

В. А. Осянин*, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климочкин

СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
14Н-НАФТО[1',2':5,6][1,3]ОКСАЗИНО[3,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛА

Конденсацией 1-диметиламинометил-2-нафтолов и 2-метилсульфанилбензимидазола синтезирована неизвестная ранее гетероциклическая система 14Н-нафто[1',2':5,6][1,3]оксазино[3,2-*a*]бензимидазола. В качестве промежуточного соединения предполагается образование высоко реакционноспособного *o*-метиленхинона нафталинового ряда.

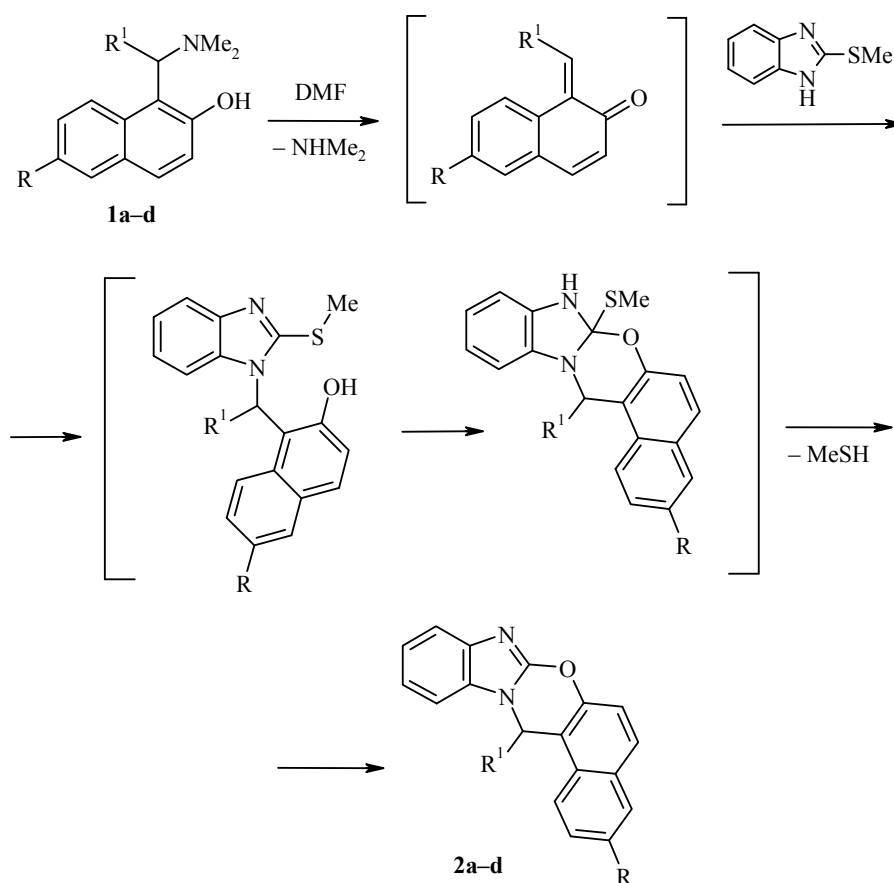
Ключевые слова: 2-метилсульфанилбензимидазол, *o*-метиленхиноны, 14Н-нафто[1',2':5,6][1,3]оксазино[3,2-*a*]бензимидазолы, основания Манниха, каскадные реакции.

o-Метиленхиноны, в состав которых входят электрофильный и нуклеофильный центры, являются ценными исходными реагентами в процессах гетероциклизации [1]. При этом движущей силой реакции является стабилизация в ароматические системы за счёт 1,4-присоединения нуклеофильных агентов в условиях реакции Михаэля. При наличии хороших уходящих групп первоначально образующиеся аддукты могут подвергаться дальнейшей циклизации с образованием бензоконденсированных гетероциклических систем [2, 3].

Мы показали, что при взаимодействии оснований Манниха нафталинового ряда **1a–d** с 2-метилсульфанилбензимидазолом в кипящем ДМФА в присутствии K₂CO₃ образуется новая гетероциклическая система 14Н-нафто[1',2':5,6][1,3]оксазино[3,2-*a*]бензимидазола **2a–d**.

Реакция является каскадной и включает несколько стадий: ретро-реакцию Михаэля – образование соответствующего *o*-метиленхинона из основания Манниха, 1,4-присоединение 2-метилсульфанилбензимидазола к *o*-метиленхинону и внутримолекулярное нуклеофильное замещение метилсульфанильной группы.

В ИК спектрах соединений **2a–d** отсутствуют полосы валентных колебаний связи ОН, что подтверждает циклическую структуру соединений. В спектрах ЯМР ¹Н соединений **2a,d** метиленовые протоны резонируют в области 5.13–5.17 м. д. Сигналы алифатических метиновых протонов в соединениях **2b,c** сильно смещены в слабое поле и проявляются в области 6.79–6.88 м. д.



1, 2 a-c R = H, **a** R¹ = H, **b** R¹ = Ph, **c** R¹ = 4-MeOC₆H₄; **d** R = 1-адамантил, R¹ = H

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт TMS. Масс-спектры получены на приборе Finnigan Trace DSQ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS анализаторе EuroVector EA-3000.

Исходные основания Манниха **1a-c** получены из 2-нафтола по известным методикам [4–6].

6-(1-Адамантил)-1-диметиламинометил-2-нафтол (1d). К раствору 5 г (18 ммоль) 6-(1-адамантил)-2-нафтола [7] в 50 мл этанола добавляют 3 мл (20 ммоль) 33% раствора диметиламина и 1.5 мл (20 ммоль) 37% раствора формальдегида. Смесь нагревают до кипения, охлаждают, выдерживают 20 ч при 25 °С и 2 сут при –15 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным метанолом и перекристаллизовывают из смеси этанол–ДМФА. Получают 6.1 г (83%) соединения **1d** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 177–179 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3051 (ОН), 2908, 2885, 2850 (СН Ad), 1604 (C=C), 1512, 1423, 1338, 1276, 1149, 844 (СН аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.77–1.85 (6H,

м, 3CH₂ Ad); 1.96–2.04 (6H, м, 3CH₂ Ad); 2.14 (3H, уш. с, 3CH Ad); 2.41 (6H, с, 2CH₃); 4.09 (2H, с, CH₂); 7.08 (1H, д, $J = 8.70$, H аром.); 7.53 (1H, д, д, $J = 8.70$, $J = 1.83$, H-7 аром.); 7.65 (1H, д, $J = 1.83$, H-5 аром.); 7.67 (1H, д, $J = 8.70$, H аром.); 7.78 (1H, д, $J = 8.70$, H аром.); 9.91 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.07 (3CH Ad); 36.01 (C Ad); 36.97 (3CH₂ Ad); 43.24 (3CH₂ Ad); 44.79 (2CH₃); 57.95 (CH₂); 111.30 (C); 119.13 (CH); 120.87 (CH); 123.98 (CH); 124.48 (CH); 128.55 (C); 129.30 (CH); 130.81 (C); 145.29 (C); 156.34 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 [M]⁺ (2), 290 [M – NH(CH₃)₂] (30), 214 (66), 202 (32), 165 (30), 152 (32), 135 [Ad]⁺ (34), 44 (100). Найдено, %: C 82.39; H 8.67; N 4.21. C₂₃H₂₉NO. Вычислено, %: C 82.34; H 8.71; N 4.18.

14Н-Нафто[1',2':5,6][1,3]оксазино[3,2-а]бензимидазол (2а). Смесь 1 г (6.1 ммоль) 2-метилсульфанилбензимидазола, 1.22 г (6.1 ммоль) основания Манниха **1а** и 2.5 г (18 ммоль) K₂CO₃ в 15 мл ДМФА кипятят при перемешивании 4 ч, охлаждают, выливают в 50 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из ДМФА. Получают 1.11 г (67%) соединения **2а** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 216–218 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3055 (CH аром.), 2912, 1628 (C=N), 1539, 1516, 1454, 1304, 1288, 1254, 219, 1072, 980, 814, 741. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 5.13 (2H, с, CH₂); 7.19–7.30 (4H, м, H аром.); 7.39 (1H, д, д, д, $J = 8.24$, $J = 6.41$, $J = 1.37$, H аром.); 7.53–7.63 (3H, м, H аром.); 7.72–7.74 (2H, м, H аром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 40.44 (CH₂); 106.58 (C); 108.55 (CH); 117.55 (CH); 118.62 (CH); 121.41 (CH); 121.70 (CH); 123.04 (CH); 125.59 (CH); 127.80 (CH); 128.81 (CH); 129.69 (C); 130.13 (CH); 130.43 (C); 132.12 (C); 139.77 (C); 146.01 (C); 150.24 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 272 [M]⁺ (74), 271 [M – H]⁺ (100), 243 (30), 127 (23), 44 (57). Найдено, %: C 79.45; H 4.39; N 10.34. C₁₈H₁₂N₂O. Вычислено, %: C 79.39; H 4.44; N 10.29.

14-Фенил-14Н-нафто[1',2':5,6][1,3]оксазино[3,2-а]бензимидазол (2б) получают аналогично соединению **2а** из 1 г (6.1 ммоль) 2-метилсульфанилбензимидазола, 1.69 г (6.1 ммоль) основания Манниха **1б**, 2.5 г (18 ммоль) K₂CO₃ в 15 мл ДМФА. Выход 1.59 г (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 218–220 °С (из бензола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3055 (CH аром.), 2924, 1624 (C=N), 1543, 1516, 1474, 1450, 1285, 1258, 1219, 829, 733, 702. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 6.88 (1H, с, CH); 7.14–7.26 (5H, м, H аром.); 7.39–7.53 (6H, м, H аром.); 7.64 (1H, д, $J = 7.79$, H аром.); 7.81 (1H, д, $J = 7.79$, H аром.); 7.87 (1H, д, $J = 8.70$, H аром.); 7.89 (1H, д, $J = 8.70$, H аром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 56.48 (CH); 109.91 (CH); 112.44 (C); 117.62 (CH); 118.76 (CH); 121.67 (CH); 122.66 (CH); 122.96 (CH); 125.48 (CH); 127.76 (CH); 127.91 (CH); 128.92 (CH); 129.05 (CH); 129.22 (CH); 129.57 (C); 131.04 (CH); 131.17 (C); 131.26 (C); 139.10 (C); 140.04 (C); 146.41 (C); 150.54 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 348 [M]⁺ (55), 271 [M – Ph]⁺ (100), 242 [M – Ph – CHO]⁺ (12), 227 (5), 213 (11). Найдено, %: C 82.67; H 4.58; N 8.09. C₂₄H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 82.74; H 4.63; N 8.04.

14-(4-Метоксифенил)-14Н-нафто[1',2':5,6][1,3]оксазино[3,2-а]бензимидазол (2с) получают аналогично соединению **2а** из 1 г (6.1 ммоль) 2-метилсульфанилбензимидазола, 1.87 г (6.1 ммоль) основания Манниха **1с**, 2.5 г (18 ммоль) K₂CO₃ в 15 мл ДМФА. Выход 1.38 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 136–138 °С (из этанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3055 (CH аром.), 2932, 2835, 1624 (C=N), 1609, 1539, 1512, 1447, 1285, 1254, 1219, 1177, 1030, 814, 741. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 3.63 (3H, с, CH₃); 6.73 (2H, д, $J = 8.70$, H аром.); 6.79 (1H, с, CH); 7.15 (1H, т. д, $J = 7.33$, $J = 1.37$, H аром.); 7.20 (1H, т. д, $J = 7.79$, $J = 1.37$, H аром.); 7.33–7.41 (4H, м, H аром.); 7.45–7.50 (2H, м, H аром.); 7.63 (1H, д, $J = 7.79$); 7.78 (1H, д, $J = 7.79$, H аром.); 7.84 (2H, д, $J = 8.70$, H аром.). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 55.26 (CH₃); 55.87 (CH); 109.95 (CH); 112.63 (C); 114.49 (CH);

117.59 (CH); 118.75 (CH); 121.55 (CH); 122.73 (CH); 122.85 (CH); 125.40 (CH); 127.67 (CH); 129.01 (CH); 129.13 (CH); 129.57 (C); 130.87 (CH); 131.24 (C); 131.33 (C); 140.23 (C); 146.31 (C); 150.64 (C); 159.67 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 $[M]^+$ (12), 377 $[M - H]^+$ (11), 271 $[M - C_6H_4OCH_3]^+$ (86), 270 $[M - H - C_6H_4OCH_3]^+$ (100), 189 (14), 44 (99). Найдено, %: С 79.30; Н 4.83; N 8.14. $C_{25}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: С 79.35; Н 4.79; N 7.40.

3-(1-Адамантил)-14Н-нафто[1',2':5,6][1,3]оксазино[3,2-а]бензимидазола (2d) получают аналогично соединению **2a** из 1 г (6.1 ммоль) 2-метилсульфанилбензимидазола, 2.04 г (6.1 ммоль) основания Манниха **1d**, 2.5 г (18 ммоль) K_2CO_3 в 15 мл ДМФА. Выход 2.16 г (88%), жёлтые кристаллы, т. пл. 259–261 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3066 (СН аром.), 2905, 2847 (СН Ad), 1624 (С=N), 1612, 1585, 1535, 1516, 1470, 1285, 1211, 1072, 980, 806, 741. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.76–1.84 (6H, м, 3CH₂ Ad); 1.92–2.00 (6H, м, 3CH₂ Ad); 2.13 (3H, уш. с, 3CH Ad); 5.17 (2H, с, CH₂); 7.19–7.23 (2H, м, Н аром.); 7.25–7.31 (2H, м, Н аром.); 7.57–7.62 (2H, м, Н аром.); 7.67–7.72 (3H, м, Н аром.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 28.96 (3CH Ad); 36.36 (C Ad); 36.82 (3CH₂ Ad); 40.48 (CH₂); 43.09 (3CH₂ Ad); 106.31 (C); 108.59 (CH); 117.32 (CH); 118.57 (CH); 121.28 (CH); 121.61 (CH); 122.98 (CH); 124.03 (CH); 126.03 (CH); 127.90 (C); 130.15 (CH); 130.64 (C); 132.18 (C); 139.84 (C); 145.62 (C); 148.77 (C); 150.47 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 406 $[M]^+$ (90); 405 $[M - H]^+$ (100); 349 (24); 311 (30); 271 $[M - Ad]^+$ (62); 216 (54); 202 (52); 44 (92). Найдено, %: С 82.77; Н 6.40; N 6.93. $C_{28}H_{26}N_2O$. Вычислено, %: С 82.73; Н 6.45; N 6.89.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 г." (Гос. контракт П1104 от 26.08.2009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. W. Van de Water, T. R. R. Pettus, *Tetrahedron*, **58**, 5367 (2002).
2. В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климович, *ХГС*, 469 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 377 (2010)].
3. В. А. Осянин, Н. Е. Сидорина, *ХГС*, 1741 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1499 (2006)].
4. L. M. Tolbert, S. M. Nesselroth, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10331 (1991).
5. J. B. Littman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1655 (1930).
6. W. R. Brode, J. B. Littman, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1531 (1931).
7. В. А. Соколенко, Н. М. Свирская, Н. И. Павленко, *ЖОрХ*, **43**, 783 (2007).

ГОУ ВПО "Самарский государственный
технический университет",
Самара 443100, ул. Молодогвардейская, 244, Россия
e-mail: vosyanin@mail.ru

Поступило 26.09.2010