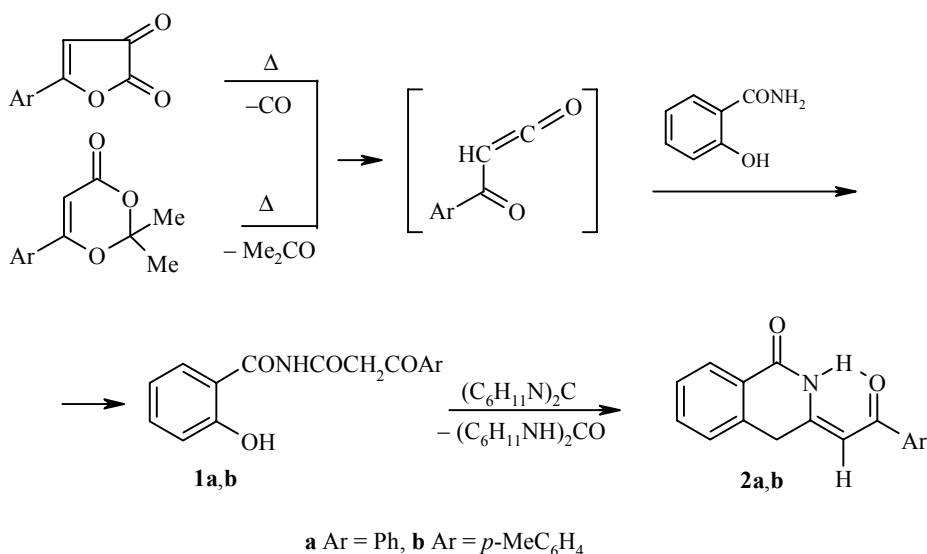


***E*-2-АРОИЛМЕТИЛЕН-3,4-ДИГИДРО-2Н-1,3-БЕНЗОКСАЗИН-4-ОНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНАМИНОКЕТОНОВ**

Ключевые слова: 2-ароилметилден-1,3-бензоксазин-4-оны, *o*-гидрокси-бензоиламиды ароилуксусных кислот.

Ароилкетены, генерируемые термическим декарбонилированием 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов, реагируют с амидом салициловой кислоты региоселективно, с образованием продуктов *N*-ароилацетилирования – *N*-*o*-гидроксибензоиламидов ароилуксусных кислот **1a,b**; без термолиза реакция не идет [1]. Подтверждением структуры образующихся продуктов может служить их образование из 6-арил-2,2-диметил-4Н-1,3-диоксин-4-онов, также генерирующих ароилкетены при термолизе, и амида салициловой кислоты. Попытки внутримолекулярной циклизации амидов **1a,b**, проводимые путем нагревания, к успеху не привели – происходит разложение реакционной массы.

Нами разработан препаративный способ внутримолекулярной циклизации амидов **1a,b** под действием дициклогексилкарбодимида с выделением дициклогексилмочевины и образованием *E*-2-ароилметилден-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-4-онов **2a,b**, существующих в форме с ВВС *N*-хелатного типа между группой N₍₃₎H и атомом кислорода карбонильной группы боковой цепи.



Следует отметить, что соединения **2** представляют собой новый класс гетероциклических енаминокетоноров – их литературный поиск, а также машинный поиск по базам данных CAS и Beilstein не привел к успеху.

***E*-2-Фенацилиден-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-4-он (2a).** Раствор 0.50 г (1.765 ммоль) амида **1a** и 0.36 г (1.765 ммоль) дициклогексилкарбодимида в 10 мл абсолютного диоксана кипятят 1 ч, охлаждают, осадок дициклогексилмочевины отфильтровывают, маточник отгоняют, остаток кристаллизуют из бензола. Выход 0.40 г (85%). Т. пл. 198–199 °С (бензол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 1700 (C⁴=O), 1630 шир. (COPh). Спектр 1430

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 6.05 (1H, с, CH); 7.24–8.10 (9H, гр. с, ArH); 13.29 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 265 (68) $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 72.44; Н 4.20; N 5.28. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 72.45; Н 4.18; N 5.28. М 265.

E-2-*n*-Толуилметилен-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин-4-он (**2b**) синтезируют аналогично. Выход 0.40 г (82%). Т. пл. 185–186 °С (бензол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1705 ($\text{C}^4=\text{O}$), 1640 шир. (СОAr). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2.40 (3H, с, Me); 6.00 (1H, с, CH); 7.21–8.08 (8H, гр. с, ArH); 13.29 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 21.53 (Me); 81.09 ($\text{C}_{(2)}=\text{CH}$); 116.35 ($\text{C}_{(4a)}$); 125.20–142.91 (Ar); 153.88 ($\text{C}_{(8a)}$); 156.78 ($\text{C}_{(2)}$); 160.26 ($\text{C}_{(4)}$); 189.61 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 73.18; Н 4.79; N 5.03. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 73.11; Н 4.69; N 5.01.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 03-03-06634, 01-03-32641, 02-03-96411), спектры ЯМР сняты в ЦКП "Урал-ЯМР" (грант РФФИ № 00-03-40139).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, Т. Н. Токмакова, Л. А. Шурова, И. Б. Подвинцев, З. Д. Белых, С. Н. Шуруп, *Хим. журн. уральских университетов*, **1**, 186 (1992).

А. А. Новиков, Е. С. Востров, А. Н. Масливец

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

Поступило в редакцию 14.07.2003

ХГС. – 2003. – № 9. – С. 1430

ТАНДЕМНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА – ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ТЕТРАФТОРБЕНЗОБАРРЕЛЕНА С ГЕТАРЕНСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

Ключевые слова: диены, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

Ранее были детально исследованы реакции тетрафторбензобаррелена (**1**) с арен- и метансульфенилгалогенидами [1].

В настоящей работе с целью развития нового подхода к синтезу серосодержащих гетероциклов [2] изучено взаимодействие диена **1** с гетаренсульфенилхлоридами, содержащими в гетарильном фрагменте потенциально нуклеофильный атом азота. Нами установлено, что система перхлорат лития–нитрометан стимулирует циклоприсоединение 1-фенил-тетразол-5- и 1,3-бензотиазол-2-сульфенилхлоридов (**2a** и **2b**) к диену **1**, причем