

Н. Ю. Лисовенко*, Д. Д. Некрасов, В. И. Карманов^а

ТЕРМОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
5-АРИЛ-4-ХИНОКСАЛИН-2-ИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ
В ПРИСУТСТВИИ *N*-ЦИАНОСОЕДИНЕНИЙ

Термолизом 5-арил-4-хиноксалинилфуран-2,3-дионов в присутствии *трет*-бутилцианамиды, 4-морфолинокарбонитрила, *N*-цианоамида бензойной кислоты получены 6-арил-5-хиноксалинил-1,3-оксазин-4-оны.

Ключевые слова: ароил(имидоил)кетены, 1,3-оксазин-4-оны, *N*-цианосоединения, [4+2]-циклоприсоединение.

Ароилкетены, генерируемые из 4-незамещённых 5-арилфуран-2,3-дионов, вступают в гетерореакции Дильса–Альдера с *N*-цианосоединениями [1–3], причём ароилкетеновый фрагмент выступает в качестве диена, а связь $C\equiv N$ *N*-цианосоединения – в качестве диенофила.

Наличие хиноксалинового фрагмента в положении 4 молекулы 5-арилфуран-2,3-диона приводит в термолитических реакциях к соответствующим ароил(имидоил)кетенам, у которых есть альтернативные пути циклоприсоединения по ароилкетеновому или по имидоилкетеновому фрагменту. В отсутствие партнёров по реакции они межмолекулярно димеризуются, причём одна молекула кетена участвует в качестве диена сопряжённой имидоилкетеновой системой связей, а другая – в качестве диенофила связью $C=C$ ароилкетенового фрагмента [4]. В присутствии активных диенофилов циклоприсоединение идёт по ароилкетеновому фрагменту ароил(имидоил)кетена [5, 6].

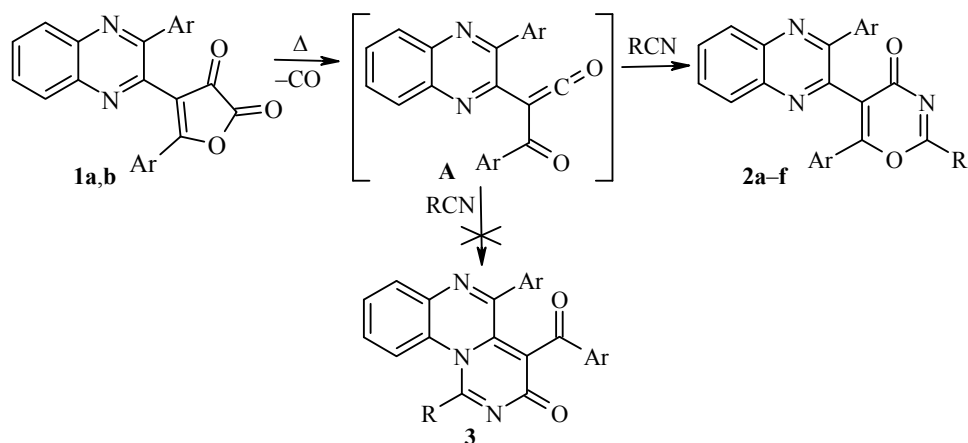
Возможность реализации обоих направлений циклоприсоединения ароил(имидоил)кетенов, генерируемых из 5-арил-4-хиноксалинилфуран-2,3-дионов, исследована нами на *N*-цианосоединениях, которые содержат при цианогруппе заместители, обладающие различными электронными эффектами.

Термолизом фурандионов **1a,b** с коммерчески доступными *трет*-бутилцианамидом, 4-морфолинокарбонитрилом, *N*-цианоамидом бензойной кислоты были получены замещённые 6-арил-5-хиноксалинил-1,3-оксазин-4-оны **2a–f** (табл. 1, 2).

Образование соединений **2a–f** происходит, по-видимому, вследствие реакции [4+2]-циклоприсоединения ароилкетенового фрагмента ароил(имидоил)кетенов **A**, генерируемых из фурандионов **1a,b**, по связи $C\equiv N$ *N*-цианоамидного реагента.

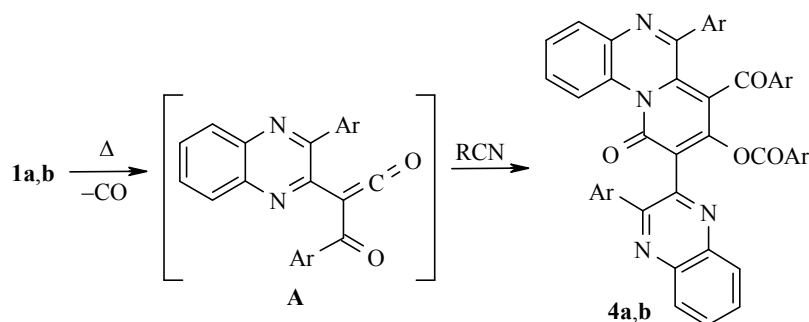
Отсутствие в ИК спектрах полученных соединений полос поглощения, характерных для кетонного карбонила ароильного фрагмента, позволяет исключить образование изомерной структуры **3**.

Ранее проведённое моделирование взаимодействия бензоилкетена, генерируемого из 5-фенилфуран-2,3-дионов, с соединениями, содержащими связь $C\equiv N$, полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении MNDO-PM3 показало, что реакция протекает по псевдоперициклическому механизму [7]. Можно предположить, что образование соединений **2a–f** будет происходить по аналогичному механизму.



1 a Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeC₆H₄; **2 a** Ar = Ph, R = *t*-BuNH; **b** Ar = 4-MeC₆H₄, R = *t*-BuNH;
c Ar = Ph, R = морфолин-4-ил; **d** Ar = 4-MeC₆H₄, R = морфолин-4-ил; **e** Ar = Ph, R = PhCONH;
f Ar = 4-MeC₆H₄, R = PhCONH

В отличие от *трет*-бутилцианамид, 4-морфолинокарбонитрила и *N*-цианоамида бензойной кислоты алифатические и ароматические нитрилы не взаимодействуют с ароил(имидоил)кетенами **A**. В ходе реакции были выделены только димеры **4a,b**, физико-химические характеристики которых и ранее полученных образцов совпадают [4].



R = Me, 4-EtOC₆H₄, 2,4-(EtO)₂C₆H₃, 4-Me₂NC₆H₄

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C (растворитель)	Выход, %
		C	H	N		
2a	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₂	<u>74.99</u>	<u>5.34</u>	<u>12.47</u>	275–276 (MeCN)	76
		74.98	5.39	12.49		
2b	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ O ₂	<u>75.66</u>	<u>5.95</u>	<u>11.70</u>	277–279 (MeCN)	87
		75.61	5.92	11.76		
2c	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₃	<u>72.68</u>	<u>4.77</u>	<u>12.16</u>	180–181 (PhMe)	78
		72.71	4.79	12.11		
2d	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₃	<u>73.51</u>	<u>5.38</u>	<u>11.49</u>	231–233 (PhMe)	75
		73.45	5.34	11.42		
2e	C ₃₁ H ₂₀ N ₄ O ₃	<u>74.91</u>	<u>4.11</u>	<u>11.31</u>	243–245 (PhMe)	60
		74.99	4.06	11.28		
2f	C ₃₃ H ₂₄ N ₄ O ₃	<u>75.52</u>	<u>4.60</u>	<u>10.61</u>	194–196 (PhMe)	67
		75.56	4.61	10.68		

Это объясняется, по-видимому, тем, что реакция взаимодействия ароил-(имидоил)кетенов с непредельными соединениями является реакцией [4+2]-циклоприсоединения с обращёнными, по сравнению с обычной реакцией Дильса–Альдера, электронными требованиями. Поэтому в реакцию с ароил-(имидоил)кетенами вступают только цианиды, у которых связь C≡N активирована сильными электронодонорными группами.

Таким образом, исследование термолитических превращений фуран-2,3-дионов в присутствии *N*-цианосоединений показало региоспецифичный характер такого взаимодействия. В ходе реакции образуются единственные продукты циклоприсоединения диенофилов по ароилкетеновому фрагменту ароил(имидоил)кетенов – замещённые 1,3-оксазин-4-оны. Оценка реакционной способности соединений, содержащих связи C≡N, в межмолекулярной реакции циклоприсоединения с кетенами показала, что реакция протекает лишь с цианосоединениями, активированными сильными электронодонорными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре ФСМ-1201 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H получены на приборе Mercury 300 plus (300 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе элементного состава LECO CHNS-932. Температуры плавления определены на приборе ПТП-2. Химическую чистоту соединений и протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент гексан–EtOAc, 5:2, детектирование парами иода.

2-трет-Бутиламино-6-фенил-5-(3-фенилхиноксалин-2-ил)-4H-1,3-оксазин-4-он (2a). Раствор 378 мг (1 ммоль) фурандиона **1a** и 98 мг (1 ммоль) *трет*-бутилцианоамида в 15 мл абсолютного *n*-ксилола, кипятят 30 мин, растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают.

Соединения **2b–f** синтезированы аналогично соединению **2a**.

2-трет-Бутиламино-6-(4-метилфенил)-5-[3-(4-метилфенил)хиноксалин-2-ил]-4H-1,3-оксазин-4-он (2b) получен из фурандиона **1b** и *трет*-бутилцианоамида.

2-(Морфолин-4-ил)-6-фенил-5-(3-фенилхиноксалин-2-ил)-4H-1,3-оксазин-4-он (2c) получен из фурандиона **1a** и 4-морфолинокарбонитрила.

6-(4-Метилфенил)-5-[3-(4-метилфенил)хиноксалин-2-ил]-2-(морфолин-4-ил)-4H-1,3-оксазин-4-он (2d) получен из фурандиона **1b** и 4-морфолинокарбонитрила.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.
2a	1668 (CON), 3220 (уш, NH)	1.40 (9H, с, C(CH ₃) ₃); 6.99–8.18 (14H, м, H Ar); 8.32 (1H, с, NH)
2b	1664 (CON), 3219 (уш, NH)	1.44 (9H, с, C(CH ₃) ₃); 2.26 (3H, с, CH ₃); 2.37 (3H, с, CH ₃); 7.00–8.20 (12H, м, H Ar); 8.33 (1H, с, NH)
2c	1668 (CON)	3.74 (8H, уш. с, 4CH ₂ морфолин); 7.11–8.21 (14H, м, H Ar)
2d	1674 (CON)	2.26 (3H, с, CH ₃); 2.37 (3H, с, CH ₃); 3.74 (8H, уш. с, 4CH ₂ морфолин); 7.06–8.20 (12H, м, H Ar)
2e	1662 (CON), 3228 (уш, NH)	7.49–8.23 (19H, м, H Ar); 11.88 (1H, с, NH)
2f	1666 (CON), 3231 (уш, NH)	2.45 (3H, с, CH ₃); 2.52 (3H, с, CH ₃); 7.25–8.02 (17H, м, H Ar); 11.63 (1H, с, NH)

***N*-[4-Оксо-6-фенил-5-(3-фенилхиноксалин-2-ил)-4*H*-[1,3]оксазин-2-ил]бензамид (2e)** получен из фурандиона **1a** и *N*-цианоамида бензойной кислоты.

***N*-{6-(4-Метилфенил)-4-оксо-5-[3-(4-метилфенил)хиноксалин-2-ил]-4*H*-[1,3]-оксазин-2-ил}бензамид (2f)** получен из фурандиона **1b** и *N*-цианоамида бензойной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края (проект МИГ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, Д. Д. Некрасов, *ХГС*, 166 (1985). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **21**, 132 (1985).]
2. Д. Д. Некрасов, С. В. Кольцова, Ю. С. Андрейчиков, *Журн. орган. химии*, **31**, 591 (1995).
3. Ю. С. Андрейчиков, Д. Д. Некрасов, *Журн. орган. химии*, **20**, 1755 (1984).
4. А. Н. Масливец, Н. Ю. Лисовенко, О. П. Красных, О. П. Тарасова, З. Г. Алиев, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 785 (2002).
5. Н. Ю. Лисовенко, А. Н. Масливец, З. Г. Алиев, *Журн. орган. химии*, **40**, 1094 (2004).
6. Н. Ю. Лисовенко, А. Н. Масливец, З. Г. Алиев, *Журн. орган. химии*, **43**, 111 (2007).
7. Д. Д. Некрасов, С. Н. Шуруп, в кн. *Перспективы развития естественных наук в высшей школе. Тр. междунар. науч. конф.*, Пермь, 2001, т. 1, с. 56.

*Пермский государственный национальный
исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия
e-mail: lisovn@mail.ru*

Поступило 29.05.2011

^a *Институт технической химии УрО РАН,
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия
e-mail: info@itc.perm.ru*