

Д. Р. Шарафутдинов, Е. В. Капитонова, С. К. Клименко<sup>а</sup>

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ  
4-R-2-ФЕНИЛТЕТРАГИДРОБЕНЗО[b]ПИРИЛИЯ  
И 9-R-сим-ОКТАГИДРОКСАНТИЛИЯ С ФУРФУРОЛОМ  
И РОДСТВЕННЫМИ ЕМУ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Изучена конденсация фурфуrolа, 5-метилфурфуrolа и 2-тиофенальдегида с солями 4-R-2-фенилтетрагидробензо[b]пирилия и 9-R-сим-октагидроксантилия. Найдены условия конденсации, в которых ацидофобные альдегиды фуранового ряда не подвергаются осмолению. Впервые получены 8-фурфуриден-, 8-тенилиденпроизводные солей 4-R-2-фенилтетрагидробензо[b]пирилия и бисфурфуриден-, бистенилиденпроизводные солей 9-R-сим-октагидроксантилия.

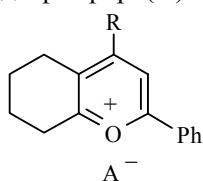
**Ключевые слова:** 5-метилфурфуrol, соли 9-R-1,8-бис[тенилиден]-сим-октагидроксантилия и 9-R-1,8-бис[R<sup>1</sup>-фурфуриден]-сим-октагидроксантилия, 9-R-сим-октагидроксантилия и 4-R-2-фенилтетрагидробензо[b]пирилия, 4-R<sup>1</sup>-2-фенил-8-тенилидентетрагидробензо[b]пирилия и 4-R-2-фенил-8-(R<sup>1</sup>-фурфуриден)тетрагидробензо[b]пирилия, тиофеновый альдегид, фурфуrol, конденсация.

Известно [1–3], что производные солей циклоалка[b]халькогенопирилия используются в качестве красителей в пассивных затворах ОКГ [3], входят в состав фотокомпозиций без солей серебра [4] и проявляют биологическую активность [2]. Ранее нами показано, что соли циклоалка[b]халькогенопирилия, содержащие в гетероцикле  $\gamma$ -метильную и в алицикле  $\alpha$ -метиленовую группы, взаимодействуют с ароматическими альдегидами в жестких условиях при 100 °С в смеси уксусная кислота–уксусный ангидрид, 3:1, с образованием соответствующих арилиденпроизводных с количественными выходами [1].

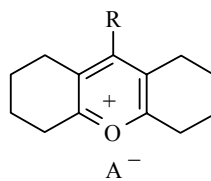
Фурфуриденпроизводные солей циклоалка[b]халькогенопирилия до настоящей работы описаны не были. Поскольку фурфуrol является хорошо известным фармакофором, представляло интерес изучить возможность синтеза фурфуриденпроизводных солей 4-R-2-фенилтетрагидробензо[b]пирилия **1a,b** и 9-R-сим-октагидроксантилия **2a,b**.

Целью настоящего исследования являются изучение конденсации указанных солей с фурфуrolом, 5-метилфурфуrolом и тиофеновым альдегидом, а также разработка препаративного способа синтеза их фурфуриденпроизводных. Приведенные выше условия работы [1] неприемлемы для конденсации солей халькогенопирилия **1**, **2** с ацидофобными альдегидами фуранового ряда. В настоящей работе мы осуществили эту конденсацию кипячением указанных реагентов в изопропиловом спирте с использованием в качестве водоотнимающего

средства оксида фосфора(V).



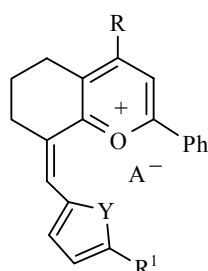
**1a,b**



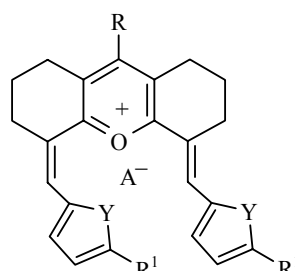
**2a,b**

**1** A = BF<sub>4</sub>; **2** A = ClO<sub>4</sub>; **1,2 a** R = H, **b** R = Ph

В разработанных условиях (методика А, см. экспериментальную часть) соли **1a,b** с фурфуролом, 5-метилфурфуролом, тиофеновым альдегидом мягко превращаются в соответствующие продукты **3a-f**, выходы которых составляют 60–80%.



**3a-f**



**4a-d**

**3 a-f** A = BF<sub>4</sub>, **a-d** Y = O; **a** R = R<sup>1</sup> = H, **b** R = H, R<sup>1</sup> = Me, **c** R = Ph, R<sup>1</sup> = H, **d** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me; **e, f** Y = S, **e** R = R<sup>1</sup> = H, **f** R = Ph, R<sup>1</sup> = H; **4 a-d** A = ClO<sub>4</sub>, **a-c** Y = O, **a** R = R<sup>1</sup> = H, **b** R = Ph, R<sup>1</sup> = H, **c** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me; **d** Y = S, R = Ph, R<sup>1</sup> = H

При использовании в качестве реакционной среды смеси ацетонитрил–изопропиловый спирт, 1:1 (методика Б), выходы указанных продуктов заметно увеличиваются (табл. 1).

Соли 9-R-сим-октагидрохсантия **2a,b** гладко реагируют с названными альдегидами в изопропиловом спирте по двум α-метиленовым группам, образуя соединения **4a-d** с количественными выходами.

Состав и структура полученных продуктов подтверждены результатами элементного анализа, а также данными ЯМР <sup>1</sup>H и УФ спектроскопии. Выходы и характеристики синтезированных веществ представлены в табл. 1–3.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3a-f** присутствует сигнал протона Н-3 катиона пирилия в области 8.7–8.5 м. д., имеющий при R = H (соли **3a,b,e**) форму уширенного дублета, которая указывает на взаимодействие этого протона с протоном Н-4. При R = Ph сигнал Н-3 проявляется в виде синглета, а сигнал Н-4 отсутствует. Протоны остальных фрагментов рассматриваемых соединений резонируют в более сильном поле. Так, мультиплетные сигналы протонов фенильных заместителей в *мета*-положении находятся при 8.5–8.3 м. д., а *орто*- и *пара*-протонов – при 7.8–7.7 м. д. Сигналы протонов гетарильного заместителя наблюдаются в области 8.4–6.8, метинового протона – при 8.5–6.5, а алициклического

Характеристики синтезированных солей **3a–f** и **4a–d**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, % по методике А (Б)
		С	Н	S		
<b>3a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>63.83</u>	<u>4.51</u>		174–176	80 (87)
		63.86	4.56			
<b>3b</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>65.37</u>	<u>4.17</u>		222–223	87 (99)
		64.64	4.91			
<b>3c</b>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.37</u>	<u>4.81</u>		246–248	60 (72)
		69.05	4.68			
<b>3d</b>	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.24</u>	<u>4.15</u>		228–229	81 (98)
		69.55	4.97			
<b>3e</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> BF <sub>4</sub> OS	<u>59.67</u>	<u>3.89</u>	<u>8.76</u>	195–196	82 (92)
		61.25	4.37	8.17		
<b>3f</b>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> BF <sub>4</sub> OS	<u>67.51</u>	<u>5.03</u>	<u>7.12</u>	264–266	80 (88)
		66.68	4.52	6.85		
<b>4a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>7</sub>	<u>62.05</u>	<u>4.96</u>		>300	Колич.
		62.10	4.76			
<b>4b</b>	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>7</sub>	<u>66.53</u>	<u>5.13</u>		>300	Колич.
		66.86	4.84			
<b>4c</b>	C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> ClO <sub>7</sub>	<u>67.57</u>	<u>5.67</u>		>300	Колич.
		67.82	5.32			
<b>4d</b>	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	<u>63.07</u>	<u>4.75</u>	<u>11.13</u>	>300	Колич.
		62.98	4.56	11.59		

фрагмента – в области 3.3–2.0 м. д. Спектры соединений **4a–d** отличаются от рассмотренных выше вдвое большей интенсивностью сигналов протонов алициклических и гетарильных фрагментов, а также отсутствием сигнала, соответствующего сигналу протона Н-3 производных пирилия **3**. Гетероатом заместителя Нет в соединениях **3**, **4** не оказывает заметного влияния на положение сигналов протонов рассматриваемых соединений за исключением сигнала метинового протона: замена атома кислорода на атом серы вызывает существенный сдвиг этого сигнала на 1.64 (ср. соединения **3a** и **3e**), 1.67 (**3c** и **3f**) и 1.02 м. д. (**4b** и **4d**), что объясняется дезэкранирующим влиянием атома серы. Введение метильного заместителя в фурановое кольцо вызывает небольшой сильно-польный сдвиг метинового протона: на 0.28 (ср. соединения **3a** и **3b**), 0.30 (соединения **3c** и **3d**) и 0.41 м. д. (**4b** и **4c**), обусловленный, вероятно, индукционным эффектом этого заместителя.

Наиболее интересной особенностью электронных спектров синтезированных соединений **3**, **4** является батохромный сдвиг длинноволновой полосы ( $\Delta\lambda_{\max}$ , нм) относительно ее положения в спектрах исходных соединений **1**, **2**, который составляет 144–305 нм (см. табл. 3). Сравнение спектральных характеристик соединений **3a** и **3b**, **3c** и **3d**, **4b** и **4c** позволяет отметить небольшой батохромный сдвиг (16–36 нм) для спектров соединений **3b,d** и **4b**, имеющих в Нет метильный заместитель. Фурурилен- и тенилиденпроизводные **3a** и **3e**, **3c** и **3f** не обнаруживают существенных различий в положении длинноволновой полосы поглощения.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных солей 3a-f и 4a-d

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ , Гц)					
	H-3, 1H	R (H или Ph)	2-Ph, м	=CH-Het, м	Het	$(\text{CH}_2)_3$ , м
<b>3a</b>	8.71 (уш. д)	8.56 (1H, уш. д)	8.38 (2H); 7.81–7.69 (3H)	6.79 (1H)	8.02 (1H, м); 7.93 (1H, м); 7.38 (1H, м)	3.15 (2H); 3.05 (2H); 2.05 (2H)
<b>3b</b>	8.65 (уш. д)	8.46 (1H, уш. д)	8.40 (2H); 7.75 (3H)	6.51 (1H)	7.88 (1H, м); 7.32 (1H, м); 2.52 (3H, с, Me)	3.14 (2H); 3.05 (2H); 2.04 (2H)
<b>3c</b>	8.62 (с)	8.09 (2H, м, Ph)	8.51 (2H)	6.81 (1H)	8.04 (1H, м); 7.79 (1H, м); 7.25 (1H, м)	3.17 (2H); 3.04 (2H); 2.01 (2H)
<b>3d</b>	8.45 (с)	7.72 (6H, м, Ph) 7.75 (3H, м, Ph) 7.68 (5H, м, Ph)	8.41 (2H)	6.51 (1H)	7.94 (1H, м); 7.34 (1H, м); 2.52 (3H, с, Me)	3.17 (2H); 3.01 (2H); 1.94 (2H)
<b>3e</b>	8.72 (уш. д)	8.58 (1H, уш. д)	8.32 (2H); 7.73 (3H)	8.43 (1H)	8.09 (1H, м); 7.95 (1H, м); 7.35 (1H, м)	3.10 (4H); 2.05 (2H)
<b>3f</b>	8.65 (с)	8.12 (2H, м, Ph) 7.74 (6H, м, Ph)	8.55 (2H)	8.48 (1H)	8.07 (1H, м); 7.86 (1H, м); 7.36 (1H, м)	3.30–3.08; 3.03; 2.01–1.89
<b>4a</b>		8.32 (1H, с)		7.30 (2H)	7.99 (2H, м); 7.81 (2H, м); 6.77 (2H, м)	3.15 (4H); 2.93 (4H); 1.95 (4H)
<b>4b</b>		7.98 (2H, м, Ph); 7.60 (3H, м, Ph)		6.87 (2H)	7.87 (2H, м); 7.35 (4H, м)	3.10 (4H); 2.55 (4H); 1.91 (4H)
<b>4c</b>		7.58 (5H, м, Ph)		6.46 (2H)	7.81 (2H, м); 7.25 (2H, м); 2.45 (6H, с, Me)	3.16 (4H); 3.05 (4H); 2.00 (4H)
<b>4d</b>		8.04 (2H, м, Ph); 7.62 (3H, м, Ph)		7.95 (2H)	8.44 (2H, м); 7.35 (4H, м)	3.00 (4H); 2.60 (4H); 1.93 (4H)

Длинноволновое поглощение в электронных спектрах исходных солей **1a,b**, **2a,b** и продуктов конденсации **3a–f**, **4a–d** (растворы в MeOH)

Исходное соединение	$\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ )	Продукт конденсации	$\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ )	$\Delta\lambda_{\max}$ , нм
<b>1a</b>	364 (4.12)	<b>3a</b>	513 (4.129)	149
		<b>3b</b>	540 (4.222)	176
		<b>3e</b>	508 (4.417)	144
<b>1b</b>	368 (4.20)	<b>3c</b>	528 (3.685)	160
		<b>3d</b>	544 (4.469)	176
		<b>3f</b>	528 (3.742)	160
<b>2a</b>	316 (3.256)	<b>4a</b>	584 (3.383)	268
<b>2b</b>	317 (4.026)	<b>4b</b>	586 (4.104)	269
		<b>4c</b>	622 (3.805)	305
		<b>4d</b>	582 (3.693)	265

Таким образом, нами получены ранее неизвестные 8-фурфурилиден- и 8-тенилиденпроизводные солей 4-R-2-фенилтетрагидробензо[*b*]пирилия, а также бисфурфурилиден- и бистенилиденпроизводные солей 9-R-сим-октагидроксантилия и предложены условия их препаративного синтеза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры записаны на спектрофотометре Specord M-40 в метаноле при толщине слоя 0.1 см и концентрации  $10^{-3}$  моль/л. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker AC-300 (300 МГц) в растворе  $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$ .

Исходные соли **1a,b**, **2a,b** были синтезированы по известным методикам [6, 7].

**Конденсация солей тетрагидробензо[*b*]пирилия **1a,b** с фурфуролом, 5-метилфурфуролом или тиофен-2-карбальдегидом** (общая методика). А. К раствору 2.5 ммоль  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 15 мл сухого изопропилового спирта добавляют 2.5 ммоль пирилевой соли **1**, смесь нагревают до полного растворения соли, затем по каплям добавляют 2.5 ммоль альдегида и встряхивают. Выпавшие кристаллы продукта **3** отделяют, промывают спиртом и эфиром.

Б. Реакцию проводят, как описано выше, используя в качестве растворителя ~ 10 мл смеси изопропиловый спирт–ацетонитрил, 1:1.

**Конденсация солей 9-R-сим-октагидроксантилия **2a,b** с фурфуролом, 5-метилфурфуролом или тиофен-2-карбальдегидом**. В растворе 0.37 г (2.6 ммоль)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 6 мл сухого изопропилового спирта растворяют 1.3 ммоль соли **2** и добавляют 2.6 ммоль альдегида. Реакционную смесь кипятят 1–10 мин. Выпавшие кристаллы продукта **4** отделяют, промывают спиртом и эфиром, сушат и очищают перекристаллизацией из смеси изопропиловый спирт–ацетонитрил, 1:1.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Г. Харченко, Т. Н. Крупина, С. К. Клименко, Н. М. Ярцева, Н. Н. Кожевникова, *ХГС*, 64 (1974). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **10**, 56 (1974)].
2. Л. К. Куликова, С. К. Клименко, Т. Н. Столбова, В. Г. Харченко, *Хим.-фарм. журн.*, **10**, № 1, 73 (1976).

3. В. Г. Харченко, С. К. Клименко, М. Н. Бережная, И. Я. Евтушенко, *ЖОрХ*, **10**, 1302 (1974).
4. М. А. Кудинова, Н. А. Деревянко, Г. Г. Дядюша, А. А. Ищенко, А. И. Толмачев, *ХГС*, 1195 (1981). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **17**, 887 (1981)].
5. К. Dimroth, *Angew. Chem.*, **72**, 331 (1960).
6. С. К. Клименко, И. Я. Евтушенко, А. Ф. Пронин, Т. В. Столбова, В. Г. Харченко, *ХГС*, 198 (1985). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **21**, 161 (1985)].
7. С. Ф. Н. Allen, Н. R. Sallans, *Can. J. Res.*, **9**, 574 (1933).
8. В. Г. Харченко, С. К. Клименко, М. Н. Бережная, *ХГС*, 489 (1974). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **10**, 424 (1974)].

ООО "Саратоворгсинтез",  
Саратов 410059, Россия

Поступило 20.02.2007

<sup>a</sup>Саратовский государственный аграрный  
университет им. Н. И. Вавилова,  
Институт ветеринарной медицины и  
биотехнологии, Саратов 410001, Россия  
e-mail: kvazar19@yandex.ru

---