соответствующих тионов и гидразонов, а также изучение взаимодействия полученных гидразонов с некоторыми карбонильными соединениями.

Необходимые для дальнейших превращений 5-фенилфуро[3,2-*g*]хромен-7-оны **1–4** были получены по реакции МакЛеода из соответствующих 7-гидрокси-4-фенилкумаринов [4]. Известно, что осуществление модификации кумаринов по экзоциклическому атому кислорода непосредственно из производных бензопиран-2-она затруднено. Удобными синтонами для проведения подобных химических превращений являются производные бензопиран-2-тионов [5, 6].

Для замены экзоциклического атома кислорода фурукумариновой системы на атом серы нами был применен реагент Лавессона [7, 8]. При нагревании 5-фенилфурукумаринов **1–4** с 10% избытком реагента Лавессона (LR) в толуоле гладко и с высокими выходами синтезированы бензопиран-2-тионы **5–8**. В отличие от бесцветных исходных кумаринов **1–4**, соединения **5–8** представляют собой ярко-желтые вещества, окраска которых обусловлена присутствием в их молекулах группировки C=S.



Гидразоны фурукумаринов **9–12** были синтезированы путем обработки спиртовых растворов соответствующих тионов **5–8** гидразингидратом [8, 9] (схемы 1–4).

Строение полученных соединений **5–12** подтверждается данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР ¹H фурукумаринов **1–4** однопротонный синглет протона Н-6 наблюдается при 6.31–6.44 м. д. Превращение фурукумаринов в фурукумаринтионы **5–8** приводит к смещению сигнала протона Н-6 в спектрах ЯМР ¹H в более слабое поле (7.08–7.12 м. д.). В спектрах гидразонов **9–12** сигнал протона Н-6 присутствует в интервале 6.03–6.16 м. д. Также в спектрах гидразонов **9–12** при 5.65–6.05 м. д. наблюдается двухпротонный уширенный синглет аминогруппы.

Нагревание спиртовых растворов гидразонов **10–12** с альдегидами (5-метокси-1-этилиндол-3-карбальдегид, 4-(диметиламино)бензальдегид, 3-фенилпроп-2-еналь и 1-метилиндол-3-карбальдегид) и кетонами (циклогексанон, изатин, ацетон) приводит к быстрому образованию соответствующих замещенных 5-фенилфуро[3,2-*g*]хромен-7-илиденгидразонов **13–19** (схемы 2–4). Строение полученных производных подтверждается данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР ¹H этих соединений наблюдается удвоение сигналов протонов как фурукумариновой системы, так и карбонильного фрагмента вследствие существования соединений в виде смеси (*Z*)- и (*E*)-изомеров в почти равных количествах.

В результате взаимодействия гидразонов **9–12** с изоцианатами (фенил-

изоцианатом и 1-нафтилизоцианатом) и изотиоцианатами (изопропил-изотиоцианатом, аллилизотиоцианатом, циклопропилизотиоцианатом и циклопентилизотиоцианатом) при нагревании в сухом толуоле [10, 11] получены соответствующие семикарбазоны **20**, **21** и тиосемикарбазоны **22–25** (схемы 1–4). В спектрах ЯМР ^1H соединений **20–25** в области 7.20–10.20 м. д. присутствуют сигналы протонов групп NH, характерные для семикарбазонной и тиосемикарбазонной группировок.

Взаимодействие гидразонов **10–12** с эфирами β -кетокислот (ацетоуксусный эфир, этиловые эфиры 2-бензилацетоуксусной и 2-оксоциклогексанкарбоновой кислот) приводит к образованию енаминов **26–28** (схемы 2–4). В спектрах ЯМР ^1H соединений **26–28** в области 11.90–12.74 м. д. присутствует сигнал протона группы NH, а для соединения **26** при 4.67 м. д. наблюдается синглет протона Н-2".

Схема 2

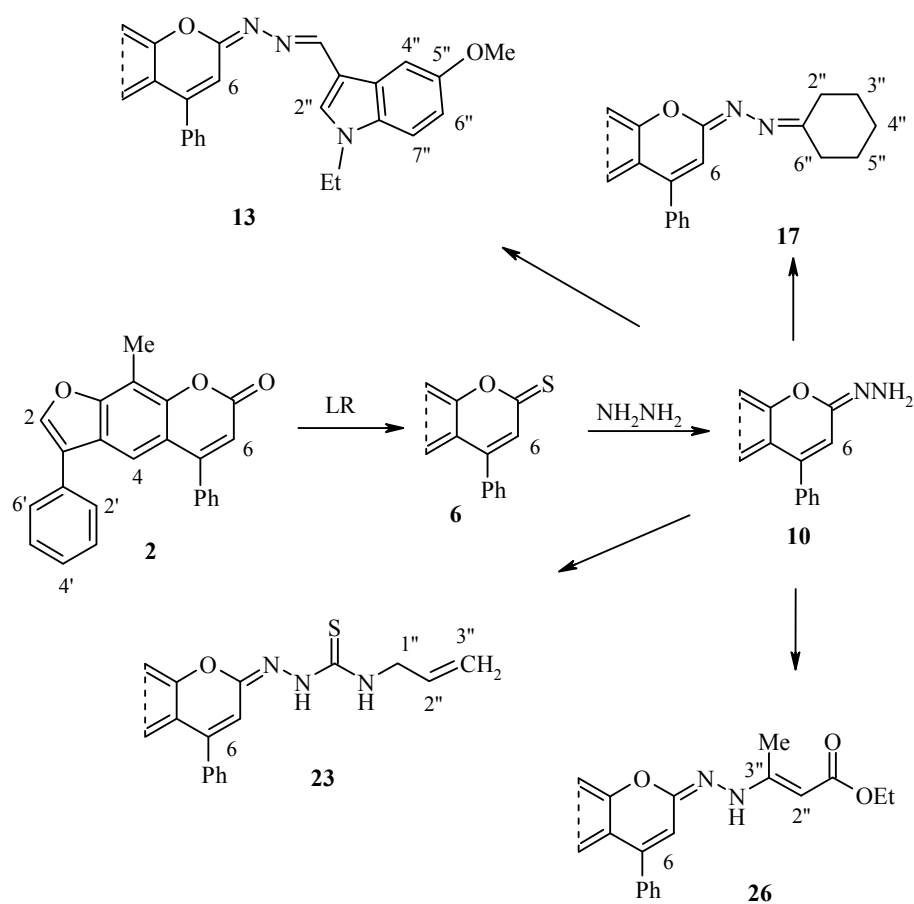


Схема 3

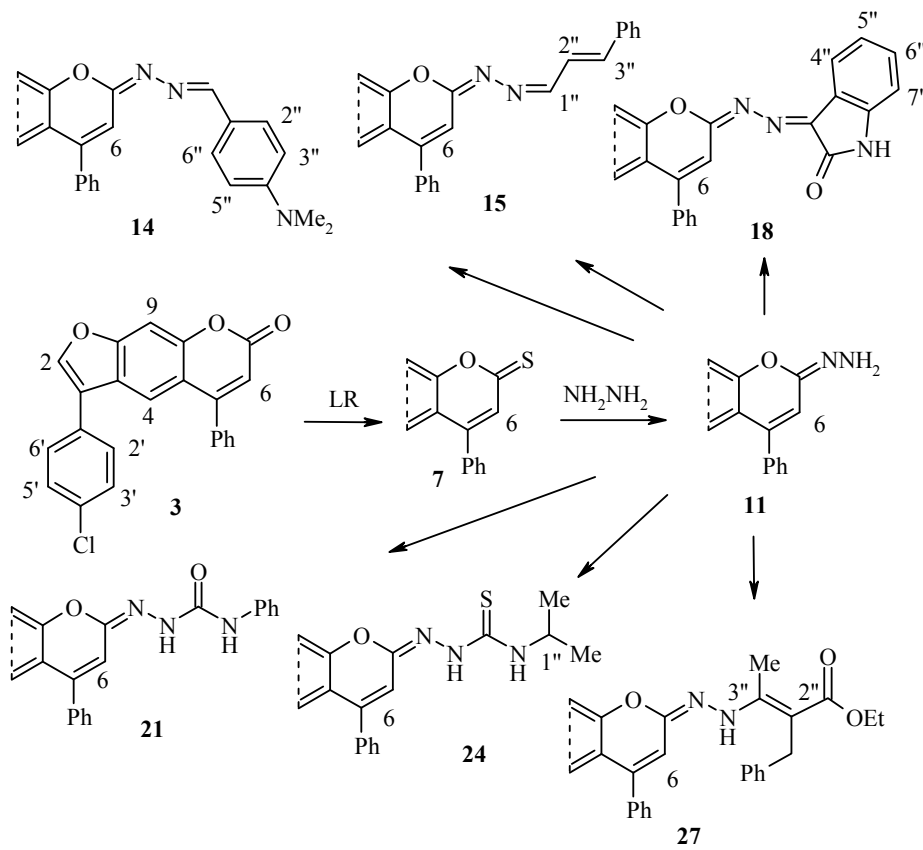
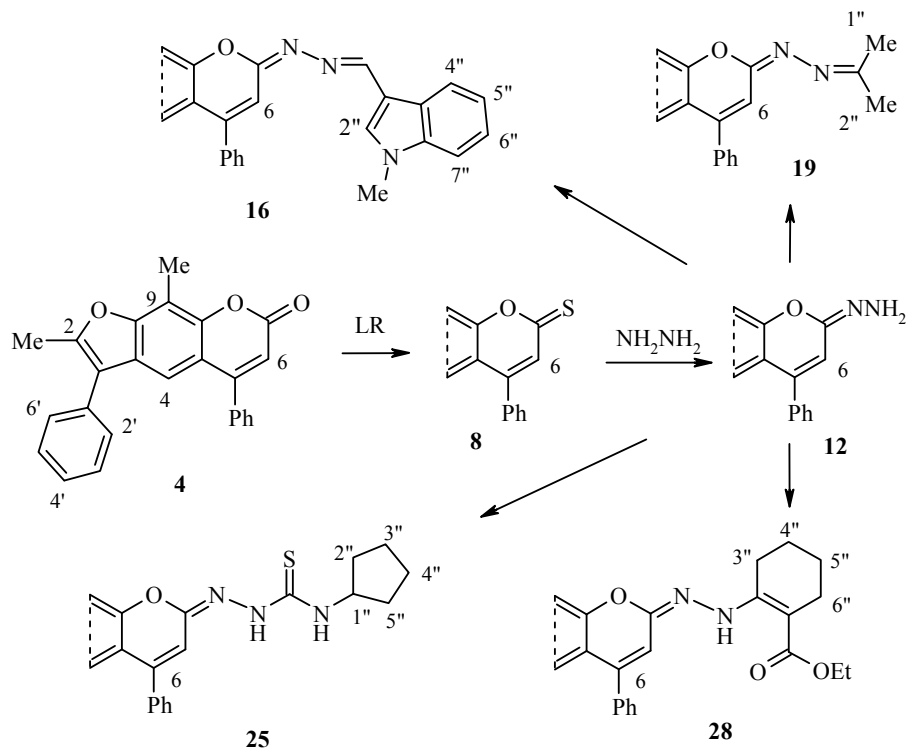


Схема 4



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборах Varian VXR-300 (300 МГц) и Varian Mercury-400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 (соединения **5–13**, **15–21**, **23**, **26**) и CDCl_3 (соединения **14**, **22**, **24**, **25**, **27**, **28**), внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определяли на нагревательном блоке Кофлера. Течение реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Merck 60 F254, элюент системы растворителей хлороформ–метанол, 9 : 1 и 95 : 5.

Синтез исходных фурукумаринов **1–4** описан в работе [4].

5-Фенилфуоро[3,2-g]хромен-7-тионы 5–8 (общая методика). Смесь 10 ммоль фурукумарина **1–4** и 1.23 г (5.5 ммоль) реагента Лавессона в 20 мл абсолютного толуола кипятят 2 ч (ход реакции контролируют методом ТСХ). После окончания реакции растворитель упаривают, маслообразный остаток кристаллизуют из водного 2-пропанола.

3-Метил-5-фенилфуоро[3,2-g]хромен-7-тион (5). Выход 87%, т. пл. 199–201 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16 (3H, с, 3- CH_3); 7.08 (1H, с, H-6); 7.59 (5H, с, C_6H_5); 7.64 (1H, с, H-9); 7.81 (2H, с, H-2,4). Найдено, %: С 74.08; Н 4.19; S 10.84. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 73.95; Н 4.14; S 10.97.

9-Метил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-тион (6). Выход 95%, т. пл. 267–269 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.76 (3H, с, 9- CH_3); 7.12 (1H, с, H-6); 7.34 (1H, м, H-4'); 7.42 (2H, т, $J = 7.6$, H-3',5'); 7.52–7.64 (7H, м, 5- C_6H_5 , H-2',6'); 7.81 (1H, с, H-4); 8.36 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 78.19; Н 4.45; S 8.79. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 78.24; Н 4.38; S 8.70.

5-Фенил-3-(4-хлорфенил)фуоро[3,2-g]хромен-7-тион (7). Выход 91%, т. пл. 232–234 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.12 (1H, с, H-6); 7.44 (2H, д, $J = 8.4$, H-3',5'); 7.56–7.66 (7H, м, 5- C_6H_5 , H-2',6'); 7.94 (1H, с, H-9); 7.97 (1H, с, H-4); 8.42 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 71.01; Н 3.49; Cl 9.28; S 8.32. $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 71.04; Н 3.37; Cl 9.12; S 8.25.

2,9-Диметил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-тион (8). Выход 95%, т. пл. 289–291 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.59 (3H, с, 2- CH_3); 2.73 (3H, с, 9- CH_3); 7.08 (1H, с, H-6); 7.34 (1H, м, H-4'); 7.39–7.57 (10H, м, H-4, 5- C_6H_5 , H-2',3',5',6'). Найдено, %: С 78.63; Н 4.81; S 8.32. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 78.51; Н 4.74; S 8.38.

Гидразоны 5-фенилфуоро[3,2-g]хромен-7-онов 9–12 (общая методика). К раствору 10 ммоль фурукумаринтиона **5–8** в 30 мл этанола добавляют 1 мл (20 ммоль) гидразингидрата. Смесь кипятят 2 ч (ход реакции контролируют методом ТСХ). После окончания реакции смесь охлаждают до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-пропанола.

Гидразон 3-метил-5-фенилфуоро[3,2-g]хромен-7-она (9). Выход 73%, т. пл. 148–149 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.09 (3H, с, 3- CH_3); 5.70 (2H, уш. с, NH_2); 6.03 (1H, с, H-6); 7.16 (1H, с, H-9); 7.30 (1H, с, H-4); 7.41–7.52 (5H, м, C_6H_5); 7.55 (1H, д, $J = 1.2$, H-2). Найдено, %: С 74.58; Н 4.94; N 9.66. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.47; Н 4.86; N 9.65.

Гидразон 9-метил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-она (10). Выход 87%, т. пл. 203–204 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.76 (3H, с, 9- CH_3); 5.70 (2H, уш. с, NH_2); 6.08 (1H, с, H-6); 7.28 (1H, м, H-4'); 7.34–7.50 (10H, м, H-4, 5- C_6H_5 , H-2',3',5',6'); 8.10 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 78.81; Н 4.98; N 7.58. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.67; Н 4.95; N 7.65.

Гидразон 5-фенил-3-(4-хлорфенил)фуоро[3,2-g]хромен-7-она (11). Выход 76%, т. пл. 193–194 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.05 (2H, уш. с, NH_2); 6.16 (1H, с, H-6); 7.45–7.55 (11H, м, H-4, 5- C_6H_5 , H-9, H-2',3',5',6'); 8.35 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 71.59; Н 4.06; Cl 9.11; N 7.35. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 71.41; Н 3.91; Cl 9.16; N 7.24.

Гидразон 2,9-диметил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-она (12). Выход 72%, т. пл. 234–235 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.49 (3H, с, 2- CH_3); 2.53 (3H, с, 9- CH_3); 5.65 (2H, уш. с, NH_2); 6.03 (1H, с, H-6); 7.08 (1H, с, H-4); 7.25–7.45 (10H, м, 3- C_6H_5 , 5- C_6H_5). Найдено, %: C 79.05; H 5.38; N 7.29. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 78.93; H 5.30; N 7.36.

(5-Фенилфуоро[3,2-g]хромен-7-илиден)гидразоны альдегидов 13–16 и кетон 17–19 (общая методика). Смесь 2 ммоль гидразона 10–12 и 2.2 ммоль соответствующего альдегида или кетона в 10 мл этанола кипятят 2–4 ч (ход реакции контролируют методом ТСХ). После окончания реакции смесь охлаждают до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-пропанола.

(9-Метил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-илиден)гидразон 5-метокси-1-этилиндол-3-карбальдегида (13). Выход 78%, т. пл. 268–269 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.38–1.49 (3H, м, CH_2CH_3); 2.60 и 2.76 (3H, два с, 9- CH_3); 3.70 и 3.72 (3H, два с, 5''- CH_3O); 4.16–4.29 (2H, м, CH_2CH_3); 6.41 и 7.35 (1H, с, H-6); 6.43 и 6.86 (1H, два д, $J = 2.4$, H-4''); 7.36–7.62 (12H, м, 3- C_6H_5 , 5- C_6H_5 , H-6'', 7''); 7.74 и 7.88 (1H, два с, H-4); 7.82 и 8.08 (1H, два с, H-2''); 8.27 и 8.29 (1H, два с, H-2); 8.60 и 8.64 (1H, два с, $\text{N}=\text{CH}$). Найдено, %: C 78.69; H 5.29; N 7.69. $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 78.38; H 5.30; N 7.62.

[5-Фенил-3-(4-хлорфенил)фуоро[3,2-g]хромен-7-илиден]гидразон 4-(диметиламино)бензальдегида (14). Выход 72%, т. пл. 272–273 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.06 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.46 (1H, с, H-6); 6.75 (2H, д, $J = 8.8$, H-3'', 5''); 7.38 (2H, д, $J = 8.8$, H-3', 5'); 7.42 (2H, д, $J = 8.8$, H-2', 6'); 7.50 (5H, м, 5- C_6H_5); 7.60 (1H, с, H-9); 7.67 (1H, с, $\text{N}=\text{CH}$); 7.76 (1H, с, H-4); 7.78 (2H, д, $J = 8.8$, H-2'', 6''); 8.39 (1H, с, H-2). Найдено, %: C 74.16; H 4.69; Cl 6.89; N 8.19. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 74.20; H 4.67; Cl 6.84; N 8.11.

[5-Фенил-3-(4-хлорфенил)фуоро[3,2-g]хромен-7-илиден]гидразон 3-фенилпроп-2-енала (15). Выход 83%, т. пл. 265–266 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.46 и 7.21 (1H, два с, H-6); 7.15–7.67 (17H, м, H-9, 5- C_6H_5 , H-2', 3', 5', 6', H-1'', 2'', C_6H_5); 7.73 и 7.78 (1H, два с, H-4); 8.22 и 8.25 (1H, два д, $J = 8.8$, H-3''); 8.40 и 8.42 (1H, два с, H-2). Найдено, %: C 76.64; H 4.18; Cl 7.01; N 5.61. $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 76.72; H 4.23; Cl 7.08; N 5.59.

[2,9-Диметил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-илиден]гидразон 1-метилиндол-3-карбальдегида (16). Выход 85%, т. пл. 278–279 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.60 и 2.71 (6H, два с, 2,9- CH_3); 3.83 и 3.87 (3H, два с, NCH_3); 6.35 и 7.22 (1H, с, H-6); 7.12–7.56 (14H, м, 3- C_6H_5 , H-4, 5- C_6H_5 , H-5'', 6'', 7''); 7.83 и 7.84 (1H, два с, H-2''); 8.14 и 8.62 (1H, два д, $J = 7.2$, H-4''); 8.61 и 8.65 (1H, два с, $\text{N}=\text{CH}$). Найдено, %: C 80.67; H 5.29; N 7.97. $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 80.59; H 5.22; N 8.06.

Циклогексилиденгидразон 9-метил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-она (17). Выход 59%, т. пл. 196–197 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.48–1.75 (6H, м, 3'', 4'', 5''- CH_2); 2.37–2.76 (4H, м, 2'', 6''- CH_2); 2.61 и 2.66 (3H, два с, 9- CH_3); 6.35 и 7.03 (1H, два с, H-6); 7.33–7.56 (11H, м, 3- C_6H_5 , H-4, 5- C_6H_5); 8.35 и 8.36 (1H, с, H-2). Найдено, %: C 80.75; H 5.96; N 6.32. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 80.69; H 5.87; N 6.27.

3-[5-Фенил-3-(4-хлорфенил)фуоро[3,2-g]хромен-7-илиден]гидразон-1,3-дигидроиндол-2-он (18). Выход 89%, т. пл. 269–270 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.84 и 7.29 (1H, два с, H-6); 6.85 и 6.87 (1H, два д, $J = 7.2$, H-7''); 6.91 и 7.00 (1H, два т, $J = 7.2$, H-5''); 7.30–7.77 (11H, м, 5- C_6H_5 , H-9, H-2', 3', 5', 6', H-6''); 7.86 и 7.94 (1H, два с, H-4); 8.24 и 8.28 (1H, два д, $J = 7.6$, H-4''); 8.40 и 8.42 (1H, два с, H-2); 10.55 и 10.63 (1H, два с, NH). Найдено, %: C 72.21; H 3.57; Cl 6.90; N 8.18. $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72.17; H 3.52; Cl 6.87; N 8.14.

(1-Метилэтилиден)гидразон 2,9-диметил-3,5-дифенилфуро[3,2-g]хромен-7-она (19). Выход 56%, т. пл. 219–220 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.92 (3H, с, 1"-CH₃); 2.02 и 2.03 (3H, два с, 2-CH₃); 2.09 (3H, с, 2"-CH₃); 2.61 и 2.65 (3H, два с, 9-CH₃); 6.30 и 6.96 (1H, два с, H-6); 7.17 и 7.19 (1H, два с, H-4); 7.34–7.54 (10H, м, 3-C₆H₅, 5-C₆H₅). Найдено, %: С 80.09; Н 5.71; N 6.49. C₂₈H₂₄N₂O₂. Вычислено, %: С 79.98; Н 5.75; N 6.66.

Семикарбазоны и тиосемикарбазоны (5-фенилфуро[3,2-g]хромен-7-илиден)гидразонов 20–25 (общая методика). Смесь 2 ммоль гидразона 9–12 и 2.2 ммоль соответствующего изоцианата или изотиоцианата в 10 мл сухого толуола кипятят 2 ч (ход реакции контролируют методом ТСХ). После окончания реакции смесь охлаждают до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-пропанола.

N-(1-Нафтил)семикарбазон 3-метил-5-фенилфуро[3,2-g]хромен-7-она (20). Выход 56%, т. пл. 236–237 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.11 (3H, с, 3-CH₃); 6.46 (1H, с, H-6); 7.35 (1H, с, H-9); 7.48–7.69 (11H, м, H-4, 5-C₆H₅, H-3",4",5",6",7"); 7.82 (1H, с, H-2); 7.96 (1H, д, *J* = 8.4, H-2"); 8.06 (1H, д, *J* = 8.4, H-8"); 9.09 и 10.23 (2H, два с, HNCONH). Найдено, %: С 75.91; Н 4.65; N 9.02. C₂₉H₂₁N₃O₃. Вычислено, %: С 75.80; Н 4.61; N 9.14.

N-Фенилсемикарбазон 5-фенил-3-(4-хлорфенил)фуро[3,2-g]хромен-7-она (21). Выход 92%, т. пл. 269–270 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.32 (1H, с, H-6); 7.06–7.55 (15H, м, H-9, 5-C₆H₅, H-2',3',5',6', C₆H₅); 7.64 (1H, с, H-4); 7.78 (1H, с, H-2); 8.09 и 8.37 (2H, два с, HNCONH). Найдено, %: С 71.28; Н 3.91; Cl 7.12; N 8.30. C₃₀H₂₀ClN₃O₃. Вычислено, %: С 71.22; Н 3.98; Cl 7.01; N 8.31.

N-Циклопропилтиосемикарбазон 3-метил-5-фенилфуро[3,2-g]хромен-7-она (22). Выход 58%, т. пл. 222–223 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.70–0.92 (4H, м, 2",3"-CH₂); 2.13 (3H, с, 3-CH₃); 3.18 (1H, м, H-1"); 6.19 (1H, с, H-6); 7.32–7.55 (9H, м, H-2,4, 5-C₆H₅, H-9, CSNH); 9.14 (1H, с, NNHCS). Найдено, %: С 67.56; Н 5.48; N 10.70; S 8.26. C₂₂H₁₉N₃O₂S. Вычислено, %: С 67.85; Н 4.92; N 10.79; S 8.23.

N-Аллилтиосемикарбазон 9-метил-3,5-дифенилфуро[3,2-g]хромен-7-она (23). Выход 86%, т. пл. 232–233 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.64 (3H, с, 9-CH₃); 4.22 (2H, т, *J* = 5.6, 1"-CH₂); 5.11 (1H, д, д, *J* = 1.6, *J* = 10.4, H-3"*cis*); 5.17 (1H, д, д, *J* = 1.6, *J* = 17.6, H-3"*trans*); 5.89–5.97 (1H, м, H-2"); 6.28 (1H, с, H-6); 7.34–7.55 (11H, м, 3-C₆H₅, H-4, 5-C₆H₅); 8.38 (1H, с, H-2); 8.42 (1H, т, *J* = 5.6, CSNH); 10.03 (1H, с, NNHCS). Найдено, %: С 72.11; Н 5.03; N 8.87; S 6.93. C₂₈H₂₃N₃O₂S. Вычислено, %: С 72.23; Н 4.98; N 9.03; S 6.89.

N-Изопропилтиосемикарбазон 5-фенил-3-(4-хлорфенил)фуро[3,2-g]хромен-7-она (24). Выход 73%, т. пл. 218–219 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.33 (6H, д, *J* = 7.6, CH(CH₃)₂); 4.56–4.62 (1H, м, CH(CH₃)₂); 6.27 (1H, с, H-6); 7.18 (1H, д, *J* = 5.6, CSNH); 7.35–7.54 (10H, м, 5-C₆H₅, H-9, H-2',3',5',6'); 7.64 (1H, с, H-4); 7.79 (1H, с, H-2); 9.05 (1H, с, NNHCS). Найдено, %: С 66.53; Н 4.51; Cl 7.32; N 8.55; S 6.63. C₂₇H₂₂ClN₃O₂S. Вычислено, %: С 66.45; Н 4.54; Cl 7.26; N 8.61; S 6.57.

N-Циклопентилтиосемикарбазон 2,9-диметил-3,5-дифенилфуро[3,2-g]хромен-7-она (25). Выход 72%, т. пл. 268–269 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.45–1.80 (8H, м, H-2",3",4",5"-CH₂); 2.54 (3H, с, 2-CH₃); 2.64 (3H, с, 9-CH₃); 4.71–4.80 (1H, м, H-1"); 6.21 (1H, с, H-6); 7.26–7.48 (12H, м, 3-C₆H₅, H-4, 5-C₆H₅, CSNH); 8.93 (1H, с, NNHCS). Найдено, %: С 73.46; Н 5.71; N 8.29; S 6.30. C₃₁H₂₉N₃O₂S. Вычислено, %: С 73.34; Н 5.76; N 8.28; S 6.32.

Этил-3-[2-(5-фенилфуро[3,2-g]хромен-7-илиден)гидразинил]бут-2-еноаты 26–28 (общая методика). Смесь 2 ммоль гидразона 10–12 и 2.2 ммоль соответствующего эфира β-кетокислоты в 10 мл этанола кипятят 4–6 ч (ход реакции контролируют методом ТСХ). После окончания реакции смесь охлаждают до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-пропанола.

Этил-3-[2-(9-метил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-илиден)гидразинил]-бут-2-еноат (26). Выход 72%, т. пл. 181–182 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.23 (3H, т, J = 7.2, 2"-CH₃); 2.13 (3H, с, 3"-CH₃); 2.68 (3H, с, 9-CH₃); 4.12 (2H, к, J = 7.2, 1"-CH₃); 4.67 (1H, с, Н-2"); 6.30 (1H, с, Н-6); 7.34–7.55 (11H, м, 3-C₆H₅, Н-4, 5-C₆H₅); 8.35 (1H, с, Н-2); 11.90 (1H, с, NH). Найдено, %: С 75.38; Н 5.56; N 5.79. C₃₀H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: С 75.30; Н 5.48; N 5.85.

Этил-2-бензил-3-{2-[5-фенил-3-(4-хлорфенил)фуоро[3,2-g]хромен-7-илиден]-гидразинил}бут-2-еноат (27). Выход 69%, т. пл. 178–179 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.26 (3H, м, CH₂CH₃); 2.26 (3H, с, 3"-CH₃); 3.75 (2H, с, 2"-CH₂); 4.22 (2H, м, CH₂CH₃); 6.29 и 6.40 (1H, два с, Н-6); 7.18–7.54 (15H, м, Н-9, 5-C₆H₅, Н-2',3',5',6', C₆H₅); 7.57 и 7.60 (1H, два с, Н-4); 7.74 и 7.77 (1H, два с, Н-2); 12.74 (1H, с, NH). Найдено, %: С 73.46; Н 5.03; Cl 6.09; N 4.68. C₃₆H₂₉ClN₂O₄. Вычислено, %: С 73.40; Н 4.96; Cl 6.02; N 4.76.

Этил-2-[2-(2,9-диметил-3,5-дифенилфуоро[3,2-g]хромен-7-илиден)гидразинил]циклогекс-1-ен-1-карбоксилат (28). Выход 84%, т. пл. 234–235 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.32 (3H, т, J = 7.2, CH₂CH₃); 1.62–1.74 (4H, м, 4",5"-CH₂); 2.37 (2H, м, 3"-CH₂); 2.54 (3H, с, 2-CH₃); 2.69 (2H, м, 6"-CH₂); 2.76 (3H, с, 9-CH₃); 4.23 (2H, к, J = 7.2, CH₂CH₃); 6.22 (1H, с, Н-6); 7.22–7.46 (11H, м, 3-C₆H₅, Н-4, 5-C₆H₅); 12.34 (1H, с, NH). Найдено, %: С 76.58; Н 6.13; N 5.21. C₃₄H₃₂N₂O₄. Вычислено, %: С 76.67; Н 6.06; N 5.26.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. D. H. Murray, *The Naturally Occurring Coumarins*, Springer, Wien, New York, 2002, 673 p.
2. L. Santana, E. Uriarte, F. Roleira, N. Milhazes, F. Borges, *Curr. Med. Chem.*, **11**, 3239 (2004).
3. A. M. Sh. El-Sharief, Y. A. Ammar, Y. A. El-Fatah, R. Ketcham, *Pharmazie*, **39**, 745 (1984).
4. М. М. Гаразд, Я. Л. Гаразд, С. В. Шилин, В. П. Хиля, *Химия природ. соед.*, 377 (2000).
5. M. E. Brokke, B. E. Christensen, *J. Org. Chem.*, **23**, 589 (1958).
6. R. Juettermann, D. Averbeck, S. Averbeck, G. Bastian, R. Royer, *Farmaco Ed. Sci.*, **40**, 3 (1985).
7. S. Scheibye, J. Kristensen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 1339 (1979).
8. Я. Л. Гаразд, М. М. Гаразд, А. В. Туров, В. П. Хиля, *Химия природ. соед.*, 531 (2006).
9. 9. М. В. Веселовская, М. М. Гаразд, А. С. Огороднийчук, Я. Л. Гаразд, В. П. Хиля, *XTC*, 208 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 153 (2008)].
10. I. Zeid, A.-M. El-Torgoman, S. El-Kousy, A. Khattab, *Arch. Pharm.*, **324**, 589 (1991).
11. A. M. El-Sayed, A.-B. A. G. Ghattas, M. T. El-Wassimy, O. A. Abd Allah, *Farmaco*, **54**, 56 (1999).

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: vkhilya@mail.univ.kiev.ua

Поступило 07.05.2008

^aИнститут биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев 02094, Украина
e-mail: gmtt@i.com.ua