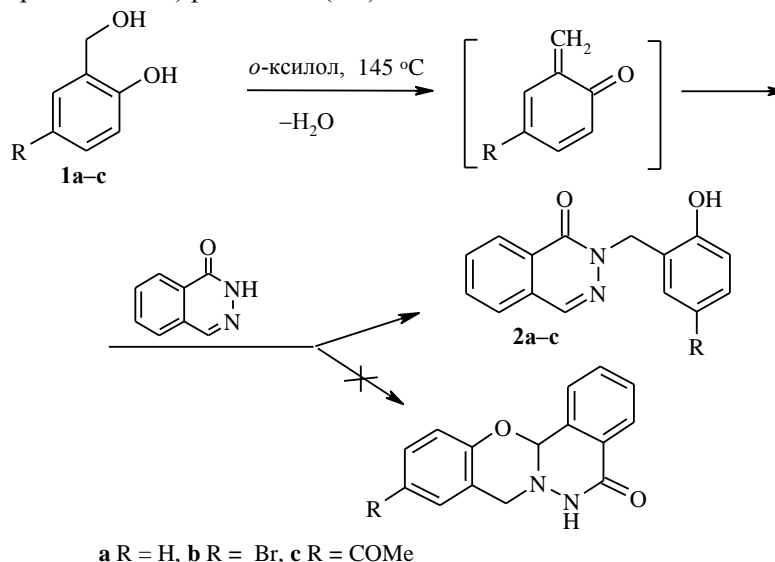


## СИНТЕЗ 2-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛ)ФТАЛАЗИН-1(2Н)-ОНОВ

**Ключевые слова:** 2-(2-гидроксибензил)фталазин-1(2Н)-оны, *o*-метиленхиноны, салициловые спирты, фталазин-1(2Н)-он, реакция Михаэля.

Известно, что при взаимодействии *o*-метиленхинонов нафталинового ряда, генерируемых *in situ* из 1-диметиламинометил-2-нафтола, с фталазин-1(2Н)-оном образуются аддукты гетерореакции Дильса–Альдера – 5,15а-ди-гидро-6Н,8Н-нафто[1',2':5,6]оксаино[2,3-а]фталазин-5-оны [1]. В то же время в случае *o*-метиленхинонов, генерируемых из салициловых спиртов **1а–с**, вместо ожидаемых 6Н,8Н-фталазино[1,2-*b*][1,3]бензоксаинов получены продукты 1,4-присоединения по Михаэлю – 2-(2-гидроксибензил)фталазин-1(2Н)-оны **2а–с**.



В ИК спектрах соединений **2а–с** присутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы гетероциклического фрагмента в области 1628–1632 см<sup>-1</sup>. Гидроксильной группе отвечает широкая полоса поглощения в области 2800–3300 см<sup>-1</sup>. Сохранение интенсивной полосы валентных колебаний связи C=N в области 1582 см<sup>-1</sup> также свидетельствует об образовании ациклических соединений. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H протон гидроксильной группы проявляется в области 9.52–10.32, протон при атоме углерода азометинового фрагмента – в виде синглета в области 8.24–8.29 м. д. [2].

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на спектрометре Bruker AM-400 (400 МГц), внутренний стандарт TMS, масс-спектры – на приборе Finnigan Trace DSQ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS анализаторе EuroVector EA-3000.

**2-(2-Гидроксибензил)фталазин-1(2Н)-он (2а).** Смесь 1 г (8.1 ммоль) салицилового спирта **1а** и 1.18 г (8.1 ммоль) фталазин-1(2Н)-она в 30 мл *o*-ксилола кипятят при перемешивании 40 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией (силикагель, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) и последующей перекристаллизацией из метанола. Получают 0.93 г (46%) соединения **2а** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 157–158 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3300–2800 (ОН), 1628 (C=O), 1582 (C=N), 1485, 1454, 1439, 1373, 1331, 1242, 1180, 1088, 764, 733, 687. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 5.39 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.89 (1H, д, д, *J* = 8.07, *J* = 7.34, H-5'); 7.00 (1H, д, *J* = 8.80, H-3'); 7.25 (1H, т, *J* = 8.07, H-4'); 7.49 (1H, д, *J* = 8.80, H-6'); 7.68 (1H, д, *J* = 8.07, H-5); 7.77–7.84 (2H, м, H-6,7); 8.24 (1H, с, H-4); 8.42 (1H, д, *J* = 8.07, H-8); 9.52 (1H, с, ОН). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 252 [M]<sup>+</sup> (100), 235 [M–ОН]<sup>+</sup> (35), 207 [M–ОН–CO]<sup>+</sup> (17), 146 [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (53), 132 [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup> (84), 121 [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO]<sup>+</sup> (97), 118 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (20), 107 [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup> (25), 89 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (72), 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (44). Найдено, %: С 71.29; Н 4.88; N 10.98. С<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71.42; Н 4.79; N 11.10.

**2-(5-Бром-2-гидроксибензил)фталазин-1(2Н)-он (2б)** получают аналогично соединению **2а** из 1 г (4.9 ммоль) 5-бромсалицилового спирта (**1б**) и 0.72 г (4.9 ммоль) фталазин-1(2Н)-она в 30 мл *o*-ксилола в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 186–187 °С (из толуола), выход 1.06 г (65%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3300–2800 (ОН), 1628 (C=O), 1605 (C=C), 1582 (C=N), 1481, 1443, 1373, 1331, 1242, 1169,

814, 764, 687. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 5.33 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.86 (1H, д, *J* = 8.07, H-3'); 7.31 (1H, д, *J* = 8.07, H-4'); 7.60 (1H, с, H-6'); 7.75–8.03 (3H, м, H-5,6,7); 8.29 (1H, с, H-4); 8.46 (1H, д, *J* = 7.34, H-8); 9.65 (1H, с, ОН). Масс-спектр (ЭУ, для изотопа <sup>79</sup>Br), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 330 [M]<sup>+</sup> (8), 313 [M–ОН]<sup>+</sup> (3), 285 [M–ОН–CO]<sup>+</sup> (2), 199 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrNO]<sup>+</sup> (27), 146 [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (26), 132 [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup> (100), 118 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (18), 104 (21), 89 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (68),

77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (52). Найдено, %: С 54.52; Н 3.30; N 8.41. С<sub>15</sub>Н<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54.40; Н 3.35; N 8.46.

**2-(5-Ацетил-2-гидроксибензил)фгалазин-1(2Н)-он (2с)** получают аналогично соединению **2а** из 1 г (6 ммоль) 5-ацетилсалицилового спирта (**1с**) и 0.88 г (6 ммоль) фгалазин-1(2Н)-она в 30 мл *о*-ксилола в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 158–159 °С (из этанола), выход 1.04 г (59%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3300–2800 (ОН), 1674 (C=O ацетил.), 1632 (C=O), 1601 (C=C), 1582 (C=N), 1427, 1362, 1327, 1288, 1238, 1107, 841, 759, 690. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.53 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 5.37 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.96 (1H, д, *J* = 8.24, H-3'); 7.71 (1H, д. д, *J* = 7.33, *J* = 0.92, H-5); 7.79 (1H, т. д, *J* = 7.33, *J* = 1.83, H-7); 7.82 (1H, т. д, *J* = 7.33, *J* = 1.83, H-6); 7.84 (1H, д. д, *J* = 8.24, *J* = 2.29, H-4'); 8.10 (1H, д, *J* = 2.29, H-6'); 8.26 (1H, с, H-4); 8.40 (1H, д. д, *J* = 7.79, *J* = 0.92, H-8); 10.32 (1H, с, ОН). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 294 [M]<sup>+</sup> (22), 277 [M–ОН]<sup>+</sup> (4), 249 [M–ОН–CO]<sup>+</sup> (4), 163 [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (40), 148 [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (36), 146 [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (22), 133 (38), 132 [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup> (100), 118 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (15), 105 (22), 89 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (60), 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (47). Найдено, %: С 69.46; Н 4.66; N 9.42. С<sub>17</sub>Н<sub>14</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 69.38; Н 4.79; N 9.52.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. von Strandtmann, М. Р. Cohen, J. Shavel, Jr., US Pat. 3649626; *Chem. Abstr.* **76**, 140844 (1972).
2. Б. И. Бузыкин, Н. Н. Быстрых, А. П. Столяров, С. А. Флегонтов, В. В. Зверев, Ю. П. Китаев, *ХГС*, 402 (1976). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **12**, 342 (1976)].

**В. А. Осянин,\* Е. А. Ивлева, Ю. Н. Климочкин**

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

Поступило 13.09.2010