

Найдено, %: С 61.99; Н 3.93; N 10.30; S 11.81. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 62.21; Н 3.73; N 10.36; S 11.86.

**3-[2-оксо-2-(2-фурил)этилиден]-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-он (4).** Смесь 1.00 г (3 ммоль) 3-гидрокси-5-(3-гидроксифенил)-1-(тиазол-2-ил)-4-фураноил-3-пирролин-2-она (**2**) и 0.32 г (5 ммоль) *o*-фенилендиамина в 10 мл ледяной AcOH кипятят 3 ч, охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход 0.82 г (64%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 284–286 °С (AcOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.56 (1H, с, =CH); 6.60–6.70 (1H, м, H-3 Fur); 7.01–7.10 (3H, м, H-5,6,7); 7.21 (1H, д, *J* = 3.7, H-8); 7.32–7.40 (1H, м, H-4 Fur); 7.82–7.88 (1H, м, H-5 Fur); 11.84 (1H, с, 4-NH); 13.11 (1H, с, 1-NH). Найдено, %: С 65.94; Н 3.86; N 11.02. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 66.14; Н 3.96; N 11.02.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. R. Vaughan, R. C. Gripp, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4370 (1960).
2. В. Л. Гейн, Л. Ф. Гейн, А. В. Катаева, *XTC*, 1692 (1999). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **35**, 1487 (1999).]
3. В. Л. Гейн, Э. В. Воронина, Ю. С. Андрейчиков, *Журн. орган. химии*, **27**, 1951 (1991).
4. Т. А. Силина, Н. А. Пулина, Л. Ф. Гейн, В. Л. Гейн, *XTC*, 844 (1998). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **34**, 739 (1998).]
5. Ю. С. Андрейчиков, С. Г. Питиримова, Р. Ф. Сараева, В. Л. Гейн, Г. Д. Плахина, Л. А. Воронова, *XTC*, 407 (1978). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **14**, 336 (1978).]

**В. Л. Гейн\*, М. А. Марьясов, Т. А. Силина**

Пермская государственная  
фармацевтическая академия,  
ул. Полевая, 2, Пермь 614000, Россия  
e-mail: geinvl48@mail.ru

Поступило 2.03.2012

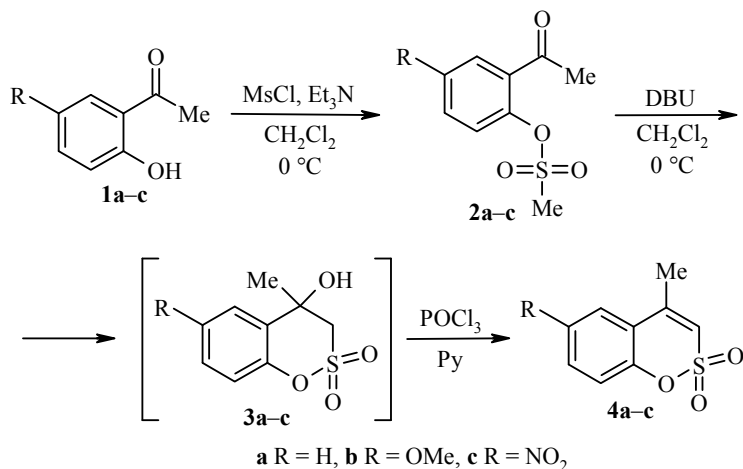
XTC. – 2012. – № 6. – С. 1042

#### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-МЕТИЛ-1,2-БЕНЗОКСАТИИН-2,2-ДИОКСИДОВ

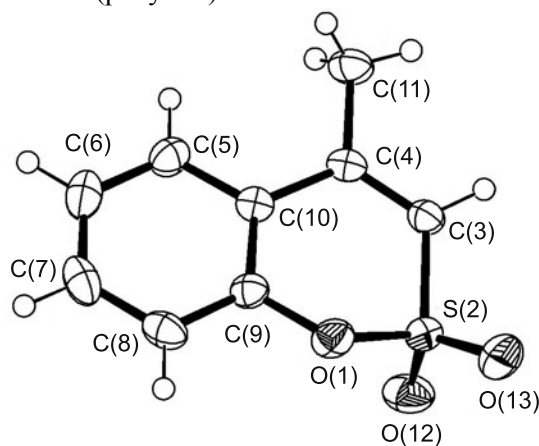
**Ключевые слова:** 1,2-бензоксатиин-2,2-диоксиды, 2-гидроксиацетофеноны, внутримолекулярное присоединение, мезилирование.

Мы предлагаем эффективный метод синтеза производных 4-метил-1,2-бензоксатиин-2,2-диооксида **4a–c** из доступных 2-гидроксиацетофенонов **1a–c**, которые подвергаются мезилированию с образованием соединений **2a–c**. Нами было обнаружено, что, вопреки литературным данным [1], внутримолекулярная конденсация соединения **2a** [2] с образованием соединения **4a** в пиридине в присутствии KOH не происходит. Нами показано, что внутримолекулярная циклизация соединений **2a–c** с образованием предположительно гидрокси-производных **3a–c** легко происходит в присутствии сильного органического основания 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ, DBU). Последующая

дегидратация соединений **3a–c** с использованием  $\text{POCl}_3$  приводит к образованию соединений **4a–c**.



Структура полученных соединений **4a–c** подтверждена данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, элементного анализа, а также рентгеноструктурным анализом соединения **4a** (рисунок).



Строение молекулы соединения **4a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Varian 400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{DMCO-d}_6$  относительно остаточных сигналов растворителя (2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Элементный анализ проведён на аппарате Elemental Analyzer EA 1108. Температуры плавления для кристаллических веществ определены на аппарате SRS OptiMelt.

**2-Ацетилфенилметансульфонат (2a).** 1.77 мл (14.70 ммоль) 2-гидроксиацетофенона (**1a**) растворяют в 25 мл абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , добавляют 2.45 мл (17.64 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ . К полученной смеси при 0 °C по каплям добавляют 1.83 мл (23.67 ммоль)  $\text{MeSO}_2\text{Cl}$ . Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, после чего добавляют 50 мл воды и экстрагируют 100 мл  $\text{EtOAc}$ . Органический слой отделяют, промывают раствором  $\text{NaCl}$  и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривают в вакууме. Выход 2.88 г (>99%), жёлтое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.57 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 3.45 (3H, с,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ); 7.47–7.52 (2H, м, H Ar); 7.65–7.70 (1H, м, H Ar); 7.78–7.82 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.2 ( $\text{COCH}_3$ ); 38.0 ( $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ); 123.4; 127.5; 130.2; 133.3; 133.5; 145.9 (C Ar); 197.9 (CO).

**2-Ацетил-4-метоксифенилметансульфонат (2b).** Получают аналогично соединению **2a** из 0.60 г (3.61 ммоль) 2-гидрокси-5-метоксиацетофенона (**1b**), 0.75 мл (5.42 ммоль) Et<sub>3</sub>N и 0.45 мл (5.81 ммоль) MeSO<sub>2</sub>Cl в 10 мл абс. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выход 0.84 г (96%), жёлтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.56 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 3.40 (3H, с, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.82 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.20 (1H, д, д, *J* = 3.2, *J* = 9.0, H-5); 7.26 (1H, д, *J* = 3.2, H-3); 7.41 (1H, д, *J* = 9.0, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 30.1 (COCH<sub>3</sub>); 37.6 (SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 55.8 (OCH<sub>3</sub>); 114.5; 118.3; 124.7; 134.4; 139.1; 157.7 (C Ar); 197.8 (CO). Найдено, %: C 48.91; H 4.98. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: C 49.17; H 4.95.

**2-Ацетил-4-нитрофенилметансульфонат (2c).** Получают аналогично соединению **2a** из 0.60 г (3.31 ммоль) 2-гидрокси-5-нитроацетофенона (**1c**), 0.69 мл (4.97 ммоль) Et<sub>3</sub>N и 0.41 мл (5.33 ммоль) MeSO<sub>2</sub>Cl в 20 мл абс. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выход 0.87 г (>99%), жёлтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.65 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 3.59 (3H, с, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.79 (1H, д, *J* = 9.0, H-6); 8.50 (1H, д, д, *J* = 2.9, *J* = 9.0, H-5); 8.55 (1H, д, *J* = 2.9, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 30.3 (COCH<sub>3</sub>); 38.4 (SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 124.8; 125.3; 128.2; 133.9; 145.7; 150.0 (C Ar); 196.3 (CO). Найдено, %: C 41.47; H 3.54; N 5.37. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub>S. Вычислено, %: C 41.70; H 3.50; N 5.40.

**4-Метил-1,2-бензоксатинн-2,2-диоксид (4a).** 3.37 г (15.72 ммоль) соединения **2a** растворяют в 11 мл абс. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, охлаждают до 0 °С, добавляют 2.35 мл (15.72 ммоль) ДБУ и перемешивают реакционную смесь при 0 °С в течение 3.5 ч. Растворитель упаривают, добавляют 8 мл пиридина и 1.85 мл (19.85 ммоль) POCl<sub>3</sub>. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч, затем выливают в воду, отфильтровывают осадок и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 1.74 г (56%). Светло-коричневые кристаллы. Т. пл. 87–88 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.38 (3H, д, *J* = 1.4, CH<sub>3</sub>); 7.39 (1H, к, *J* = 1.4, H-3); 7.42–7.48 (2H, м, H Ar); 7.61 (1H, д, т, *J* = 1.5, *J* = 7.8, H Ar); 7.78 (1H, д, д, *J* = 1.5, *J* = 7.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 18.9 (CH<sub>3</sub>); 118.7; 119.3; 120.5; 126.2; 127.2; 132.6; 145.5; 149.9. Найдено, %: C 55.12; H 4.23. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 55.09; H 4.11.

**4-Метил-6-метокси-1,2-бензоксатинн-2,2-диоксид (4b).** Получают аналогично соединению **4a** из 0.83 г (3.39 ммоль) соединения **2b**, 0.51 мл (3.39 ммоль) ДБУ в 10 мл абс. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 0.95 мл (10.17 ммоль) POCl<sub>3</sub> в 8 мл пиридина. Выход 0.63 г (83%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 161–162 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, д, *J* = 1.4, CH<sub>3</sub>); 3.84 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.16 (1H, д, д, *J* = 3.0, *J* = 9.0, H-7); 7.23 (1H, д, *J* = 3.0, H-5); 7.35–7.40 (2H, м, H-3,8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 18.9 (CH<sub>3</sub>); 55.9 (OCH<sub>3</sub>); 111.5; 117.9; 119.7 (2C); 121.4; 143.6; 145.4; 156.8. Найдено, %: C 53.16; H 4.51. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 53.09; H 4.46.

**4-Метил-6-нитро-1,2-бензоксатинн-2,2-диоксид (4c).** 0.86 г (3.31 ммоль) соединения **2c** растворяют в 10 мл абс. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, добавляют при 0 °С 0.49 мл (3.31 ммоль) ДБУ и перемешивают реакционную смесь при 0 °С в течение 3.5 ч, после чего выливают в смесь льда и 10% HCl, экстрагируют EtOAc (3 × 30 мл), промывают насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl (4 × 40 мл) и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, добавляют 5 мл пиридина и 0.92 мл (9.94 ммоль) POCl<sub>3</sub>. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4.5 ч, затем выливают в воду, отфильтровывают осадок и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0.27 г (34%). Светло-коричневые кристаллы. Т. пл. 148–149 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.48 (3H, д, *J* = 1.4, CH<sub>3</sub>); 7.66 (1H, к, *J* = 1.4, H-3); 7.74 (1H, д, *J* = 9.0, H-8); 8.44 (1H, д, д, *J* = 2.8, *J* = 9.0, H-7); 8.54 (1H, д, *J* = 2.8, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 19.0 (CH<sub>3</sub>); 120.3; 120.6; 121.1; 122.8; 127.5; 144.7; 144.9; 153.7. Найдено, %: C 44.96; H 2.86; N 5.72. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>S. Вычислено, %: C 44.81; H 2.92; N 5.81.

**Рентгеноструктурный анализ соединения 4a.** Монокристаллы соединения **4a** (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S) выращены из раствора в этаноле. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1465 независимых отражений с *I* > 2σ(*I*) измерены при температуре 190 К на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker-Nonius КаппаCCD (MoKα излучение, λ 0.71073 Å). Кристаллы соединения **4a** моноклинные, *a* 6.979(2), *b* 9.182(4), *c* 14.959(6) Å; β 114.420(17)°; *V* 872.8(6) Å<sup>3</sup>; *M* 196.21; *Z* 4; *d*<sub>выч</sub> 1.493 г/см<sup>3</sup>;

пространственная группа симметрии  $P2_1/c$ . Структура расшифрована прямым методом по программе SIR2008 [3] и уточнена полноматричным МНК по программе SHELXL97 [4]. Окончательное значение факторов расходимости  $R$  0.0435 и  $R_w$  0.1059. Кристаллографические характеристики, координаты атомов и их тепловые параметры, длины связей, значения валентных углов в молекуле соединения **4a** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 865817).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского социального фонда (№. 2009/0203/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/023).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. M. Philbin, E. R. Stuart, R. F. Timoney, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 4414 (1956).
2. S. Ruchirawat, T. Mutarapat, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1205 (2001).
3. M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 381 (2005).
4. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

**А. Грандана, А. Ф. Мишнёв, И. В. Возный, Р. Жалубовскис\***

*Латвийский институт органического синтеза  
ул. Айткрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия  
e-mail: raivis@osi.lv*

*Поступило 29.02.2012*

ХГС. – 2012. – № 6. – С. 1044

#### НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 4,6,6-ТРИМЕТИЛ-2-ОКСО-1,2,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН- 3-НИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ $POCl_3$

**Ключевые слова:** 2-(1-амино-6,6-диметил-8-оксо-5,6,7,8-тетрагидро[2,7]нафтиридин-3-ил)-3,5-диметилгекса-2,4-диеннитрил, 4,6,6-триметил-2-оксо-1,2,5,6-тетрагидропиридин-3-нитрил, оксихлорид фосфора.

Нафтиридины, в частности 2,7-нафтиридины, являясь важным классом гетероциклических соединений, привлекают к себе внимание как с точки зрения использования в органическом синтезе [1], так и при поиске биологически активных веществ [2, 3]. Химия 2,7-нафтиридинов широко представлена в многочисленных обзорах [4–8]. Особенно хотелось бы выделить несколько работ, посвящённых тетрагидро-2,7-нафтиридинам [9–11]. Целью нашей работы является синтез 2-(1-амино-6,6-диметил-8-оксо-5,6,7,8-тетрагидро[2,7]нафтиридин-3-ил)-3,5-диметилгекса-2,4-диеннитрила (**2**) принципиально новой перегруппировкой пиридона **1** в присутствии  $POCl_3$ . Предполагаемый механизм образования нафтиридина **2** включает димеризацию интермедиата **3** под действием  $POCl_3$ , раскрытие пиридонового кольца и последующую циклоконденсацию с ароматизацией и образованием пиридинового кольца.