

РГБ ОД  
23 НОЯ 1998

*На правах рукописи*

СТРОГАНОВА Татьяна Арнольдовна



**ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)МЕТАНЫ: НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА  
И ПРЕВРАЩЕНИЯ**

*02.00.03 – органическая химия*

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**КРАСНОДАР – 1998**

Работа выполнена в  
Кубанском государственном технологическом университете

Научные руководители:

доктор химических наук,  
профессор В.Г. Кульневич,  
кандидат химических наук,  
с.н.с. А.В. Бутин

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Л.И. Беленький;  
доктор химических наук,  
профессор Н.В. Комаров

Ведущая организация:

НИИ химии при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского

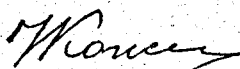
Защита состоится 1 декабря 1998 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 063.40.02 при Кубанском государственном технологическом университете по адресу: 350006, г. Краснодар, ул. Красная, 135, ауд. 174.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КубГТУ по адресу: 350072 г. Краснодар, ул. Московская, 2.

Автореферат разослан «30» октября 1998 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета,

кандидат химических наук, доцент



Н.Д. Кожина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия фурана является перспективным направлением современной органической химии. Это обусловлено тем, что фурановые соединения интересны в теоретическом и прикладном отношении. Вещества, имеющие в своем составе фурановый фрагмент, подвергаются различным превращениям и перспективны в качестве синтонов для получения веществ широкого спектра практического использования.

Важное место в ряду производных фурана занимают полифурил(арил)алканы. Эти вещества представляют интерес в производстве полимерных материалов, в химии красителей, копировальной технике.

Дифурилметаны входят в состав компонентов, определяющих вкус и аромат жареного кофе, карамели, рома, лакрицы. Это обуславливает интерес к их использованию в пищевой промышленности. Некоторые производные дифурилметана обладают ярко выраженными инсектицидными и акарицидными свойствами, проявляют антимуtagenную и туберкулостатическую активность. В ряде работ показано, что дифурилметаны могут быть синтонами в синтезе различных гетероциклических соединений, таких как бензофураны, оксаазулены, карбазолы.

Учитывая большое значение полифурил(арил)алканов в теоретическом аспекте и широкие возможности их практического применения, исследования в области синтеза и превращений соединений этого класса являются весьма актуальными.

Диссертационная работа является разделом НИР КубГТУ по темам 2.22.001 (госрегистрация № 01920016552, 1991-1995 г.г.) "Новые синтетические методы получения фурановых соединений и продуктов трансформации фуранового кольца как направление развития методологии тонкого органического синтеза, создания новых биологически активных соединений и химических реактивов" и 2.13.004.1 (единый заказ-наряд на 1996-2000 г.г., финансируемый из средств республиканского бюджета) «Реакции фуранов и их методология в направленных синтезах новых циклических и

алициклических полифункциональных соединений многоцелевого практического назначения».

**Цель работы.** Разработать новые методы синтеза симметричных ди- и трифурилметанов. Изучить реакции полифурил(арил)метанов в присутствии кислот, протекающие с отщеплением фуранового цикла. Исследовать возможности получения новых гетероциклических систем на основе 2-нитроарилдифурилметанов. Среди синтезированных соединений провести поиск веществ с полезными свойствами и определить пути их практического использования.

**Научная новизна.** Предложен оригинальный метод получения симметричных трифурилметанов. Найдены новые условия синтеза симметричных дифурилметанов из 5-арилфурфуриловых спиртов. Изучены реакции, протекающие с отщеплением фуранового цикла. В результате восстановления 2-нитроарилдифурилметана получено производное индола; на основании выделенных промежуточных продуктов предложен механизм протекающих превращений. Обнаружена перегруппировка 2-ациламиноарилдифурилметанов в новую гетероциклическую систему – перхлорат индола[2,3-*h*]-1-оксазуления. Впервые исследованы фотохимические превращения 2-нитроарилдифурилметанов и выделены производные 4,9-дигидрофуоро[3,2-*b*]хинолина.

**Практическая значимость работы.** Предложены удобные условия проведения синтезов симметричных ди- и трифурилметанов, а также 2-нитроарилдифурилметанов. Разработаны новые методы получения неизвестных ранее функциональных производных индола – перспективных синтонов для получения биологически активных веществ.

Изучена бактерицидная активность 5-арилфурилдифурилметанов и симметричных трис(5-арилфурил)метанов. Установлено, что эти соединения обладают избирательной антибактериальной активностью в отношении грамположительных бактерий (золотистый стафилококк и кишечная палочка).

**Апробация работы.** Результаты выполненных исследований были доложены и обсуждены на Международной конференции молодых ученых «Органический синтез: история развития и современные тенденции» (Санкт-Петербург, 1994); на 5-м (Častá-Papierníčka, Slovak Republic, 1995), 6-м (Brno, Czech Republic, 1996) и 7-м (Eger, Hungary, 1998) Симпозиумах по химии гетероциклических соединений «Голубой Дунай»; Девятой Всероссийской конференции по химическим реактивам (Уфа - Краснодар, 1996); IV Международной конференции «Регуляторы роста и развития растений» (Москва, 1997); VIII Всероссийской конференции «Химия для медицины и ветеринарии» (Саратов, 1998).

**Публикации.** По основному содержанию работы опубликовано 7 статей и 11 тезисов докладов. Материалы диссертации представлены на 5 международных и 4 республиканских конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 4 рисунка и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы из 164 названий и приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

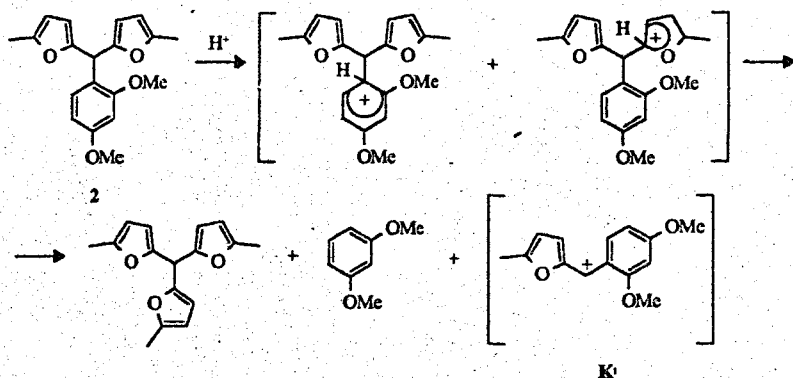
### 1. Реакции разрыва C-Fug связи в ряду полифурил(арил)алканов

В ходе изучения реакций полифурилалканов обнаружено, что в ряде случаев в присутствии кислотных катализаторов протекают реакции, сопровождающиеся разрывом C-Fug связи.

Нами установлено, что кипячение бензольного раствора 2,4-диметоксифенилдифурилметана в присутствии каталитических количеств  $\text{HClO}_4$  приводит к образованию смеси, состоящей, по данным ГЖХ, из исходного соединения, трифурилметана и диметилового эфира резорцина. Предпола-

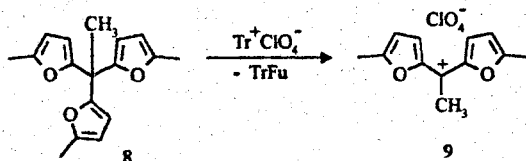
гаемый механизм протекающих в ходе реакции превращений приведен на схеме 1.

Схема 1



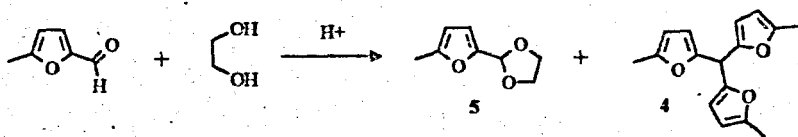
Известно, что перхлораты трис(5-метилфур-2-ил)- и бис(5-метилфур-2-ил)метилкарбения образуются в результате реакции гидридного перемещения между соответствующими фурил(арил)метанами и тритилперхлоратом. Нами установлено, что реакции, сопровождающиеся разрывом C-Fur связи, могут иметь препаративное значение и использоваться для синтеза этих солей. Так, взаимодействие 2-(5-метилфур-2-ил)-1,3-диоксолана с тритилперхлоратом приводит к образованию перхлората трис(5-метилфур-2-ил)карбения практически с количественным выходом.

Ярким примером, иллюстрирующим лабильность C-Fur связи в полифурилалканах, является получение перхлората бис(5-метилфур-2-ил)метилкарбения 9 в результате обработки гем-трифурилэтана 8 тритилперхлоратом.



## 2. Синтез симметричных трифурилметанов конденсацией 5-R-арилфурфуранов с этиленгликолем

В ходе изучения влияния катализатора на селективность и направление реакции ацеталирования 5-метилфурфура этиленгликолем установлено, что проведение конденсации с использованием менее кислого катализатора приводит к предпочтительному образованию дисколана 5, тогда как применение более сильных кислот способствует формированию трифурилметана 4.



Найдено, что наиболее универсальным для этой реакции катализатором является понобменная смола Amberlyst 15: варьирование ее количества позволяет получать преимущественно продукт 4 или 5 (таблица 1).

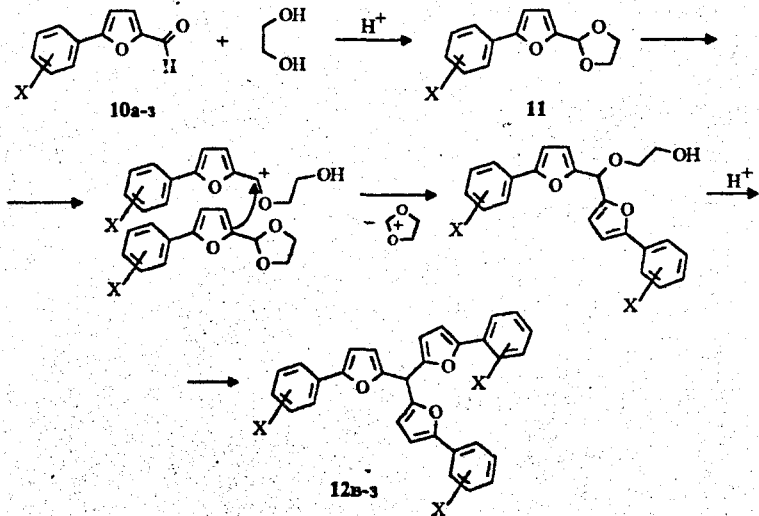
Таблица 1 - Зависимость соотношения продуктов 4 : 5 ацеталирования 5-метилфурфура этиленгликолем от катализатора

№2	Катализатор	Соотношение 4 : 5 (ГЖХ)
1	КУ-2 (10 % от массы 5-метилфурфура)	5, следы 4
2	Amberlyst 15 (10 % от массы 5-метилфурфура)	1 : 20
3	Amberlyst 15 (50 % от массы 5-метилфурфура)	4, следы 5
4	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	1 : 3
5	HClO <sub>4</sub>	5 : 1
6	Et <sub>2</sub> O · BF <sub>3</sub>	4, следы 5

С учетом полученных результатов разработан новый удобный метод синтеза симметричных трифурилметанов 12 на основе 5-арилфурфуранов

10 конденсацией последних с этиленгликолем в присутствии катализатора Amberlyst 15 (50 % от массы исходного альдегида).

Схема 2



а X = *o*-NO<sub>2</sub>, б *p*-NO<sub>2</sub>, в *m*-NO<sub>2</sub>, г *p*-Br, д *o*-Br, е *m*-I, ж *m*-Cl, з *p*-CH<sub>3</sub>

Для подтверждения предложенного механизма нами были получены диоксоланы 11 *o*- и *m*-нитрофурфурилов, которые при кипячении в бензоле под действием кислых катализаторов подвергались самоконденсации с образованием соответствующих трифурилметанов.

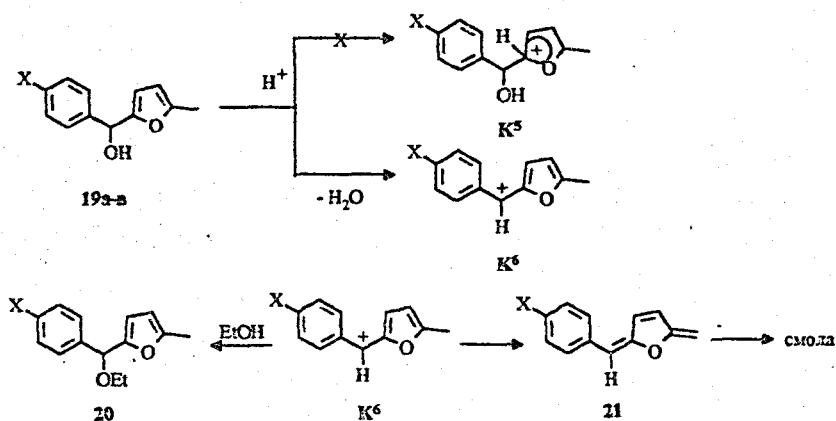
### 3. Превращение фурфуриловых спиртов в дифурилалканы

Исследована самоконденсация фурилкарбинолов в присутствии минеральных кислот и кислот Льюиса, проанализированы приведенные в литературе механизмы подобных превращений. При этом установлено, что фуриларилкарбинолы не подвергаются самоконденсации, поскольку даже при кипячении бензольных растворов этих соединений с такими кислотными катализаторами как хлорная кислота, соляная кислота, эфират трех-



фтористого бора, катиониты КУ-2 и Amberlyst 15 в реакционной смеси не был обнаружен дифурилметан.

Схема 3



По нашему мнению, этот факт определяется преимущественным образованием катиона  $\text{K}^6$  (схема 3), обладающего лучшей делокализацией заряда и, следовательно, более стабильным по сравнению с катионом  $\text{K}^5$ . Отмечено, что при проведении реакции в этаноле, в качестве основного продукта (выход ~ 40 %) выделен эфир 20.

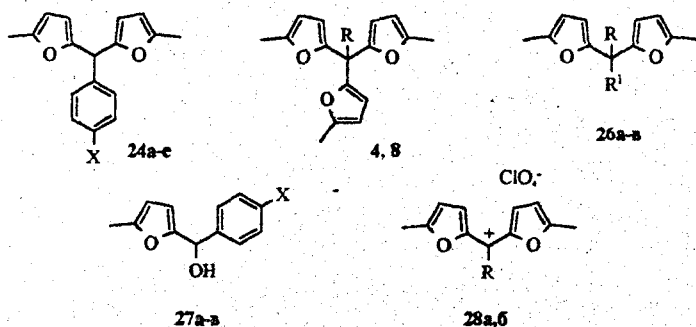
Способность фуррилкарбинолов к самоконденсации под действием кислот была использована для синтеза симметричных дифурилметанов. Мы предложили простой и удобный способ получения бис(5-арилфур-2-ил)метанов обработкой растворов 5-арилфурфуриловых спиртов в дioxане при комнатной температуре 70%-ной хлорной кислотой. При этом выходы дифурилметанов достигают 70...80 %.

#### 4. Изучение ацидохромии в ряду ди- и трифурилметанов

Явление галохромии или ацидохромии - появление окраски при взаимодействии органических соединений с кислотами - известно уже давно и изучалось преимущественно на примере арилкарбинолов и аромати-

ческих галогенопроизводных метана. Возникновение цветности при растворении таких соединений в кислотах связывают с образованием карбокатионов.

В результате изучения электронных спектров дифуриларилметанов и трифуриралканов, а также спектров соответствующих им арилфурилкарбинолов и перхлоратов дифурилкарбения в концентрированной  $H_2SO_4$  нами были получены данные, которые, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что при растворении в концентрированной серной кислоте полифуриралканы расщепляются по углерод-углеродной связи, соединяющей центральный атом углерода с одним из фурановых колец.



где 24, 27а X = H; б X = CH<sub>3</sub>; в X = OCH<sub>3</sub>; 24г X = OH; д X = Br; е X = NO<sub>2</sub>;  
4, 28а к = H; 8, 28б R = CH<sub>3</sub>; 26а R = R' = H; б R = H, R' = CH<sub>3</sub>; в R = R' = CH<sub>3</sub>.

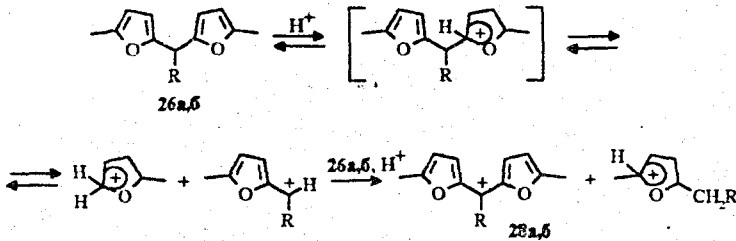
При сопоставлении электронных спектров дифуриларилметанов 24а-в со спектрами соответствующих карбинолов 27а-в обнаруживается сходный характер светопоглощения.

Свидетельством в пользу расщепления углерод-углеродной связи в трифуриралканах 4 и 8 при взаимодействии с серной кислотой является полное совпадение  $\lambda_{\max}$  электронных спектров соединений 4 и 8 и перхлоратов 28а,б.

При изучении спектров дифуриралканов 26а,б установлено, что кривые поглощения содержат два максимума в длинноволновой области, первый из которых имеет значение  $\lambda_{\max}$  334 и 315 нм, а второй 489 и 487 нм

соответственно. Последние значения совпадают с  $\lambda_{\text{max}}$  в спектрах дифурилметильного **28a** и гем-дифурилэтильного **28б** катионов. Появление этих полос поглощения можно объяснить реакцией гидридного перемещения (схема 4), ранее наблюдаемой для производных три- и диарилметанов.

Схема 4



Доказательством этому служит тот факт, что спектр 2,2-дифурилпропана **26в**, который не может вступать в реакцию гидридного перемещения, характеризуется только одной интенсивной полосой поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 329$  нм.

## 5. Синтез 2-нитроарилдифурилметанов и их превращения

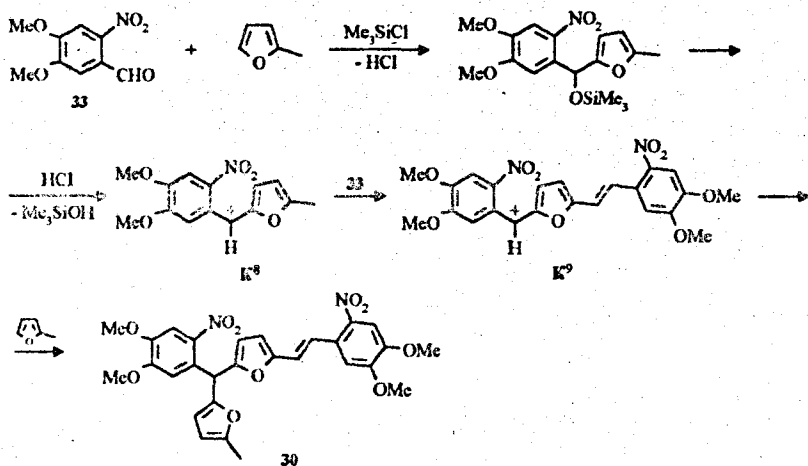
### 5.1. Оптимизация синтеза 2-нитроарилдифурилметанов и природа побочных продуктов

Для повышения выхода 2-нитроарилдифурилметанов **29a,b** была поставлена задача оптимизации условий синтеза этих соединений на примерах конденсации 2-нитробензо- и 6-нитровератрового альдегидов с сивланом. С этой целью были испытаны следующие системы (растворитель/катализатор): бензол /  $\text{HClO}_4$ , бензол /  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , диоксан /  $\text{HClO}_4$ , диоксан /  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . В результате установлено, что лучшие результаты достигаются при проведении реакции в диоксане при комнатной температуре и катализе  $\text{HClO}_4$ . В этом случае выход продукта реакции достигает 70-75%.

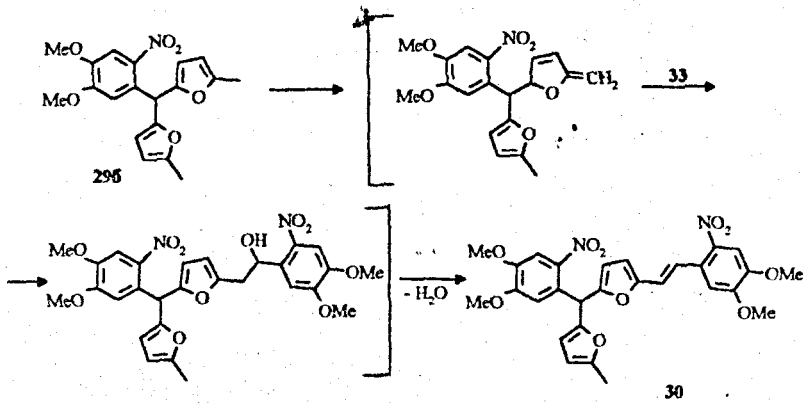
Обнаружено, что проведение конденсации 6-нитровератрового альдегида и сильвана в бензоле в присутствии  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  приводит к сложной смеси, в результате разделения которой методом препаративной жидкостной хроматографии наряду с целевым продуктом 29б и исходным альдегидом выделены соединения 30 и 31. Структура соединения 30 установлена на основании данных масс-спектрометрии и спектроскопии ПМР.

Для объяснения образования соединения 30 предложены два механизма. Согласно первому (схема 5) ключевым интермедиатом является катион  $\text{K}^8$ , который в дальнейшем реагирует по метильной группе фуранового цикла с исходным альдегидом по типу кротеновой конденсации, что ранее неоднократно наблюдалось в случае пирилиевых солей, содержащих метильную группу в положении 2 или 4.

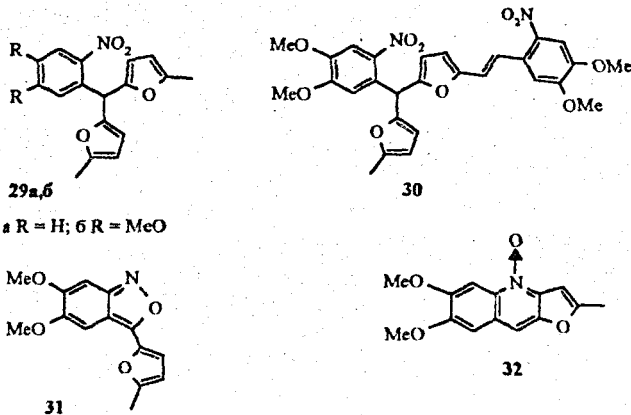
Схема 5



Возможен также альтернативный механизм образования соединения 30, подобный механизму реакции конденсации 2,5-диметилфурана с карбонильными соединениями. Предполагается, что в данном случае превращение протекает через таутомерную форму диалкилфурана (схема 6).



Соединению **31** по данным спектроскопии ПМР можно было приписать две структуры: **31** и **32**.



Для установления точного строения соединения **31** выполнен рентгеноструктурный анализ его монокристалла. Вещество **31** оказалось производным 3-фурил-2,1-бензизоксазола, проекция пространственной модели которого представлена на рисунке 1.

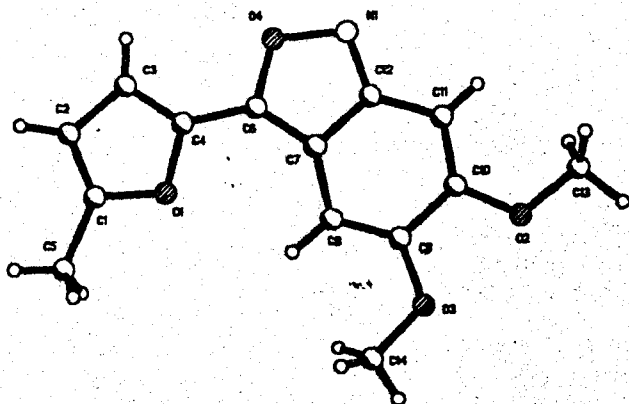


Рисунок 1 - Проекция пространственной модели одной из независимых молекул 3-(5-метилфур-2-ил)-5,6-диметокси-2,1-бензизоксазола (31)

## 5.2 Изучение восстановления 2-нитроарилдифурилметанов. Механизм образования 3-(5-метилфур-2-ил)-2-(3-оксобутил)индола

В целях расширения сферы применения *орто*-замещенных арилдифурилметанов в синтезе гетероциклов изучены продукты реакции восстановления 2-нитроарилдифурилметанов в различных условиях и превращения последних в производные индола.

При восстановлении 2-нитроарилдифурилметанов 29а,б цинковой пылью в метаноле в присутствии HCl или Me<sub>3</sub>SiCl, а так же системой NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O + Pd/C + FeCl<sub>3</sub> с довольно высокими выходами получены соответствующие анилины 34а,б. При использовании в качестве восстановителя SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O наблюдается иная картина. Соединение 29б, по-прежнему, восстанавливается до анилина 34б, тогда как соединение 29а в этих условиях превращается в неопределенный кетон 35. Структура продукта 35, предложенная на основании спектральных данных (наличие в ИК спектре полос при  $\nu = 3320$  и  $1680$  см<sup>-1</sup>, а в спектре ПМР - сигналов двух oleфиновых протонов в области 8,12 и 6,78 м. д. с КССВ равной 16 Гц), была

подтверждена рентгеноструктурным исследованием его монокристалла. Проекция пространственной модели молекулы соединения **35** представлена на рисунке 2.

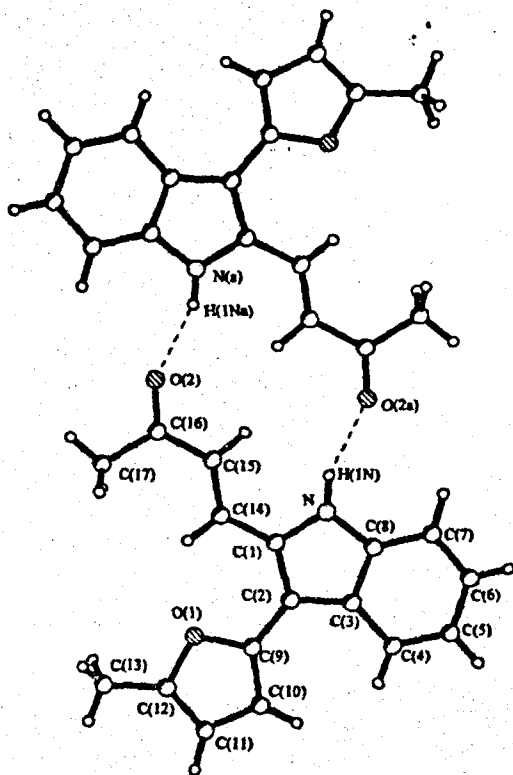
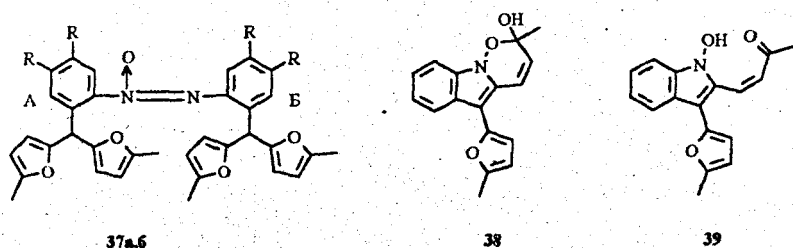


Рисунок 2 - Проекция пространственных моделей и водородные связи молекул 3-(5-метилфур-2-ил)-2-(3-оксобут-1-енил)индола (**35**)

Первоначально мы предполагали, что превращение **29a** → **35** протекает через промежуточное образование гидросиламина **36** с последующей атакой электрофильного атома азота по положению 2 фуранового цикла. Для проверки этой гипотезы восстановлением соединения **29a** системой Zn

+  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или комплексными тиолатами олова был синтезирован гидроксилламин **36**. Оказалось, однако, что в присутствии кислотных катализаторов ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Amberlyst 15) соединение **36** не образует кетон **35**. Только при использовании в качестве катализатора  $\text{FeCl}_3$  наблюдалось непосредственное образование продукта **35**.

С другой стороны, установлено, что гидроксилламин **36**, являясь крайне нестойким соединением, при хранении и при очистке методом колоночной хроматографии дает смесь соединений. Так, при попытке его очистки на колонке с адсорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из сложной смеси разнообразных продуктов, образовавшихся в ходе элюирования, наряду с исходным соединением **36**, были выделены и идентифицированы азоксипроизводное **37a** и оксазин **38**.



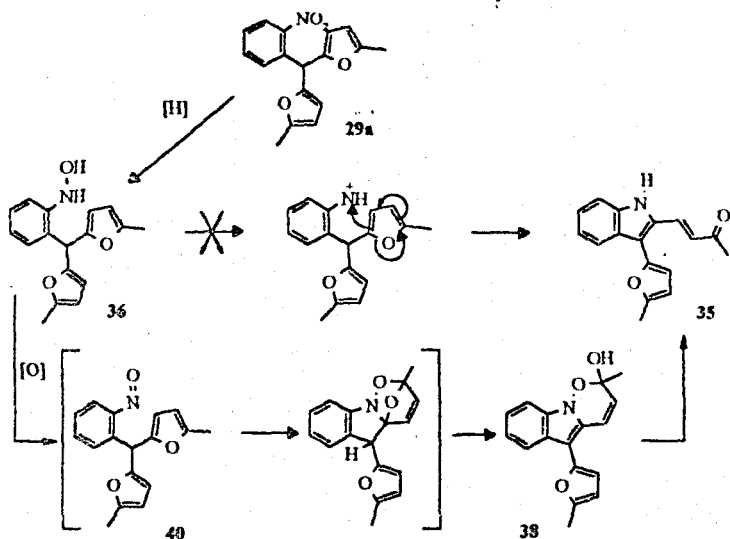
На основании данных спектра ПМР, масс-спектрометрии и элементного анализа соединению **38** можно было приписать структуру **38** или **39**. Однако, в ИК спектре этого соединения обнаружена только полоса поглощения при  $3380 \text{ см}^{-1}$ , которая может свидетельствовать о наличии группы  $\text{OH}$ , а отсутствие поглощения, характерного для карбонильной группы, также говорит в пользу оксазиноиндольной структуры **38**.

При хранении растворов соединения **36** при комнатной температуре происходит постепенное накопление продукта **38**. Кипячение гидроксилламина **36** в толуоле ускоряет этот процесс. Указанные факты позволяют предположить, что образование оксазина **38** является, по-видимому, результатом окисления гидроксилламина **36** кислородом воздуха. Это подтверждается получением соединения **38** с выходом 80 % при окислении гидроксилламина бихроматом калия.



Предлагаемый механизм образования оксазина 38 (схема 7) включает внутримолекулярную реакцию Дильса-Альдера между фурановым циклом и нитрозо-группой промежуточного нитрозосоединения 40 с последующим разрывом мостиковой эфирной связи в напряженном аддукте.

Схема 7



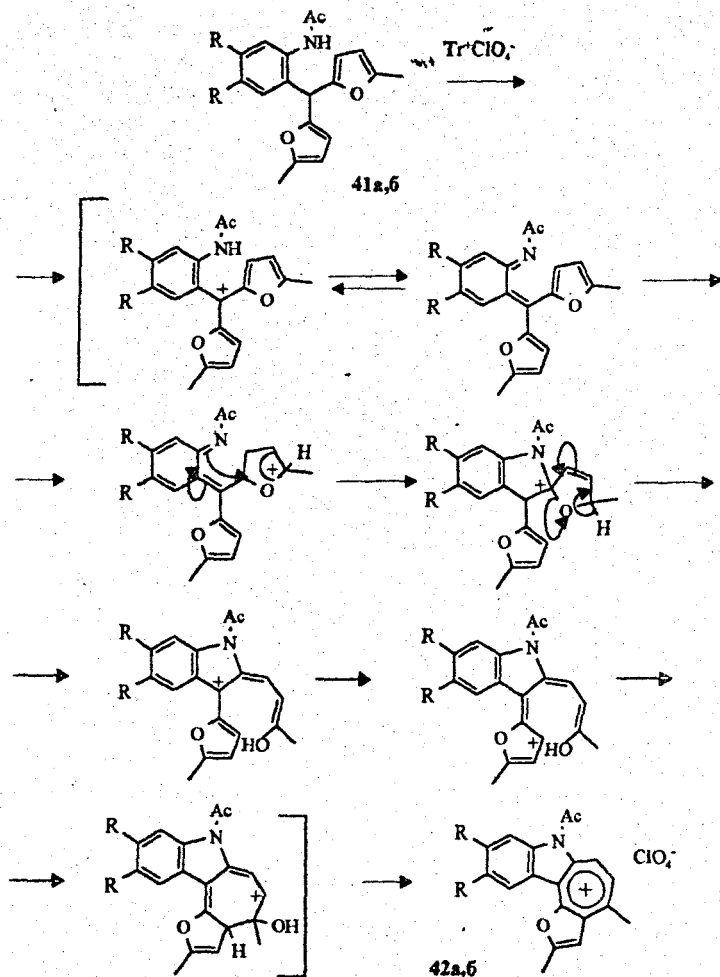
На основании этого механизма становится понятным превращение гидроксилamina 36 в присутствии  $\text{FeCl}_3$  непосредственно в кетон 35. В данном случае  $\text{FeCl}_3$  промотирует окисление исходного соединения 36 до оксазина 38, а образующийся в ходе реакции  $\text{FeCl}_2$  выступает в роли восстановителя последнего.

### 5.3 Синтез производных 2,4-диметилпидоло[2,3-h]-1-оксазуленина

Ранее был описан синтез производных бензофуурооксазуленина из 2-гидроксиарилдифурилметанов. Учитывая некоторую аналогию в химических свойствах фенольной гидроксильной и ациламино-групп в ароматических соединениях, нами получены ациламинопроизводные 41а,б с целью превращения их в тетрациклические производные индола.

Действительно, при взаимодействии этих соединений с трилперхлоратом были синтезированы соли 42а,б, механизм образования которых, по-видимому, практически не отличается от аналогичного в случае производных бензофуру[2,3-*h*]-1-оксазуленя (схема 8)

Схема 8



42а R = H, б R = OCH<sub>3</sub>

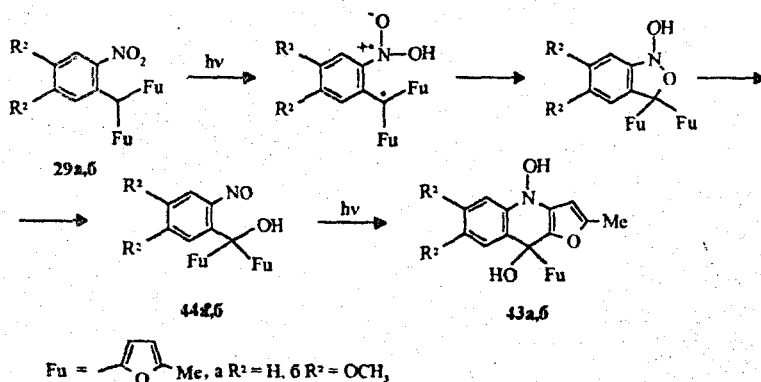
В спектре ПМР соли **426**, записанном в  $\text{CF}_3\text{COOD}$  при комнатной температуре, наблюдаются двойные наборы сигналов всех групп эквивалентных протонов (соотношение интенсивностей  $\approx 2:3$ ), а в соответствующем спектре соединения **42a** - уширение сигналов, что свидетельствует о наличии двух конформеров, обусловленном замедленным вращением ацетильной группы.

#### 5.4 Фотохимические превращения 2-нитроарилдифурилметанов

Изучая химические свойства 2-нитроарилдифурилметанов **29a,б**, мы рассмотрели также их фотохимические превращения.

Растворы 2-нитроарилдифурилметанов **29a,б** в тетрагидрофуране при облучении ультрафиолетовой лампой или при хранении на свету при комнатной температуре постепенно приобретают ярко-оранжевую окраску. В результате разделения полученных реакционных смесей методом колоночной хроматографии выделены исходные метаны **29a,б** и небольшие количества производных дигидрофуорохинолина **43a,б**. Вероятный механизм превращения **29a,б**  $\rightarrow$  **43a,б** приведен ниже:

Схема 9



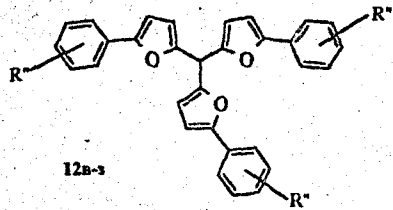
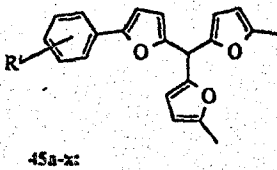
Нитроарилдифурилметаны **29a,б** при облучении, вероятно, сначала превращаются в соединения **44a,б** по известной схеме. Фотолит **44** в дальнейшем приводит к отрыву возбужденной нитрозо-группой  $\beta$ -протона од-

ного из фурановых циклов. Результатом внутримолекулярной рекомбинации получающихся при этом радикалов является образование соединений 43. 2-Нитрозоарилдифурилметанола 44а,б не обнаружены в реакционной смеси, что объясняется, по-видимому, их нестабильностью и склонностью к дальнейшим превращениям. Это предположение подтверждается заметным смолообразованием в ходе реакции.

### 6 Биологическая активность синтезированных соединений

Для выявления практической значимости синтезированные соединения испытаны на антимикробную активность.

С этой целью на Краснодарскую научно-исследовательскую ветеринарную станцию были переданы следующие соединения:



45 а R' = *p*-COOH; б *o*-COOH; в *p*-NO<sub>2</sub>; г *m*-NO<sub>2</sub>; д *p*-Br; е *p*-CH<sub>3</sub>; ж H  
12 в R'' = *m*-NO<sub>2</sub>; г *p*-Br; д *o*-Br; е *m*-I; ж *m*-Cl; з *p*-CH<sub>3</sub>

В результате лабораторных испытаний бис(5-метилфур-2-ил)5-арилфур-2-илметанов 45а-ж и симметричных трис(5-арилфур-2-ил)метанов 12в-з по выявлению их антибактериальной активности в отношении культур золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus* 209P) и кишечной палочки (*Escherichia coli* 1749) установлено, что тестируемые вещества обладают избирательными антимикробными свойствами в отношении *Staphylococcus aureus*, а соединения 45а-ж могут в дальнейшем рассматриваться в качестве перспективных антисептиков.

## ВЫВОДЫ

1. Установлена лабильность C-Fur связи полифурил(арил)метанов под действием кислот и электрофильных реагентов. Рассмотрены реакции полифурилалканов, сопровождающиеся разрывом этой связи.
2. Изучено влияние кислотных катализаторов на направление и селективность реакции конденсации 5-R-фуруролов и этиленгликоля. Найдено, что в присутствии катионита Ambrelyst 15 в зависимости от его количества наряду с классическим продуктом ацеталирования – 2-(5-R-фурил)-1,3-диоксоланом – можно синтезировать новые симметричные трис(5-R-фурил)метаны. Предложен механизм реакции.
3. Разработан новый метод синтеза симметричных дифурилметанов на основе реакции самоконденсации арилфуруриловых спиртов в присутствии  $\text{HClO}_4$ .
4. Рассмотрена ацидохромия в ряду ди- и трифурилметанов; установлено, что при растворении в концентрированной серной кислоте полифурилалканы расщепляются по углерод-углеродной связи, соединяющей центральный атом углерода с одним из фурановых колец.
5. Найдены новые условия синтеза 2-нитроарилдифурилметанов конденсацией 2-нитробензальдегида и нитровератрового альдегидов с сивланом. Установлено, что использование в качестве катализатора триметилхлорсилана приводит к образованию побочных продуктов, основные из которых выделены и охарактеризованы.
6. Установлена возможность применения 2-нитроарилдифурилметанов для получения азотсодержащих гетероциклических систем. Осуществлен синтез 3-(5-метилфурил-2-ил)-2-(3-оксобут-1-енил)индола. Предложенный механизм реакции подтвержден выделением промежуточных продуктов и встречными синтезами.
7. Реакцией ацетиламиноарилдифурилметанов с тритилперхлоратом получена новая гетероциклическая система – перхлорат 2,4-диметилиндола[2,3-*h*]-1-оксаазуления.

8. Рассмотрены фотохимические превращения 2-нитроарилдифурилметанов, приводящие к образованию производных дигидрофурухинолинов.
9. Установлена бактерицидная активность (5-арилфурил)дифурилметанов по отношению к грамположительным бактериям (золотистый стафилококк и кишечная палочка).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Стрюченко А.В., Строганова Т.А., Бутин А.В. Нетрадиционный подход к синтезу трифурилметановых структур // Междунар. конф. молодых ученых "Органический синтез: история развития и современные тенденции": Тез. докл. - Санкт-Петербург, 1994. - Ч.2. - С. 163-164.
2. Abaev V.T., Butin A.V., Stroganova T.A., Gutnov A.V. Synthesis of 2-nitroaryldifurylmethanes and their transformation // 5<sup>th</sup> Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Proceedings. - Āastá-Papiernička, Slovak Republic, 1995. - P. 57.
3. Абаев В.Т., Бутин А.В., Строганова Т.А. Новый путь к 3-фурилиндолам // Межинст. Кол. "Химия азотистых гетероциклов": Тез. докл. - пос. Черноголовка, Моск. обл., 1995. - С. 26.
4. Абаев В.Т., Бутин А.В., Строганова Т.А. Необычная реакция нитровенратрового альдегида и сильвана // Межинст. Кол. "Химия азотистых гетероциклов": Тез. докл. - пос. Черноголовка, Моск. обл., 1995. - С. 129.
5. Бутин А.В., Абаев В.Т., Строганова Т.А. Новый путь к 3-фурилиндолам // Химия гетероцикл. соедин. - 1995. - № 11. - С. 1578 - 1579.
6. Строганова Т.А., Бутин А.В., Абаев В.Т., Заводник В.Е. Полифурил(арил)алканы и их производные. II. Оптимизация условий синтеза 2-нитроарилдифурилметанов и природа побочных продуктов // Химия гетероцикл. соедин. - 1996. - № 2. - С.168-174.

7. Бутин А.В., Строганова Т.А., Кульневич В.Г. Полифурил(арил)алканы и их производные. 12. Реакции разрыва C-Fur связей в ряду полифурил(арил)алканов // *Химия гетероцикл. соедин.* - 1996. - № 2. - С.175-179.
8. Бутин А.В., Строганова Т.А., Кульневич В.Г. Полифурил(арил)алканы и их производные. 14. Галохромия полифурил(арил)алканов // *Химия гетероцикл. соедин.* - 1996. - № 6. - С.738-741.
9. Butin A.V., Abaev V.T., Stroganova T.A. On the mechanism of indole derivative formation from 2-nitrophenyldifuryl-methane // *12<sup>th</sup> Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds and 6<sup>th</sup> Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Proceedings.* - Brno, Czech Republic, 1996. - P. 23.
10. Бутин А.В., Строганова Т.А., Абаев В.Т., Гутнов А.В. Синтез азотсодержащих гетероциклических соединений на основе арилдифурилметанов // *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов: Сборник науч. трудов.* - Саратов, 1996. - С. 46.
11. Бутин А.В., Строганова Т.А., Абаев В.Т., Кадиева М.Д. Синтез непредельных кетонов индольного и бензофуранового рядов - перспективных реагентов в органическом синтезе // *9 Всероссийская конференция по химическим реактивам. Тез. докл.* - Уфа-Краснодар, 1996. - С. 16.
12. Строганова Т.А., Бутин А.В., Кульневич В.Г. О превращении фурфуриловых спиртов в дифурилалканы // *Межвуз. сб. Химия и технология фурановых соединений.* - Краснодар. - 1997. - С. 21-26.
13. Ненько Н.И., Строганова Т.А., Бутин А.В., Кульневич В.Г. Синтез и регулирующая активность 2-(5-метилфур-2-ил)-1,3-диоксолана // *IV Международная конференция "Регуляторы роста и развития растений".* - Москва. - 1997. - С. 67-68.
14. Butin A.V., Abaev V.T., Stroganova T.A., Gutnov A.V. o-Nitroarylbis(5-methylfur-2-yl)methanes as versatile synthones for nitrogen-containing heterocycles synthesis // *Molecules.* - 1997. - Vol. 2, №4. - P. 62-68.

15. Бутин А.В., Строганова Т.А., Абаев В.Т., Заводник В.Е. Полифурил(арил)алканы и их производные. 15. Продукты восстановления 2-нитроарилдифурилметанов. Синтез производных индола // Химия гетероцикл. соедин. - 1997. - № 12. - С.1614-1621.
16. Butin A.V., Stroganova T.A., Monakhov N.V., Sorotskaya L.N. Synthesis of novel difuryl- and trifurylmethane dyes // 7<sup>th</sup> Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Abstracts. - Eger, Hungary, 1998. - PO. 18.
17. Stroganova T.A., Butin A.V., Abaev V.T., Kul'nevich V.G. Photochemical transformation of 2-nitroaryldifurylmethanes // 7<sup>th</sup> Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Abstracts. - Eger, Hungary, 1998. - P.139.
18. Строганова Т.А., Бутин А.В., Сороцкая Л.Н., Терехов В.И., Кульневич В.Г. Синтез и бактерицидная активность (5-арилфурил)дифурил- и трис(5-арилфурил)метанов // Сборник науч. трудов «Химия для медицины и ветеринарии». – Саратов. – 1998. – С.184.