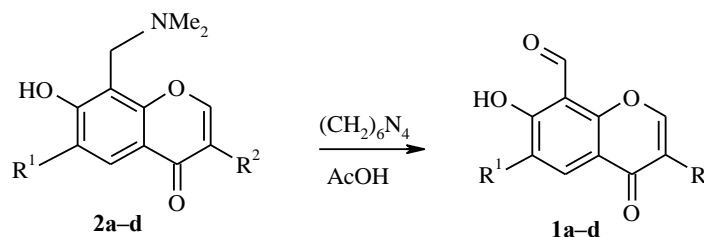


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-(ГЕТ)АРИЛ-7-ГИДРОКСИ-8-ФОРМИЛХРОМОНОВ

Ключевые слова: 7-гидрокси-8-формилхромоны, основания Манниха, формилирование.

Основным методом формилирования 7-гидрокси-хромонов (флавонов, изофлавонов) является реакция Даффа, позволяющая получать продукты типа **1** с выходами 32–59% [1]. В работе [2] приводится синтез 7-гидрокси-2,3-диметил-8-формилхромона исходя из основания Манниха в условиях реакции Даффа с низким выходом (17%).



1, 2 a $R^1 = H, R^2 = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4$, **b** $R^1 = \text{Et}, R^2 = 2\text{-метил-5-метоксикарбонилфуран-3-ил}$,
c $R^1 = n\text{-Pr}, R^2 = 2\text{-бензотиазолил}$, **d** $R^1 = \text{Me}, R^2 = 3\text{-изоксазолил}$

Мы решили проверить границы применимости данного метода к изо-флавонам и их гетероциклическим аналогам. При кипячении в течение 1 ч 8-диметиламинотетилпроизводных 7-гидрокси-хромонов с арильным (**2a**), фурильным (**2b**), бензотиазолильным (**2c**) и изоксазолильным (**2d**) заместителями в положении 3 хромонного цикла с избытком (1.75-кратным) уротропина в уксусной кислоте с последующим кислотным гидролизом, соответствующие 8-формилпроизводные **1a–d** были выделены с высокими выходами (76–80%). Таким образом, оказалось, что данный метод является быстрым и удобным для синтеза формильных производных изо-флавонов и их аналогов, несущих в положении 3 хромонной системы остатки кислород-, серу- и азотсодержащих пятичленных гетероциклов.

Спектры ЯМР ^1H , записаны на спектрометре Varian Mercury 400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС.

7-Гидрокси-8-формил-3-(2-хлорфенил)хромон (1a). Выход 76%. Т. пл. 165 °С (из EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.09 (1H, д, $J = 9.2$, H-6); 7.35–7.50 (4H, м, H Ar); 8.23 (1H, д, $J = 9.2$, H-5); 8.31 (1H, с, H-2); 10.53 (1H, с, CHO); 12.27 (1H, с, OH). Найдено, %: Cl 11.68. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClO}_4$. Вычислено, %: Cl 11.79.

7-Гидрокси-3-(2-метил-5-метоксикарбонилфуран-3-ил)-8-формил-6-этил-хромон (1b). Выход 76%. Т. пл. 179 °С (из MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц):

1.27 (3H, т, $J = 7.6$, 6- CH_3CH_2); 2.41 (3H, с, 2'- CH_3); 2.74 (2H, к, $J = 7.6$, 6- CH_3CH_2); 3.83 (3H, с, 5- CH_3CO_2); 7.34 (1H, с, H-4'); 8.12 (1H, с, H-5); 8.43 (1H, с, H-2); 10.53 (1H, с, CHO); 12.82 (1H, с, OH). Найдено, %: C 64.33; H 4.35. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Вычислено, % C 64.04; H 4.53.

3-(Бензотиазол-2-ил)-7-гидрокси-6-пропил-8-формилхромон (1c). Выход 80%. Т. пл. 242–243 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.00 (3H, т, $J = 7.2$, 6- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.69 (2H, м, 6- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.70 (2H, т, $J = 7.2$, 6- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 7.39 (1H, т, $J = 8.0$, H-6'); 7.50 (1H, т, $J = 8.0$, H-5'); 7.99 (1H, д, $J = 8.0$, H-7'); 8.67 (1H, д, $J = 8.0$, H-4'); 8.21 (1H, с, H-5); 9.35 (1H, с, H-2); 10.57 (1H, с, CHO); 12.83 (1H, с, OH). Найдено, %: N 3.92; S 8.69. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, % N 3.83; S 8.77.

7-Гидрокси-3-(изоксазол-3-ил)-6-метил-8-формилхромон (1d). Выход 80%. Т. пл. 263 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.34 (3H, с, 6- CH_3); 7.07 (1H, д, $J = 1.6$, H-4'); 8.17 (1H, с, H-5); 8.84 (1H, с, H-2); 8.88 (1H, д, $J = 1.6$, H-5'); 10.54 (1H, с, CHO); 12.77 (1H, с, OH). Найдено, %: N 5.15. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_5$. Вычислено, %: N

5.16.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Rangaswami, T. R. Seshadry, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **9A**, 7 (1939).
2. P. Da Re, L. Verlicchi, I. Setnikar, *J. Org. Chem.*, **25**, 1097 (1960).

Т. В. Шокол*, Н. В. Горбуленко, Т. М. Ткачук, В. П. Хиля

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

Поступило 26.11.2008