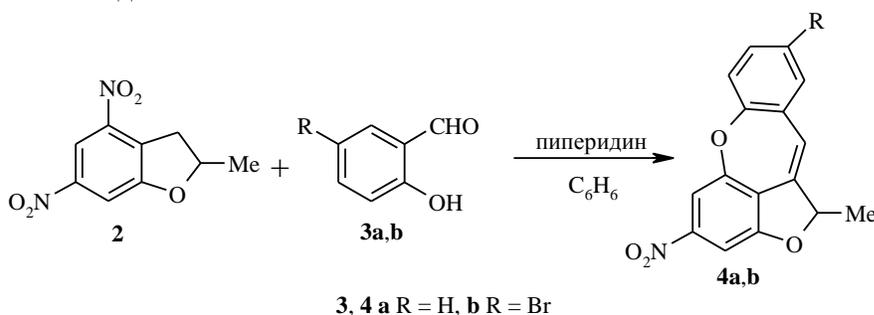


НОВАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА – БЕНЗО[*b*]ФУРО[4,3,2-*ef*][1]БЕНЗОКСЕПИН

Ключевые слова: 1Н-бензо[*b*]фуоро[4,3,2-*ef*][1]бензоксепин, 2-метил-2,3-дигидро-4,6-динитробензофуран, салициловый альдегид, конденсация Кневенагеля, нуклеофильное замещение нитрогруппы.

В одной из предыдущих публикаций по утилизации тринитротолуола мы сообщали о синтезе новой гетероциклической системы – бензоксе-пиноиндола **1** [1] путем конденсации 1-тозил-4,6-динитроиндолина с салициловым альдегидом в условиях основного катализа (1-тозил-4,6-динитроиндолин был получен нами ранее из тринитротолуола [2]).

В связи с этим представлялось интересным синтезировать аналоги соединения **1**, содержащие гетероатом, отличный от азота. С этой целью в реакцию с салициловым альдегидом был введен 2-метил-2,3-дигидро-4,6-динитробензофуран (**2**) – кислородный аналог 1-тозил-4,6-динитроиндолина. Известно, что взаимодействие соединения **2** с бензальдегидом в присутствии пиперидина протекает как реакция Манниха [3]. Однако в данной работе нами показано, что с салициловым альдегидом **3a** в тех же условиях (кипячение в бензоле с добавлением эквимолярного количества пиперидина) образуется производное новой гетероциклической системы – бензо[*b*]фуоро[4,3,2-*ef*][1]бензоксепин **4a** – кислородный аналог индола **1**.



Очевидно, что данное взаимодействие, в отличие от реакции **2** с бензальдегидом, протекает как конденсация Кневенагеля с последующим внутримолекулярным нуклеофильным замещением нитрогруппы. 5-Бром-салициловый альдегид **3b** реагирует аналогично с образованием соединения **4b**.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС.

1-Метил-4-нитро-1Н-бензо[*b*]фуоро[4,3,2-*ef*][1]бензоксепин (4a). Выход 68%, т. пл. 155–156 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.54 (3H, д, *J* = 7.5, CH_3); 5.56 (1H, м, H-1); 6.35 (1H, с, H-11); 6.99 (1H, д, *J* = 8.2, H-7); 7.12 (2H, м); 7.27 (2H, м); 7.35 (1H, с, H-3 или H-5). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 281 [$\text{M}]^+$ (90), 266 (100), 220 (63), 163 (34). Найдено, %: С 68.22; Н 4.06; N 4.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 68.32; Н 3.94; N 4.98.

9-Бром-1-метил-4-нитро-1Н-бензо[*b*]фуоро[4,3,2-*ef*][1]бензоксепин (4b). Выход 53%, т. пл. 211–214 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.53 (3H, д, *J* = 7.6, CH_3); 5.58 (1H, м, H-1); 6.35 (1H, с, H-11); 6.93 (1H, д, *J* = 8.3, H-7); 7.28 (1H, с, H-10); 7.36 (1H, д, *J* = 1.9); 7.38 (1H, д, *J* = 1.9) (H-3 и H-5); 7.42 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 2.1, H-8). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 361 [$\text{M}]^+$ (95), 359 [$\text{M}]^+$ (100), 346 (57), 344 (59), 280 (51), 163 (53). Найдено, %: С 53.76; Н 2.50; Br 22.20; N 3.66. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{BrNO}_4$. Вычислено, %: С 53.36; Н 2.80; Br 22.19; N 3.89.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Ямсков, А. В. Самет, В. В. Семенов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 725 (2003).
2. A. V. Samet, E. P. Zakharov, V. V. Semenov, A. A. Gakh, A. C. Buchanan III, *Synth. Commun.*, **31**, 1441 (2001).
3. T. Severin, R. Schmitz, H.-L. Temme, *Chem. Ber.*, **97**, 467 (1964).

А. Н. Ямсков, А. В. Самет, В. В. Семенов

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: yamskov@yahoo.com*

Поступило в редакцию 08.04.2005

ХГС. – 2005. – № 6. – С. 917.