

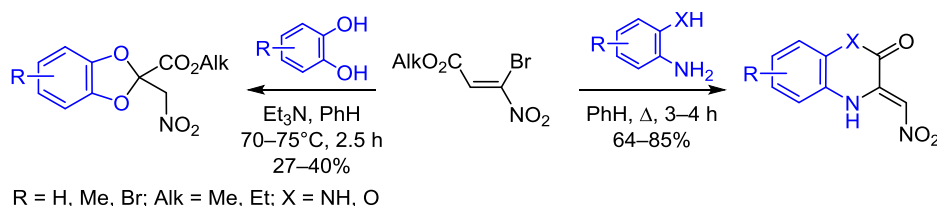
Посвящается памяти профессора В. М. Берестовицкой

Алкил-3-бром-3-нитроакрилаты – удобные строительные блоки для конструирования бензоконденсированных шестичленных N,N-, N,O- и пятичленных O,O-гетероциклов

Сергей В. Макаренко^{1*}, Кирилл Д. Садиков¹, Руслан И. Байчурин¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, наб. р. Мойки, 48, Санкт-Петербург 191186, Россия; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Поступило 10.01.2018
Принято 3.04.2018



Показано, что взаимодействие алкил-3-бром-3-нитроакрилатов с N,N-, N,O- и O,O-*орто*-фениленбинуклофилами приводит к образованию бензоконденсированных гетероциклов: в реакциях с *о*-фенилендиаминами и *о*-аминофенолами образуются шестичленные N,N- и N,O-гетероциклы – (*Z*)-3-нитрометилден-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны и (*Z*)-3-нитрометилден-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-оны; при использовании пирокатехинов формируется пятичленный O,O-гетероцикл и образуются алкил-2-(нитрометил)-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилаты. Обнаружены таутомерные превращения в нитроенаминном фрагменте полученных шестичленных гетероциклов.

Ключевые слова: 1,3-бензодиоксол-2-карбоксилаты, 1,4-бензоксазин-2-оны, нитроакрилаты, нитроенамины, хиноксалин-2-оны.

Шестичленные бензоконденсированные N,N- и N,O-гетероциклы – хиноксалин, 1,4-бензоксазин, а также их оксосодержащие аналоги (3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны и 3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-оны) – хорошо известны благодаря наличию у них практически полезных свойств.^{1–5} При этом наиболее ярко эти соединения обнаруживают различные виды биологической активности: антимикробную,^{6–8} фунгицидную,⁸ противоопухолевую,⁸ противотуберкулезную⁹ и др.

Пятичленные бензоконденсированные O,O-гетероциклы – 1,3-бензодиоксолы – и их производные (1,3-бензодиоксол-2-карбоксилаты) также являются практически ценными веществами.^{10–12}

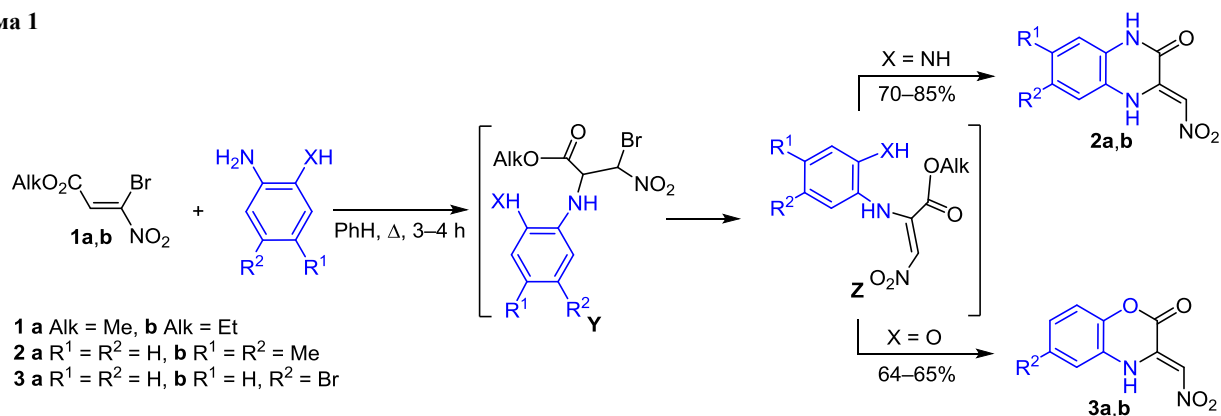
Подходы к синтезу 3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов и 3,4-дигидро-1,4-бензоксазин-2-онов, содержащих 3-метилденный фрагмент, представлены в основном реакциями *о*-фенилендиамина, *о*-аминофенола и их замещенных аналогов с 1,2-бизэлектрофильными субстратами: 4-арил-2,4-диоксобутановыми кислотами^{13–15} и их эфирами,^{16–18} а также диметилбутиндиоатом.^{19–21} Синтез таких гетероциклов с 3-нитрометилденным фрагментом представлен единственным примером: этил-2-нитро-2-[3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден]этанонат получают с выходом

25% бромированием с последующей обработкой нитритом натрия его предшественника этил-2-[3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден]этаноата.²²

Для получения 1,3-бензодиоксол-2-карбоксилатов применяются реакции пирокатехина с 1,1-бизэлектрофилами: дихлорацетатами,^{23–25} диброммалонатами²⁶ и диметилбутиндиоатом.²⁷ 1,3-Бензодиоксолы, содержащие нитрометильную группу при атоме С-2, представлены лишь 2-нитрометил-2-трихлорметил-1,3-бензодиоксолами, образующимися при взаимодействии 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена с пирокатехином и его замещенными аналогами в присутствии KOAc.²⁸

Эфиры 3-нитро- и 3-алкил-3-нитроакриловых кислот активно используются как 1,2-бизэлектрофилы для синтеза гетероциклических соединений.^{29–33} При этом формирующиеся частично гидрированные нитроалкилсодержащие гетероциклы оказываются способными к дальнейшему элиминированию нитроалкана^{30,33} или азотистой кислоты.³¹ Среди функционально замещенных эфиров 3-нитроакриловой кислоты только препаративно доступные алкил-3-бром-3-нитроакрилаты демонстрируют способность к гетероциклизации и в реакции с *о*-аминофенолом образуют *Z*-2-нитрометилден-2*H*-1,4-бензотиазин-3-он.³⁴

Схема 1



Учитывая вышесказанное, нами на основе алкил-3-бром-3-нитроакрилатов **1a,b** предложены методы синтеза 3-нитрометилден-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов **2a,b** и 3-нитрометилден-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-онов **3a,b** (схема 1).

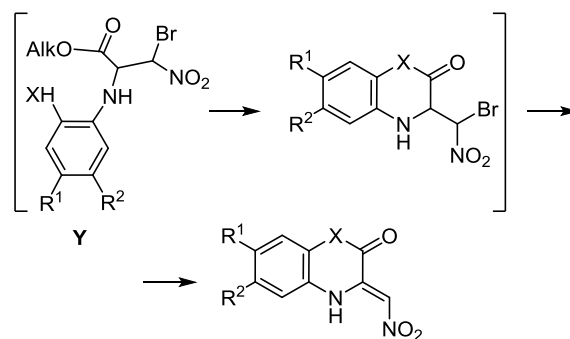
Кипячение бромнитроакрилатов **1a,b** с *o*-фенилендиамин (1,2-диамино-4,5-диметилбензолом) или *o*-аминофенолом (2-амино-4-бромфенолом) (мольное соотношение субстрат–бинуклеофил = 1:2) в растворе безводного бензола в течение 3–4 ч завершается выделением хиноксалинонов **2a,b** или бензоксазинонов **3a,b** с выходами 70–85 и 64–65% соответственно (схема 1).

Первичное взаимодействие, вероятно, происходит между электрофильным центром *гем*-бромнитровинильного блока соединений **1a,b** и аминогруппой бинуклеофила. Дальнейший механизм, по-видимому, включает дегидрогалогенирование *аза*-аддукта **Y** под действием избытка нуклеофила и образование промежуточного нитроенамина **Z**. Электрофильность его нитровинильного блока существенно понижена электронодонорным влиянием аминогруппы и вторая аминная или гидроксильная группа вовлекает в реакцию электрофильный центр сложного эфира, формируя нитрометилденсодержащий гетероцикл (схема 1).

Следует отметить, что нельзя исключить и вариант обратного порядка промежуточных стадий, начинающихся с *аза*-аддукта **Y**, при котором гетероциклизация (процесс S_N) опережает дегидробромирование (схема 2). Действительно, реакции алкил-3-нитроакрилатов с *o*-фенилендиамин и его замещенными аналогами протекают по пути Ad_N–S_N и приводят к образованию 3-(*α*-нитроалкил)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов.^{30,33}

В отличие от описанных выше превращений, взаимодействие бромнитроакрилатов **1a,b** с пирокатехином или его 4,5-дибромзамещенным аналогом приводит к

Схема 2



получению алкил-2-нитрометил-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилатов **4a–c**, выделяемых методом колоночной хроматографии на силикагеле, с выходами 27–40% (схема 3). Процесс протекает при нагревании до 70–75 °С смеси реагентов (мольное соотношение субстрат–бинуклеофил–Et₃N = 1:1:1) в растворе безводного бензола в течение 2.5 ч. Присутствие в реакции основания (Et₃N) закономерно обусловлено меньшей нуклеофильностью фенольных групп OH реагента, а также необходимостью элиминирования HBr на промежуточной стадии. Однако следует отметить, что увеличение количества Et₃N не приводит к повышению выхода конечного продукта.

Формирование в этих реакциях пятичленного гетероцикла 1,3-бензодиоксола связано, вероятно, с большей электрофильностью кратной связи C=C арил-оксинитровинильной группы в интермедиате **Z** и опережающим нуклеофильным присоединением второй фенольной группы OH по этому фрагменту.

Особенности структур синтезированных нитрометилденсодержащих гетероциклов **2a,b** и **3a,b** предопределяют возможность их существования в виде

Схема 3

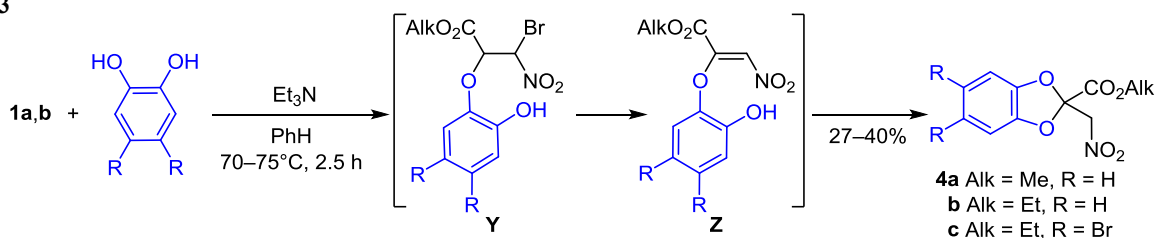
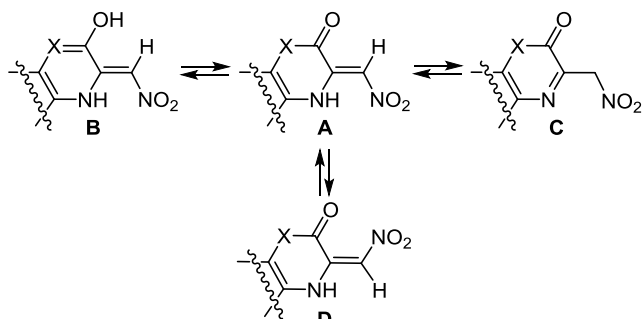


Схема 4



разных таутомernih форм и геометрических изомеров (схема 4). Так, хиноксалиноны **2a,b** как циклические амиды способны к лактам-лактимной таутомерии (лактам **A** и лактим **B**).

Кроме того, молекулы хиноксалинонов **2a,b** и бензоксазинонов **3a,b** содержат фрагмент нитроенамина, способного к таутомерным превращениям енамин-иминного типа (енамин **A** и имин **C**).

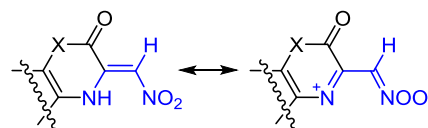
Представляется также важным вопрос геометрической конфигурации олефиновой связи в составе этих гетероциклов (*Z*-изомер **A** и *E*-изомер **D**).

Судя по наличию в ИК спектрах полос поглощения карбонильной группы циклического амида (1672, 1676 см^{-1}), хиноксалиноны **2a,b** находятся в лактамной форме **A**, что согласуется с литературными данными.³⁵

Вместе с тем в спектрах ЯМР ^1H соединений **2, 3 a,b**, записанных в растворе ДМСО- d_6 , наблюдаются сигналы протонов при 7.18–7.23 (=CHNO₂) и 5.80–5.89 м. д. (CH₂NO₂), которые, вероятно, принадлежат двум таутомерным формам енаминов **A** и иминов **C** соединений **2, 3 a,b**. При этом во всех случаях преобладает форма енамина. Такую интерпретацию спектральных данных подтверждают результаты экспериментов ^1H - ^{13}C НМРС, в которых наблюдаются корреляции сигналов при 7.19–7.24 / 109.6–112.6 м. д. (=CHNO₂) и 5.80–5.90 / 77.3–77.4 м. д. (CH₂NO₂).

В спектрах ЯМР ^{13}C гетероциклов **2a,b** и **3a** обнаруживаются сигналы атомов углерода всех структурных фрагментов двух таутомernih форм **A** и **C**, а в спектрах гетероцикла **3b** – только сигналы атомов углерода основного таутомера **A**.

В ИК спектрах хиноксалинонов **2a,b** и бензоксазинонов **3a,b** валентные колебания связей NH аминогрупп проявляются полосами в областях 3141–3145, 3170–3205 см^{-1} , свидетельствуя об участии этих групп в образовании водородных связей. В то же время в спектрах присутствуют полосы поглощения в области 1598–1638 см^{-1} , вероятно, принадлежащие системе сопряженных связей C=C и C=N⁺ (рис. 1), а также набор полос ионизированной нитрогруппы в области 1176–1298 см^{-1} . Такая картина ИК спектров согласуется с литературными данными для известных 2-морфолино(пиперидино)-3-нитроакрилатов³⁶ и свидетельствует о высокой поляризации молекул изучаемых соединений, обусловленной эффективным р,π-сопряжением в нитроенаминном фрагменте³⁷ (рис. 1).

Рисунок 1. Система сопряженных связей C=C и C=N⁺ в молекулах соединений **2, 3 a,b**.

Длинноволновые максимумы в области 422–466 нм (ϵ 19000–24400 л·моль⁻¹·см⁻¹), наблюдаемые в электронных спектрах шестичленных гетероциклов **2, 3 a,b**, подтверждают вывод о высокой поляризации их молекул. Батохромные сдвиги в их спектрах, по сравнению со спектрами подобных систем,³⁷ вероятно, свидетельствуют не только о наличии в молекуле гетероцикла эффективной цепи сопряжения, возникающей при дополнительном участии π-электронов ароматического цикла, но и в определенной степени могут быть связаны с возможностью межмолекулярного взаимодействия копланарных структур (по типу комплекса с переносом заряда) в растворе ДМСО при участии донорного фрагмента одной молекулы и электроноакцепторного другой; в эти взаимодействия могут вовлекаться также и молекулы ДМСО.^{38,39}

Изучение таутомерного енамин-иминного превращения соединений **2, 3 a,b** методом спектроскопии ЯМР ^1H показало, что со временем количество енаминной формы в растворе ДМСО- d_6 уменьшается (табл. 1). Однако дальнейшее увеличение выдержки не приводит к заметному изменению соотношения таутомеров.

В электронных спектрах гетероциклов **2, 3 a,b**, зарегистрированных сразу после растворения и через 24 ч, наблюдается незначительное уменьшение значений коэффициентов экстинкции без сдвигов максимумов полос поглощения, что согласуется с данными спектроскопии ЯМР ^1H .

Такое поведение гетероциклов **2, 3 a,b** в растворе не противоречит литературным данным. Так, в обзоре⁴⁰ отмечается, что для енаминов, содержащих в β-положении электроноакцепторные заместители (группы NO₂, CN и C=O), иминная форма не фиксируется. Вместе с тем некоторые нитроенамины существуют в растворе в виде равновесной смеси енаминной и иминной форм,^{41–43} при этом в неполярных растворителях преобладает иминная, а в полярных – енаминная форма.⁴³ Кроме того, наличие обоих таутомеров в растворе ДМСО- d_6 обнаружено для соединений ряда 1,3-бензодиазинона,⁴⁴ хиноксалинона и 1,4-бензоксазинона.^{16,19}

Таблица 1. Изменение таутомерного состава соединений **2, 3 a,b** во времени в растворе ДМСО- d_6

Смесь таутомеров	Соотношение таутомеров	
	после растворения	через 24 ч
2a A:C	7:1	3.5:1
2b A:C	4:1	2:1
3a A:C	9:1	8:1
3b A:C	20:1	15:1

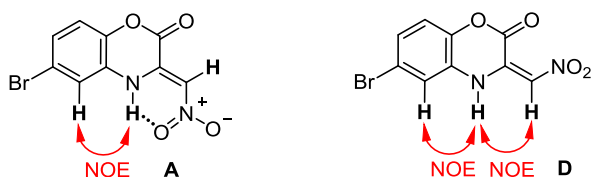


Рисунок 2. Возможные конфигурации двойной связи и корреляции в спектре ^1H - ^1H NOESY соединения **3b**.

Близкие спектральные характеристики синтезированных 3-нитрометилиденсодержащих гетероциклов **2, 3 a,b** свидетельствуют об одинаковой геометрической конфигурации их олефиновой связи. Картина спектров ^1H - ^1H NOESY бензоксазина **3b**, записанных с варьируемыми значениями времени смешивания (0,5, 1,0, 1,5 с), а именно наблюдаемые кросс-пики между сигналами протонов NH при 11,89 м. д. и H-5 при 8,10 м. д., а также отсутствующие кросс-пики у сигналов протонов NH при 11,89 м. д. и =CHNO₂ при 7,23 м. д. (форма **D**), позволяет приписать (*Z*)-конфигурацию (форма **A**) фрагменту нитроенамина (рис. 2). Реализация такой геометрии должна приводить к образованию внутримолекулярной водородной связи между группами NH и NO₂.

Спектральные характеристики 2-нитрометил-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилатов **4a–c** закономерно отличаются от таковых продуктов **2, 3 a,b**. Обращают на себя внимание наблюдаемые в спектрах ЯМР ^{13}C гетероциклов **4a–c** довольно слабopольные значения химических сдвигов атомов C-2 бензодиоксольного цикла (107,0–108,6 м. д.), хотя в спектре ЯМР ^{13}C незамещенного 1,3-бензодиоксола сигнал атома C-2 проявляется при 100,7 м. д.⁴⁵

Данные ИК спектров соединений **4a–c** подтверждают принятые структуры. При этом полосы поглощения несопряженной нитрогруппы проявляются с характерной разницей⁴⁶ 188–191 см⁻¹ (ν_{as} 1565–1568 см⁻¹ и ν_{s} 1377 см⁻¹), а наблюдаемое расщепление полосы поглощения валентного колебания сложной карбонильной группы, вероятно, обусловлено резонансом Ферми.³⁵

Таким образом, алкил-3-бром-3-нитроакрилаты оказались удобными субстратами для получения бензоконденсированных гетероциклов в реакциях с *орто*-фенилендинуклеофилами. При взаимодействии с азотсодержащими ароматическими бинуклеофилами они выступают как 1,2-бизлектрофилы и формируют шестичленные гетероциклы (*Z*)-3-нитрометилиден-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны и -2*H*-1,4-бензоксазин-2-оны, в то время как в реакциях с *О,О*-бинуклеофилами – образуют пятичленные гетероциклические структуры (алкил-2-(нитрометил)-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилаты), выступая в качестве 1,1-бизлектрофилов. Показано, что высокополяризованные системы 3-нитрометилиденсодержащих хиноксалинонов и 1,4-бензоксазинонов способны существовать в растворе в виде смесей енамин-иминных таутомеров с преобладанием формы енамина.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в CHCl₃ (конц. 40 мг/мл) или в таблетках KBr в области частот 400–4000 см⁻¹. Спектры

ЯМР ^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HMQC и ^1H - ^{13}C HMBC зарегистрированы на спектрометре Jeol EСХ400А с рабочими частотами 400 и 100 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Растворители: CDCl₃ и ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – остаточные сигналы дейтерированных растворителей. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Shimadzu UV2401РС в неразборных кварцевых кюветках (*l* 0,101 см) в ДМСО. Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector EA3000 (Dual mode). Температуры плавления определены на приборе ПТП-М. Продукты **4a–c** выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле MN Kieselgel 60 (140–270 меш) с использованием ряда растворителей Траппе.⁴⁷ Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе гексан–Me₂CO, 3:1, проявление в УФ свете (λ 254 нм).

Получение 3-нитрометилиден-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов **2a,b и -2*H*-1,4-бензоксазин-2-онов **3a,b**** (общая методика). К суспензии 4,8 ммоль соответствующего *о*-фенилендиамина или *о*-аминофенола в 15 мл безводного PhH добавляют раствор 2,4 ммоль алкил-3-бром-3-нитроакрилата **1a,b**⁴⁸ в 8 мл безводного PhH и кипятят в течение 3 ч (соединения **2b, 3a,b**) или 4 ч (соединение **2a**). Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают водой.

(3*Z*)-3-Нитрометилиден-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-он (2a**)** (смесь таутомеров А:С = 7:1). Выход 0,344 г (70%), оранжевые кристаллы, т. пл. 222–225 °С (ДМФА). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1191, 1262, 1291 (NOO⁻), 1608, 1627 (C=C, C=N⁺), 1676 (C=O), 3142, 3170 (NH). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 270 (8500), 427 (24000), 451 (20600). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: таутомер А: 7,08–7,18 (3H, м, H Ar); 7,19 (1H, с, =CHNO₂); 7,87 (1H, м, H Ar); 12,28 (1H, с, 1-NH); 12,30 (1H, с, 4-NH); таутомер С: 5,83 (2H, с, CH₂NO₂); 7,28–7,36 (2H, м, H Ar); 7,54–7,61 (1H, м, H Ar); 7,75–7,81 (1H, м, H Ar); 12,75 (1H, с, 1-NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: таутомер А: 110,2 (=CHNO₂); 116,0 (CH Ar); 118,4 (CH Ar); 123,8 (C Ar); 124,3 (CH Ar); 126,0 (CH Ar); 127,3 (C Ar); 140,3 (=C); 154,4 (C=O); таутомер С: 77,4 (CH₂NO₂); 116,3 (C Ar); 124,4 (C Ar); 129,5 (C Ar); 131,7 (C Ar); 132,1 (C Ar); 133,1 (C Ar); 151,6 (C=N); 154,5 (C=O). Найдено, %: C 52,56; H 3,62; N 20,79. C₉H₇N₃O₃. Вычислено, %: C 52,69; H 3,44; N 20,48.

(3*Z*)-6,7-Диметил-3-нитрометилиден-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-он (2b**)** (смесь таутомеров А:С = 4:1). Выход 0,475 г (85%), оранжевые кристаллы, т. пл. 241–244 °С (ДМФА). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1186, 1215, 1283 (NOO⁻), 1605, 1624 (C=C, C=N⁺), 1672 (C=O), 3145, 3172 (NH). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 276 (9400), 441 (24400), 466 (21600). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: таутомер А: 2,18 (3H, с, CH₃); 2,19 (3H, с, CH₃); 6,92 (1H, с, H Ar); 7,18 (1H, с, =CHNO₂); 7,63 (1H, с, H Ar); 12,23 (1H, с, 1-NH); 12,34 (1H, с, 4-NH); таутомер С: 2,26 (3H, с, CH₃); 2,30 (3H, с, CH₃); 5,80 (2H, с, CH₂NO₂); 7,09 (1H, с, H Ar); 7,57 (1H, с,

H Ar); 12.63 (1H, с, 1-NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- d_6), δ , м. д.: таутомер А: 19.4 (CH₃); 19.7 (CH₃); 109.6 (=CHNO₂); 116.3 (CH Ar); 118.8 (CH Ar); 125.3 (CCH₃); 129.1 (CCH₃ Ar); 132.8 (C Ar); 134.9 (C Ar); 140.2 (=C); 154.2 (C=O); таутомер С: 19.6 (CH₃); 20.4 (CH₃); 77.3 (CH₂NO₂); 115.7 (CCH₃ Ar); 116.1 (CH Ar); 121.5 (CH Ar); 133.2 (CCH₃ Ar); 137.9 (C Ar); 142.0 (C Ar); 150.0 (C=N); 154.5 (C=O). Найдено, %: С 56.59; Н 4.65; N 17.89. C₁₁H₁₁N₃O₃. Вычислено, %: С 56.65; Н 4.75; N 18.02.

(3Z)-3-Нитрометилиден-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-2-он (3a) (смесь таутомеров А:С = 9:1). Выход 0.316 г (64%), оранжевые кристаллы, т. пл. 195–198 °С (MeOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1176, 1219, 1233, 1244, 1298 (NOO⁻), 1598, 1612, 1629 (C=C, C=N⁺), 1755, 1768 (C=O), 3143, 3194 (NH). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 268 (7600), 425 (19000). Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6), δ , м. д.: таутомер А: 7.17–7.26 (2H, м, H Ar); 7.22 (1H, с, =CHNO₂); 7.26–7.30 (1H, м, H Ar); 7.83–7.88 (1H, м, H Ar); 11.97 (1H, с, NH); таутомер С: 5.89 (2H, с, CH₂NO₂); 7.40–7.52 (2H, м, H Ar); 7.62–7.68 (1H, м, H Ar); 7.78–7.82 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (DMCO- d_6): таутомер А: 112.6 (=CHNO₂); 116.9 (CH Ar); 118.4 (CH Ar); 123.7 (C Ar); 125.3 (CH Ar); 125.7 (CH Ar); 136.1 (=C); 141.7 (C Ar); 154.9 (C=O); таутомер С: 77.4 (CH₂NO₂); 117.2 (CH Ar); 126.5 (CH Ar); 129.6 (CH Ar); 130.7 (C Ar); 133.0 (CH Ar); 147.0 (C Ar); 148.2 (C=N); 152.3 (C=O). Найдено, %: С 52.39; Н 3.02; N 13.68. C₉H₆N₂O₄. Вычислено, %: С 52.44; Н 2.93; N 13.59.

(3Z)-6-Бром-3-нитрометилиден-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-2-он (3b) (смесь таутомеров А:С = 20:1). Выход 0.445 г (65%), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 201–203 °С (MeOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1183, 1225, 1235, 1247, 1277 (NOO⁻), 1609, 1638 (C=C, C=N⁺), 1746, 1766 (C=O), 3141, 3205 (NH). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 265 (8700), 422 (19700). Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): таутомер А: 7.23 (1H, с, =CHNO₂); 7.24 (1H, д, $J = 8.7$, H-8); 7.34 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 2.2$, H-7); 8.10 (1H, д, $J = 2.2$, H-5); 11.89 (1H, с, NH); таутомер С: 5.89 (2H, с, CH₂NO₂); 7.46 (1H, д, $J = 8.9$, H-8); 7.81 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$, H-7); 8.03 (1H, д, $J = 2.4$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- d_6), δ , м. д.: таутомер А: 113.5 (=CHNO₂); 117.1 (C Ar); 118.9 (CH Ar); 120.7 (CH Ar); 125.4 (C Ar); 127.8 (CH Ar); 135.7 (=C); 141.0 (C Ar); 154.7 (C=O). Найдено, %: С 37.70; Н 1.87; N 9.67. C₉H₅BrN₂O₄. Вычислено, %: С 37.92; Н 1.77; N 9.83.

Получение алкил-2-(нитрометил)-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилатов 4a–с (общая методика). К суспензии 1.49 ммоль пирокатехина или 4,5-дибромбензол-1,2-диола в 7 мл безводного PhH при перемешивании добавляют раствор 1.49 ммоль алкил-3-бром-3-нитроакрилата **1a,b** в 7 мл безводного PhH и нагревают до 70–75 °С. Затем по каплям добавляют раствор 1.49 ммоль Et₃N в 7 мл безводного PhH и перемешивают реакционную смесь при указанной температуре в течение 2.5 ч. Выпавший Et₃NH⁺Br⁻ отфильтровывают. Фильтрат промывают водой (2 × 100 мл), предварительно добавив 50 мл PhH. Вытяжки бензола сушат над MgSO₄. Раство-

ритель упаривают при пониженном давлении, а маслообразный остаток хроматографируют, элюент CCl₄.

Метил-2-(нитрометил)-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилат (4a). Выход 0.142 г (40%), светло-желтое масло, R_f 0.42. ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1377, 1566 (NO₂), 1755, 1775 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д.: 3.90 (3H, с, OCH₃); 5.09 (2H, с, CH₂NO₂); 6.88–6.96 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 54.1 (OCH₃); 75.6 (CH₂NO₂); 107.0 (C-2); 109.6 (C Ar); 123.1 (C Ar); 145.8 (C Ar); 164.5 (C=O). Найдено, %: С 50.15; Н 3.85; N 5.52. C₁₀H₉NO₆. Вычислено, %: С 50.22; Н 3.79; N 5.86.

Этил-2-(нитрометил)-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилат (4b). Выход 0.136 г (36%), светло-желтое масло, R_f 0.47. ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1377, 1565 (NO₂), 1750, 1771 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.34 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₃); 4.36 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH₂); 5.06 (2H, с, CH₂NO₂); 6.87–6.95 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.0 (CH₃); 63.7 (OCH₂); 75.6 (CH₂NO₂); 107.0 (C-2); 109.6 (C Ar); 123.1 (C Ar); 145.9 (C Ar); 163.9 (C=O). Найдено, %: С 52.31; Н 4.46; N 5.78. C₁₁H₁₁NO₆. Вычислено, %: С 52.18; Н 4.38; N 5.53.

Этил-5,6-дибром-2-(нитрометил)-1,3-бензодиоксол-2-карбоксилат (4c). Выход 0.165 г (27%), светло-желтое масло, R_f 0.51. ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1377, 1568 (NO₂), 1752, 1771 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.33 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₃); 4.36 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH₂); 5.09 (2H, с, CH₂NO₂); 7.17 (2H, с, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.0 (CH₃); 64.1 (OCH₂); 75.2 (CH₂NO₂); 108.6 (C-2); 114.1 (C Ar); 117.2 (C Ar); 146.4 (C Ar); 163.1 (C=O). Найдено, %: С 32.07; Н 2.18; N 3.34. C₁₁H₉Br₂NO₆. Вычислено, %: С 32.15; Н 2.21; N 3.41.

Файл сопроводительных материалов, содержащий ИК, УФ спектры, а также спектры ЯМР ^1H и ^{13}C всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования при факультете химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Список литературы

- Mamedov, V. A. *Quinoxalines: Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure*; Springer, 2016.
- Ramli, Y.; Benzeid, H.; Bouhfid, R.; Kandri Rodi, Y.; Ferfra, S.; Essassi, E. M. *Stud. Cercet. Stiint.: Chim. Ing. Chim., Biotechnol., Ind. Aliment.* **2010**, *11*, 67.
- Sakata, G.; Makino, K.; Kurasawa, Y. *Heterocycles* **1988**, *27*, 2481.
- Smist, M.; Kwiecien, H. *Curr. Org. Synth.* **2014**, *11*, 676.
- Kristoffersen, T.; Hansen, J. H. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 310. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 310.]
- Mashevskaya, I. V.; Tolmacheva, I. A.; Voronova, É. V.; Odegova, T. F.; Aleksandrova, G. A.; Goleneva, A. F.; Kol'tsova, S. V.; Maslivets, A. N. *Pharm. Chem. J.* **2002**, *36*, 32. [Хим.-фарм. журн. **2002**, *36*(2), 33.]

7. Zarenezhad, E.; Mosslemin, M. H.; Alborzi, A.; Anaraki-Ardakani, H.; Shams, N.; Khoshnood, M. M.; Zarenezhad, A. *J. Chem. Res.* **2014**, 38, 337.
8. Carta, A.; Sanna, P.; Gherardini, L.; Usai, D.; Zanetti, S. *Farmaco* **2001**, 56, 933.
9. Li, X.; Liu, N.; Zhang, H.; Knudson, S. E.; Slayden, R. A.; Tonge, P. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 6306.
10. Hodgson, E.; Philpot, R. M. *Drug Metab. Rev.* **1975**, 3, 231.
11. Kumar, S. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2013**, 4, 3296.
12. Sum, F. W.; Gilbert, A.; Venkatesan, A. M.; Lim, K.; Wong, V.; O'Dell, M.; Francisco, G.; Chen, Z.; Grosu, G.; Baker, J.; Ellingboe, J.; Malamas, M.; Gunawan, I.; Primeau, J.; Largis, E.; Steiner, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, 9, 1921.
13. Stepanova, E. E.; Aliev, Z. G.; Maslivets, A. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 1762. [Журн. орган. химии **2013**, 49, 1781.]
14. Maslivets, A. N.; Smirnova, L. I.; Ivanenko, O. I.; Andreichikov, Yu. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, 27, 558. [Химия гетероцикл. соединений **1991**, 697.]
15. Korin, E.; Cohen, B.; Bai, Y.-X.; Zeng, C.-C.; Becker, J. Y. *Tetrahedron* **2012**, 68, 7450.
16. Iwanami, Y.; Seki, T.; Inagaki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1316.
17. Xia, M.; Wu, B.; Xiang, G.-F. *Synth. Commun.* **2008**, 38, 1268.
18. Mashevskaya, I. V.; Mokrushin, I. G.; Bozdyreva, K. S.; Maslivets, A. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 253. [Журн. орган. химии **2011**, 47, 261.]
19. Iwanami, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1311.
20. Yavari, I.; Sourì, S.; Sirouspour, M.; Bayat, M. J. *Synlett* **2009**, 1921.
21. Weiße, M.; Zille, M.; Jacob, K.; Schmidt, R.; Stolle, A. *Chem.–Eur. J.* **2015**, 21, 6511.
22. Essassi, E. M.; Ferfra, S.; Salem, M.; Zniber, R. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, 99, 47.
23. Hartzfeld, H.; Johnson, R.; Gilman, H. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1717.
24. Maryanoff, B. E.; McComsey, D. F.; Costanzo, M. J.; Hochman, C.; Smith-Swintosky, V.; Shank, R. P. *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 1941.
25. Bhandare, R. R.; Canney, D. J. *Med. Chem.* **2014**, 10, 361.
26. Stack, D. E.; Hill, A. L.; Diffendaffer, C. B.; Burns, N. M. *Org. Lett.* **2002**, 4, 4487.
27. Fan, M.-J.; Li, G.-Q.; Li, L.-H.; Yang, S.-D.; Liang, Y.-M. *Synthesis* **2006**, 2286.
28. Makarenko, S. V.; Stukan', E. V.; Lyssenko, K. A.; Anan'ev, I. V.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2013**, 62, 1377. [Изв. АН, Сер. хим. **2013**, 62, 1377.]
29. Ballini, R.; Gabrielli, S.; Palmieri, A. *Curr. Org. Chem.* **2010**, 14, 65.
30. Ballini, R.; Gabrielli, S.; Palmieri, A. *Synlett* **2009**, 965.
31. Ballini, R.; Palmieri, A.; Talaq, M. A. K.; Gabrielli, S. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2611.
32. Palmieri, A.; Gabrielli, S.; Ballini, R. *Green Chem.* **2013**, 15, 2344.
33. Pelipko, V. V.; Makarenko, S. V.; Berestovitskaya, V. M.; Vaichurin, R. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 574. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 574.]
34. Berestovitskaya, V. M.; Tafeenko, V. A.; Makarenko, S. V.; Sadikov, K. D.; Chernyshev, I. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, 76, 135. [Журн. общ. химии **2006**, 76, 137.]
35. Сильверстейн, Р.; Басслер, Г.; Моррил, Т. *Спектрометрическая идентификация органических соединений*; Мальцев, А. А., Ред.; Мир: Москва, 1977, с. 195.
36. Sadikov, K. D.; Smirnov, A. S.; Makarenko, S. V.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, 40, 1544. [Журн. орган. химии **2004**, 40, 1591.]
37. Rajappa, S. *Tetrahedron* **1999**, 55, 7065.
38. Drago, R. S.; Wayland, B.; Carlson, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3125.
39. Augdahl, E.; Klæboe, P. *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 18.
40. Shainyan, B. A.; Mirskova, A. N. *Russ. Chem. Rev.* **1979**, 48, 107. [Успехи химии **1979**, 48, 201.]
41. Büchi, G.; Wüest, H. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4116.
42. Hamberger, H.; Reinshagen, H.; Schulz, G.; Sigmund, G. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 3619.
43. Maybhate, S. P.; Deshmukh, A. R. A. S.; Rajappa, S. *Tetrahedron* **1991**, 47, 3887.
44. Rajappa, S.; Sreenivasan, R. *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **1985**, 24, 795.
45. Smolinski, S.; Balazy, M.; Iwamura, H.; Sugawara, T.; Kawada, Y.; Iwamura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1106.
46. Slovetskii, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1971**, 40, 393. [Успехи химии **1971**, 40, 740.]
47. Гордон, А.; Форд, Р. *Спутник химика*; Мир: Москва, 1976, с. 386.
48. Sarkisyan, Z. M.; Sadikov, K. D.; Smirnov, A. S.; Kuzhaeva, A. A.; Makarenko, S. V.; Anisimov, N. A.; Deiko, L. I.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, 40, 908. [Журн. орган. химии **2004**, 40, 944.]