

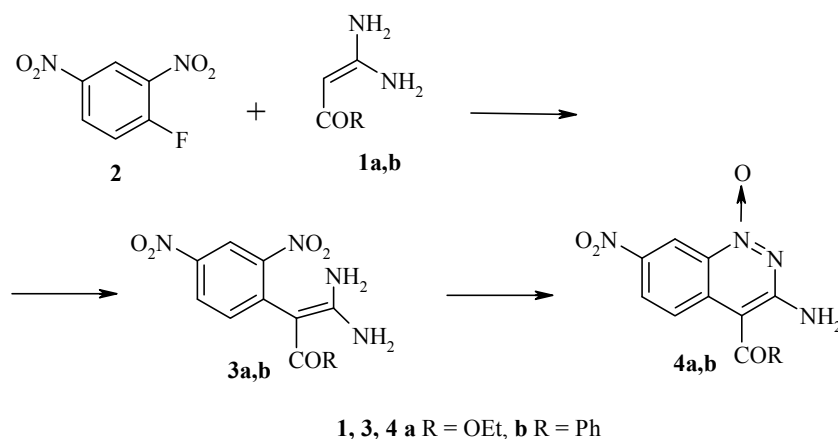
## РЕАКЦИЯ 2,4-ДИНИТРОФТОРБЕНЗОЛА С ЕНДИАМИНАМИ. СИНТЕЗ ЦИННОЛИНОВ

**Ключевые слова:** 3-аминоциннолин-1-оксид, 2,4-динитрофторбензол, ендиамины.

Как нами было показано ранее, ендиамины **1** в циклоконденсациях с ароматическими электрофилами (альдегидами, сложными эфирами), содержащими активный атом галогена в *орто*-положении к электрофильной группе, могут давать конденсированные аминоазины [1–3]. При этом реакция происходит хемоселективно: ароматический атом галогена замещается углеродным нуклеофильным центром ендиамина, а аминогруппа взаимодействует с экзоциклической электрофильной группировкой.

В настоящей работе мы изучили возможность использования нитрогруппы в качестве электрофильной группы. Подобные циклизации с участием нитро- и аминогруппы хорошо известны [4–6].

Реакция ендиаминов **1** с 2,4-динитрофторбензолом (**2**) гладко протекает при комнатной температуре с образованием продуктов замещения атома фтора  $\alpha$ -атомом углерода ендиамина **3** с высоким выходом. В результате последующей циклизации по нитрогруппе под действием гидрида натрия в условиях, описанных в работе [7] получают 1-оксиды циннолинов **4**.



Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$ , в качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы растворителей ДМСО- $d_5$  ( $\delta$  2.50 м. д. для  $^1\text{H}$ ) и ДМСО- $d_6$  ( $\delta$  39.7 м. д. для  $^{13}\text{C}$ ).

**Реакция 2,4-динитрофторбензола (2) с ендиаминами 1.** К раствору соединения **2** (1 экв.) в сухом ДМФА добавляют ендиамин **1** (1.1 экв.) и перемешивают при комнатной температуре 20 ч, после чего разбавляют водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанол–ацетонитрил, 4:1.

**Этиловый эфир 3,3-диамино-2-(2,4-динитрофенил)акриловой кислоты (3a).** Выход 91%, т. пл. 229–231 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 3.80 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 6.74 (4H, уш. с,  $2\text{NH}_2$ ); 7.64 (1H, д,  $J = 8.7$ , H-6); 8.30 (1H, д,  $J = 8.7$ , H-5); 8.58 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.98, 58.53, 75.09, 120.41, 126.97, 137.20, 140.82, 144.95, 150.62, 161.75, 166.84. Найдено, %: С 44.60; Н 4.08; N 18.91.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 44.48; Н 4.07; N 18.69.

**3,3-Диамино-2-(2,4-динитрофенил)-1-фенилпропенон (3b).** Выход 90%, т. пл. 225–227 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.09 (9H, м,  $2\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.45 (1H, д,  $J = 8.7$ , H-6); 8.18 (1H, д,  $J = 8.7$ ,  $J = 2.2$ , H-5); 8.50 (1H, д,  $J = 2.2$ , H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 90.35, 120.78, 126.86, 128.08, 128.24, 128.79, 139.40, 141.74, 143.82, 146.01, 150.99, 162.99, 185.84. Найдено, %: С 54.92; Н 3.71; N 16.98.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 54.98; Н 3.68; N 17.06.

**Циклизация 2,4-динитрофенилзамещённых ендиаминов 3 в N-оксиды циннолинов 4.** К раствору ендиамина **3** (1 экв.) в сухом ДМФА при охлаждении льдом и перемешивании добавляют гидрид натрия (60% суспензия в минеральном масле, 1.2 экв.), перемешивают при комнатной температуре 24 ч, добавляют водную уксусную кислоту (2 экв.), выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетонитрила.

**1-Оксид этилового эфира 3-амино-7-нитроциннолин-4-карбоновой кислоты (4a).** Выход 68%, т. пл. 247–249 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.39 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.43 (2H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 8.16 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ); 8.39 (1H, д, д,  $J = 9.3$ ,  $J = 2.0$ , H-6); 8.69 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-5); 8.95 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-8). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.92, 62.36, 90.75, 118.51, 127.09, 127.23, 132.90, 137.18, 143.83, 158.63, 166.16. Найдено, %: С 47.24; Н 3.86; N 20.04.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 47.49; Н 3.62; N 20.14.

**1-Оксид 3-амино-4-бензоил-7-нитроциннолина (4b).** Выход 56%, т. пл. 224–226 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.31 (1H, д,  $J = 9.4$ , H-5); 7.52 (4H, м,  $\text{NH}_2+m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 7.70 (1H, т,  $J = 7.3$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 7.87 (2H, д,  $J = 7.3$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 8.15 (1H, д, д,  $J = 9.4$ ,  $J = 2.2$ , H-6); 8.97 (1H, д,  $J = 2.2$ , H-8). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 101.85, 118.92, 126.06, 126.44, 129.88, 130.54, 132.25, 134.99, 136.95, 138.21, 144.04, 156.07, 194.06. Найдено, %: С 58.44; Н 3.42; N 18.33.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 58.07; Н 3.25; N 18.06.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. В. Дарьин, С. И. Селиванов, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *ХГС*, 1036 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 888 (2004)].
2. С. Г. Рязанов, С. И. Селиванов, Д. В. Дарьин, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *ЖОрХ*, **44**, 292 (2008).
3. Д. В. Дарьин, С. Г. Рязанов, С. И. Селиванов, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *ХГС*, 589 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 461 (2008)].
4. G. B. W. Lighthart, D. Guo, A. L. Spek, H. Koosijman, H. Zuilhof, R. P. Sijbesma, *J. Org. Chem.*, **73**, 111 (2008).
5. S. S. Shinde, A. Maroz, M. P. Nay, R. F. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5203 (2009).
6. A. Slevin, T. Koolemeister, M. Scobie, *Chem. Commun.*, 2506 (2007).
7. M. Scobie, G. Tennant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2451 (1994).

**А. В. Выползов, С. Ф. Ян, Д. В. Дарьин,  
П. С. Лобанов\***

Санкт-Петербургский государственный университет,  
С.-Петербург 198504, Петродворец, Россия  
e-mail: pslob@mail.ru

Поступило 07.04.2010