

*Посвящается профессору Борису Александровичу Трофимову
в связи с 70-летием*

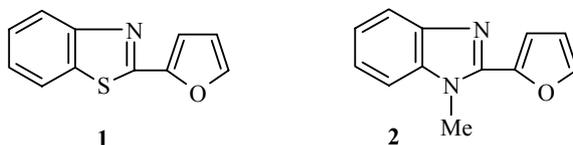
Е. Б. Мельникова, М. М. Ельчанинов, А. А. Милов^а, Б. С. Лукьянов^б

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-(2-ФУРИЛ)БЕНЗОТИАЗОЛА

Изучены реакции электрофильного (нитрование, бромирование, оксиметилирование, формилирование, ацилирование) и радикального (нитрование, арилирование) замещения 2-(2-фурил)бензотиазола. Установлено, что все реакции протекают по положению 5 фуранового кольца. Только при нитровании в ПФК получено 5',6-динитропроизводное. Приведены данные квантово-химических расчетов распределения электронной плотности в нейтральной и протонированной молекулах 2-(2-фурил)бензотиазола.

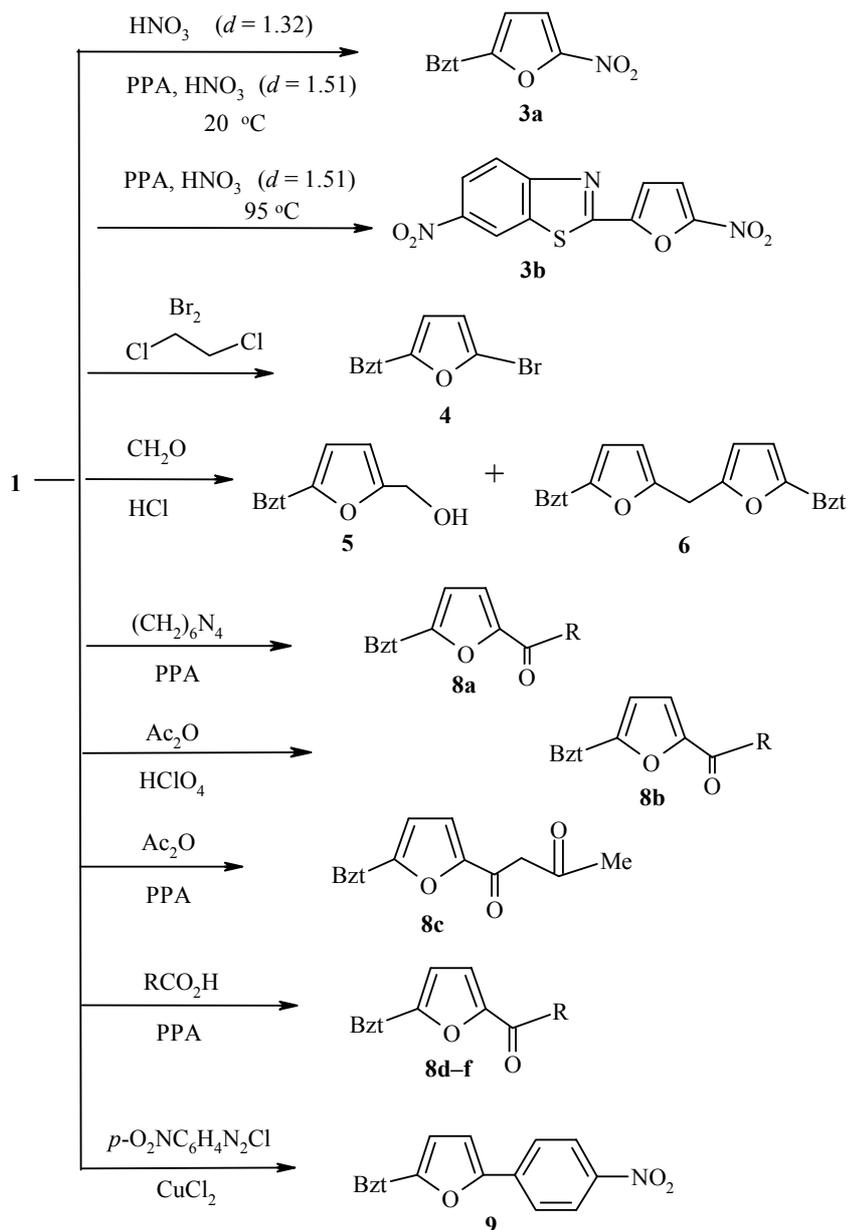
Ключевые слова: 2-(2-фурил)бензотиазол, квантово-химические расчеты, ориентация заместителей, реакции электрофильного и радикального замещения.

Продолжая поиски новых биологически активных соединений и органических люминофоров в ряду 2-гетарилзамещенных бензазолов, мы задались целью разработать или подобрать удобный метод синтеза и изучить относительную реакционную способность 2-(2-фурил)бензотиазола (**1**) и сравнить ее с бензимидазольным аналогом **2**.



К началу нашей работы для соединения **1** были известны лишь результаты бромирования [1, 2] и формилирования [3]. Поэтому представлялось интересным расширить ассортимент реакций электрофильного замещения, осуществить некоторые превращения с использованием радикальных и окисляющих реагентов.

Ранее [4] было показано, что в отличие от других способов [5, 6] синтез 2-(2-фурил)бензотиазола (**1**) дает наилучшие результаты в случае конденсации фуроилхлорида с *o*-аминотиофенолом в ДМФА. Проведенные нами исследования подтверждают, что этот метод позволяет получить соединение **1** с выходом 85%. Далее соединение **1** было введено в реакции с электрофильными реагентами: смесью азотной кислоты и ПФК, бромом в дихлорэтане, формалином в присутствии соляной кислоты, уротропином в ПФК, уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты, карбоновыми кислотами в ПФК. Также были проведены реакции радикального замещения: нитрование в разбавленной азотной кислоте и арилирование по Меервейну.



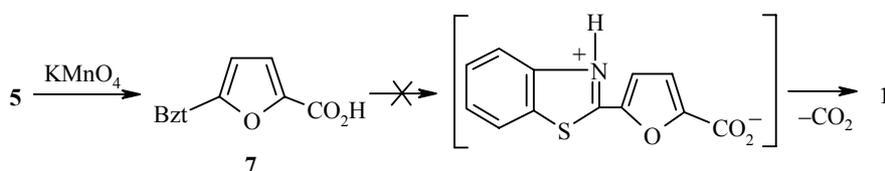
8 a R = H, **b** R = Me, **d** R = Ph, **e** R = $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, **f** R = $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; Bzt = 2-бензотиазолил

В общем реакции замещения в 2-(2-фурил)бензотиазоле (**1**) протекают гладко, с довольно высокими выходами. Нитрование кипячением в разбавленной азотной кислоте ($d = 1.32$) приводит к образованию 2-(5-нитро-2-фурил)бензотиазола (**3a**) с выходом 40%. В этом случае оно, как известно, протекает по радикальному механизму. При нитровании дымящей азотной кислотой ($d = 1.51$) в ПФК при $20\text{ }^\circ\text{C}$ образуется также соединение **3a**, а при $95\text{ }^\circ\text{C}$ – 5',6'-динитропроизводное **3b**. Оба нитросоединения в данных условиях образуются с количественным выходом. Соединение **3a**, кроме того, было получено встречным синтезом путем *inco*-замещения брома на нитрогруппу в 2-(5-бром-2-фурил)бензотиазоле (**4**). При бромиро-

1332

вании бромом в дихлорэтано также происходит замещение в положении 5 фуранового ядра. Однако в отличие от бензимидазола **2**, дальнейшего замещения в бензотиазольном фрагменте не происходит даже при длительном кипячении с трехкратным избытком брома.

Поскольку в отличие от 1-метил-2-(2-фурил)бензимидазола (**2**) бензотиазол **1** не вступает в реакцию хлорметилирования параформом и конц. HCl, мы попробовали осуществить его оксиметилирование кипячением в 40% растворе формальдегида в присутствии каталитических количеств соляной кислоты ($d = 1.19$). Выход 5-гидроксиметилпроизводного **5** составил 42%. При этом помимо соединения **5** образуется побочный продукт 2,2'-ди(2-бензотиазолил)-5,5'-дифурилметан (**6**) с выходом 18%. Следует заметить, что фурилбензимидазол **2** в этих условиях вообще не вступает в реакцию. Окислением оксиметилпроизводного **5** перманганатом калия была получена соответствующая карбоновая кислота **7**, которая в отличие от бензимидазольного аналога оказалась весьма устойчивой. Это, по-видимому, связано с более низкой основностью соединения **1** в сравнении с бензимидазолом **2**, что снижает вероятность промежуточного образования легко декарбоксилирующегося цвиттериона.



В работе [3] было описано формилирование 2-(2-фурил)бензотиазола (**1**) реактивом Вильсмайера с выходом 72%. Мы воспользовались другим способом, ранее успешно применявшимся для формилирования бензимидазолов, а именно действием на бензотиазол **1** уротропина в ПФК. В сравнении с бензимидазолом **2**, образующим 5-формилзамещенное производное с выходом не выше 31% [7], бензотиазол **1** образует соответствующий альдегид **8a** почти с количественным выходом (95%).

Различные варианты ацетилирования соединения **1**, опробованные нами оказались безрезультатными. В поисках наиболее подходящих условий проведения реакции и учитывая успешный опыт ацетилирования фурилбензимидазола **2** [7], мы воспользовались способом ацилирования фенолов и фениловых эфиров, предложенным Гарднером [8], в соответствии с которым соединение **1** подвергалось действию уксусной кислоты или ее ангидрида в ПФК при 110–120 °С. Однако в этих условиях в качестве основного продукта ацетилирования было получено не 5-ацетилпроизводное **8b**, а, по-видимому, дикетон **8c**, образующийся в результате ацетилирования группы СОМе в монокетоне **8b**. В результате с помощью колонной хроматографии 2-(5-ацетоацетил-2-фурил)бензотиазол (**8c**) был выделен с выходом 54%, а ацетилпроизводное **8b** лишь с выходом 5%. В ИК спектре соединения **8c** наблюдаются две полосы валентных колебаний групп С=О при 1610 и 1670 см⁻¹. 2-(5-Ацетил-2-фурил)бензотиазол (**8b**) был получен с выходом 92% при кипячении бензотиазола **1** в уксусном

ангидриде в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты. В этих условиях соединение **2** в реакцию не вступает.

Бензоилирование соединения **1** бензойной, *n*-фторбензойной и *n*-нитробензойной кислотами проводилось также по методу Гарднера, но при более высокой температуре (170 °С). Образование 5-бензоилпроизводных **8d–f** в этом случае протекает гладко и с хорошими выходами.

Арилирование по Меервейну проводили действием на бензотиазол **1** солянокислого *n*-нитрофенилендиазония в водно-ацетоновом растворе в присутствии CuCl₂ в качестве катализатора. При этом выход 2-[5-(*n*-нитрофенил)-2-фурил]бензотиазола (**9**) составил 38%.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений **1, 3–9**

Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С (EtOH)	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Вы- ход, %
		C	H	N			
1	C ₁₁ H ₇ NOS	<u>65.32</u>	<u>3.53</u>	<u>6.70</u>	106–107	–	85
		65.67	3.48	6.96			
3a	C ₁₁ H ₆ N ₂ O ₃ S	<u>53.33</u>	<u>2.41</u>	<u>11.63</u>	227–228	1370 (NO ₂)	40*, 96**
		53.65	2.46	11.38			
3b	C ₁₁ H ₅ N ₃ O ₅ S	<u>45.72</u>	<u>1.53</u>	<u>14.55</u>	214–215	1370 (NO ₂)	99
		45.36	1.72	14.43			
4	C ₁₁ H ₆ BrNOS	<u>46.83</u>	<u>2.42</u>	<u>5.22</u>	125–126	–	86
		47.16	2.16	5.00			
5	C ₁₂ H ₉ NO ₂ S	<u>62.54</u>	<u>4.17</u>	<u>5.95</u>	165–167 (разл.)	1130 (OH)	42
		62.32	3.92	6.06			
6	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	<u>67.02</u>	<u>3.17</u>	<u>6.95</u>	218–220 (разл.)	–	18
		66.67	3.38	6.76			
7	C ₁₂ H ₇ NO ₃ S	<u>59.02</u>	<u>3.04</u>	<u>5.65</u>	87–88 (разл.)	1700 (C=O), 2630 (OH)	28
		58.78	2.86	5.71			
8a	C ₁₂ H ₇ NO ₂ S	<u>65.15</u>	<u>2.97</u>	<u>6.03</u>	175–176 (174 [3])	1680 (C=O)	95
		62.87	3.08	6.11			
8b	C ₁₃ H ₉ NO ₂ S	<u>63.97</u>	<u>4.02</u>	<u>5.54</u>	191–192	1670	92
		64.18	3.73	5.76			
8c	C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ S	<u>63.44</u>	<u>4.17</u>	<u>5.03</u>	209–210	1670 (C=O), 1610 (C=O)	54
		63.14	3.89	4.91			
8d	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂ S	<u>71.12</u>	<u>4.02</u>	<u>4.30</u>	137–138	1680 (C=O)	47
		70.80	3.63	4.59			
8e	C ₁₈ H ₁₀ FNO ₂ S	<u>67.32</u>	<u>2.95</u>	<u>4.57</u>	184–185	1680 (C=O)	77
		66.87	3.10	4.33			
8f	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	<u>62.12</u>	<u>3.15</u>	<u>7.85</u>	234–235	1370 (NO ₂), 1680 (C=O)	37
		61.71	2.86	8.00			
9	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	<u>62.97</u>	<u>3.27</u>	<u>8.56</u>	212–213	1370 (NO ₂)	38
		63.35	3.11	8.70			

* Синтез проведен по методу А.

** Синтез проведен по методу Б.

Спектры ЯМР ^1H соединений 1, 3–9

Соединение	Химические сдвиги (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц)						
	H-4' (1H, д)	H-3' (1H, д)	H-6 аром. (1H, т)	H-5 аром. (1H, т)	H-7 аром. (1H, д)	H-4 аром. (1H, д)	другие сигналы
1	6.59–6.62 (1H, м)	7.20 ($J_{4,3} = 3.6$)	7.38 ($J = 7.8$)	7.49 ($J = 7.7$)	7.90 ($J_{7,6} = 8.0$)	8.05 ($J_{4,5} = 7.9$)	7.61 (1H, д, $J_{4,5} = 2.2$, H-5')
3a	7.48 ($J_{3,4} = 3.9$)	7.37 ($J_{4,3} = 3.9$)	7.50 ($J = 7.8$)	7.58 ($J = 7.8$)	7.98 ($J_{7,6} = 7.5$)	8.13 ($J_{4,5} = 7.7$)	–
3b	7.52 ($J_{3,4} = 3.9$)	7.48 ($J_{4,3} = 3.9$)	–	8.44 (1H, д, $J = 8.0$)	8.92 (1H, с)	8.21 ($J_{4,5} = 8.0$)	–
4	6.54 ($J_{3,4} = 3.6$)	7.15 ($J_{4,3} = 3.6$)	7.40 ($J = 7.8$)	7.51 ($J = 7.8$)	7.90 ($J_{7,6} = 8.0$)	8.05 ($J_{4,5} = 7.9$)	–
5	6.50 ($J_{3,4} = 3.5$)	7.15 ($J_{4,3} = 3.5$)	7.38 ($J = 7.8$)	7.49 ($J = 8.0$)	7.90 ($J_{7,6} = 7.8$)	8.05 ($J_{4,5} = 8.0$)	2.07 (1H, уш. с, OH); 4.73 (2H, д, $J = 3.6$, CH_2)
6	6.40 (2H, $J_{3,4} = 3.5$)	7.15 (2H, $J_{4,3} = 3.5$)	7.38 (2H, $J = 8.1$)	7.49 (2H, $J = 8.0$)	7.90 (2H, $J_{7,6} = 7.8$)	8.05 (2H, $J_{4,5} = 8.0$)	4.30 (2H, с, CH_2)
7*	7.82 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.55 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.40–7.60 (м)	7.40–7.60 (м)	8.00–8.15 (м)	8.00–8.15 (м)	9.2 (1H, с, COOH)
8a	7.40 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.35 ($J_{4,3} = 3.7$)	7.47 ($J = 7.9$)	7.55 ($J = 8.0$)	7.95 ($J_{7,6} = 8.0$)	8.10 ($J_{4,5} = 7.9$)	9.80 (1H, с, CHO)
8b	7.32 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.30 ($J_{4,3} = 3.7$)	7.43 ($J = 7.9$)	7.53 ($J = 8.0$)	7.95 ($J_{7,6} = 8.0$)	8.10 ($J_{4,5} = 7.9$)	2.60 (3H, с, COCH_3)
8c	7.10 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.35 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.44 ($J = 7.9$)	7.55 ($J = 8.0$)	7.95 ($J_{7,6} = 8.0$)	8.08 ($J_{4,5} = 7.9$)	2.38 (3H, с, COCH_3); 6.17 (1H, д, $J = 1.4$, CH_2); 6.82 (1H, д, $J = 2.2$, CH_2)
8d	7.41 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.38 ($J_{4,3} = 3.7$)	7.45 ($J = 8.0$)	7.52–7.59 (м)	7.96 ($J_{7,6} = 8.0$)	8.04–8.13 (м)	7.52–7.59 (2H, м, C_6H_5); 7.65 (1H, т, C_6H_5 , $J = 7.2$); 8.04–8.13 (2H, м, C_6H_5)
8e	7.44 ($J_{3,4} = 3.7$)	7.39 ($J_{4,3} = 3.7$)	7.46 ($J = 7.9$)	7.56 ($J = 7.9$)	7.96 ($J_{7,6} = 8.0$)	8.09–8.19 (м)	7.20–7.28 (2H, м, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$); 8.09–8.19 (2H, м, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$)
8f*	7.61 ($J_{3,4} = 3.8$)	7.50 ($J_{4,3} = 3.8$)	7.44–7.59 (м)	7.44–7.59 (м)	8.03–8.11 (м)	8.03–8.11 (м)	8.23 (2H, д, $J = 8.8$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$); 8.41 (2H, д, $J = 8.8$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$)
9	7.07 ($J_{3,4} = 3.5$)	7.35 ($J_{4,3} = 3.5$)	7.43 ($J = 7.9$)	7.54 ($J = 8.0$)	7.94 ($J_{7,6} = 7.8$)	8.09 ($J_{4,5} = 7.9$)	7.94 (2H, д, $J = 8.8$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$); 8.32 (2H, д, $J = 8.8$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$)

* Спектр ЯМР ^1H соединений **7** и **8f** зарегистрированы в DMCO-d_6 , всех остальных соединений в CDCl_3 .

Как свидетельствуют экспериментальные данные, фурановое ядро в соединении **1**, как и в аналоге **2**, оказалось весьма устойчивым к жестким условиям превращений. Однако в отличие от соединения **2** в среде сильных кислот наблюдается резкое снижение его реакционной способности. Так, например, нам не удалось получить сульфопроизводное соединения **1**, несмотря на многочисленные попытки его сульфирования в различных условиях (смесь ПФК и H₂SO₄, конц. H₂SO₄, H₂SO₄ в уксусном ангидриде, бензолсульфонат натрия в ПФК). Также не удалось получить продукт хлорметилирования при действии на исходный бензотиазол **1** параформа в конц. HCl. Это, по-видимому, связано с протонированием бензотиазольного фрагмента соединения **1** по атому азота и, следовательно, увеличением его электроноакцепторности. Данное предположение подтверждается данными квантово-химических расчетов по методу V3LYP/6-31G с помощью программы Gaussian 03 [9]. Так, суммарный положительный заряд фуранового ядра протонированной молекулы **1** почти в 3 раза выше, чем нейтральной (0.32 и 0.11 с учетом водорода).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры исследуемых соединений записаны на спектрометре Specord IR-75 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц), стандарт — сигналы остаточных протонов дейтерорастворителя (CDCl₃, 7.26 м. д.). Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках с Al₂O₃ II ст. акт. по Брокману (проявление парами иода) в CH₂Cl₂ и на пластинках Silufol UV-254 в CH₂Cl₂. Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики полученных веществ представлены в табл. 1, 2.

2-(2-Фурил)бензотиазол (1). К раствору 1.25 г (10 ммоль) *o*-аминотиофенола в 10 мл ДМФА добавляют 1 мл (10 ммоль) фурилхлорида, кипятят 30 мин и выливают предварительно охлажденную реакционную массу в 50 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой и кристаллизуют из спирта, сушат при комнатной температуре. Выход 1.71 г.

2-(5-Нитро-2-фурил)бензотиазол (3a). А. Раствор 2.01 г (10 ммоль) бензотиазола **1** в 50 мл азотной кислоты (*d* = 1.32), кипятят 3 ч. Реакционную массу охлаждают и выливают в 250 мл холодной воды. Выпавший осадок соединения **3a** отфильтровывают и промывают 2–3 раза небольшим количеством холодной воды. Выход 0.98 г.

Б. К раствору 2.01 г (10 ммоль) бензотиазола **1** в 40 г ПФК прибавляют 0.42 мл (10 ммоль) азотной кислоты (*d* = 1.51), нагревают 30 мин при 20 °С при постоянном перемешивании. Затем выливают в 200 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака и отфильтровывают выпавший осадок. Выход 2.36 г.

6-Нитро-2-(5-нитро-2-фурил)бензотиазол (3b). К раствору 2.01 г (10 ммоль) бензотиазола **1** в 40 г ПФК прибавляют 1.25 мл (30 ммоль) азотной кислоты (*d* = 1.51), нагревают 3 ч при 90–95 °С при постоянном перемешивании. Затем выливают в 200 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака и отфильтровывают осадок. Выход 2.89 г.

2-(5-Бром-2-фурил)бензотиазол (4). К раствору 2.01 г (10 ммоль) соединения **1** в 50 мл дихлорэтана добавляют 0.53 мл (10 ммоль) брома и кипятят 4 ч, дихлорэтан испаряют на воздухе, а соединение **4** кристаллизуют из спирта. Выход 2.41 г.

2-(5-Гидроксиметил-2-фурил)бензотиазол (5) и 2,2'-ди(2-бензотиазолил)-5,5'-дифурилметан (6). К смеси 2.01 г (10 ммоль) бензотиазола **1** с 70 мл формалина добавляют 3–4 капли соляной кислоты и кипятят 2 ч, выливают в 200 мл холодной воды и нейтрализуют 25% раствором аммиака до появления его запаха в смеси. Осадок отфильтровывают и тщательно промывают холодной водой. Затем его суспендируют в воде и кипятят 5 мин, охлаждают и снова отфильтровывают. Полученную смесь двух соединений хроматографируют на колонке с оксидом алюминия (высота 3 см), элюируя хлороформом. Выход соединения **5** 0.97 г, выход соединения **6** 0.38 г.

2-(5-Карбокси-2-фурил)бензотиазол (7). К раствору 6.32 г (40 ммоль) KMnO_4 в 150 мл воды добавляют 2.31 г (10 ммоль) соединения **6** и нагревают при 50–60 °С до обесцвечивания раствора перманганата. Горячий раствор отфильтровывают от MnO_2 , охлаждают его и подкисляют HCl до pH 1–2. Выпавший осадок карбоновой кислоты отфильтровывают. Выход 0.69 г.

2-(5-Формил-2-фурил)бензотиазол (8a). К раствору 2.01 г (10 ммоль) соединения **1** в 40 г ПФК прибавляют 5.6 г (40 ммоль) уротропина, нагревают 3 ч при 80–90 °С при перемешивании. Затем выливают в 200 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака и отфильтровывают выделившийся продукт реакции. Полученный альдегид кристаллизуют из спирта. Выход 2.18 г.

2-(5-Ацетил-2-фурил)бензотиазол (8b). К раствору 2.01 г (10 ммоль) соединения **1** в 30 мл уксусного ангидрида добавляют 2–3 капли хлорной кислоты и кипятят 1 ч 30 мин. Затем осторожно выливают в 100 мл холодной воды и нейтрализуют 25% раствором аммиака. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из спирта. Выход 2.23 г.

2-(5-Ацетоацетил-2-фурил)бензотиазол (8c). К раствору 2.01 г (10 ммоль) соединения **1** в 40 г ПФК прибавляют 1.89 мл (20 ммоль) уксусного ангидрида, нагревают 16 ч при 110–120 °С с постоянным перемешиванием. Затем выливают в 200 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака, отфильтровывают выпавший осадок и сушат его. Высушенное вещество растворяют в хлористом метиле и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 , элюируя хлористым метилом (высота колонки 15 см). Выход 1.54 г.

2-(5-Бензоил-2-фурил)бензотиазол (8d). К раствору 2.01 г (10 ммоль) соединения **1** в 40 г ПФК прибавляют 4.88 г (40 ммоль) бензойной кислоты, нагревают 3 ч при 170–180 °С при перемешивании. Затем выливают в 200 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака, отфильтровывают выпавший осадок и сушат его. Высушенное вещество растворяют в хлороформе и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 , элюируя хлороформом (высота колонки 5 см). Затем соединение **8d** кристаллизуют из этанола. Выход 1.43 г.

2-[5-(*n*-Фторбензоил)-2-фурил]бензотиазол (8e). К раствору 2.01 г (10 ммоль) соединения **1** в 40 г ПФК прибавляют 5.6 г (40 ммоль) *n*-фторбензойной кислоты, нагревают 4 ч при 170–180 °С, постоянно перемешивая. Затем выливают в 200 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака, отфильтровывают выпавший осадок и кристаллизуют из этанола. Выход 2.49 г.

2-[5-(*n*-Нитробензоил)-2-фурил]бензотиазол (8f). К раствору 2.01 г (10 ммоль) соединения **1** в 40 г ПФК прибавляют 0.67 г (40 ммоль) *n*-нитробензойной кислоты, нагревают 5 ч при 170–180 °С, постоянно перемешивая. Затем выливают в 200 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака, отфильтровывают выпавший осадок и сушат. Высушенное вещество растворяют в хлороформе и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 , элюируя хлороформом (высота колонки 5 см). Выход 1.29 г.

2-[5-(*n*-Нитрофенил)-2-фурил]бензотиазол (9). Солянокислый *n*-нитроанилин, полученный из 1.38 г (10 ммоль) *n*-нитроанилина, 20 мл воды и 8 мл конц. HCl , диазотируют раствором 0.69 г (10 ммоль) NaNO_2 в 3 мл воды.

Реакционную массу размешивают 30 мин при 5 °С, затем прибавляют 2.01 г (10 ммоль) 2-(2-фурил)бензотиазола в 10 мл ацетона и раствор 0.2 г CuCl₂ в 1 мл воды. Реакционную массу перемешивают 1 сут при 20 °С. Выпавший осадок соединения **9** отфильтровывают и промывают 50% водным раствором ацетона. Выход 1.22 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00234).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Fărcăsan, *Studii si Cercetări Chim.*, **13**, 103 (1962).
2. V. Fărcăsan, J. Mester, *Studia Univ. Babeş-Bolyai*, **12**, 68 (1967).
3. М. Ю. Корнилов, Е. М. Рубан, В. Н. Федчук, Е. В. Старинская, М. В. Бузник, *ЖОрХ*, **9**, 2577 (1973).
4. А. И. Киприанов, А. А. Шулежко, *ЖОХ*, **34**, 3932 (1964).
5. M. T. Bogert, A. Stull, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 243 (1926).
6. V. Fărcăsan, C. Makkay, *Studii si Cercetări Chim.*, **10**, 145 (1959).
7. М. М. Ельчанинов, А. М. Симонов, Л. Я. Олейникова, *ХТС*, 1311 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 1041 (1983)].
8. P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4550 (1951).
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nacatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

*Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), Новочеркасск 346428
e-mail: katrin_novochek@mail.ru*

Поступило 11.02.2008

^a*Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону 344006*

^b*Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
Ростов на Дону 344104, Россия
e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru*