

УДК 547.728.2+547.567+539.26
DOI: 10.7868/S25000640180305

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 5,7-ДИ(ТРЕТ-БУТИЛ)-2-(4-НИТРОФЕНИЛ)-БЕНЗОФУРАНА НА ОСНОВЕ 3,5-ДИ(ТРЕТ-БУТИЛ)-1,2-БЕНЗОХИНОНА

© 2018 г. Ю.А. Саяпин¹, Е.А. Гусаков², И.О. Тупаева², А.А. Гусева²,
Зыонг Нгиа Банг^{3, 4}, З.А. Старикова⁵

Аннотация. Кислотно-катализируемая реакция 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с *p*-нитроацетофеноном приводит к образованию 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана. Строение 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана установлено методом рентгеноструктурного анализа. Предложенный механизм реакции включает стадию альдольной конденсации с образованием 6-гидрокси-2,4-ди(*трет*-бутил)-6-(2-оксо-2-(4-нитрофенил)-этил)-циклогекса-2,4-диенона, который, элиминируя молекулу воды, превращается в метиленхинон. Восстановление метиленхинона в фенилэтанонфенол и последующая внутримолекулярная конденсация может приводить к 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурану.

Ключевые слова: 1,2-бензохиноны, ацетофеноны, бензофураны, синтез, рентгеноструктурный анализ.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 5,7-DI(*TERT*-BUTYL)-2-(4-NITROPHENYL)-BENZOFURAN BASED ON 3,5-DI(*TERT*-BUTYL)-1,2-BENZOQUINONE

Yu.A. Sayapin¹, E.A. Gusakov², I.O. Tupayeva², A.A. Guseva²,
Duong Nghia Bang^{3, 4}, Z.A. Starikova⁵

Abstract. Acid-catalyzed reaction of 3,5-di(*tert*-butyl)-1,2-benzoquinone with *p*-nitroacetophenone leads to the formation of 5,7-di(*tert*-butyl)-2-(4-nitrophenyl)-benzofuran. The molecular structure of 5,7-di(*tert*-butyl)-2-(4-nitrophenyl)-benzofuran has been determined by X-ray diffraction. The proposed mechanism of reaction includes the aldol condensation with the formation of 2,4-di(*tert*-butyl)-6-hydroxy-6-(2-oxo-2-(4-nitrophenyl)-ethyl)-cyclohexa-2,4-dienone, which transforms into methylenquinone eliminating a water molecule. Reduction of methylenquinone to phenylethanonephenol and subsequent intramolecular condensation may result in 5,7-di(*tert*-butyl)-2-(4-nitrophenyl)-benzofuran.

Keywords: 1,2-benzoquinones, acetophenones, benzofurans, synthesis, X-ray diffraction analysis.

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: sayapin@ipoc.sfedu.ru

² Институт физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, e-mail: gusakovevgeniy@mail.ru

³ Тхайнгуэнский университет наук (Thai Nguyen University of Sciences, Thai Nguyen, Socialist Republic of Vietnam), Социалистическая Республика Вьетнам, г. Тхайнгуен, e-mail: duongnghiabang@tnus.edu.vn

⁴ Тхайнгуэнский институт науки и технологии (Thai Nguyen Institute of Science and Technology, Thai Nguyen, Socialist Republic of Vietnam), Социалистическая Республика Вьетнам, г. Тхайнгуен

⁵ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation), Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28

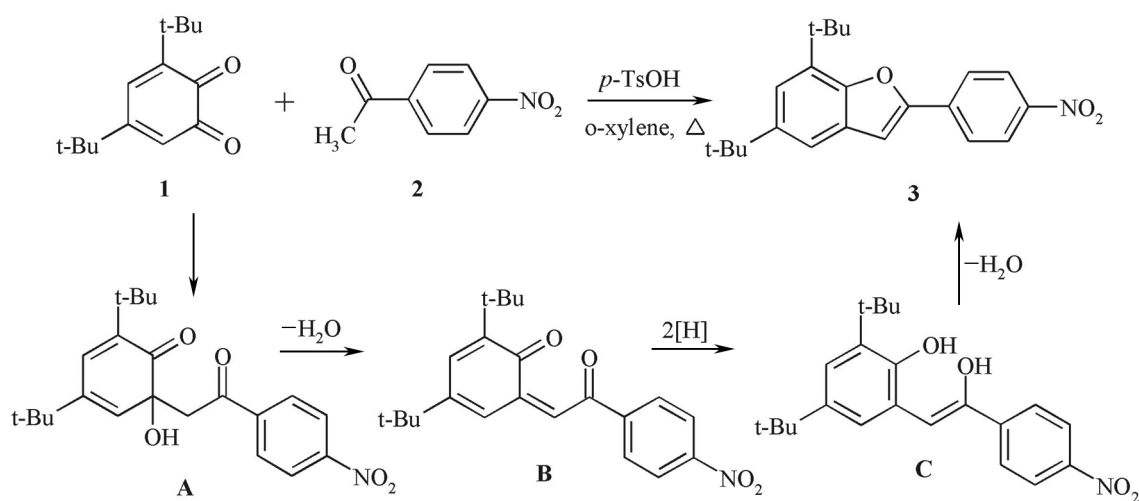
Благодаря уникальному строению и высокой реакционной способности 1,2-бензохинонового цикла производные 1,2-бензохинонов продолжают привлекать к себе внимание исследователей в синтезе новых гетероциклических систем, которые могут обладать практически полезными свойствами, в том числе и разнообразной биологической активностью. Взаимодействие 1,2-бензохинонов с метиленактивными гетероциклическими системами может приводить к образованию разных классов соединений, строение которых зависит от реакционной способности исходных гетероциклов и 1,2-бензохинонов, а также от условий проведения реакции. В рядах 2-метилхинолинов [1], 2-метилхиноксалинов [2], 2-метилхиназолинов [3], 2-метилбензоксазинов [4], 2-метилбензокса(тиа)золов [5] взаимодействие с пространственно-затрудненными 1,2-бензохинонами и 3,4,5,6-тетрахлор-1,2-бензохиноном протекает с расширением *o*-хинонного цикла и приводит к 2-гетарилзамещенным-1,3-тро-

полона, которые проявляют антибактериальную [4] и цитотоксическую активность [6]. В случае взаимодействия 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с 1,2,3-триметил-бензимидазолий йодидом образуется спирановое производное пространственно-затрудненного пирокатехина [7], а с 2-метилбензимидазолом – полициклические производные изохинолина [8].

Кислотно-катализируемые реакции между 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном и ацетофенонами ранее не исследованы, и в настоящей работе мы сообщаем о новой реакции между 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном и *n*-нитроацетофеноном.

Нами найдено, что кипячение 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона **1** с *n*-нитроацетофеноном **2** в *o*-ксилоле в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты неожиданно приводит к образованию 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана **3** (схема 1).

Схема 1



Предположительный механизм реакции представлен на схеме 1. 3,5-Ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинон **1** может взаимодействовать с *n*-нитроацетофеноном **2** по типу альдольной конденсации, давая продукт **A**. Первый продукт альдольной конденсации **A**, элиминируя молекулу воды, превращается в метиленхинон **B**. Являясь сильным окислителем, **B** восстанавливается в фенилэтанонфенол, который может находиться в таутомерной форме **C**. Внутримолекулярная конденсация **C** приводит к бензофурану **3**. Вероятно, что 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинон **1** вступает в конкурирующие реакции окисления с **2**, в результате которых генерируется в реакционной системе соответствующий

3,5-ди(*трет*-бутил)-пирокатехин, который может быть донором протонов на стадии восстановления интермедиата **B**.

Полученное соединение **3** охарактеризовано данными ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, методом элементного анализа. Строение 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана **3** установлено при помощи рентгеноструктурного анализа и показано на рисунке 1. Основные длины связей и величины углов представлены в таблице 1.

В кристаллической структуре происходит димеризация молекул за счет стекинг-взаимодействия между бензофурановыми и бензольными фрагмен-

Таблица 1. Длины связей d (Å) и величины углов ω (град) в структуре **3**
Table 1. Bond lengths d (Å) and bond angles ω (deg) in structure **3**

Связь Bond	$d/\text{Å}$	Связь Bond	$d/\text{Å}$
O(1)–C(1)	1,380(3)	O(1)–C(8)	1,381(3)
O(2)–N(1)	1,229(3)	O(3)–N(1)	1,230(3)
N(1)–C(11)	1,462(4)	C(1)–C(2)	1,358(4)
C(1)–C(9)	1,454(4)	C(2)–C(3)	1,437(4)
C(2)–H(2A)	0,9300	C(3)–C(8)	1,397(3)
C(3)–C(4)	1,402(4)	C(4)–C(5)	1,385(4)
C(4)–H(4A)	0,9300	C(5)–C(6)	1,420(3)
C(5)–C(19)	1,528(4)	C(6)–C(7)	1,387(4)
C(6)–H(6A)	0,9300	C(7)–C(8)	1,391(4)
C(7)–C(15)	1,532(3)	C(9)–C(10)	1,400(4)
C(9)–C(14)	1,404(4)	C(10)–C(12)	1,373(4)
C(10)–H(10A)	0,9300	C(11)–C(13)	1,380(4)
C(11)–C(12)	1,392(4)	C(12)–C(12A)	0,9300
C(13)–C(14)	1,381(4)	C(13)–C(13A)	0,9300
C(14)–H(14A)	0,9300	C(15)–C(18)	1,526(4)
C(15)–C(16)	1,530(4)	C(15)–C(17)	1,537(4)
C(16)–H(16A)	0,9600	C(16)–H(16B)	0,9600
C(16)–H(16C)	0,9600	C(17)–H(17A)	0,9600
C(17)–H(17B)	0,9600	C(17)–H(17C)	0,9600
C(18)–H(18A)	0,9600	C(18)–H(18B)	0,9600
C(18)–H(18C)	0,9600	C(19)–C(21)	1,531(4)
C(19)–C(22)	1,534(4)	C(19)–C(20)	1,536(4)
C(20)–H(20A)	0,9600	C(20)–H(20B)	0,9600
C(20)–H(20C)	0,9600	C(21)–H(21A)	0,9600
C(21)–H(21B)	0,9600	C(21)–H(21C)	0,9600
C(22)–H(22A)	0,9600	C(22)–H(22B)	0,9600
C(22)–H(22C)	0,9600	O(1A)–C(8A)	1,378(3)
O(1A)–C(1A)	1,393(3)	O(2A)–N(1A)	1,230(3)
O(3A)–N(1A)	1,230(3)	N(1A)–C(12A)	1,463(3)
C(1A)–C(2A)	1,350(4)	C(1A)–C(9A)	1,451(4)
C(2A)–C(3A)	1,436(4)	C(2A)–H(2AA)	0,9300
C(3A)–C(8A)	1,394(4)	C(3A)–C(4A)	1,409(4)
C(4A)–C(5A)	1,381(4)	C(4A)–H(4AA)	0,9300
C(5A)–C(6A)	1,418(3)	C(5A)–C(19A)	1,528(4)
C(6A)–C(7A)	1,386(4)	C(6A)–H(6AA)	0,9300
C(7A)–C(8A)	1,391(4)	C(7A)–C(15A)	1,536(3)
C(9A)–C(14A)	1,396(4)	C(9A)–C(10A)	1,403(4)
C(10A)–C(11A)	1,377(4)	C(10A)–H(10B)	0,9300
C(11A)–C(12A)	1,384(4)	C(11A)–H(11A)	0,9300
C(12A)–C(13A)	1,383(4)	C(13A)–C(14A)	1,382(4)
C(13A)–H(13B)	0,9300	C(14A)–H(14B)	0,9300
C(15A)–C(18A)	1,527(4)	C(15A)–C(16A)	1,532(4)
C(15A)–C(17A)	1,533(4)	C(16A)–H(16D)	0,9600
C(16A)–H(16E)	0,9600	C(16A)–H(16F)	0,9600
C(17A)–H(17D)	0,9600	C(17A)–H(17E)	0,9600
C(17A)–H(17F)	0,9600	C(18A)–H(18D)	0,9600
C(18A)–H(18E)	0,9600	C(18A)–H(18F)	0,9600
C(19A)–C(20A)	1,524(4)	C(19A)–C(21A)	1,537(4)
C(19A)–C(22A)	1,540(4)	C(20A)–H(20D)	0,9600
C(20A)–H(20E)	0,9600	C(20A)–H(20F)	0,9600
C(21A)–H(21D)	0,9600	C(21A)–H(21E)	0,9600
C(21A)–H(21F)	0,9600	C(22A)–H(22D)	0,9600
C(22A)–H(22E)	0,9600	C(22A)–H(22F)	0,9600

Угол Angle	ω /град ω /deg	Угол Angle	ω /град ω /deg
C(1)–O(1)–C(8)	106,3(2)	O(2)–N(1)–O(3)	123,4(2)
O(2)–N(1)–C(11)	118,2(2)	O(3)–N(1)–C(11)	118,4(2)
C(2)–C(1)–O(1)	111,3(2)	C(2)–C(1)–C(9)	132,5(2)
O(1)–C(1)–C(9)	116,2(2)	C(1)–C(2)–C(3)	106,7(2)
C(1)–C(2)–H(2A)	126,7	C(3)–C(2)–H(2A)	126,7
C(8)–C(3)–C(4)	119,7(3)	C(8)–C(3)–C(2)	105,9(2)
C(4)–C(3)–C(2)	134,4(2)	C(5)–C(4)–C(3)	118,8(2)
C(5)–C(4)–H(4A)	120,6	C(3)–C(4)–H(4A)	120,6
C(4)–C(5)–C(6)	118,4(2)	C(4)–C(5)–C(19)	122,6(2)
C(6)–C(5)–C(19)	119,0(2)	C(7)–C(6)–C(5)	125,1(3)
C(7)–C(6)–H(6A)	117,5	C(5)–C(6)–H(6A)	117,5
C(6)–C(7)–C(8)	113,6(2)	C(6)–C(7)–C(15)	124,1(2)
C(8)–C(7)–C(15)	122,2(2)	O(1)–C(8)–C(7)	125,8(2)
O(1)–C(8)–C(3)	109,9(2)	C(7)–C(8)–C(3)	124,3(2)
C(10)–C(9)–C(14)	118,4(3)	C(10)–C(9)–C(1)	120,2(2)
C(14)–C(9)–C(1)	121,3(2)	C(12)–C(10)–C(9)	121,5(3)
C(12)–C(10)–H(10A)	119,3	C(9)–C(10)–H(10A)	119,3
C(13)–C(11)–C(12)	121,8(3)	C(13)–C(11)–N(1)	119,5(2)
C(12)–C(11)–N(1)	118,7(2)	C(10)–C(12)–C(11)	118,5(3)
C(10)–C(12)–H(12A)	120,7	C(11)–C(12)–H(12A)	120,7
C(11)–C(13)–C(14)	119,1(3)	C(11)–C(13)–H(13A)	120,4
C(5)–C(19)–C(21)	110,4(2)	C(5)–C(19)–C(22)	112,1(2)
C(21)–C(19)–C(22)	107,5(2)	C(5)–C(19)–C(20)	110,1(2)
C(21)–C(19)–C(20)	109,4(3)	C(22)–C(19)–C(20)	107,3(2)
C(19)–C(20)–H(20A)	109,5	C(19)–C(20)–H(20B)	109,5
H(20A)–C(20)–H(20B)	109,5	C(19)–C(20)–H(20C)	109,5
H(20A)–C(20)–H(20C)	109,5	H(20B)–C(20)–H(20C)	109,5
C(19)–C(21)–H(21A)	109,5	C(19)–C(21)–H(21B)	109,5
H(21A)–C(21)–H(21B)	109,5	C(19)–C(21)–H(21C)	109,5
H(21A)–C(21)–H(21C)	109,5	H(21B)–C(21)–H(21C)	109,5
C(19)–C(22)–H(22A)	109,5	C(19)–C(22)–H(22B)	109,5
H(22A)–C(22)–H(22B)	109,5	C(19)–C(22)–H(22C)	109,5
H(22A)–C(22)–H(22C)	109,5	H(22B)–C(22)–H(22C)	109,5
C(8A)–O(1A)–C(1A)	106,0(2)	O(2A)–N(1A)–O(3A)	123,5(2)
O(2A)–N(1A)–C(12A)	118,4(2)	O(3A)–N(1A)–C(12A)	118,2(2)
C(2A)–C(1A)–O(1A)	111,0(2)	C(2A)–C(1A)–C(9A)	133,3(2)
O(1A)–C(1A)–C(9A)	115,8(2)	C(1A)–C(2A)–C(3A)	107,2(2)
C(1A)–C(2A)–H(2AA)	126,4	C(3A)–C(2A)–H(2AA)	126,4
C(8A)–C(3A)–C(4A)	119,5(3)	C(8A)–C(3A)–C(2A)	105,7(2)
C(4A)–C(3A)–C(2A)	134,8(2)	C(5A)–C(4A)–C(3A)	119,1(2)
C(5A)–C(4A)–H(4AA)	120,5	C(3A)–C(4A)–H(4AA)	120,5
C(4A)–C(5A)–C(6A)	118,2(2)	C(4A)–C(5A)–C(19A)	122,6(2)
C(6A)–C(5A)–C(19A)	119,2(2)	C(7A)–C(6A)–C(5A)	125,3(3)
C(7A)–C(6A)–H(6AA)	117,4	C(5A)–C(6A)–H(6AA)	117,4
C(6A)–C(7A)–C(8A)	113,7(2)	C(6A)–C(7A)–C(15A)	124,0(2)
C(8A)–C(7A)–C(15A)	122,3(2)	O(1A)–C(8A)–C(7A)	125,6(2)
O(1A)–C(8A)–C(3A)	110,2(2)	C(7A)–C(8A)–C(3A)	124,3(2)
C(14A)–C(9A)–C(10A)	118,7(3)	C(14A)–C(9A)–C(1A)	121,7(2)
C(10A)–C(9A)–C(1A)	119,6(2)	C(11A)–C(10A)–C(9A)	120,7(3)
C(11A)–C(10A)–H(10B)	119,7	C(9A)–C(10A)–H(10B)	119,7
C(10A)–C(11A)–C(12A)	119,1(3)	C(10A)–C(11A)–H(11A)	120,4

Окончание табл. 1

C(12A)–C(11A)–H(11A)	120,4	C(13A)–C(12A)–C(11A)	121,7(3)
C(13A)–C(12A)–N(1A)	119,5(2)	C(11A)–C(12A)–N(1A)	118,8(2)
C(14A)–C(13A)–C(12A)	118,9(3)	C(14A)–C(13A)–H(13B)	120,5
C(12A)–C(13A)–H(13B)	120,5	C(13A)–C(14A)–C(9A)	120,9(2)
C(13A)–C(14A)–H(14B)	119,6	C(9A)–C(14A)–H(14B)	119,6
C(18A)–C(15A)–C(16A)	108,6(2)	C(18A)–C(15A)–C(17A)	107,9(2)
C(16A)–C(15A)–C(17A)	109,4(2)	C(18A)–C(15A)–C(7A)	112,4(2)
C(16A)–C(15A)–C(7A)	108,2(2)	C(17A)–C(15A)–C(7A)	110,4(2)
C(15A)–C(16A)–H(16D)	109,5	C(15A)–C(16A)–H(16E)	109,5
H(16D)–C(16A)–H(16E)	109,5	C(15A)–C(16A)–H(16F)	109,5
H(16D)–C(16A)–H(16F)	109,5	H(16E)–C(16A)–H(16F)	109,5
C(15A)–C(17A)–H(17D)	109,5	C(15A)–C(17A)–H(17E)	109,5
H(17D)–C(17A)–H(17E)	109,5	C(15A)–C(17A)–H(17F)	109,5
H(17D)–C(17A)–H(17F)	109,5	H(17E)–C(17A)–H(17F)	109,5
C(15A)–C(18A)–H(18D)	109,5	C(15A)–C(18A)–H(18E)	109,5
H(18D)–C(18A)–H(18E)	109,5	C(15A)–C(18A)–H(18F)	109,5
H(18D)–C(18A)–H(18F)	109,5	H(18E)–C(18A)–H(18F)	109,5
C(20A)–C(19A)–C(5A)	110,4(2)	C(20A)–C(19A)–C(21A)	108,2(2)
C(5A)–C(19A)–C(21A)	111,9(2)	C(20A)–C(19A)–C(22A)	109,1(3)
C(5A)–C(19A)–C(22A)	109,9(2)	C(21A)–C(19A)–C(22A)	107,2(2)
C(19A)–C(20A)–H(20D)	109,5	C(19A)–C(20A)–H(20E)	109,5
H(20D)–C(20A)–H(20E)	109,5	C(19A)–C(20A)–H(20F)	109,5
H(20D)–C(20A)–H(20F)	109,5	H(20E)–C(20A)–H(20F)	109,5
C(19A)–C(21A)–H(21D)	109,5	C(19A)–C(21A)–H(21E)	109,5
H(21D)–C(21A)–H(21E)	109,5	C(19A)–C(21A)–H(21F)	109,5
H(21D)–C(21A)–H(21F)	109,5	H(21E)–C(21A)–H(21F)	109,5
C(19A)–C(22A)–H(22D)	109,5	C(19A)–C(22A)–H(22E)	109,5
H(22D)–C(22A)–H(22E)	109,5	C(19A)–C(22A)–H(22F)	109,5
H(22D)–C(22A)–H(22F)	109,5	H(22E)–C(22A)–H(22F)	109,5

тами (рис. 2). В стопках наблюдается слабая димеризация, расстояния между перекрывающимися плоскими фрагментами равны 3,36 Å и 3,47 Å.

Таким образом, в результате кислотно-катализируемой реакции 3,5-ди(трет-бутил)-1,2-бензохинона с *n*-нитроацетофеноном получен 5,7-ди(трет-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофуран. Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура 5,7-ди(трет-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана и предложен механизм его образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре «Varian Unity-300». Химические сдвиги даны относительно сигнала ТМС (внутренний эталон). Инфракрасные спектры образцов были сняты на приборе «Varian 3100FT-IR Excalibur Series» в суспензии вазелинового масла. Масс-спектры

получены на масс-спектрометре «Finnigan MAT INCOS 50». Хроматографирование проводили на колонках с наполнителем Al₂O₃ II–III степени активности по Брокману. Температуры плавления измеряли на приборе Фишера – Джонса.

Рентгеноструктурный анализ соединения **3** (экспериментальный набор – 9402 отражений) получен на дифрактометре «Bruker SMART CCD» при 120 К ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ -излучение) с монокристалла размером 0,30 × 0,35 × 0,50 мм. После усреднения эквивалентных отражений получено 7037 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,0343$), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Желтые пластинчатые кристаллы **3**, C₂₂H₂₅NO₃, $M = 351,43$, моноклинные. При 120 К $a = 6,876(2)$ Å, $b = 10,466(3)$ Å, $c = 27,911(10)$ Å, $\alpha = 86,414(9)^\circ$, $\beta = 82,912(8)^\circ$, $\gamma = 70,862(8)^\circ$, $V = 1882(4)$ Å³, пространственная группа $C2/c$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,240$ г/см³. Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синте-

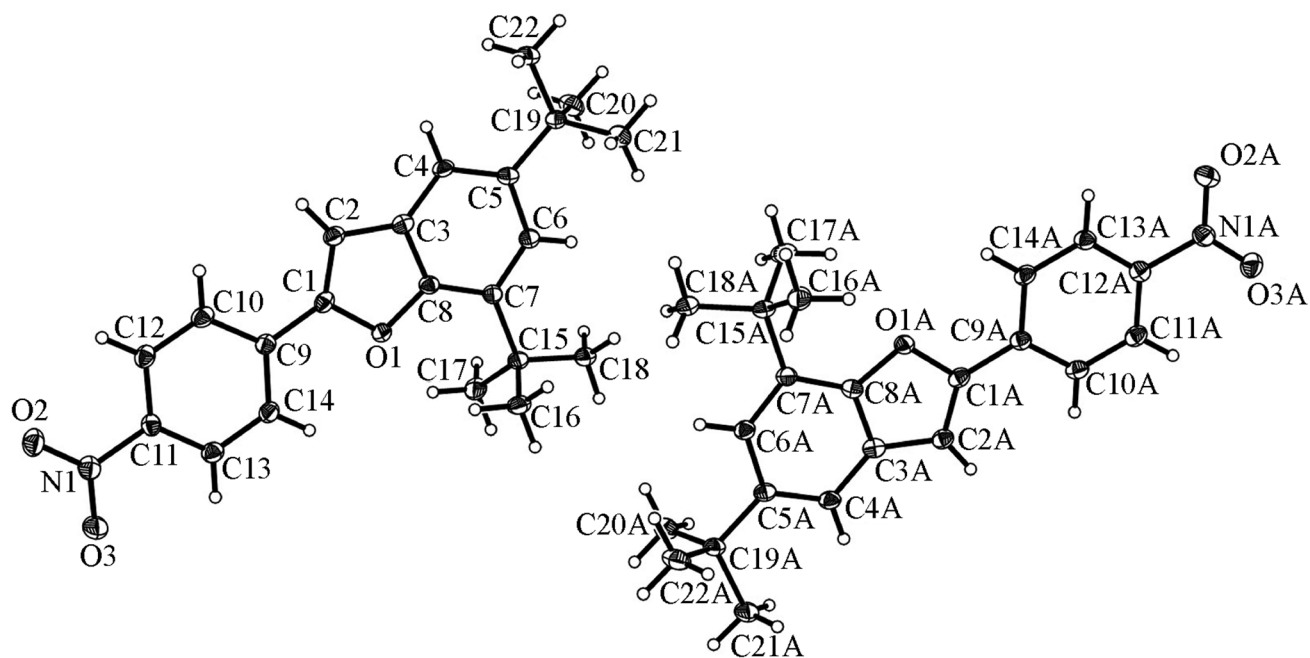


Рис. 1. Кристаллическая структура 5,7-ди(*tert*-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана 3.
 Fig. 1. Crystal structure of 5,7-di(*tert*-butyl)-2-(4-nitrophenyl)-benzofuran 3.

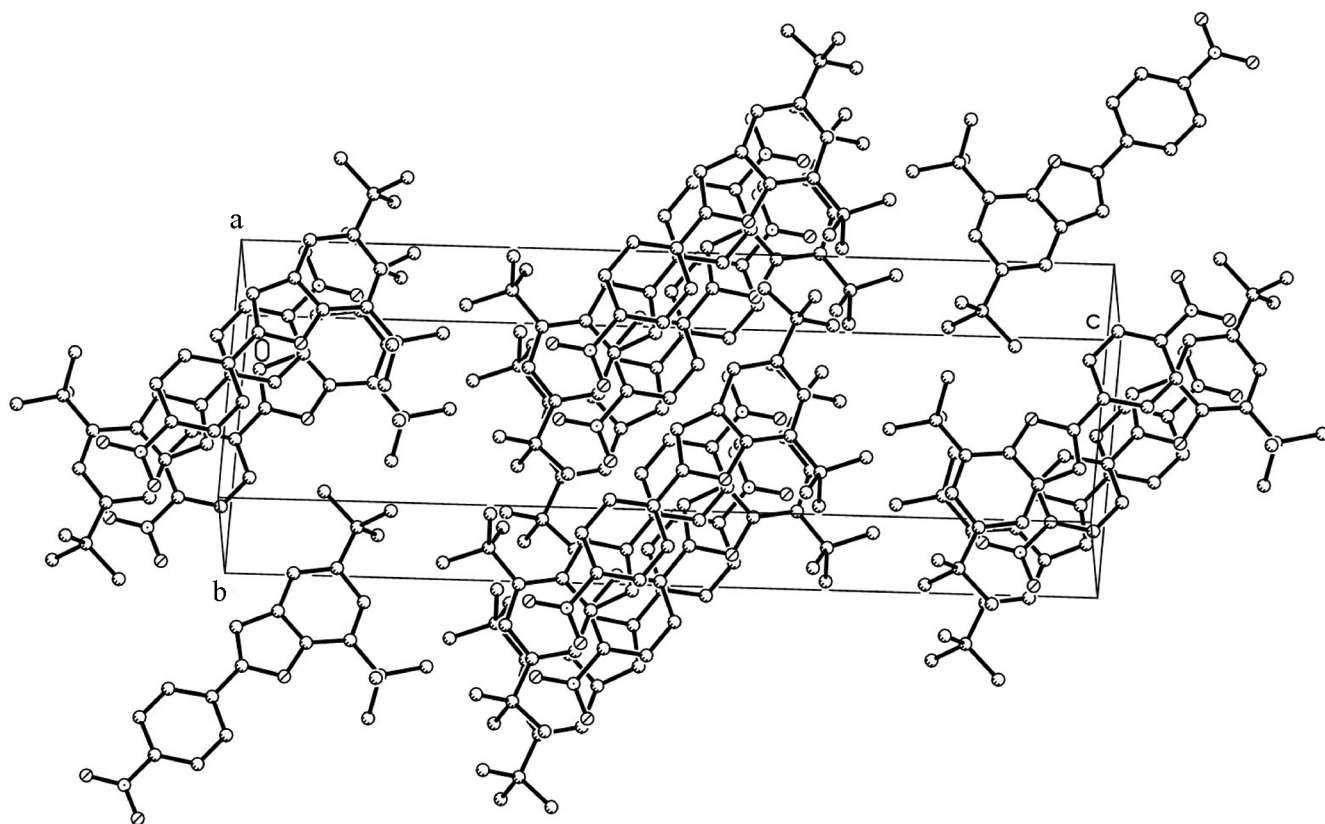


Рис. 2. Упаковка молекул в кристаллической ячейке 5,7-ди(*tert*-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана 3.
 Fig. 2. Molecular packing of 5,7-di(*tert*-butyl)-2-(4-nitrophenyl)-benzofuran 3 in the unit cell of the crystal.

зах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении; все атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и учтены при уточнении в модели «наездника» с $U(H) = nU(C)$, где $U(C)$ – эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом H, $n = 1,2$ и $1,5$ Csp^2 и Csp^3 атомов углерода соответственно. Окончательное значение факторов недоверности: $R_1 = 0,0587$ (вычислен по F_{hkl}^2 для 3802 отражениям с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0,1165$ (вычислен по F_{hkl}^2 для всех 7037 отражений), GOOF = 0,986, 469 уточняемых параметров. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [9]. Координаты атомов и сопутствующую структурную информацию можно получить по адресу sayarin@ipoc.sfedu.ru.

Синтез 5,7-ди(трет-бутил)-2-(4-нитрофенил)-бензофурана (3). Раствор (20 ммоль) 3,5-ди(трет-бутил)-1,2-бензохинона **1**, (10 ммоль) *n*-нитроацетофенона **2**, 0,2 г *n*-толуолсульфокислоты в 10 мл *o*-ксилола нагревали при 140 °С 2 часа. Затем реакционную смесь охлаждали и пропускали через хроматографическую колонку с

Al_2O_3 (элюент – гексан : $CH_2Cl_2 = 1 : 1$) и собирали желтую фракцию с $R_f = 0,9$. Собранную фракцию перекристаллизовывали из пропанола-2. Получали 0,3 г соединения **3**. Выход (9 %). Желтые кристаллы с т.пл. = 176–177 °С (2-пропанол). ИК-спектр (ν): 1602, 1575, 1519, 1484, 1463, 1391, 1376, 1362, 1341, 1327, 1284, 1163, 1111, 1039, 996, 864, 852, 797, 747, 686 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1,40 (с, 9H, Bu^t(5)), 1,58 (с, 9H, Bu^t(7)), 7,20 (с, 1H, H(3)), 7,34 (д, 1H, H(6), $J = 1,9$), 7,48 (д, 1H, H(4), $J = 1,9$), 7,98 (д, 2H, H(2',6'), $J = 9,0$), 8,31 (д, 2H, H(3',5'), $J = 9,0$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн.}, \%$): 351 (48) [M^+], 336 (84), 308 (4), 280 (3), 215 (4), 178 (6), 165 (5), 150 (5), 128 (3), 104 (5), 89 (3), 76 (4), 57 (100), 41 (34). Найдено, %: C 75,02; H 7,04; N 3,82. $C_{22}H_{25}NO_3$. Вычислено, %: C 75,19; H 7,17; N 3,99.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 17-53-540003_Вьет_а; № 18-33-01137_Мол_а), Ю.А. Саяпиным работа выполнена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН № 01201354239.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минкин В.И., Алдошин С.М., Комиссаров В.Н., Дороган И.В., Саяпин Ю.А., Ткачев В.В., Стариков А.Г. 2006. Новый метод синтеза β -трополонов: строение продуктов реакции конденсации *o*-хинонов с 2-метилхинолинами и механизм их образования. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 11: 1956–1977.
2. Sayarin Yu.A., Komissarov V.N., Duong Nghia Bang, Dorogan I.V., Minkin V.I., Tkachev V.V., Shilov G.V., Aldoshin S.M., Charushin V.N. 2008. Synthesis of 2-(quinoxaliny)-1,3-tropolones. *Mendeleev Commun.* 18: 180–182. doi: 10.1016/j.mencom.2008.07.002
3. Саяпин Ю.А., Гусаков Е.А., Колодина А.А., Комиссаров В.Н., Дороган И.В., Ткачев В.В., Шилов Г.В., Носова Э.В., Алдошин С.М., Чарушин В.Н., Минкин В.И. 2014. Синтез и строение 2-(4'(3H)-хиназолинон-2'-ил)-1,3-трополона. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 6: 1364–1372.
4. Саяпин Ю.А., Гусаков Е.А., Дороган И.В., Тупаева И.О., Теймуразов М.Г., Фурсова Н.К., Овчинников К.В., Минкин В.И. 2016. Новый 2-(4H-1,3-бензоксазин-4-он-2-ил)-1,3-трополон: синтез, структура и антибактериальные свойства. *Биоорганическая химия*. 42(2): 247–252.
5. Sayarin Yu.A., Tupaeva I.O., Kolodina A.A., Gusakov E.A., Komissarov V.N., Dorogan I.V., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Minkin V.I. 2015. 2-Hetaryl-1,3-tropolones based on five-membered nitrogen heterocycles: synthesis, structure and properties. *Beilstein J. Org. Chem.* 11: 2179–2188. doi: 10.3762/bjoc.11.236

6. Зыонг Нгиа Банг, Саяпин Ю.А., Хоанг Лам, Нгуен Данг Дык, Комиссаров В.Н. 2015. Синтез и цитотоксическая активность производных [бензо[2,3][1,4]оксазепино[7,6,5-de]хинолинил]-1,3-трополонов. *Химия гетероциклических соединений*. 51(3): 291–294.
7. Комиссаров В.Н., Саяпин Ю.А., Минкин В.И., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Шилов Г.В. 2007. Синтез и структура производного 2,2'-спиро-би(1,3-бензодиоксиола) на основе 3,5-ди(трет-бутил)-1,2-бензохинона. *Журнал органической химии*. 43(2): 228–231.
8. Саяпин Ю.А., Комиссаров В.Н., Кобцев С.В., Минкин В.И., Старикова З.А., Антипин М.Ю. 2005. Синтез и структура поликонденсированных азотистых гетероциклов, получаемых по реакции *o*-хинонов с 2-метилбензимидазолами. *Доклады Академии наук*. 403(1): 53–57.
9. Sheldrick G.M. 1998. *SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

REFERENCES

1. Minkin V.I., Aldoshin S.M., Komissarov V.N., Dorogan I.V., Sayarin Yu.A., Tkachev V.V., Starikov A.G. 2006. New method for the synthesis of β -tropolones: Structures of condensation products of *o*-quinones with 2-methylquinolines and the mechanism of their formation. *Russ. Chem. Bull.* 55(11): 2032–2055. doi: 10.1007/s11172-006-0547-x
2. Sayarin Yu.A., Komissarov V.N., Duong Nghia Bang, Dorogan I.V., Minkin V.I., Tkachev V.V., Shilov G.V., Aldoshin S.M., Charushin V.N. 2008. Synthesis of 2-(quinoxaliny)-1,3-tropolones. *Mendeleev Commun.* 18: 180–182. doi: 10.1016/j.mencom.2008.07.002

3. Sayapin Yu.A., Gusakov E.A., Kolodina A.A., Komissarov V.N., Dorogan I.V., Tkachev V.V., Shilov G.V., Nosova E.V., Aldoshin S.M., Charushin V.N., Minkin V.I. 2014. Synthesis and structure of 2-(4'-oxo-3*H*-quinazolin-2'-yl)-1,3-tropolone. *Russ. Chem. Bull.* 63(6): 1364-1372. doi: 10.1007/s11172-014-0604-9
4. Sayapin Yu.A., Gusakov E.A., Dorogan I.V., Tupaeva I.O., Teimurazov M.G., Fursova, N.K., Ovchinnikov K.V., Minkin V.I. 2016. A new 2-(4*H*-1,3-benzoxazin-4-on-2-yl)-1,3-tropolone: Synthesis, structure, and antibacterial properties. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 42(2): 224–228. doi: 10.1134/S1068162016020114
5. Sayapin Yu.A., Tupaeva I.O., Kolodina A.A., Gusakov E.A., Komissarov V.N., Dorogan I.V., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Minkin V.I. 2015. 2-Hetaryl-1,3-tropolones based on five-membered nitrogen heterocycles: synthesis, structure and properties. *Beilstein J. Org. Chem.* 11: 2179–2188. doi: 10.3762/bjoc.11.236
6. Duong Nghia Bang, Sayapin Yu.A., Hoang Lam, Nguyen Dang Duc, Komissarov V.N. 2015. Synthesis and cytotoxic activity of [benzo[*b*][1,4]oxazepino[7,6,5-*de*]quinolin-2-yl]-1,3-tropolones. *Chem. Heterocycl. Compd.* 51(3): 291–294. doi: 10.1007/s10593-015-1697-2
7. Komissarov V.N., Sayapin Yu.A., Minkin V.I., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Shilov G.V. 2007. Synthesis and structure of 2,2'-spirobi(1,3-benzodioxole) derivative prepared from 3,5-di(*tert*-butyl)-1,2-benzoquinone. *Russ. J. Org. Chem.* 43(2): 220–223. doi: 10.1134/S107042800702011X
8. Sayapin Yu.A., Komissarov V.N., Kobtsev S.V., Minkin V.I., Starikova Z.A., Antipin M.Yu. 2005. Synthesis and structure of fused nitrogen heterocycles obtained by the reaction of *o*-quinones with 2-methylbenzimidazoles. *Doklady Chemistry.* 403(1):121–125. doi: 10.1007/s10631-005-0051-0
9. Sheldrick G.M. 1998. *SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

Поступила 06.03.2018