

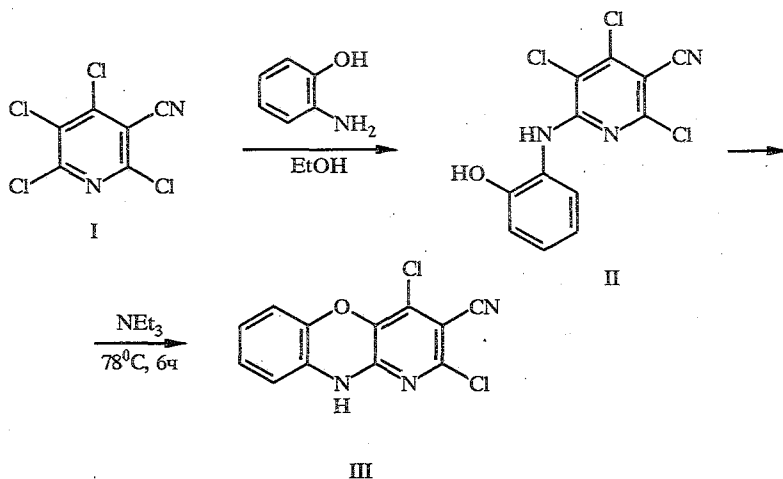
Е. Б. Усова, Г. Д. Крапивин, В. Г. Кульневич

Кубанский технологический университет,
Краснодар 350072

Поступило в редакцию 29.11.93

СИНТЕЗ 2,4-ДИХЛОР-3-ЦИАНОПИРИДО[2,3-*b*][1,4]БЕНЗОКСАЗИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 3-ЦИАНОТЕТРАХЛОРПИРИДИНА С *o*-АМИНОФЕНОЛОМ

Синтез аза-аналогов феноксазина, как правило, проводится в жестких условиях с использованием труднодоступных катализаторов и не обеспечивает высоких выходов целевых соединений [1, 2]. В то же время известно, что реакции полихлорированных пиридинов с анилинами протекают эффективно уже в мягких условиях и с достаточно высокими выходами [3]. Поэтому представлялось перспективным изучить возможность получения производных азафеноксазинов в реакции 3-цианотетрахлорпиридина с *o*-аминофенолом. Оказалось, что первой стадией этой реакции является нуклеофильное замещение атома хлора в положении 6 соединения I аминогруппой *o*-аминофенола с образованием соответствующего ариламинопиридина II с выходом 78%. Кипячение спиртового раствора соединения II в присутствии триэтиламина приводит к образованию соответствующего пиридо[2,3-*b*][1,4]бензоксазина III с выходом 90%.



Интересно отметить, что одним из основных направлений масс-спектральной фрагментации соединения II также является внутримолекулярная гетероциклизация, дающая фрагментный ион $[M-HCl]^+$ с m/z 277 (50%), дальнейшая фрагментация которого аналогична фрагментации соединения III. Выявленная способность соединения I легко вступать в реакции с бинуклеофильными агентами может найти важное применение в синтезе аза-аналогов других известных полиядерных гетероциклов.

2-(2-Гидроксифениламино)-3,4,6-трихлор-5-цианопиридин (II, C₁₂H₆Cl₃N₃O). $T_{пл}$ 295...297 °C. ИК спектр: 3360 (OH); 3300 (NH); 2240 см⁻¹ (C≡N). Спектр ПМР (ДМФА-D₇): 10,55 (1H, с, OH); 9,04 (1H, с, NH); 7,94 (1H, д, $J = 4$ Гц, 6-H); 7,14 (1H, т, $J = 4$ Гц, 4-H); 7,08 (1H, д, $J = 4$ Гц, 3-H); 6,94 м. д. (1H, т, $J = 4$ Гц, 5-H). Спектр ЯМР ¹³C (ДМФА-D₇): 98,6 (C(5));

113,0 (C≡N); 113,2 (C₃); 115,0 (C₁); 118,9 (C₆); 122,7 (C₅); 125,2 (C₉₁); 125,8 (C₄); 143,0 (C₄); 149,3 (C₂); 149,9 (C₆); 152,8 м. д. (C₂).

2,4-Дихлор-3-цианопиридо[2,3-б][1,4]бензоксазин (III, C₁₂H₅Cl₂N₃O). T_{пл} 254...255 °C. ИК спектр: 3200 (NH); 2215 см⁻¹ (C≡N). Спектр ПМР (ДМФА-D₆): 8,52 (1H, с, NH); 8,15 (1H, д, J = 3,8 Гц, 6-H); 7,07 (1H, д, J = 3,8 Гц, 9-H); 7,05 (1H, т, J = 3,8 Гц, 7-H); 6,94 м. д. (1H, т, J = 3,8 Гц, 8-H). Спектр ЯМР ¹³C (ДМФА-D₇): 101,8 (C₃); 114,5 (C≡N); 114,6 (C₆); 116,5 (O—C=CCl); 118,9 (C₉); 121,1 (C₈); 124,2 (C₇); 126,3 (NH—C=CH); 143,5 (C₄); 147,9 (O—C=CH); 151,2 (C₂); 159,5 м. д. (NH—C=N).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito Y., Hamada Y. // Chem. Pharm. Bull. — 1978. — Vol. 26. — P. 1375.
2. Sutherland R. G., Piorko A., Choi Chuck Lee, Simonsen S. H., Lynch V. M. // J. Heterocycl. Chem. — 1989. — Vol. 25. — P. 1911.
3. Чанышев С. В. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 200

С. В. Чанышев

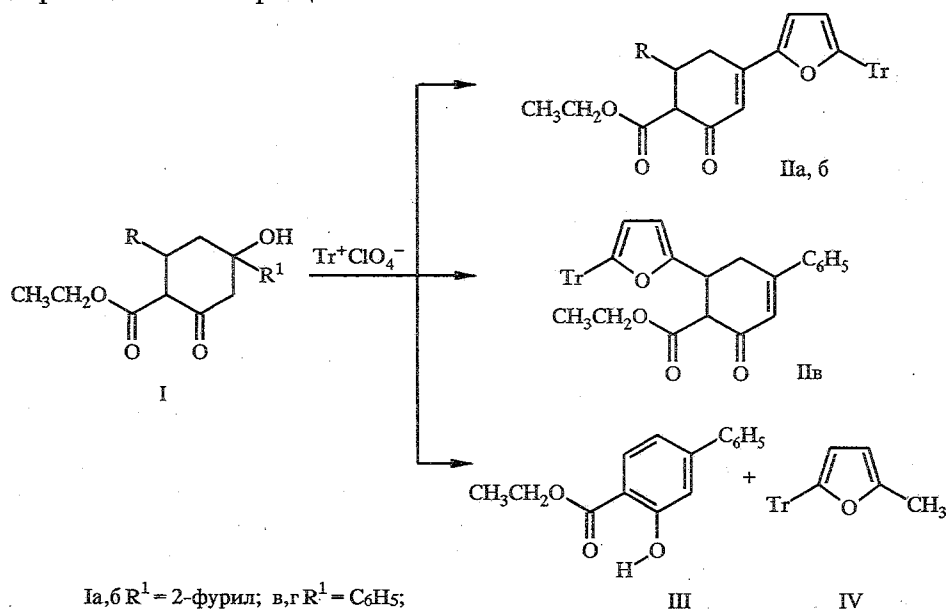
Институт химической физики в
Черноголовке, Черноголовка,
Московская обл. 142432

Поступило в редакцию 11.11.93

ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1578.

О РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ β-КЕТОСПИРТОВ С ТРИТИЛПЕРХЛОРАТОМ

Ранее сообщалось [1], что 5-фурил-β-циклогексанолонны Ia,г при кислотном катализе легко ароматизируются с отщеплением фурана (или сальвана) и образованием производных салициловой кислоты. Мы попытались ароматизировать соединения Ia—г с сохранением всех заместителей в цикле, используя тритилперхлорат как эффективный акцептор гидрид-ионов [2, 3]. Проведенные эксперименты показали, что взаимодействие соединений Ia—г с тритилперхлоратом (TrClO₄) происходит без отрыва гидрид-иона от неароматического карбоцикла:



Ia,б R¹ = 2-фурил; в,г R¹ = C₆H₅;
I, IIa R = C₆H₅; б R = 4-CH₃OC₆H₄;
в R = 2-фурил; г R = 5-метил-2-фурил