

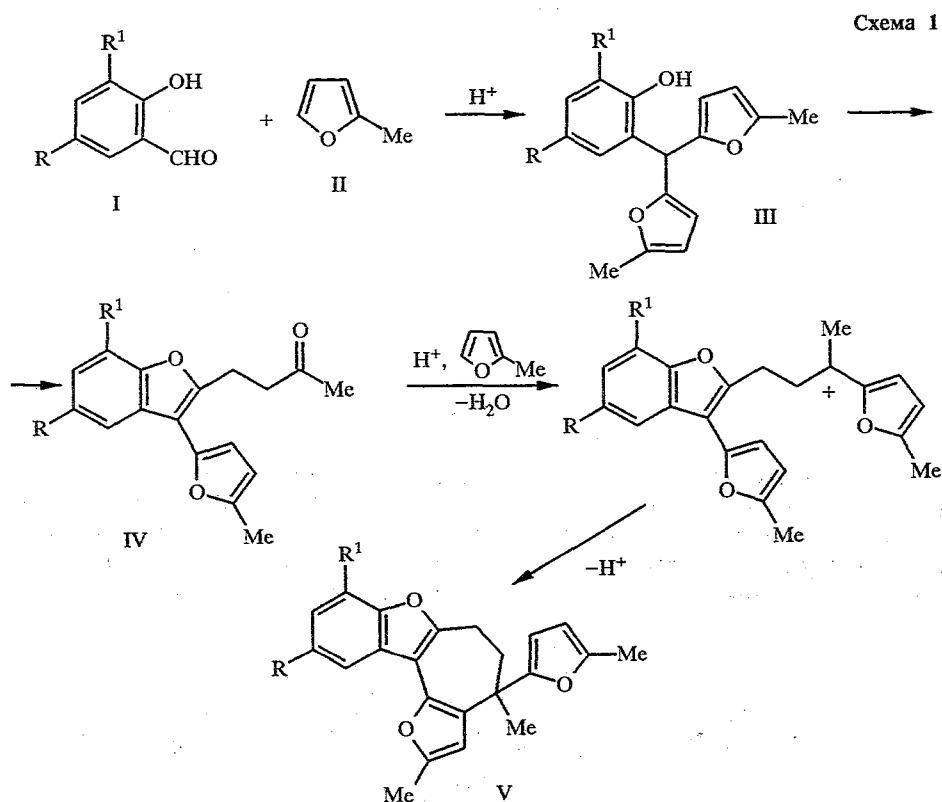
А. В. Бутин, А. В. Гутнов, В. Т. Абаев,
Г. Д. Крапивин

ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

17*. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ОКСАЗУЛЕНА

Разработаны препаративные методы синтеза различных соединений ряда бензофуурооксазулена. Установлено, что образование оксазулениевой соли и производного дигидрооксазулена при обработке 3-(5-метилфур-2-ил)-2-(3-оксобутил)бензофуранов хлорной кислотой происходит в результате диспропорционирования промежуточного соединения — производного оксазулена.

Настоящая работа является заключительной в ряду наших публикаций, посвященных изучению взаимодействия салициловых альдегидов (I) и сальвана (II). Как нами было установлено [2], в кипящем бензоле в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты оно не останавливается на стадии образования 2-гидроксиарилдифурилметанов (III), а сопровождается в ряде случаев побочными превращениями, которые приводят к смеси продуктов, содержащей производные бензофурана (IV) и/или полициклической системы (V) (схема 1).



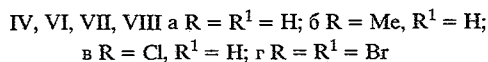
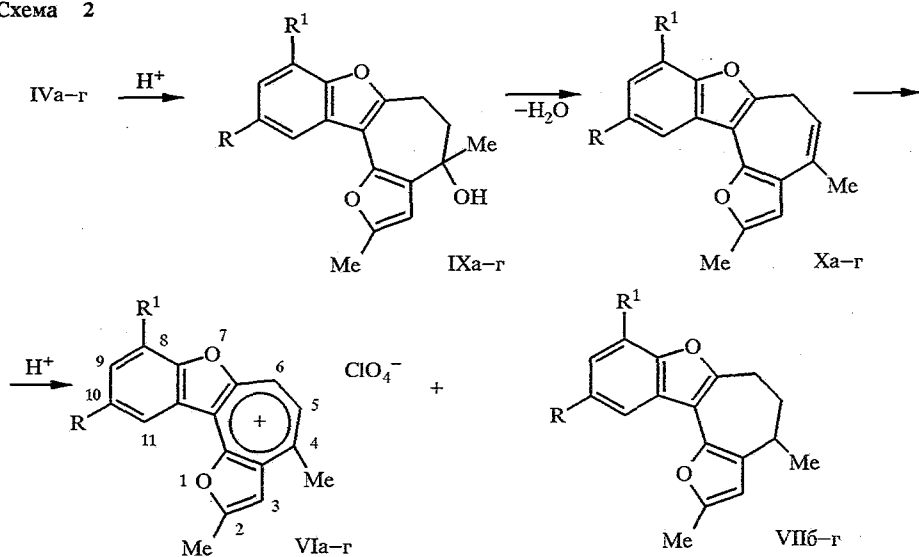
* Сообщение 16 см. [1].

С учетом практической значимости производных бензофурана [3, 4] была поставлена задача определения условий направленного синтеза каждого из указанных продуктов. Способы получения 2-гидроксиарилдифурилметанов III и бензофурановых кетонов IV с высокими выходами описаны в сообщениях 16 и 10 [1, 5].

В этой работе мы предприняли попытку селективного синтеза соединений V — последних веществ в цепи протекающих превращений. В указанных выше условиях, описанных в работе-первоисточнике [2], выходы этих продуктов составляли 0...18% (в зависимости от характера заместителей R и R¹).

Располагая доступными бензофурановыми кетонами IVa—г [1], мы изучили их взаимодействие с сиваном при кипячении в бензоле в присутствии 70% хлорной кислоты в качестве катализатора. Однако выходы соединений V не превышали указанные в работе [2]. При поиске условий, позволяющих повысить выходы продуктов V, обнаружено, что в процессе кипячения кетонов IVa—г с хлорной кислотой в диоксане имеет место другая реакция циклизации и с высокими выходами образуются соли бензофурано[2,3-*h*]-1-оксаазуления (VIa—г) (схема 2, табл. 1 и 2). Следует отметить, что соли VIa,г были синтезированы нами ранее иным путем [6].

Схема 2



Более подробное исследование показало, что наряду с соединениями VI в реакционной массе накапливаются продукты (VIIб—г) (табл. 1 и 3), структура которых была доказана встречным синтезом — восстановлением соответствующих кетонов IVб—г до вторичных карбинолов VIIIб—г с последующей циклизацией последних (см. экспериментальную часть).

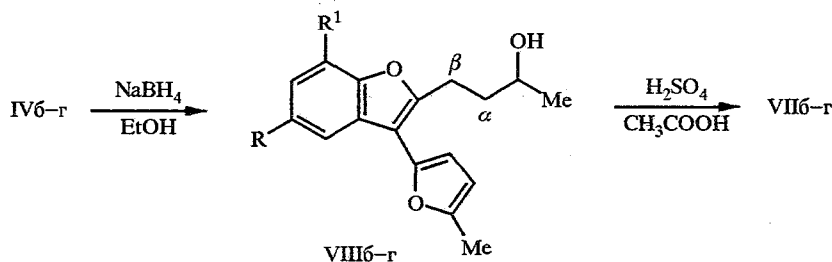


Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			T _{пл} , °С*	Выход, % *2
		С	Н	Hal		
VIa	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₆	<u>58,43</u>	<u>3,85</u>	<u>10,12</u>	239...240	93(46)
		58,55	3,76	10,17		
VIб	C ₁₈ H ₁₅ ClO ₆	<u>59,73</u>	<u>4,09</u>	<u>9,65</u>	284...285	97(49)
		59,60	4,17	9,77		
VIв	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ O ₆	<u>53,35</u>	<u>3,28</u>	<u>18,21</u>	288...289	85(45)
		53,29	3,16	18,50		
VIг	C ₁₇ H ₁₁ Br ₂ ClO ₆	<u>40,15</u>	<u>2,30</u>	<u>38,44</u>	260...261	98(41)
		40,31	2,19	38,55		
VIIб	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	<u>81,02</u>	<u>6,87</u>		Масло	85(55)
		81,17	6,81			
VIIв	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₂	<u>71,24</u>	<u>5,19</u>	<u>12,43</u>	92...93	74(52)
		71,20	5,27	12,36		
VIIг	C ₁₇ H ₁₄ Br ₂ O ₂	<u>49,85</u>	<u>3,32</u>	<u>38,75</u>	118...119	83(49)
		49,79	3,44	38,97		
Ха	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	<u>81,52</u>	<u>5,61</u>		Масло	81
		81,58	5,64			
Хб	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	<u>81,91</u>	<u>6,01</u>		Масло	90
		81,79	6,10			
Хв	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₂	<u>71,63</u>	<u>4,52</u>	<u>12,61</u>	Масло	85
		71,71	4,60	12,45		
XIa	C ₂₃ H ₂₂ O ₃	<u>79,67</u>	<u>6,55</u>		65...66	87
		79,74	6,40			
XIб	C ₂₄ H ₂₄ O ₃	<u>79,91</u>	<u>6,62</u>		86...87	80
		79,97	6,71			
XIв	C ₂₃ H ₂₁ ClO ₃	<u>72,61</u>	<u>5,49</u>	<u>9,50</u>	Масло	85
		72,53	5,56	9,31		
XIa	C ₂₃ H ₂₀ O ₂	<u>84,18</u>	<u>6,08</u>		136...137	77
		84,12	6,14			
XIб	C ₂₄ H ₂₂ O ₂	<u>84,23</u>	<u>6,39</u>		121...122	68
		84,18	6,48			
XIв	C ₂₃ H ₁₉ ClO ₂	<u>76,08</u>	<u>5,23</u>	<u>9,81</u>	129...130	70
		76,13	5,28	9,77		
XIг	C ₂₄ H ₂₂ O ₃	<u>80,48</u>	<u>6,27</u>		148...149	68
		80,42	6,19			
XIд	C ₂₅ H ₂₄ O ₃	<u>80,55</u>	<u>6,42</u>		170...171	63
		80,62	6,49			
XIе	C ₂₄ H ₂₁ ClO ₃	<u>73,30</u>	<u>5,27</u>	<u>8,89</u>	141...142	69
		73,37	5,39	9,02		
XIж	C ₂₄ H ₂₀ Br ₂ O ₃	<u>55,75</u>	<u>3,98</u>	<u>31,04</u>	158...159	60
		55,84	3,90	30,96		
XIз	C ₂₄ H ₂₂ O ₃	<u>80,31</u>	<u>6,30</u>		159...160	73
		80,42	6,19			
XIи	C ₂₅ H ₂₄ O ₃	<u>80,49</u>	<u>6,55</u>		182...183	64
		80,62	6,49			
XIк	C ₂₄ H ₂₁ ClO ₃	<u>73,46</u>	<u>5,25</u>	<u>9,12</u>	204...206	71
		73,37	5,39	9,02		
XIл	C ₂₄ H ₂₀ Br ₂ O ₃	<u>55,79</u>	<u>4,01</u>	<u>30,87</u>	198...200	70
		55,84	3,90	30,96		

* Соединения VIa—г кристаллизovali из ацетонитрила, остальные — из гексана.

*2 В скобках приведен выход соединений, полученных встречным синтезом.

Спектры ПМР соединений VIa—г (CF₃COOD) и Xa—в (CDCl₃)

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д., КССВ (J), Гц								
	2-Me с	4-Me с	3-Н с	5-Н	6-Н/CH ₂ * д	8-Н	9-Н	11-Н	другие сигналы и КССВ
VIa	2,83	2,58	7,05	8,28 д	8,52	7,18...7,80 м* ²			J _{5,6} = 11,0
VIб	2,81	2,57	7,02	8,21 д	8,49	7,29...7,53 м		8,19 уш. с	2,26 (3H, с, CH ₃), J _{5,6} = 11,0
VIв	2,89	2,61	7,14	8,36 д	8,52	7,54 с		8,39 с	J _{5,6} = 11,0
VIг	2,87	2,58	7,07	8,37 д	8,62	7,80 д		8,48 д	J _{5,6} = 11,0; J _{9,11} = 2,0
Xa	2,52	2,11	6,28	5,28 т	3,52	7,29...7,60 м* ³		8,01...8,09 м	J _{5,6} = 6,1
Xб	2,40	1,96	6,14	5,12 т	3,32	7,23 д	6,99 д. д	7,62 д	2,40 (3H, с, CH ₃), J _{5,6} = 5,9; J _{8,9} = 8,3; J _{9,11} = 1,8
Xв	2,35	1,95	6,12	5,08 т	3,34	6,99...7,28 м		7,88...7,97 м	J _{5,6} = 6,2

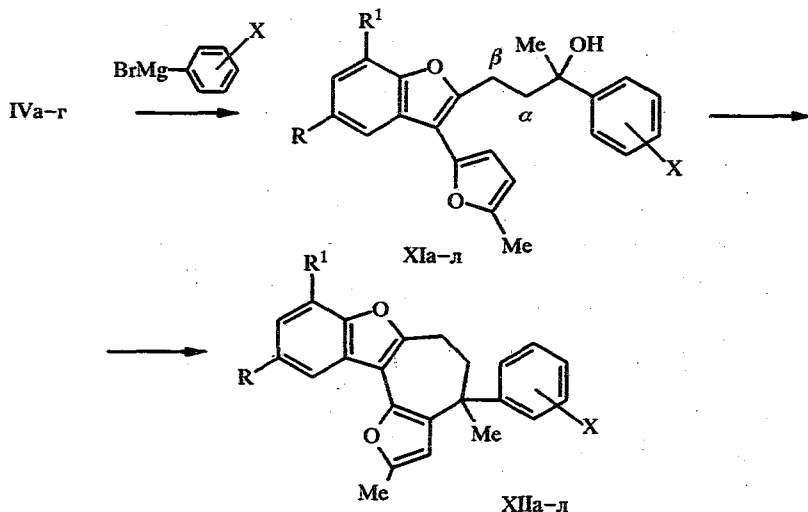
* Для соединений Xa—в CH₂.*² Мультиплет протонов 8-, 9-, 10- и 11-Н.*³ Мультиплет протонов 8-, 9- и 10-Н.

Превращение IV → VI + VII протекает, вероятно, как показано на схеме 2. В сильноокислой среде бензофурановый кетон IV претерпевает внутримолекулярную циклизацию в соединение IX, которое дегидратируется, и образующийся продукт X диспропорционирует с образованием соответствующей оксазулиновой соли VI и дигидропроизводного VII.

Для подтверждения предложенной схемы превращений возникла необходимость получения промежуточного продукта X. По аналогии с известным восстановлением пирилевых и пиридиновых солей до соответствующих дигидропиранов и дигидропиридинов [7, 8] мы провели восстановление солей VIa—в, которое привело к соединениям Xa—в (табл. 1 и 2). Как и предполагалось, они оказались весьма чувствительными к кислороду воздуха и довольно быстро окислялись при комнатной температуре, а под действием тритилперхлората легко превращались в соответствующие соли VIa—в. Прямым доказательством того, что соединения X — действительно ключевые интермедиаты в синтезе продуктов VI и VII, является превращение соединения Xв в смесь продуктов VIв и VIIв при взаимодействии с избытком хлорной кислоты в диоксане.

В целом описанная реакция имеет аналогию с хорошо изученным катализируемым кислотами диспропорционированием многих 4Н-дигидропиранов на пирилевые катионы и соответствующие тетра- и гексагидропираны [9]. Подобные явления наблюдаются и в случае катиона тропилия. Так, известно, что циклогептадиен диспропорционирует под действием кислот Льюиса, таких, как трифторид бора или четыреххлористое олово, на тропилиевый катион и циклогептадиен [10].

Нами была предпринята попытка получить соли VI непосредственно из сальвана II и салициловых альдегидов I. Действительно, при кипячении смеси соединений II и Ia,б,в или Ig в диоксане в присутствии избытка хлорной кислоты с выходами 40...50% от теоретического были получены продукты VIa—г. На основании этих результатов и полученных ранее данных [1, 5] можно заключить, что варьирование условий взаимодействия салициловых альдегидов I и сальвана II позволяет менять направленность реакции и селективно получать 2-гидроксиарилдифурилметаны III, производные бензофурана IV или оксазулена VI.



XI, XIIa—в X = H; г—ж X = OMe-4; з—л X = OMe-2; а, г, з R = R¹ = H;
б, д, и R = Me, R¹ = H; в, е, к R = Cl, R¹ = H; ж, л R = R¹ = Br

Спектры ПМР соединений VIII—г и ХIIа—л в CDCl_3

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д., КССВ (J), Гц											
	2-Ме, с	4-Ме, с	3-Н, с	5a-Н*	5e-Н*	6a-Н*	6e-Н*	8-Н	9-Н	11-Н	другие сигналы и КССВ	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11
VIIб	2,51 д	1,35	6,06	1,94...2,20 м		3,17...3,29 м		7,40 д	7,17 д	8,06 с	2,63 (3H, с, CH ₃); 2,92...3,07 (1H, м, 4-Н); J _{4,4-CH₃} = 7,1; J _{8,9} = 8,3	
VIIв	2,41 д	1,27	5,99	1,87...2,15 м		3,07...3,20 м		7,30 д	7,21 д. д	8,08 д	2,92...3,07 (1H, м, 4-Н); J _{4,4-CH₃} = 7,2; J _{8,9} = 8,8; J _{9,11} = 2,1	
VIIг	2,40 д	1,26	5,98	1,88...2,15 м		3,11...3,27 м			7,54 д	8,15 д	2,90...3,09 (1H, м, 4-Н); J _{4,4-CH₃} = 7,1; J _{9,11} = 1,7	
XIIa	2,43 с	1,75	5,97	2,22	2,34	2,68	3,00	7,11...7,40* ² м		8,05...8,13 м	7,24 (5H, с, H Ph); J _{6a,6e} = 18,3; J _{5a,5e} = 14,0; J _{6a,5a} = 11,0; J _{6e,5e} = 6,7; J _{6a,5e} = 3,1; J _{6e,5a} = 2,8	
XIIб	2,45 с	1,73	5,93	2,22	2,33	2,67	2,98	7,26 д	7,08 д	7,97 с	2,53 (3H, с, CH ₃); 7,22 (5H, с, H Ph); J _{6a,6e} = 18,1; J _{5a,5e} = 14,0; J _{6a,5a} = 11,1; J _{6e,5e} = 6,7; J _{6a,5e} = 3,3; J _{6e,5a} = 2,8; J _{8,9} = 8,3	
XIIв	2,44 с	1,72	5,94	2,21	2,33	2,67	2,98	7,27 д	7,20 д. д	8,14 д	7,23 (5H, с, H Ph); J _{6a,6e} = 18,3; J _{5a,5e} = 13,9; J _{6a,5a} = 11,2; J _{6e,5e} = 6,5; J _{6a,5e} = 3,2; J _{6e,5a} = 2,8; J _{8,9} = 8,8; J _{9,11} = 2,0	
XIIг	2,44 с	1,74	5,94	2,22	2,29	2,71	3,00	7,23...7,42* ² м		8,19...8,23 м	3,79 (3H, с, OCH ₃); 6,82 (1H, д, J = 8,8, H _A T); 7,12 (1H, д, J = 8,8, H _A T); J _{6a,6e} = 18,2; J _{5a,5e} = 14,3; J _{6a,5a} = 10,6; J _{6e,5e} = 6,6; J _{6a,5e} = 3,4; J _{6e,5a} = 2,8	
XIIд	2,46	1,73	5,95	2,21	2,28	2,68	2,98	7,27 д	7,09 д	7,99с	2,54 (3H, с, CH ₃); 3,78 (3H, с, OCH ₃); 6,82 (1H, д, J = 8,8, H _A T); 7,12 (1H, д, J = 8,8, H _A T); J _{6a,6e} = 18,2; J _{5a,5e} = 13,8; J _{6a,5a} = 10,6; J _{6e,5e} = 6,5; J _{6a,5e} = 3,7; J _{6e,5a} = 2,9; J _{8,9} = 8,3	
XIIе	2,45	1,73	5,95	2,19	2,29	2,68	2,98	7,29 д	7,22 д. д	8,16д	3,78 (3H, с, OCH ₃); 6,82 (1H, д, J = 8,8, H _A T); 7,09 (1H, д, J = 8,8, H _A T); J _{6a,6e} = 18,3; J _{5a,5e} = 14,1; J _{6a,5a} = 11,0; J _{6e,5e} = 6,5; J _{6a,5e} = 3,6; J _{6e,5a} = 2,8; J _{8,9} = 8,8; J _{9,11} = 2,0	

XIIж	2,43	1,71	5,95	2,22	2,31	2,72	3,03		7,56 д	8,25 д	3,77 (3H, с, OCH ₃); 6,81 (1H, д, J = 8,9, H _{Ar}); 7,08 (1H, д, J = 8,9, H _{Ar}); J _{6a,6e} = 18,4; J _{5a,5c} = 14,3; J _{6a,5a} = 10,8; J _{6e,5e} = 6,5; J _{6a,5e} = 3,9; J _{6e,5a} = 2,9; J _{9,11} = 1,8
XIIз	2,46	1,80	6,01	2,01...2,14 м	2,61...2,74 м	2,98...3,16 м		7,23...7,39 м* ²		8,18...8,23 м	6,72...7,21 (4H, м, H _{Ar}); 3,85 (3H, с, OCH ₃)
XIIи	2,48	1,80	6,01	2,02...2,13 м	2,60...2,72 м	2,96...3,14 м		7,24 д	7,06 д	7,98 с	2,53 (3H, с, CH ₃); 3,85 (3H, с, OCH ₃); 6,72...7,21 (4H, м, H _{Ar}); J _{8,9} = 8,3
XIIк	2,45	1,78	6,00	1,97...2,11 м	2,57...2,72 м	2,95...3,12 м		7,25 д	7,18 д, д	8,14 д	3,84 (3H, с, OCH ₃); 6,71...7,20 (4H, м, H _{Ar}); J _{8,9} = 8,8; J _{9,11} = 2,0
XIIл	2,46	1,79	6,02	1,98...2,12 м	2,64...2,79 м	3,03...3,15 м			7,53 д	8,24 д	3,85 (3H, с, OCH ₃); 6,71...7,22 (4H, м, H _{Ar}); J _{9,11} = 1,8

*² В случае соединений XIIа—ж сигнал имеет форму д. д. д.
Мультиплет протонов 8-, 9- и 10-Н.

Спектры ПМР соединений XIa—в (CDCl₃)

Соединение	Химические сдвиги, δ , м.д., КССВ, J, Гц								
	Me с	ОН уш. с	α -H _a д. д. д	α -H _e д. д. д	β -H _a д. д. д	β -H _e д. д. д	5-метилфурил-2*		
							3-Н д	4-Н д	Me с (3H)
XIa	1,66	1,97	2,25	2,37	2,90	3,10	6,34	6,08	2,37
XIб	1,66	1,89	2,27	2,38	2,90	3,09	6,35	6,08	2,38
XIв	1,67	1,89	2,27	2,38	2,89	3,08	6,36	6,10	2,37

Химические сдвиги, δ , м. д., КССВ, J, Гц

бензофуран*2			фенил, м (5H)	КССВ
4-Н	6-Н	7-Н		
7,40...7,85 м	7,17...7,61*3 м		7,17...7,61	<i>J</i> _{βa,βe} = 16,0; <i>J</i> _{αa,αe} = 13,3; <i>J</i> _{βa,αa} = 9,5; <i>J</i> _{βe,αe} = 10,0; <i>J</i> _{βa,αe} = 6,6; <i>J</i> _{βe,αa} = 6,4
7,53 с	7,12 д	7,32 д	7,23...7,58	<i>J</i> _{βa,βe} = 16,3; <i>J</i> _{αa,αe} = 13,9; <i>J</i> _{βa,αa} = 9,6; <i>J</i> _{βe,αe} = 9,8; <i>J</i> _{βa,αe} = 6,1; <i>J</i> _{βe,αa} = 6,4; <i>J</i> _{6,7} = 8,2
7,77 д	7,27 д. д. д	7,41 д	7,21...7,58	<i>J</i> _{βa,βe} = 17,6; <i>J</i> _{αa,αe} = 13,6; <i>J</i> _{βa,αa} = 9,7; <i>J</i> _{βe,αe} = 9,3; <i>J</i> _{βa,αe} = 6,2; <i>J</i> _{βe,αa} = 6,9; <i>J</i> _{4,6} = 2,0; <i>J</i> _{6,7} = 8,8

* *J*_{3,4} = 3,2 Гц.

*2 В спектре соединения XIб имеется синглет в области 2,48 м. д. протонов метильной группы, находящейся в положении 5 бензофуранового фрагмента.

*3 Мультиплет протонов 5-, 6- и 7-Н.

Задача синтеза производных бензофуурооксазулена V была решена иным путем: мы предложили двухстадийный синтез аналогов этих соединений, заключающийся в реакции бензофурановых кетонов IV с арилмагнийбромидами и последующей циклизации образующихся карбинолов XI (табл. 1 и 4) до соединений XII (табл. 1 и 3). В качестве катализатора циклизации использовалась фосфорная кислота в среде уксусной кислоты — система, широко используемая для алкилирования фенолов третичными спиртами и алкенами [11].

Предложенные методы синтеза производных бензофуурооксазулена достаточно просты и дают высокие выходы целевых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборах Tesla BS-467 (60 МГц, внутренний стандарт ГМДС), Bruker AC-200P (200 МГц, внутренний стандарт ТМС) и Bruker AM-300 (300 МГц, внутренний стандарт ТМС). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью конечных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254; элюент — смесь растворителей гексан—хлороформ—ацетон; соотношение варьировалось, солевые продукты ТСХ не контролировались.

3-(5-Метилфур-2-ил)-2-(3-оксобутил)бензо[*b*]фураны IVa—г получены по методике работы [1].

Реакция 3-(5-метилфур-2-ил)-5-хлор-2-(3-оксобутил)бензо[*b*]фурана (IVb) с хлорной кислотой. Раствор 3 г (0,01 моль) соединения IVb и 1,6 мл (0,02 моль) 70% хлорной кислоты в 10 мл диоксана кипятят с обратным холодильником при перемешивании 15 мин. После охлаждения смеси отфильтровывают осадок, тщательно промывают диоксаном, затем диэтиловым эфиром и после сушки перекристаллизовывают из ацетонитрила. Получают 1,63 г (85%) соединения IVb ($T_{пл}$ 288...289 °C). Маточный раствор разбавляют водой, выделившееся масло промывают водой с декантацией, экстрагируют кипящим гексаном (2 × 20 мл). Экстракт фильтруют через окись алюминия, фильтрат упаривают. Из остатка хроматографией на окиси алюминия (элюент гексан—бензол, 3 : 2) выделяют 1,05 г (74%) соединения IVb. Бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 92...93 °C (гексан).

Реакции кетонов IVa, б, г проводят аналогично.

Перхлорат 2,4-диметилбензо[*b*]фуоро[2,3-*h*]-1-оксазуления (VIa). К 2,44 г (0,02 моль) соединения Ia и 4 мл (0,05 моль) сальвана II в 25 мл диоксана добавляют 3 мл 70% HClO₄, полученную смесь кипятят 10 мин, охлаждают, добавляют 5 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают диоксаном, эфиром, перекристаллизовывают из ацетонитрила. Получают 1,6 г (46%) желтых кристаллов соединения VIa, $T_{пл}$ 239...240 °C.

Соединения VIб—г получают аналогично. Спектральные характеристики и $T_{пл}$ полученных описанным способом солей VIa—г идентичны характеристикам таких же соединений, полученных из бензофурановых кетонов IVa—г.

5,6-Дигидро-2,4-диметил-10-хлоро-4H-бензо[*b*]фуоро[2,3-*h*]-1-оксазулен (VIIb). Растворяют 3 г (0,01 моль) соединения IVb в 20 мл горячего спирта, при слабом кипении добавляют в несколько приемов 200 мг (0,005 моль) NaN₄. Реакционную массу перемешивают при 70...75 °C 1 ч, охлаждают, осторожно подкисляют разбавленной соляной кислотой, выливают в воду, выделившееся масло промывают водой с декантацией. После сушки на воздухе масло растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 1 мл серной кислоты и кипятят 2 ч. Сильно потемневший раствор после охлаждения выливают в воду, из выделившегося масла после обработки (см. реакцию бензофурана IVa с хлорной кислотой) получают 1,5 г (52%) соединения VIIb.

Соединения VIIб, г синтезируют аналогично. Полученные образцы идентичны продуктам VIIб—г реакции бензофуранов IVб—г с хлорной кислотой (отсутствие депрессии $T_{пл}$ смешанных проб, идентичность спектральных характеристик).

2,4-Диметил-4H-бензо[*b*]фуоро[2,3-*h*]-1-оксазулены (Xa—в) получают методами, аналогичными описанным в работах [7, 8], а именно обработкой растворов солей VIa—в в ацетонитриле NaN₄ при комнатной температуре. Превращение соединения Xв в продукты VIв и VIIв осуществляют в условиях, аналогичных реакции бензофурана IVa с хлорной кислотой; при этом кипячение продолжают 2...3 мин. Полученные продукты идентичны соединениям VIв и VIIв, которые были получены другими способами.

3-(5-Метилфур-2-ил)-2-(3-фенилбутил-3-ол)бензо[*b*]фуран (XIa). К раствору фенилмагнибромид, приготовленному из 1,4 г (0,06 моль) магния, 5,2 мл (0,05 моль) бромбензола в 50 мл абсолютного эфира, при перемешивании и умеренном кипении приливают из капельной воронки раствор 8 г соединения IVa в 30 мл абсолютного эфира, перемешивают еще 1 мин и осторожно разлагают водой, добавляя ее по каплям до тех пор, пока реакционная масса не станет отчетливо прозрачной. Эфирный слой отделяют, сушат и упаривают. Остаток растворяют в гексане, Раствор фильтруют через слой окиси алюминия, фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 10,3 г (87%) бесцветных кристаллов соединения IXa, $T_{пл}$ 65...66 °C.

Спирты XIб, в получают аналогично.

5,6-Дигидро-2,4-диметил-4-фенил-4H-бензо[*b*]фуоро[2,3-*h*]-1-оксазулен (XIIa). К раствору 3,46 г (0,01 моль) карбинола XIa в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 3 мл конц. фосфорной кислоты, кипятят 3 ч, после чего разбавляют 70 мл воды. Теплую реакционную массу экстрагируют горячим гексаном (2 × 50 мл), экстракт недолго сушат K₂CO₃, в горячем состоянии фильтруют через слой окиси алюминия; фильтрат упаривают до объема 50 мл. Выпавшие через некоторое время кристаллы отфильтровывают, промывают холодным гексаном и получают 2,52 г (77%) продукта XIIa с $T_{пл}$ 134...135 °C (светло-желтые кристаллы).

Соединения XIIб, в получены аналогично. Соединения XIIг—л синтезируют по приведенной методике, но без выделения промежуточных спиртов XIг—л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абаев В. Т., Гутнов А. В., Бутин А. В.* // ХГС. — 1998. — № 5. — С. 603.
2. *Бутин А. В., Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Кульневич В. Г.* // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 616.
3. *Cagniat P., Cagniat D.* // Adv. Heterocycl. Chem. — 1975. — Vol. 18. — P. 337.
4. *Гринев А. Н., Зотова С. А., Гололобова Т. М.* // Хим. -фарм. журн. — 1985. — № 4. — С. 427.
5. *Гутнов А. В., Абаев В. Т., Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульневич В. Г.* // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 162.
6. *Бутин А. В., Абаев В. Т., Заводник В. Е., Кульневич В. Г.* // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 627.
7. *Acheson R. V., Paglietti G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1962. — N 1. — P. 45.
8. *Balaban A. T., Mihai G., Nenitzescu C. D.* // Tetrahedron. — 1962. — Vol. 18. — P. 257.
9. *Харченко В. Г., Клейменова В. И.* // ЖОрХ. — 1971. — Т. 7. — С. 613.
10. *Harton K. M., Harton A. B., Cummings F. E.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1961. — Vol. 83. — P. 3912.
11. *Pat. 4950810 US / Kinishi R., Wakamatsu S., Iki T.* // РЖХим. — 1991. — № 18. — Н86.

*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия*

*Поступило в редакцию 26.09.97
После переработки 06.02.98*

*Северо-Осетинский государственный
университет, Владикавказ 362040, Россия*
