

УДК 547.728.25:547.539.26

НЕОЖИДАННОЕ ДВОЙСТВЕННОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ НАФТО[2,1-*b*]ФУРАНА ПО АРИЛЬНОМУ И ГЕТАРИЛЬНОМУ ЦИКЛАМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2019 г. В. П. Рыбалкин^а, С. Ю. Змеева^б, В. В. Ткачев^с, М. Е. Клецкий^д, О. Н. Буров^д,
Л. Л. Попова^б, А. Д. Дубоносов^{а,*}, В. А. Брень^б, С. М. Алдошин^с, В. И. Минкин^б

^а Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

^б Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

^с Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

^д Химический факультет Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

Поступило в Редакцию 19 января 2019 г.

После доработки 19 января 2019 г.

Принято к печати 24 января 2019 г.

Ацилирование 2-этилнафто[2,1-*b*]фурана в зависимости от условий реакции приводит к смеси 1-ацетил-, 5-ацетил- и 1,5-диацетилпроизводных с широко варьируемым соотношением компонентов, строение которых было охарактеризовано методами ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Квантово-химические расчеты методом DFT B3LYP/6-311++G** хорошо воспроизводят экспериментальную геометрию изомерных ацетил[2,1-*b*]фуранов и свидетельствуют об их близкой термодинамической устойчивости. Однако индексы реакционной способности Фукуи f^+ указывают на предпочтительность первичной атаки электрофила в положение C⁵ ($f^+ = 0.18$) по сравнению с положением C¹ ($f^+ = 0.06$).

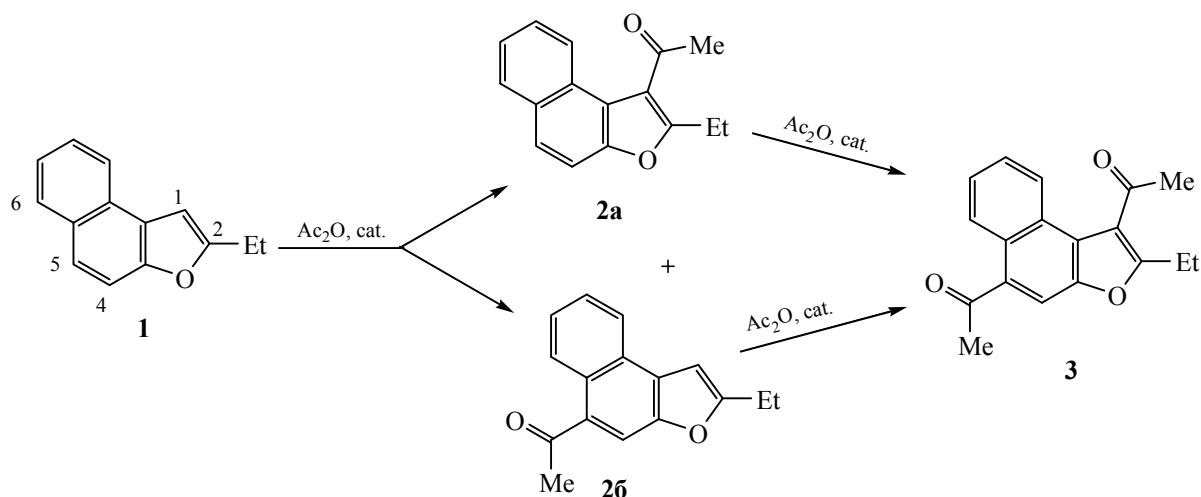
Ключевые слова: нафто[2,1-*b*]фуран, ацилирование, ацетил[2,1-*b*]фуран

DOI: 10.1134/S0044460X19070047

Нафто[2,1-*b*]фуран и его производные представляют собой важный класс гетероциклических соединений, обладающих ценными биологическими и фармакологическими свойствами [1–9]. Нафтофуран рассматривается как ключевой структурный фрагмент в дизайне противоопухолевых препаратов и регуляторов ядерных рецепторов HNFa7 [10]. 1-Винилиденафто[2,1-*b*]фураны составляют новую перспективную группу фотохромных соединений [11, 12], 2-карбогидразидные/амидные производные могут быть использованы в качестве чувствительных флуоресцентных хемосенсоров на ионы Cu²⁺, Zn²⁺ и F[–] [13, 14]. Большинство известных нафто[2,1-*b*]фурановых соединений были синтезированы в 2–3 стадии исходя из пропаргиловых спиртов и нафтолов [15,

16]. Реакционная способность нафто[2,1-*b*]фуранов в отличие от изомерных нафто[3,2-*c*]фуранов сравнительно мало изучена [17–21]. В то же время ацетилпроизводные нафто[2,1-*b*]фурана являются синтетическими предшественниками фотохромных фульгидов, которые широко используются в качестве молекулярных переключателей оптических свойств и ключевых соединений многослойных высокочастотных устройств для трехмерной записи информации [22–26]. Ранее мы показали, что ацетилпроизводные нафто[1,2-*b*]фурана и бензо[*g*]индола легко вступают в конденсацию Штоббе с последующей циклизацией в соответствующие фотохромные фульгиды [27]. В настоящей работе мы исследовали возможные пути ацилирования нафто[2,1-*b*]фурана в различных условиях.

Схема 1.



Согласно литературным данным, электрофильное ацилирование фурана и бензо[*b*]фурана происходит предпочтительно по α -положению пятичленного цикла, но может быть направлено в β -положение в соединениях с замещенным α -положением. Замещение атомов водорода в арильном кольце бензофуранов, содержащих заместители как

в α -, так и в β -положениях, наблюдается реже и требует достаточно жестких условий реакции [18–21, 28]. Известен пример электрофильного ацилирования нафто[2,1-*b*]фурана, приводящего к 1-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурану [28] **2a** (схема 1) в соответствии с ожидаемым порядком реакционной способности атомов углерода в гетероцикле.

Таблица 1. Ацилирование 2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **1** и его ацетилпроизводных **2a** и **2b**^a

№ опыта	Соединение	Катализатор	Растворитель	Молярное соотношение соединение:катализатор	Молярное соотношение соединение: Ac_2O	Суммарный выход, %	Содержание изомеров ^б , %		
							2a	2b	3
1	1	SnCl_4	1,2-Дихлорэтан	1:2	1:1	89	32	68	0
2	1	SnCl_4	1,2-Дихлорэтан	1:2	1:1	90	26	74	0
3	1	SnCl_4	Бензол	1:2	1:1	83	32	68	0
4	1	SnCl_4	Нитрометан	1:2	1:1	84	60	40	0
5	1	BF_3	1,2-Дихлорэтан	1:2	1:1	78	33	67	0
6	1	ZnCl_2	1,2-Дихлорэтан	1:2	1:1	0	0	0	0
7	1	SnCl_4	1,2-Дихлорэтан	1:4	1:2	90	18	50	32
8	2a	SnCl_4	1,2-Дихлорэтан	1:1	–	22	78	22	0
9	2b	SnCl_4	1,2-Дихлорэтан	1:1	–	1	1	99	0
10	2b	HClO_4	1,2-Дихлорэтан	6:1	–	4	4	96	0
11	2a	SnCl_4	1,2-Дихлорэтан	1:3	1:1	19	81	9	10
12	2b	SnCl_4	1,2-Дихлорэтан	1:3	1:1	3	0	91	9

^a Время реакции 5 мин для оп. № 1 и 20 ч для оп. № 2–12. ^б По данным ЯМР ^1H .

Однако при попытке воспроизвести синтез этого соединения в дихлорэтано (DCE) в присутствии SnCl_4 вместо соединения **2a** мы получили 5-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фуран **26** в качестве основного продукта и 1-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фуран **2a** как побочный продукт. В связи с этим мы исследовали ацилирование 2-этилнафто[2,1-*b*]фурана более детально (схема 1, табл. 1).

Во всех случаях (табл. 1, оп. № 1–6) были получены смеси 1-ацетил- (**2a**) и 5-ацетил-производных (**26**). Суммарный выход продуктов и соотношение изомеров зависят от молярного соотношения реагентов, катализатора, растворителя и времени реакции. При использовании избытка As_2O_3 реакционная смесь содержит не только моноацилпроизводные **2a**, **6**, но и продукт ацилирования как по фурановому, так и по нафталиновому циклам **3** (табл. 1, оп. № 7). 1,5-Диацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фуран **3** был также синтезирован ацилированием соединений **2a** и **26** (табл. 1, оп. № 11, 12). Обработка моноацилпроизводных **2a** или **26** SnCl_4 и HClO_4 в отсутствие ацилирующего агента приводит к смесям продуктов **2a** и **26**, не содержащим соединение **3** (табл. 1, оп. № 8–10). Изомеры **2a**, **26**, **3** разделяли простой и фракционной кристаллизацией или колоночной хроматографией. Их строение подтверждено данными ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Монокристалл соединения **2a** содержит две независимые молекулы (рис. 1). В каждой из них метильные группы, связанные с атомом C^{15} разупорядочены по двум положениям в соотношении 0.48:0.52 (первая молекула) и 0.64:0.36 (вторая молекула). Попытки искусственно перейти

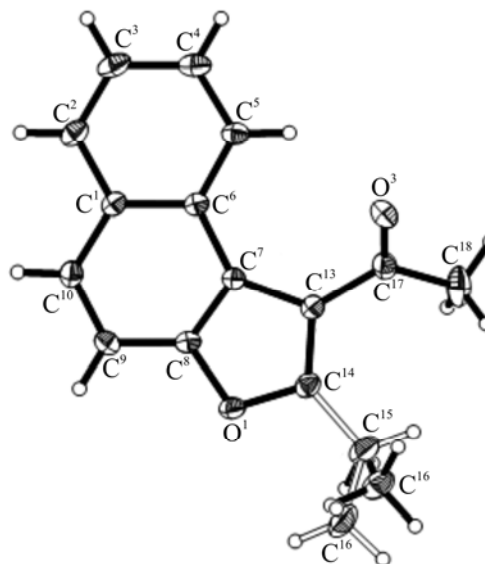


Рис. 1. Общий вид молекулы 1-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **2a** в кристалле.

к пространственной группе, в которой присутствует только одна независимая молекула, не увенчались успехом.

На рис. 2 показана структура 5-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **26**. В литературе имеются данные о соединении **4**, содержащем sp^3 -гибридизованный атом углерода в α -положении нафто[2,1-*b*]фурана [29]. В обеих структурах **26** и **4** наблюдается характерное перераспределение величин длин связей в нафталиновом кольце, выражающееся в увеличении расстояний $\text{C}^1\text{--C}^2$, $\text{C}^3\text{--C}^4$, $\text{C}^5\text{--C}^6$, $\text{C}^6\text{--C}^7$, $\text{C}^1\text{--C}^{10}$ до 1.402–1.454 Å и уменьшении расстояний $\text{C}^5\text{--C}^4$ и $\text{C}^2\text{--C}^3$ до 1.372 и 1.373 Å соответственно. Атомы нафто[2,1-*b*]фурановой части молекулы соединения **26** (C^{1-10} , C^{13} , C^{14} , O) лежат в одной

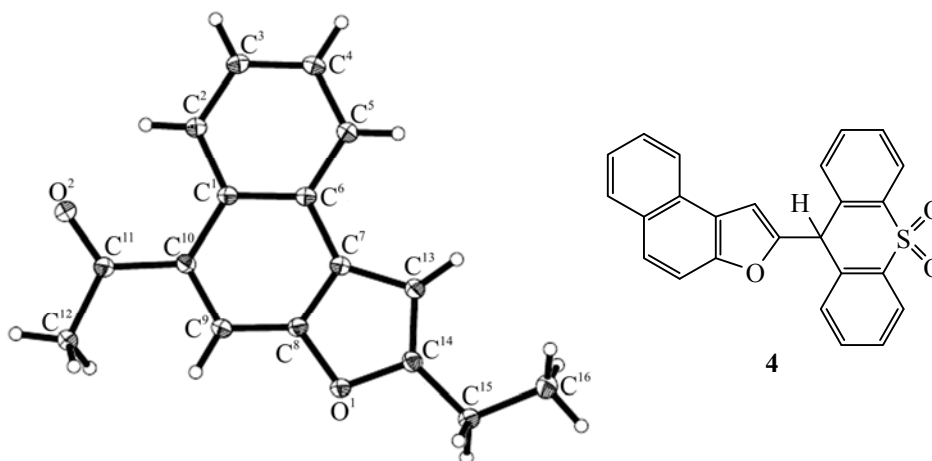


Рис. 2. Общий вид молекулы 5-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **26** в кристалле.

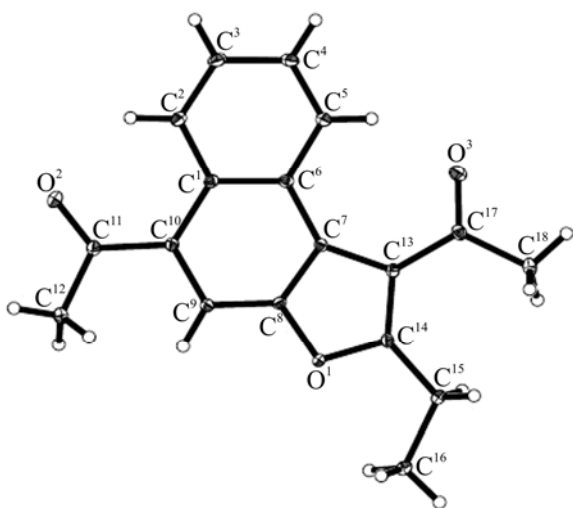


Рис. 3. Общий вид молекулы 1,5-диацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **3** в кристалле.

плоскости с максимальным отклонением на 0.032 Å, атомы 2-этильного заместителя C¹⁵, C¹⁶ и C¹² выходят из плоскости на 0.08, 0.18 и 0.10 Å в одну сторону, а атомы 5-ацетильной группы C¹¹ и O² – на 0.12 и 0.34 Å в другую. Такой разворот ацетильного заместителя вокруг связи C¹⁰–C¹¹ на угол 10.8(2)° вызван, очевидно, реализацией очень короткой внутримолекулярной водородной связи O²...H²–C² 2.21 Å (расстояние O²–C² 2.84 Å).

Структура 1,5-диацетилпроизводного **3** приведена на рис. 3, на рис. 4 показан результат совмещения структур **2a** и **2b** с плоскостью структуры молекулы соединения **3**. Очевидно, что во всех трех структурах строение центральной части достаточно хорошо совпадает. Ацетильные группы незначительно развернуты, тогда как

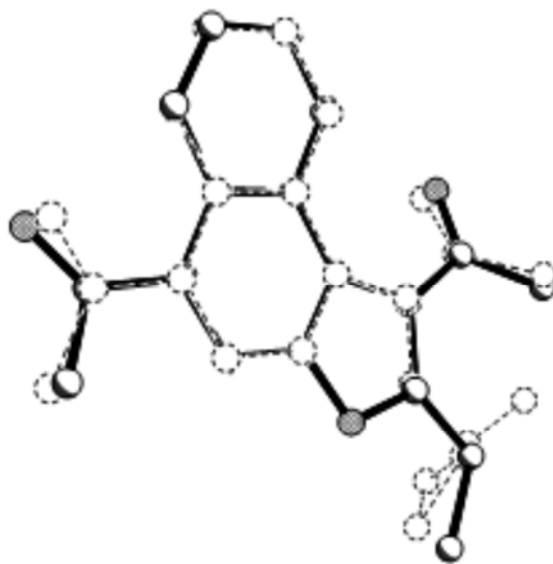


Рис. 4. Совмещение структур 1-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **2a** и 5-ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **2b** с плоскостью молекулы 1,5-диацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **3**.

этильная группа в каждой молекуле занимает свое особое положение. Ацетилирование с образованием соединений **2a**, **2b** и **3** приводит к характерному перераспределению длин связей, как указано в табл. 2. Геометрические характеристики соединений **2a**, **2b** и **3**, вычисленные методом DFT (рис. 5), находятся в хорошем согласии с данными РСА.

Квантово-химические расчеты распределения локальных индексов реакционной способности Фукуи f для 2-этилнафто[2,1-*b*]фурана **1** указывают на предпочтительное место начального этапа электрофильного замещения: 0.18 в положении 5 и 0.06 в положении 1. По-видимому, именно по этой причине в газовой фазе или в низкополярных растворителях (бензол) положение 5 в соединении **1** является наиболее реакционноспособным. Из расчетов также следует, что образование 1,5-диацетильного производного **3** является, по меньшей мере, двухстадийным процессом, который включает первоначальное образование соединения **2a** в качестве интермедиата. В изомере **2b** величина f для положения 1 практически равна нулю. На следующей стадии происходит ацилирование соединения **2a** по положению 1 с образованием 1,5-диацетильного производного **3**.

Расчеты методом DFT B3LYP/6-311++G** в газовой фазе и с учетом влияния среды (модель РСМ, бензоли и нитрометан) показали, что изомеры

Таблица 2. Избранные длины связей в молекулах соединений **2a**, **2b** и **3**

Связь	d , Å		
	2a	2b	3
C ¹ –C ¹⁰	1.423(2)	1.454(2)	1.452(1)
C ⁹ –C ¹⁰	1.362(2)	1.386(2)	1.381(1)
C ⁷ –C ¹³	1.455(2)	1.435(2)	1.465(1)
C ¹³ –C ¹⁴	1.362(2)	1.357(2)	1.385(1)
O ¹ –C ¹⁴	1.367(2)	1.381(1)	1.361(1)

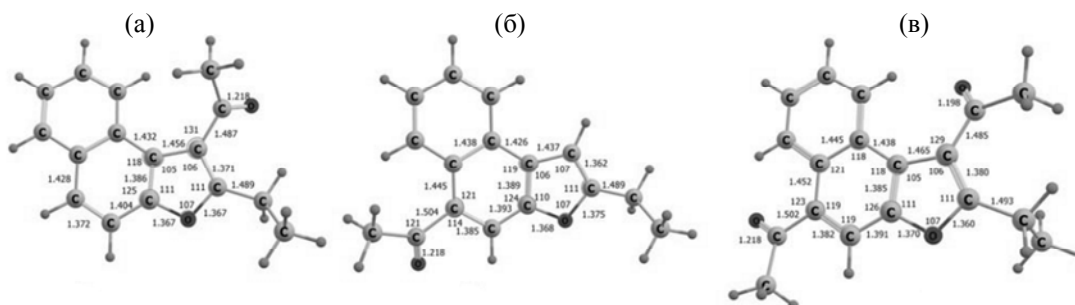


Рис. 5. Оптимизированные геометрии соединений (а) **2a**, (б) **2б** и (в) **3**, рассчитанные в газовой фазе методом B3LYP/6-311++G**. Длины связей приведены в Å, углы – в градусах.

2a и **2б** примерно одинаково термодинамически стабильны в газовой фазе, однако природа растворителя существенно влияет на их относительную устойчивость. В согласии с экспериментальными данными (табл. 1) расчеты предсказывают, что в растворе в бензоле изомер **2б** является энергетически более предпочтительным, чем изомер **2a**, но в растворе в нитрометане происходит инверсия относительной стабильности (табл. 3). Рассчитанная разность свободных энергий Гиббса между изомерами **2a** и **2б** в бензоле соответствует образованию смеси соединений **2a** и **2б** в соотношении 34:66. При этом в нитрометане эта разность дает соотношение 51:49, что качественно соответствует результатам эксперимента (табл. 1, оп. № 3, 4).

Таким образом, в зависимости от условий реакции ацилирование 2-этилнафто[2,1-*b*]фурана может быть ориентировано как по фурановому циклу, так и по ароматической нафталиновой части молекулы, что приводит к смесям 1-ацетил-, 5-ацетил- и 1,5-диацетилпроизводных с различным соотношением компонентов, которое определяется типом катализатора, растворителя, продолжительностью реакции и другими факторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Bruker Avance 600 (600 МГц) в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. Колебательные спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Масс-спектры записаны на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с прямым вводом образца в ионный источник, ионизация электронным ударом (70 эВ). Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М). Элементный анализ выполнен классическим методом [30].

Общая методика ацилирования с использованием кислот Льюиса. К раствору, содержащему 1 мл (5 ммоль) 2-ацетилнафто[2,1-*b*]фурана [28] или (5 ммоль соединений **2a** или **2б**) и молярное количество As_2O_3 , указанное в табл. 1, в безводном растворителе (4–5 мл) по каплям при перемешивании при температуре 0°C добавляли безводный раствор (4–5 мл) кислоты Льюиса.

Таблица 3. Полная (E) и относительная энергии (ΔE), относительная энергия с учетом ZPE (ΔE_{ZPE}) и относительная энергия Гиббса (ΔG) изомеров **2a** и **2б**, вычисленные методом DFT B3LYP/6-311++G**

Параметр	Газовая фаза		Бензол		Нитрометан	
	2a	2б	2a	2б	2a	2б
E , а. е.	–768.79380	–768.79574	–768.79763	–768.79984	–768.80259	–768.80274
ΔE , ккал/моль	0.0	–1.2	0.0	–1.7	0.00	–0.09
ΔG , ккал/моль	0.0	–1.6	0.0	–2.0	0.00	0.04
ΔE_{ZPE} , ккал/моль	0.0	–1.2	0.0	–1.7	0.00	–0.08

Реакционную смесь перемешивали в течение времени, указанного в табл. 1, затем добавляли 150 мл водного 2%-ного раствора HCl. Органический слой промывали 150 мл 2%-ной водной HCl и водой (150 мл). Растворитель удаляли. Образующееся масло медленно кристаллизовалось.

1-Ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фуран (2а). Продукт ацилирования (табл. 1, оп. № 4) очищали при помощи колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – CH₂Cl₂, и перекристаллизовывали из MeCN. Выход 28%, бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 84–85°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1667 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.42 т (3H, Me, *J* = 7.6), 2.70 с (3H, Me), 3.05 к (2H, CH₂, *J*₁ = 7.6), 7.54–7.49 м (1H, ArH), 7.53–7.56 м (1H, ArH), 7.58 д (1H, ArH, *J* = 8.9), 7.72 д (1H, ArH, *J* = 8.9), 7.91 д. д (1H, ArH, *J*₁ = 8.1, *J*₂ = 0.5), 8.46 д. д (1H, ArH, *J*₁ = 8.1, *J*₂ = 0.5). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 197.83, 161.75, 151.49, 131.18, 128.92, 127.62, 126.39, 126.32, 125.01, 124.61, 120.76, 120.18, 111.71, 31.92, 22.05, 12.73. Масс-спектр, *m/z*: 238 [M]⁺. Найдено, %: C 80.81; H 5.91. C₁₆H₁₄O₂. Вычислено, %: C 80.65; H 6.02.

5-Ацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фуран (2б). Продукт ацилирования (табл. 1, оп. № 2) очищали при помощи колоночной хроматографии (силикагель, элюент – CH₂Cl₂) и перекристаллизовывали из *i*-PrOH. Выход 53%, бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 77–78°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1652 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.40 т (3H, Me, *J* = 7.6), 2.76 с (3H, Me), 2.91 д. к (2H, CH₂, *J*₁ = 7.6, *J*₂ = 1.0), 6.88 м (1H, H_{фуран}), 7.54–7.58 м (2H, ArH), 8.06–8.09 м (1H, ArH), 8.10 д (1H, ArH, *J* = 0.8), 8.94–8.96 м (1H, ArH). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 200.63, 163.84, 149.78, 130.69, 128.72, 127.79, 127.58, 127.28, 126.40, 126.22, 123.59, 115.53, 100.82, 29.69, 22.09, 11.89. Масс-спектр, *m/z*: 238 [M]⁺. Найдено, %: C 80.49; H 6.18. C₁₆H₁₄O₂. Вычислено, %: C 80.65; H 6.02.

1,5-Диацетил-2-этилнафто[2,1-*b*]фуран (3). Выделенное из реакционной смеси вещество **3** (табл. 1, оп. № 12) очищали при помощи колоночной хроматографии (силикагель, элюент – CH₂Cl₂) и перекристаллизовывали из *n*-BuOH. Выход 25%, бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 135–136°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1668 (C=O), 1652 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.41 т (3H, Me, *J* = 7.6), 2.69 с (3H, Me), 2.75 с (3H, Me), 3.03 к (2H, CH₂, *J* = 7.6), 7.55–7.58 м (2H, ArH), 8.03 с (1H, ArH), 8.33–8.36 м (1H, ArH), 8.77–8.78 м (1H, ArH).

Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 200.80, 197.85, 163.87, 149.48, 133.41, 128.08, 127.96, 127.11, 126.80, 126.40, 125.00, 124.12, 120.88, 114.43, 32.08, 29.99, 21.97, 12.53. Масс-спектр, *m/z*: 280 [M]⁺. Найдено, %: C 76.37; H 4.65. C₁₈H₁₆O₃. Вычислено, %: C 76.18; H 4.79.

Параметры элементарных ячеек кристаллов и трехмерные наборы интенсивностей для соединений **2а**, **2б** и **3** получены на автодифрактометре Xcalibur, Eos (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Проведен эмпирический учет поглощения по процедуре Multiscan. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) относительно *F*² по программе SHELXTL [31], в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристаллических структурах все атомы водорода локализованы в синтесах Фурье разностной электронной плотности, координаты и изотропные тепловые параметры всех атомов уточнялись с использованием модели *наездника* (там, где это возможно) и с наложением ограничений на величину изотропных тепловых параметров [31]. Полные кристаллографические данные о соединениях **2а**, **2б** и **3** депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 1831509–1831511 соответственно).

Квантово-химические расчеты выполнены при помощи программы Gaussian 09 [32] методом теории функционала плотности DFT с использованием функционала B3LYP [33] и стандартного базиса 6-311++G(d,p). Учет влияния растворителя проводили в рамках модели поляризуемого континуума PCM [34]. Поиск стационарных точек на поверхности потенциальной энергии проводили посредством полной оптимизации геометрии молекул. Все найденные стационарные точки характеризуются стабильной волновой функцией.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности [№№ 4.6497.2017/8.9, 4.5593.2017/6.7 (Южный федеральный университет), 0089-2014-0009 (Институт проблем химической физики РАН) и 01201354239 (Южный научный центр РАН)].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lasne C., Venegas W., Royer R., Chouroulinkov I. // Jap. J. Cancer Res. 1987. Vol. 78. N 6. P. 565. doi 10.20772/cancersci1985.78.6_565
2. Nagaraja G.K., Prakash G.K., Kumaraswamy M.N., Vaidya V.P., Mahadevan K.M. // Arkivoc. 2006. N 15. P. 160. doi 10.3998/ark.5550190.0007.f19
3. Srivastava V., Negi A.S., Kumar J.K., Faridi U., Sisodia B.S., Darokar M.P., Luqman S., Khanuja S.P.S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. Vol. 16. N 4. P. 911. doi 10.1016/j.bmcl.2005.10.105
4. Vagdevi H.M., Vaidya V.P., Latha K.P., Padmashali B. // Ind. J. Pharm. Sci. 2006. Vol. 68. N 6. P. 719. doi 10.4103/0250-474X.31002
5. Ramesh D., Chandrashekhara C., Vaidya V.P. // Ind. J. Chem. (B). 2008. Vol. 47. P. 753. doi 10.1002/chin.200835144
6. Devi K.S., Ramaiah M., Roopa D.L., Vaidya V.P. // J. Chem. 2010. Vol. 7. N S1. P. S358. doi 10.1155/2010/863547
7. Abd El-Wahab A.H.F., Al-Fifi Z.I.A., Bedair A.H., Ali F.M., Halawa A.H.A., El-Agrody A.M. // Molecules. 2011. Vol. 16. N 1. P. 307. doi 10.3390/molecules16010307
8. Halli M.B., Sumathi R.B., Kinni M. // Spectrochim. Acta (A). 2012. Vol. 99. P. 46. doi 10.1016/j.saa.2012.08.089
9. Sumathi R.B., Halli M.B. // Bioinorg. Chem. Appl. 2014. Vol. 2014. doi 10.1155/2014/942162
10. Le Guével R., Oger F., Lecorgne A., Dudasova Z., Chevance S., Bondon A., Barath P., Simonneaux G., Salbert G. // Bioorg. Med. Chem. 2009. Vol. 17. N 19. P. 7021. doi 10.1016/j.bmc.2009.07.079.
11. Sousa C.M., Berthet J., Delbaere S., Coelho P.J. // Dyes Pigm. 2017. Vol. 137. P. 593. doi 10.1016/j.dyepig.2016.11.001
12. Sousa C., Saraiva S., Macedo H., Coelho P. // Dyes Pigm. 2017. Vol. 141. P. 269. doi 10.1016/j.dyepig.2017.02.027
13. Guan J., Zhang P., Wei T., Lin Q., Yao H., Zhang Y. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 67. P. 35797. doi 10.1039/C4RA04130E
14. Qu W., Guan J., Wei T., Yan G., Lin Q., Zhang Y. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 42. P. 35804. doi 10.1039/C6RA05381E
15. Anwar S., Huang W., Chen C., Cheng Y., Chen K. // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. N 13. P. 4344. doi 10.1002/chem.201204221
16. Pareek A., Dada R., Rana M., Sharma A. K., Yaragorla S. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 92. P. 89732. doi 10.1039/C6RA17411F
17. Учушкин М.Г., Щербинин В.А., Бутин А.В. // ХГС. 2014. № 5. С. 674; Uchuskin M.G., Shcherbinin V.A., Butin A.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. Vol. 50. N 5. P. 619. doi 10.1007/s10593-014-1515-2
18. Gilchrist T.L. Heterocyclic Chemistry. London: Longman, 1992.
19. Katritzky A.R., Pozharskii A.F. Handbook of Heterocyclic Chemistry. Amsterdam: Pergamon, 2000.
20. Joule J.A., Mills K. Heterocyclic Chemistry. Oxford: Wiley, 2010.
21. Modern Heterocyclic Chemistry / Eds J. Alvarez-Builla, J.J. Vaquero, J. Barluenga. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. doi 10.1002/9783527637737
22. Yokoyama Y. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 5. P. 1717. doi 10.1021/cr980070c
23. Yokoyama Y., Kose M.J. // Photochem. Photobiol. (A). 2004. Vol. 166. N 1–3. P. 9. doi 10.1016/j.jphotochem.2004.04.023
24. Liang Y.C., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // Macromolecules. 2002. Vol. 35. N 25. P. 9377. doi 10.1021/ma020750o
25. Liang Y.C., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // Res. Chem. Intermed. 1998. Vol. 24. P. 905. doi 10.1163/156856798X00609
26. Yokoyama Y., Tanaka T., Yamane T., Kurita Y. // Chem. Lett. 1991. Vol. 20. N 7. P. 1125. doi 10.1246/cl.1991.1125
27. Баленко С.К., Рыбалкин В.П., Шепеленко Е.Н., Попова Л.Л., Макарова Н.И., Метелица А.В., Брень В.А., Минкин В.И. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. № 12. С. 1869; Balenko S.K., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Popova L.L., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2006. Vol. 42. N 12. P. 1861. doi 10.1134/S1070428006120190
28. Bisagni M., Buu-Hoi N.P., Royer R. // J. Chem. Soc. 1955. P. 3688. doi 10.1039/JR9550003688
29. Gabbutt C.D., Heron B.M., Kolla S.B., Kilner C., Coles S.J., Horton P.N., Hursthouse M.B. // Org. Biomol. Chem. 2008. Vol. 6. N 17. P. 3096. doi 10.1039/B807744D
30. Гельман Н. Э., Терентьева Н. А., Шанина Г. М., Купаренко Л. М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987.
31. Sheldrick G.M. SHELXTL. Structure Determination Software Suite. Version 6.14. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2000.
32. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V.,

Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision

D.01.Wallingford, CT: Gaussian, 2013.

33. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913

34. Barone V., Cossi M. // J. Phys. Chem. (A). 1998. Vol. 102. N 11. P. 1995. doi 10.1021/jp9716997

Unexpected Dual Acylation of Naphtho[2,1-*b*]furan at the Aryl and Hetaryl Ring: Experimental and Theoretical Study

V. P. Rybalkin^a, S. Yu. Zmeyerova^b, V. V. Tkachev^c, M. E. Kletskii^d, O. N. Burov^d, L. L. Popova^b, A. D. Dubonosov^a * V. V. Bren^b, S. M. Aldoshin^c, and V. I. Minkin^b

^a Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, pr. Stachki 194/2, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

^b Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^c Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^d Chemistry Department of the Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Received January 19, 2019; revised January 19, 2019; accepted January 24, 2019

Depending on the reaction conditions, the acylation of 2-ethylnaphtho[2,1-*b*]furan leads to the formation of a mixture of 1-acetyl-, 5-acetyl-, and 1,5-diacetyl derivatives with a widely varying ratio of components, the structure of which was characterized by IR and NMR spectroscopy, mass spectrometry and X-ray diffraction analysis methods. Quantum-chemical calculations using the DFT B3LYP/6-311++G** method reproduce the experimental geometry of isomeric acetyl[2,1-*b*]furans and indicate their close thermodynamic stability. However, the indices of the reactivity of Fukui f^- indicate the preference of the primary attack of the electrophile at the C⁵ position ($f^- = 0.18$) as compared to the C¹ position ($f^- = 0.06$).

Keywords: naphtho[2,1-*b*]furan, acylation, acetyl[2,1-*b*]furan