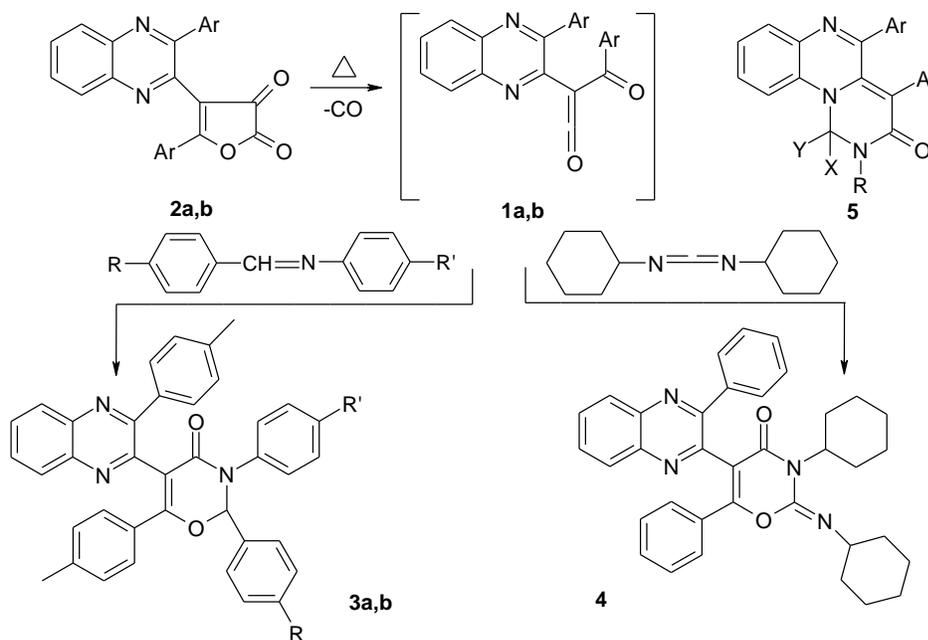


РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И КАРБОДИИМИДОВ К АРОИЛ(ХИНОКСАЛИНИЛ)КЕТЕНАМ

Ключевые слова: ароил(имидоил)кетены, 2,3-дигидро-2,3-фурандионы, 1,3-оксазин-4-оны, циклоприсоединение.

3-Арил-2-хиноксалинил(ароил)кетены **1a,b**, генерируемые при термолизе 3-арил-2-(2-арил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-3-фурил)хиноксалинов **2a,b**, в отсутствие других партнеров вступают в реакцию [4+2]-циклодимеризации, причем одна молекула кетена участвует в ней в качестве диенофила связью C=C кетенового фрагмента, а другая – в качестве диена – сопряженной системой связей C=C–C=N имидоилкетенового фрагмента [1]. В отличие от реакции циклодимеризации, попытки "перехвата" ароил-(имидоил)кетенов **1a,b** циклическими кетонами приводят к образованию соответствующих [4+2]-циклоаддуктов с участием связи C=O кетонов у сопряженной системы связей C=C–C=O ароилкетенового фрагмента [2]. Обе описанные реакции, судя по данным ТСХ реакционной массы, протекают практически региоселективно.

Нами найдено, что "перехват" ароил(имидоил)кетенов **1a,b** основаниями Шиффа или дициклогексилкарбодиимидом также практически региоселективно приводит к образованию соответствующих [4+2]-циклоаддуктов **3a,b, 4**.



1, 2 a Ar = Ph, b Ar = *p*-MeC₆H₄; 3 a R = Br, R' = OMe, b R = OMe, R' = Br

Спектральные характеристики соединений **3a,b, 4**, в особенности характерный вид мультиплета четырех протонов хиноксалинового фрагмента, практически совпадающий с таковым у модельных продуктов циклоприсоединения циклических кетонов [2], структура которых подтверждена РСА, позволяют отвергнуть для соединений **3a,b, 4** изомерную структуру **5** и свидетельствуют об участии в реакции [4+2]-циклоприсоединения связи C=N азометинов или карбодиимидов и сопряженной системы связей C=C–C=O ароил(имидоил)кетенов **1a,b**.

2-(2-*n*-Бромфенил-3-*n*-метоксифенил-4-оксо-6-*n*-толил-3,4-дигидро-2Н-1,3-оксазин-5-ил)-3-*n*-толилхиноксалин (3a). Раствор 1 ммоль фурандиона **2b** и 1.1 ммоль *N-n*-бром-бензильден-*n*-анизидина в 5 мл абсолютного *n*-ксилола выдерживают 20 мин при 138–140 °С, охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок. Выход 78%. Т. пл. 210–211 °С (из CH₃CN). ИК спектр

(вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6 , ГМДС), δ , м. д.: 2.19 (3H, с, CH_3); 2.38 (3H, с, CH_3); 3.71 (3H, с, OCH_3); 6.81–7.68 (17H, м, $4\text{C}_6\text{H}_4 + \text{CH}$); 7.86 (2H, м, 6-, 7- $\text{H}_{\text{хинокс}}$); 8.07, 8.11 (2H, м, 5-, 8- $\text{H}_{\text{хинокс}}$). Найдено, %: С 70.01; Н 4.66; Br 12.07; N 6.21. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{BrN}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 70.06; Н 4.52; Br 11.95; N 6.28.

2-(3-*п*-Бромфенил-2-*п*-метоксифенил-4-оксо-6-*п*-толил-3,4-дигидро-2Н-1,3-оксазин-5-ил)-3-*п*-толилхиноксалин (3b). Получают аналогично. Выход 80%. Т. пл. 171–172 °С (из CH_3CN). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1650 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6 , ГМДС), δ , м. д.: 2.19 (3H, с, CH_3); 2.38 (3H, с, CH_3); 3.77 (3H, с, OCH_3); 6.80–7.51 (17H, м, $4\text{C}_6\text{H}_4 + \text{CH}$); 7.86 (2H, м, 6-, 7- $\text{H}_{\text{хинокс}}$); 8.06, 8.12 (2H, м, 5-, 8- $\text{H}_{\text{хинокс}}$). Найдено, %: С 70.07; Н 4.09; Br 11.77. N 6.31. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{BrN}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 70.06; Н 4.52; Br 11.95; N 6.28.

2-(4-Оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-циклогексимино-3,4-дигидро-2Н-1,3-оксазин-5-ил)-3-фенилхиноксалин (4). Получают аналогично. Выход 92%. Т. пл. 168–170 °С (из ацетонитрила). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1675 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6 , ГМДС), δ , м. д.: 1.01–1.80 (20H, м, 10CH_2); 3.70 (1H, м, NCH); 4.56 (1H, м, NCH); 7.00–7.45 (10H, м, 2Ph); 7.93 (2H, м, 6-, 7- $\text{H}_{\text{хинокс}}$); 8.12, 8.15 (2H, м, 5-, 8- $\text{H}_{\text{хинокс}}$). Найдено, %: С 77.90; Н 6.67; N 10.25. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 77.67; Н 6.52; N 10.06.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Ю. Лисовенко, О. П. Красных, З. Г. Алиев, Е. С. Востров, О. П. Тарасова, А. Н. Ма-сливец, *ХГС*, 1429 (2001).
2. Н. Ю. Лисовенко, А. Н. Масливец, З. Г. Алиев, *ХГС*, 140 (2003).

Н. Ю. Лисовенко, А. Н. Масливец

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

Поступило в редакцию 20.06.2003

ХГС. – 2004. – № 2. – С. 288
