

УДК 547.745+547.571

### 3-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ФУРАН-2-ОНЫ В РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА

Аниськова Т.В., Веревошкин А.А., Леденева И.В., Егорова А.Ю.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», Саратов, e-mail: aniskovatv@mail.ru

Изучено взаимодействие арилметиленовых производных 3Н-фуран-2-онов и в реакции Фриделя-Крафтса. В результате реакции выделены продукты, отличные от описанных в литературных источниках и содержащие в своем составе хлор. Впервые выделенные продукты охарактеризованы как 3-(2-хлор-2-фенилвинил)-7,6R-1H-инден-1-оны. Выход составил до 86%. Состав и структура впервые полученных соединений доказаны с привлечением данных элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Характер и расположение сигналов в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H полностью подтверждают предложенную структуру.

**Ключевые слова:** 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-оны, хлорид алюминия, реакция Фриделя-Крафтса

### 3-ARYLMETHYLIDENE-3H-FURAN-2-ONES IN THE FRIEDEL-CRAFTS REACTION

Aniskova T.V., Verevochkin A.A., Ledeneva I.V., Egorova A.Y.

Saratov State University n. a. N.G. Chernyshevsky, Saratov, e-mail: aniskovatv@mail.ru

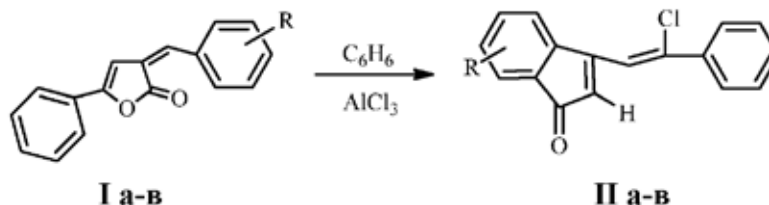
The interaction arylmethylidene derivatives 3H-furan-2-ones and a Friedel-Crafts reaction. The reaction products were isolated that differ from those described in the literature and contain chlorine in its composition. First isolated products are characterized as 3-(2-chloro-2-phenylvinyl)-7,6R-1H-inden-1-ones. The yield was 86%. The composition and structure of the obtained compounds are proved for the first time using the data of elemental analysis and NMR spectroscopy. The nature and location of the signal in the <sup>1</sup>H NMR spectra of completely confirm the proposed structure. Considered the likely direction of the studied interaction.

**Keywords:** 5-R-3-arylmethylidene-3H-furan -2-ones, aluminum chloride, the Friedel-Crafts reaction

Арилметиленовые производные 3Н-фуран-2-онов представляют интерес, главным образом, как промежуточные продукты способные участвовать в различных химических превращениях, приводящих к синтезу разнообразных гетероциклов [1-5]. Реакция Фриделя-Крафтса является перспективным методом синтеза соединений ароматического и неароматического ряда, способствует образованию новых С-С связей, введению различных дополнительных функций. Реакция Фриделя-Крафтса в ряду

арилметиленовых производных фуран-2-онов была изучена ранее [6-7], однако, во всех случаях авторы указывали на образование соединений, не содержащих в своем составе хлор – производных нафтойных кислот.

Нагревание 5-арил-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов (Ia-в) с хлоридом алюминия в среде абсолютного бензола при постоянном перемешивании в течение часа приводит к образованию 3-(2-хлор-2-фенилвинил)-7,6R-1H-инден-1-онов (IIa-в).



R=OH-4, OCH<sub>3</sub>-3 (Ia) R=OH-6, OCH<sub>3</sub>-7 (IIa); R=NO<sub>2</sub>-3, (Iб) R= NO<sub>2</sub>-7 (IIб);  
R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4, (Iв) R= N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6 (IIв)

Наличие хлора в данных элементного анализа, а также количество, расположение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C полностью соответствуют структуре соединений Па-в.

Под действием кислоты Льюиса происходит расщепление связи C<sub>5</sub> – O фуранонового кольца, с образованием интермедиата, стабилизация которого происходит за счёт реакции ацилирования в орто-положение активированного бензольного кольца, с образованием бициклической структуры II. Не исключалась стабилизация интермедиата за счёт внутримолекулярного алкилирования, либо реализация атаки в орто-положение активированного фенильного заместителя, что приводило бы к образованию замещенной нафтойной кислоты, однако данные направления реакции не реализуются.

Вероятно, образование иона Cl<sup>-</sup>, который далее реагирует с карбкатионом, происходит по следующей схеме:



Таким образом изучена реакция Фриделя – Крафта в ряду арилметиленовых производных 3H-фуран-2-онов. В результате реакции выделены продукты, отличные от описанных в литературных источниках и содержащие в своем составе хлор.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H получены на спектрометре Varian-400 при 20-25°C в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ТМС. Рабочая частота 400 МГц. ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254, элюент – гексан-этилацетат-хлороформ, 2:2:1, проявитель – пары иода.

**3-(2-Хлор-2-фенилвинил)-7,6R-1H-инден-1-оны (II а-в).** Смесь 0.01 моль 5-R-3-арилметилен-3H-фуран-2-она (I а-в), 0.01 моль хлорида алюминия нагревают при постоянном перемешивании в 15 мл абсолютного бензола в течение 1 часа. Образующуюся смесь обрабатывают разбавленной соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают подкисленным раствором воды и перекристаллизовывают из бензола.

**3-(2-хлор-2-фенилвинил)-6-гидрокси-7-метокси-1H-инден-1-он (II а).** Выход 86 %, т. пл. 155-157 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 3.65 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.15 с (1H, OH), 6.95 с (1H, C-2), 7.28 с (1H, C<sub>экзо</sub>-2), 7.35-7.57 м (7H, Ar), 6.95 с (1H, C-2). ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 54.3, 114.1, 115.8, 119.3, 121.9, 123.3, 125.7, 127.3, 129.1, 130.9, 132.6, 133.5, 145.2, 147.3, 156.3, 197.4. Найдено, % C 68.76;

H 3.81; Cl 10.97. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub> Вычислено, % C 69.13; H 4.19; Cl 11.34.

**3-(2-хлор-2-фенилвинил)-7-нитро-1H-инден-1-он (II б)** Выход: 79 %, т. пл. 207-209°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 6.93 с (1H, C-2), 7.25 с (1H, C<sub>экзо</sub>-2), 7.25-7.67 м (8H, Ar), 6.95 с (1H, C-2). ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 114.1, 115.8, 119.3, 121.9, 123.3, 125.7, 127.3, 129.1, 130.9, 132.6, 133.5, 145.2, 147.3, 156.3, 197.4. Найдено, % C 65.14; H 3.66; Cl 11.07; N 4.75. C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>3</sub> Вычислено, % C 65.50; H 3.23; Cl 11.37; N 4.49.

**3-(2-хлор-2-фенилвинил)-6-(диметиламино)-1H-инден-1-он (II в).** Выход: 83 %, т. пл. 179-181°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 6.98 с (1H, C-2), 7.22 с (1H, C<sub>экзо</sub>-2), 7.21-7.42 м (8H, Ar), 7.05 с (1H, C-2). ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 114.1, 115.8, 119.3, 121.9, 123.3, 125.7, 127.3, 129.1, 130.9, 132.6, 133.5, 145.2, 147.3, 156.3, 197.4. Найдено, % C 73.15; H 5.76; Cl 11.75; N 4.32. C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ClNO Вычислено, % C 73.66; H 5.21; Cl 11.44; N 4.52.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 15-13-10007).*

#### Список литературы

1. Anis'kova T.V., Yegorova A.Y., and Chadina V.V. Interaction of 3-arylmethylene-3H-furan(pyrrol)-2-ones with acetoacetic ester // *Mendelev Communications*. – 2008. – Vol. 18. – №3. – P.167-168.
2. Egorova A.Y., and Chadina V.V. Arylmethylene derivatives of 5-R-3H-furan-2-ones and N-aryl-5-R-3H-pyrrol-2-ones in reaction with acetylacetone // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2007. Vol.43. № 10. P. 1233-1238.
3. Timofeeva Z.Y., Yegorova A.Y. Michael condensation of 3-arylidene-3H-pyrrol-2-ones and 3-arylidene-3H-furan-2-ones with cyclohexanone // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2007. – Vol.43. – № 6. – P. 690-694.
4. Anis'kova T.V., Chadina V.V., and Yegorova A.Yu. Reaction of 3-arylmethylidene-3H-furan-2-ones with 3-amino-1,2,4-triazole as a convenient technique to synthesize condensed diazepinones // *Synthetic Communications*. 2011. – Vol.41. – №15. – P.2315-2322.
5. Egorova A.Y. Synthesis of arylidene derivatives of N-unsubstituted pyrrolin-2-ones // *Russian Chemical Bulletin*. 2002. – Vol.51. – №1. – P.183-184.
6. El-Assal L.S., Shehab A.H. β-Aroyl-α-arylmethylidenepropionic acids. Part III. The isomerization of the enol lactone of β-Aroyl-α-m-methylbenzylidenepropionic acids to the corresponding 4-aryl-2-naphthoic acids. And the ultraviolet absorption spectra of their methyl ester // *J. Chem. Soc.* 1963. 2987-2989.
7. Filler R., Laipold H.A. Lactones IX. Reactions of Highly Conjugated Butenolides under Friedel-Crafts Conditions. Synthesis of Polynuclear and Aryl-substituted Butadiene Carboxylic Acids // *J. Org. Chem.* – 1962. – Vol. 27, № 12. – P. 4440-4443.