

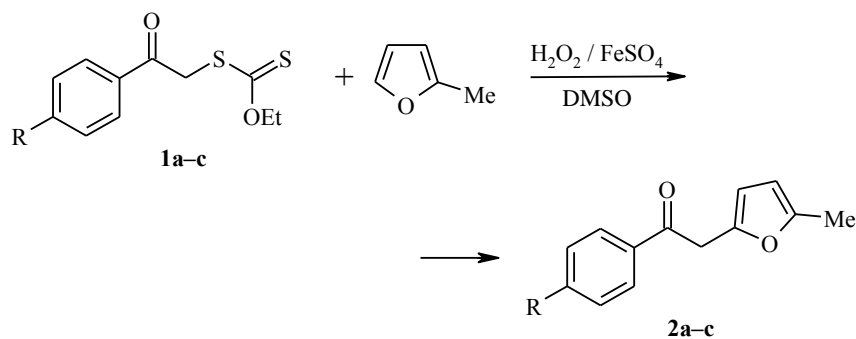
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РАДИКАЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ
ФЕНАЦИЛФУРАНОВ

Ключевые слова: 2-метилфуран, реагент Фентона, фенацилфураны, радикальное алкилирование.

Фенацилфураны, обладая фурановым циклом, способным к различным трансформациям, и карбонильной группой, представляют собой интересные объекты для изучения их химических превращений. Известно несколько методов синтеза этого класса соединений [1–6], однако эти методы имеют те или иные ограничения.

Для получения фенацилфуранов мы предлагаем использовать метод радикального замещения, который в последнее время бурно развивается, прежде всего, благодаря созданию препаративных методов генерации свободных радикалов. В частности, в литературе описано радикальное алкилирование этилиодацетатом фурана и сивлана в присутствии реагента Фентона: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ в ДМСО [7, 8]. Отметим, что наиболее популярными реагентами для радикального алкилирования являются как иодиды, так и ксантогенаты [9]. Принимая во внимание доступность фенацилксантогенатов **1** [9], мы исследовали их реакционную способность по отношению к 2-метилфурану в присутствии реагента Фентона, при этом с вполне удовлетворительными выходами были получены целевые соединения **2**.



1, 2 a R = OMe, **b** R = Br, **c** R = NO₂

Таким образом, мы показали, что фенацилксантогенаты могут алкилировать сивлан в присутствии реагента Фентона с препаративными выходами. Простота осуществления реакции, доступные исходные вещества делают данный подход ценной альтернативой существующим методам синтеза фенацилфуранов.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получены на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в таблетках KBr.

Синтез фенацилфуранов 2a–c (общая методика). К раствору 13.9 г (0.05 моль) сульфата железа в 200 мл ДМСО добавляют 0.1 моль соединения **1**, 36 мл (0.4 моль) 2-метилфурана и при охлаждении на водяной бане прибавляют по каплям 20 мл H₂O₂ в течение 30 мин. Через 30 мин перемешивания добавляют еще 20 мл H₂O₂ в течение 30 мин. Через 30 мин раствор разбавляют 200 мл воды. Экстрагируют этилацетатом (3 × 150 мл),

объединенные экстракты промывают концентрированным водным раствором NaCl и упаривают досуха. Остаток перегоняют в вакууме, полученное масло кристаллизуют из смеси эфир–петролейный эфир. В случае соединения **1с** конечное соединение выделяют колоночной хроматографией на силикагеле (элюент бензол).

2-(5-Метил-2-фурил)-1-(4-метоксифенил)-1-этанон (2a). Выход 24%, т. пл. 69–70 °С (из смеси эфир–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1682, 1602, 1509, 1333, 1267, 1226, 1184, 1020, 830. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.24 (3H, с, CH_3); 3.86 (3H, с, OCH_3); 4.19 (2H, с, CH_2); 5.89 (1H, д, $J = 3.0$, H Fur); 6.06 (1H, д, $J = 3.0$, H Fur); 6.92 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 7.99 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.5, 38.2, 55.4, 106.4, 108.7, 113.7 (2C); 129.2, 130.9 (2C); 146.6, 151.4, 163.5, 193.9. Найдено, %: C 73.38; H 5.95. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73.03; H 6.13.

1-(4-Бромфенил)-2-(5-метил-2-фурил)-1-этанон (2b). Выход 57%, т. пл. 58–59 °С (из смеси эфир–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1682, 1582, 1220, 1070, 1022, 785. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.24 (3H, с, CH_3); 4.20 (2H, с, CH_2); 5.90 (1H, д, $J = 3.0$, H Fur); 6.07 (1H, д, $J = 3.0$, H Fur); 7.59 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.86 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.5, 38.5, 106.5, 109.1, 128.4, 130.1 (2C); 131.9 (2C); 134.8, 145.8, 151.8, 194.2. Найдено, %: C 56.08; H 4.05. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$. Вычислено, %: C 55.94; H 3.97.

2-(5-Метил-2-фурил)-1-(4-нитрофенил)-1-этанон (2c). Выход 49%, т. пл. 67–69 °С (из смеси эфир–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1704, 1603, 1519, 1346, 1215, 1200, 1024, 847. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.24 (3H, с, CH_3); 4.28 (2H, с, CH_2); 5.91 (1H, д, $J = 3.0$, H Fur); 6.10 (1H, д, $J = 3.0$, H Fur); 8.14 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 8.30 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.5, 39.1, 106.7, 109.5, 123.8 (2C); 129.6 (2C); 140.6, 144.9, 150.3, 152.1, 193.8. Найдено, %: C 63.85; H 4.57; N 5.74. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 63.67; H 4.52; N 5.71.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00352-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Zimmer, J. P. Bercz, *Liebigs Ann. Chem.*, **686**, 107 (1965).
2. Я. Л. Гольдфарб, А. П. Якубов, Л. И. Беленький, *ХГС*, 910 (1971). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **7**, 849 (1971)].
3. Tanaka, T. Usui, S. Yoshina, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 555 (1978).
4. T. S. Cantrell, A. C. Allen, H. Ziffer, *J. Org. Chem.*, **54**, 140 (1989).
5. M. Nandi, K. M. Sathe, A. Sarkar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 793 (1992).
6. C. W. Ong, C.-M. Chen, S. S. Juang, *J. Org. Chem.*, **60**, 3135 (1995).
7. E. Baciocchi, E. Muraglia, G. Sleiter, *J. Org. Chem.*, **57**, 6817 (1992).
8. F. Loiseau, J.-M. Simone, D. Carcache, P. Bobal, R. Neier, *Monat. Chem.*, **138**, 121 (2007).
9. S. Z. Zard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 672 (1997).

В. Т. Абаев, К. В. Босикова, О. В. Сердюк^а, А. В. Бутин^{б*}

Северо-Осетинский государственный университет
им. К. Л. Хетагурова, Владикавказ 362025, Россия
e-mail: hampazero@mail.ru

Поступило 02.04.2009

^аЮжный федеральный университет,
химический факультет, Ростов-на-Дону 344090, Россия

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