

УДК 547.728

А. С. Орёл, ассист.; В. С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;
Н. М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук;
С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

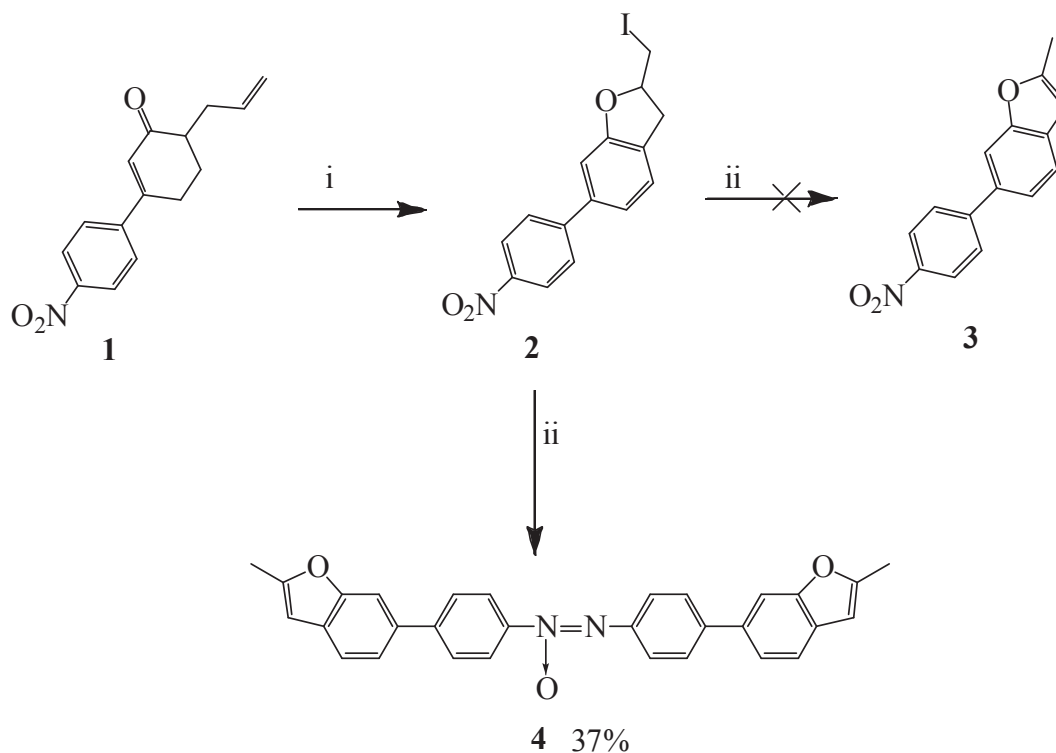
ПОЛУЧЕНИЕ БИС(БЕНЗОФУРАНИЛ)АЗОКСИБЕНЗОЛА

Химия гетероциклических соединений является активно развивающимся разделом органической химии, поскольку гетероциклы являются ключевыми структурными фрагментами многих природных соединений, фармацевтических и агрохимических препаратов [1, 2]. Бензофураны и их функционализированные производные являются важными продуктами современного органического синтеза. В настоящее время на рынке фармацевтической продукции можно обнаружить множество лекарственных средств, таких как амиодарон, дронедарон, бензбромарон, эфароксан, действующей основой которых являются производные бензофурана.

В рамках систематических исследований в области химии бензоконденсированных гетероциклов, проводимых на кафедре органической химии БГТУ, ранее нами был разработан эффективный метод получения бензофуранов на основе аллилзамещённых циклогексенонов [3]. С целью дальнейшего изучения возможностей данного метода и получения новых производных бензофурана было решено синтезировать 6-аллил-3-(4-нитрофенил)циклогекс-2-енон **1**, содержащий нитрогруппу, и изучить его трансформации с получением гетероциклов.

Исходный 6-аллил-3-(4-нитрофенил)-циклогекс-2-енон **1** был получен с удовлетворительным выходом (48%) из соли Манниха и аллилацетоуксусного эфира по описанной ранее методике [3]. Далее он был подвергнут циклизации под действием иода с получением иодпроизводного **2** с выходом 90%. Соединение **2** может быть модифицировано посредством реакций нуклеофильного замещения, однако нас интересовало проведение ароматизации с получением бензофурана **3**.

Воздействие на соединение **2** щёлочи привело не к ожидаемому бензофурану **2**, а к продукту его восстановительной димеризации **4**, о чём свидетельствуют данные ИК- и ЯМР-спектроскопии. Получение азоксисоединений из ароматических нитросоединений известно ещё со времён Зинина [4]. В одной из недавних публикаций [5], посвящённых именно этому вопросу можно найти информацию о получении азо- и азоксипроизводных.



i: I_2 , *i*-PrOH; ii: 3,5 экв. KOH, диоксан

Авторы указанной работы продемонстрировали, что использование разнообразных спиртов и щелочей приводит к получению различных продуктов восстановления ароматических нитросоединений, однако использование диоксана или тетрагидрофурана совершенно неэффективно.

Для объяснения образования продукта **4** нами было выдвинуто несколько предположений: возможно для проведения реакции использовался диоксан, содержащий значительное количество спиртов, которые и могли быть восстановителями; также возможно предположить, что восстановителем являлся иодистый калий, который образуется в ходе дегидроиодирования; наконец – в качестве восстановителя могла выступать сама молекула исходного иодпроизводного **2**. Для выяснения причин образования продукта **4** нами были проведены два дополнительных эксперимента, где в качестве модельного соединения использовался нитробензол, а в качестве растворителя – диоксан, применяемый в вышеупомянутых опытах. В одном из экспериментов в качестве восстановителя в реакционную смесь было добавлено эквимолярное (по отношению к нитробензолу) количество иодистого калия. Анализ реакционных смесей (ПМР) через 1 и 6 часов кипячения в диоксане как с иодистым калием так и без него показал наличие лишь следовых количеств *para*-нитрофенола. Очевидно, что диоксан,

который использовался для проведения реакций, не содержал примесей спиртов, также очевидно, что иодистый калий не проявляет восстановительных свойств в данной реакции. Единственным объяснением может быть окислительно-восстановительное превращение с участием иодпроизводного **2** в качестве восстановителя. В дальнейшем исследования в этом направлении будут продолжены и, как мы надеемся, истинные причины образования азоксипроизводного будут установлены. Как нам видится выяснение данных причин позволит разработать препаративную методику получения азоксипроизводных, которые являются ценными синтетическими продуктами, и могут быть использованы как компоненты различных материалов. Также возможно достаточно легко превратить азоксипроизводные в соответствующие азосоединения, которые находят широкое применение в качестве красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cossy, J. Chapter five – natural products containing oxygen heterocycles – synthetic advances between 1990 and 2015 / J. Cossy, A. Guiriot // *Adv. Heterocycl. Chem.* / ed. E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden. – Elsevier, 2016. – Vol. 119. – P. 107–142.
2. An overview of the key routes to the best selling 5-membered ring heterocyclic pharmaceuticals / M. Baumann [et al.] // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 7. – P. 442–495.
3. The efficient synthesis of substituted 2-methylbenzofurans / S.G. Mikhalyonok, A.S. Arol, D.A. Litvinau, N.M. Kuz'menok, V.S. Bezborodov // *ХГС.* – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 205–211.
4. Zinin, N. Ueber das azobenzid und die nitrobenzinsdure / N. Zinin // *J. Prakt. Chem.* – 1845. – Vol. 36, № 1. – P. 93–107.
5. Gund, S.H. An efficient catalyst-free and chemoselective synthesis of azobenzenes from nitrobenzenes / S.H. Gund, R.S. Shelkar, J.M. Nagarkar // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4, №81. – P. 42947–42951.