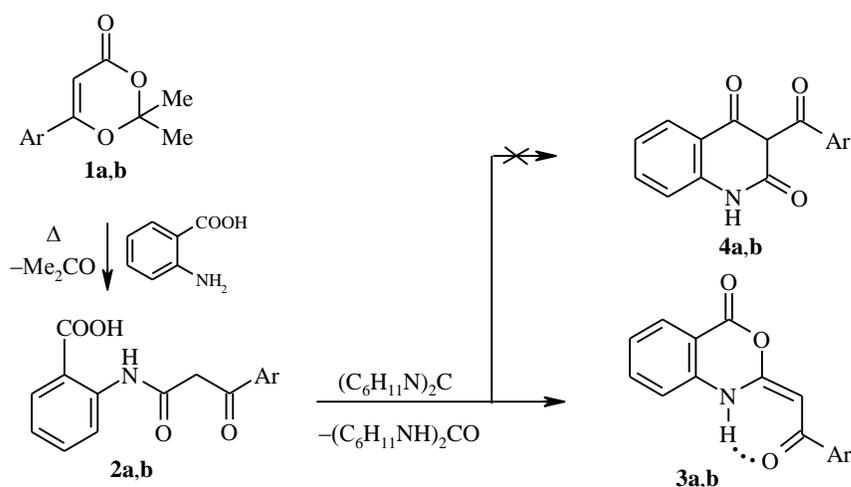


ЦИКЛИЗАЦИЯ *o*-КАРБОКСИАНИЛИДОВ АРОИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ – ПУТЬ К НОВОМУ КЛАССУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНАМИНОКЕТОНОВ

Ключевые слова: 2-ароилметил-3,1-бензоксазин-4-оны, *o*-карбоксианилиды ароил-уксусных кислот.

Удобным методом получения амидов ароилуксусных кислот является ароилацирование аминов [1] и амидов [2] ароилкетенами, генерируемы-ми при термоллизе 6-арил-2,2-диметил-4Н-1,3-диоксин-4-онов. Применение в качестве амина антралиновой кислоты представляет интерес благодаря возможности использования в дальнейших превращениях функциональной карбоксильной группы.

При термоллизе 6-арил-2,2-диметил-4Н-1,3-диоксин-4-онов **1a,b** в при-сутствии антралиновой кислоты нами получены *o*-карбоксианилиды ароилуксусных кислот **2a,b**, циклизующиеся под действием дициклогексилкарбодиимида с образованием *E*-2-ароилметил-2,4-дигидро-1Н-3,1-бензоксазин-4-онов **3a,b**.



1–4 a Ar = Ph, **b** Ar = *p*-MeOC₆H₄

Для продуктов внутримолекулярной циклизации на основании спектральных данных удается исключить структуру изомерных 3-ароил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-2,4-дионов **4a,b**, а описываемая реакция представляет собой препаративный метод получения представителей нового класса гетероциклических енаминокетонен.

***o*-Карбоксианилид бензоилуксусной кислоты (2a).** Раствор 1.00 г (4.9 ммоль) диок-синаона **1a** и 0.67 г (4.9 ммоль) антралиновой кислоты в 2 мл *m*-ксилола кипятят 10–15 мин, охлаждают, осадок отфильтровывают. Выход 1.10 г (79%). Т. пл. 177–178 °С (из этанола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3160 ш. (NH, COOH), 1698 (COOH), 1685 ш. (CONH, COPh), 1540 ("амид II"). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 4.31 (2H, с, CH₂); 7.18–8.44 (9H, гр. с, C₆H₄+C₆H₅); 11.26 (1H, с, NH); 13.60 (1H, уш. с, COOH). Найдено, %: С 67.76; Н 4.60; N 5.00. C₁₆H₁₃NO₄. Вычислено, %: С 67.84; Н 4.63; N 4.94.

***o*-Карбоксианилид 4-метоксибензоилуксусной кислоты (2b).** Синтезируют аналогично. Выход 1.07 г (70%). Т. пл. 175–176 °С (из этанола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3145 ш. (NH, COOH), 1703 (COOH), 1670 ш. (CONH, СОС₆H₄), 1533 ("амид II"). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: форма (А): 3.86 (3H, с, MeO); 4.22 (2H, с, CH₂); 7.05–8.44 (8H, гр. с, 2C₆H₄); 11.26 (1H, с, NH), 13.58 (1H, уш. с, COOH). Найдено, %: С 65.25; Н 4.80; N 4.45. C₁₇H₁₅NO₅. Вычислено, %: С 65.17; Н 4.83; N 4.47.

***E*-2-Фенацилиден-2,4-дигидро-1Н-3,1-бензоксазин-4-он (3a).** Раствор 0.95 г (3.35 ммоль) анилида **2a** и 0.69 г (3.35 ммоль) дициклогексилкарбодиимида в 20 мл 1,2-дихлорэтана кипятят 1 ч, охлаждают, осадок дициклогексилмочевины отфильтровывают, маточный раствор испаряют, остаток кристаллизуют из 2-пропанола. Выход 0.89 г (100%). Т. пл. 141–142 °С (из 2-пропанола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3050 ш. (NH в ВВС); 1762 (C₍₄₎=O); 1634 ш. (COPh в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 5.96 (1H, с, CH); 7.37–8.15 (9H, гр. с, C₆H₅ + C₆H₄); 14.26 (1H, с, NH). Найдено, %: С 72.39; Н 4.15; N 5.30. C₁₆H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 72.45; Н 4.18; N 5.28.

***E*-2-(4-Метоксибензоилметил)-2,4-дигидро-1Н-3,1-бензоксазин-4-он (3b).** Синтези-руют аналогично. Выход 0.99 г

(100%). Т. пл. 164–165 °С (из 2-пропанола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3040 ш. (NH в ВВС); 1750 ($\text{C}_{(4)}=\text{O}$), 1630 ш. (COC_6H_4 в ВВС). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 3.88 (3H, с, MeO); 5.88 (1H, с, CH); 6.96–8.13 (8H, гр. с, $2\text{C}_6\text{H}_4$); 14.27 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 55.48 (MeO); 83.93 ($\text{C}_{(2)}=\text{CH}$); 114.10 ($\text{C}_{(4a)}$); 121.25–129.35 (ArH); 137.00 ($\text{C}_{(8a)}$); 162.12 (C^4); 162.56 ($\text{C}_{(2)}$); 177.30 (COC_6H_4). Найдено, %: С 69.17; Н 4.48; N 4.75. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 69.15; Н 4.44; N 4.74.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-03-33024, 04-03-96033) и Министерства образования РФ (грант А03-2.11-55), спектры ЯМР сняты в ЦКП "Урал-ЯМР" (грант РФФИ № 00-03-40139).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, В. Л. Гейн, А. П. Козлов, О. В. Винокурова, *ЖОрХ*, **24**, 210 (1988).
2. Ю. С. Андрейчиков, О. В. Винокурова, В. Л. Гейн, *ЖОрХ*, **25**, 2431 (1989).

**Е. С. Востров, Н. Н. Мохнаткина, О. М. Попова,
М. В. Андраковский, А. Н. Масливец**

*Пермский государственный университет,
Пермь 614990, Россия
e-mail: koh2@psu.ru*

Поступило в редакцию 19.01.2004

ХГС. – 2004. – № 2. – С. 290
