

УДК 547.745 + 547.571

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-R-3-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С РЕАКТИВОМ ЛАВЕССОНА

Аниськова Т.В., Стулова Е.Г., Бабкина Н.В., Егорова А.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, e-mail: aniskovatv@mail.ru

Изучено взаимодействие 5R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с реактивом Лавессона (2,4-бис-[*p*-метоксифенил]-1,3-дитиафосфетан-2,4-дисульфидом). Реактив Лавессона использован в качестве мягкого тионирующего агента. В результате реакции выделены ранее не известные тиопроизводные 5R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов – арилметиленовые производные 3Н-фуран-2-тионы с выходом до 85%. Подобраны условия для осуществления реакции с использованием микроволновой активации реагирующих частиц. 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. Авторами предложены альтернативные направления изучаемого взаимодействия.

**Ключевые слова:** 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-оны, реактив Лавессона, микроволновая активация реагентов

## INTERACTION 5-R-3-ARYLMETHYLIDENE-3H-FURAN-2-ONES WITH LAWESSON'S REAGENT

Aniskova T.V., Stulova E.G., Babkina N.V., Egorova A.Y.

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

The interaction 5R-3-arylmethylene-3H-furan-2-ones with Lawesson's reagent (2,4-bis-[*p*-methoxyphenyl]-1,3-dithiafostetan-2,4-disulphide). Lawesson's reagent is used as a soft tioniruyushego agent. The reaction allocated previously known thioderivatives 5R-3-arylmethylene-3H-furan-2-ones – arylmethylene derivatives 3H-furan-2-thiones in a yield of 85%. The conditions for the reaction using reactive particulate microwave activation. The composition and structure of the obtained compounds are proved for the first time involving elemental analysis data and NMR spectroscopy. The nature and location of the signals in the <sup>1</sup>H NMR spectra of completely confirm the proposed structure. The authors suggest alternative courses of studies the interaction.

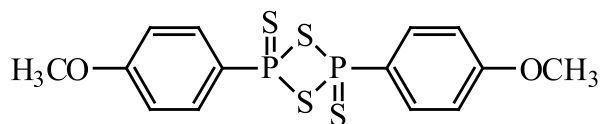
**Keywords:** 5-R-3-arylmethylene-3H-furan-2-ones, Lawesson's reagent, microwave activation reagents

Арилметиленовые производные 3Н-фуран-2-онов, содержащие в своем составе несколько неравнозначных электрофильных центров способны участвовать в разнообразных превращениях и представляют интерес в плане создания сложноорганизованных органических молекул [1-5].

Введение дополнительных функциональных групп (особенно тионной) в структуру изучаемых соединений приводит к по-

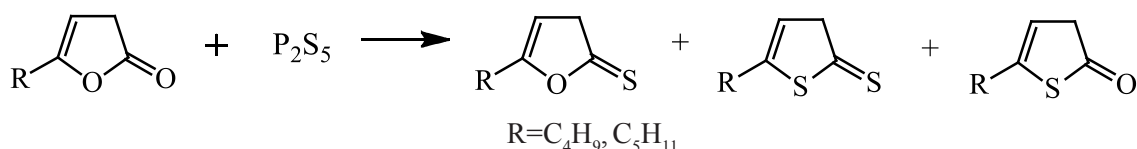
явлению новых химических и физических свойств, открывает возможности для реализации новых направлений гетероциклизации и позволяет значительно расширить практические свойства вновь полученных веществ.

Изучено взаимодействие фуран-2-ононов с реактивом Лавессона (2,4-бис-(*p*-метоксифенил)-1,3-дитиафосфетан-2,4-дисульфидом).



Ранее незамещенные в 3 положении фуран-2-тионы, имеющие в 5 положении объемный алкильный заместитель, были получены с использованием более жесткого тионирующего агента – пентасульфида фосфора [6], а также с использованием реагента Лавессона в достаточно жестких условиях осуществления реакции.

Показано, что при кипячении исходных продуктов с пентасульфидом фосфора в ксилоле, в течение 2 часов приводит к образованию смеси продуктов реакции 5R-3Н-тиофен-2-онов, 5R-3Н-фуран-2-тионов, 5R-3Н-тиофен-2-тионов. Из них преобладающими и единственно выделенными из реакционной смеси является 5R-3Н-тиофен-2-оны.



При использовании в качестве тионирующего агента реактива Лавессона реакция идет более селективно – происходит замена карбонильной группы в исходных 3H-фуран-2-онах на тиокарбонильную с образованием 5R-3H-фуран-2-тионов, с выходом до 45%.

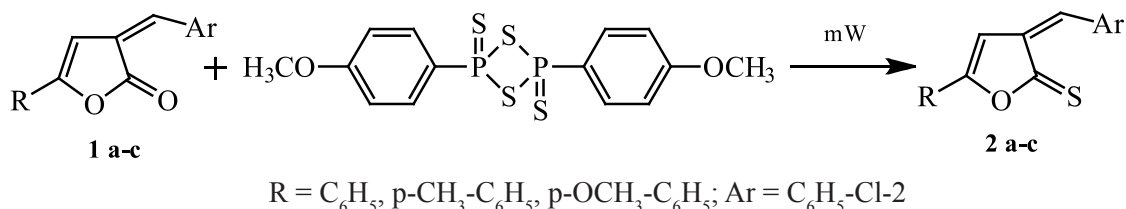
5-R-3-арилметилен-3H-фуран-2-оны в данной реакции изучены не были. Осуществление реакции при кипячении реагентов в безводном толуоле (бензоле) при трёхкратном избытке реагента Лавессона в течение 25 часов ни привело к ожидаемым результатам. Выделить конечный продукт реакции не удалось.

Данное взаимодействие было изучено в условиях микроволновой активации. Микроволновый нагрев отличается от традиционного высокими объемным и временными градиентами, а также неодинаковой способностью различающихся по составу растворов и компонентов гетерогенных систем к поглощению энергии излучения. Кроме того, в электромагнитном микроволновом поле происходит ориентация заряженных частиц и диполей, присутствующих в раство-

ре, что влияет на их взаимодействие. Синтез в условиях микроволновой активации позволяет отказаться от растворителей, в данном случае температура реакционной смеси не ограничивается температурой кипения растворителя и реакция протекает значительно быстрее. Все это приводит как к изменению выхода продуктов реакции, скорости протекания процесса, возможности отказа от высококипящих и токсичных растворителей. В последнее время возрос интерес исследователей к проведению реакции с использованием микроволновой активации. С целью повышения выхода продуктов, изменения хода протекания процесса нами были разработаны условия конденсации с использованием микроволнового нагрева.

Использование микроволновой активации позволяет значительно сократить время реакции, отказаться от использования токсичных растворителей.

Взаимодействие арилметиленовых производных фуран-2-она (1 а-с) и реагента Лавессона проводилось при смешении эквимольных количеств реагентов, при нагревании в течение 15 минут.

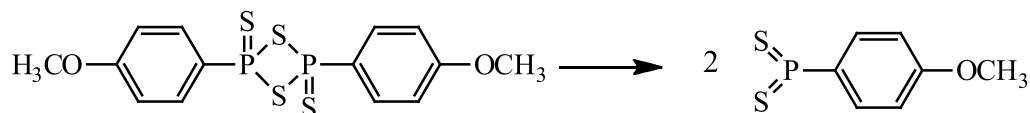


В результате реакции выделены 5R-3арилметилен-3H-фуран-2-тионы (2 а-с), с выходами до 87%.

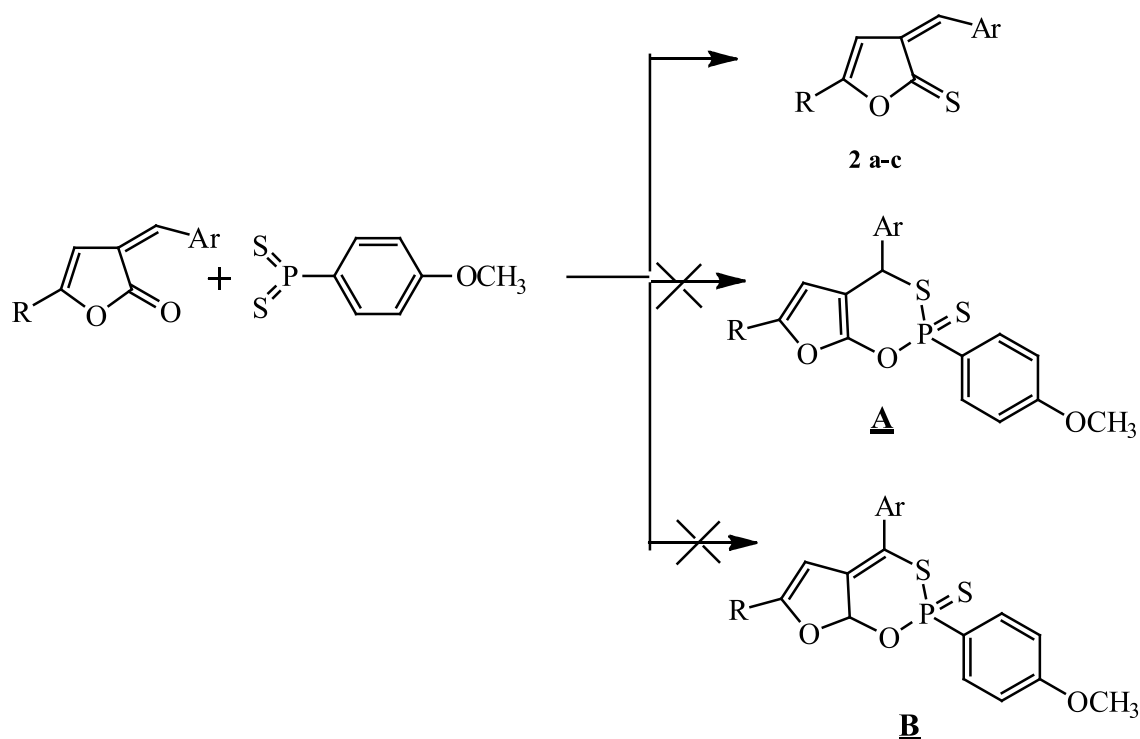
Наличие в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H двух синглетов: протона фуранонового цикла и протона экзоциклической связи C=C, расположенного в более слабом поле, чем аналогичных протон для исходного соединения позволяют говорить о образовании замещенных 3H-фуран-2-тионов.

Наличие нескольких неравнозначных реакционных центров в молекулах исходных соединений дает возможность предположить образование разнообразных продуктов реакций.

Вероятно при нагревании происходит раскрытие черырехчленного кольца реагента Лавессона, с образованием двух реакционноспособных дитиофосфинилов.



Дальнейшее взаимодействие образовавшегося дитиофосфинида с исходным фуран-2-оном по карбонильному атому приводит к образованию конечного продукта реакции.



Не исключалась реализация альтернативных направлений реакции, а именно образование фуурооксотиофосфинин-2-сульфида либо 4Н-формы (структура А), либо 7аН-формы (структура В), либо смеси двух данных форм, однако спектральные данные полученных соединений позволяют исключить данное направление реакции.

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

Реактив Гриньяра получали по нижеприведенной методике.

В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают 0,005 моль магния (стружка) в 10 мл диэтилового эфира, затем в течение 10 мин прикапывают 0,005 моль бромбензола, растворенного в 7 мл эфира.

**5R-3-арилметилен-3H-фуран-2-тионы (II).** В термостойком бюксе смешивают 0,01 моль 5R-3-арилметилен-3H-фуран-2-она, 0,01 моль реактива Лавессона

нагревают в микроволновой печи при максимальной мощности в течение 15 минут. Реакционную массу промывают последовательно изопропиловым спиртом и гексаном. Полученные кристаллы сушат на фильтре Шотта.

**3-(2-хлорбензилиден)-5-фенилфуран-3H-фуран-2-тион (2a)** Выход 78%, T<sub>пл.</sub> 143-145 °С. ЯМР<sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 6.35 с., (1H), 6.94-7.86 м, (9H, аром.), 8.95 с (1H). Найдено %: С 68.75; Н 3.45; S 11.10. С<sub>18</sub>H<sub>11</sub>ClOS. Вычислено %: С 68.34; Н 3.71; S 10.73.

**3-(2-хлорбензилиден)-5-(*n*-толил)фуран-3H-фуран-2-тион (2b)** Выход 83%, T<sub>пл.</sub> 131-133 °С. ЯМР<sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 2.15 с., (3H, СН<sub>3</sub>), 6.28 с., (1H), 7.05-7.75 м, (8H, аром.), 8.74 с (1H). Найдено %: С 69.36; Н 3.96; S 10.79. С<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ClOS. Вычислено %: С 69.11; Н 4.19; S 10.25.

**3-(2-хлорбензилиден)-5-(4-метоксифенил)фуран-3H-фуран-2-тион (2c)** Выход 69%, T<sub>пл.</sub> 157-159 °С. ЯМР<sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 3.65 с., (3H, OCH<sub>3</sub>), 6.15 с., (1H), 6.87-7.23 м, (8H, аром.), 8.25 с (1H). Найдено %: С 66.13; Н 4.27; S 10.12. С<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 65.75; Н 3.99; S 9.75.

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

**Список литературы**

1. Aniskova T.V., Yegorova A.Yu., and Chadina V.V. Interaction of 3-arylmethylene-3H-furan(pirrol)-2-ones with acetoacetic ester // *Mendeleev Communications*. – 2008. – Vol. 18. № 3. – P. 167–168.
2. Аниськова Т.В., Камнева И.Е., Егорова А.Ю. Синтез арилметилен(этилиден)фуранонов // *Обзорный журнал по химии*. – 2014. – Т.4. № 3. – С. 129–145.
3. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. Синтез новых фуropyранов и ангулярно построенных фуropyранохроменов на основе арилметиленовых фуран-2-онов // *Журнал органической химии*. – 2013. – Т. 49, № 10. – С. 1534–1536.
4. Aniskova T.V., Chadina V.V., and Yegorova A.Yu. Reaction of 3-arylmethylene-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. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. Арилметиленовые производные 3H-фуран-2-онов в синтезе фуropyридинкарбонитрилов // *Журнал органической химии*. – 2012. – Т. 48. № 12. – С. 1607–1608.
6. Егорова А.Ю., Седавкина В.А., Морозова Н.А. Тионирование 5-алкил-3H-фуран-2-онов их нециклических аналогов – эфиров 4-оксоалкановых кислот // *Химия гетероциклических соединений*. – 1999. – № 1. – С. 44–47.