

PR-68

ПЕРЕГРУППИРОВКА ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ НА ОСНОВЕ 4*H*-ХРОМЕНОВ В 4*H*-ХРОМЕН-3-КАРБАЛЬДЕГИДЫ

И. А. Семенова, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин

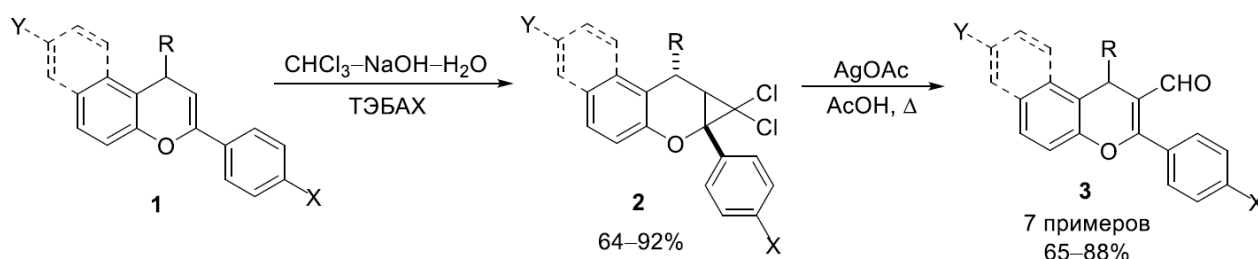
Самарский государственный технический университет
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: iri.semenova94@gmail.com

Геминальные дигалогенциклопропаны, аннелированные с дигидро- или тетрагидропирановым фрагментом, являются ценными интермедиатами в органическом синтезе благодаря возможности замещения атомов галогенов на различные функциональные группы и легкому раскрытию напряженного трехчленного цикла. При этом дальнейшие превращения могут сопровождаться как расширением шестичленного гетероцикла, так и его сужением или сохранением. Ранее уже была описана трансформация гем-дихлорциклопропанового фрагмента в составе 2-оксабицикло[4.1.0]гептанов под действием солей Ag(I) с образованием производных оксепина.

Дихлорциклопропанирование 3-моно- и 1,3-дизамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов, а также 4*H*-хроменов **1** было осуществлено в двухфазной системе CHCl₃ – 50%-ный водный раствор NaOH в присутствии ТЭБАХ в качестве катализатора межфазного переноса. Соответствующие тетрагидроциклопропа[*b*]хромены **2** выделены с выходами 64–92% в виде индивидуальных диастереомеров.

Далее была осуществлена перегруппировка полученных конденсированных хроменов **2** в 1*H*-бензо[*f*]хромен-2- и 4*H*-хромен-3-карбальдегиды **3** кипячением в уксусной кислоте в присутствии 2 экв. ацетата серебра. При использовании 1 экв. AgOAc также были выделены продукты **3**, но с более низкими выходами, при этом время реакции увеличивается с 3 до 6 часов. Интересно отметить, что проведение перегруппировки под действием эквимольной смеси NaOAc и AgOAc также приводит к образованию 1*H*-хроменкарбальдегидов **3** со сравнимыми выходами. При этом замечено, что использование AgNO₃ вместо AgOAc не дает желаемого результата, в реакционной массе обнаруживаются лишь исходные тетрагидроциклопропа[*b*]хромены **2**.

Разработанный метод позволяет получать с хорошими выходами хроменкарбальдегиды, содержащие арильные заместители одновременно в 1-м и 3-м положениях.



R = H, 3,4-(MeO)₂C₆H₃, 2-тиенил, 4-MeC₆H₄
X = H, Br, MeO; Y = H, 1-адамантил

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00421).