

(C-5 Fur); 150.6 (C-2 Fur); 162.5; 168.3 (NCO); 171.6 (OCO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 406  $[M]^+$  (42), 293 (58), 252 (33), 232 (10), 198 (100), 175 (23), 146 (19), 113 (63), 80 (98), 53 (37), 43 (37). Найдено, %: С 65.11; Н 4.55; N 7.01.  $C_{22}H_{18}N_2O_6$ . Вычислено, %: С 65.02; Н 4.46; N 6.89.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 10-03-00177а. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Центра прецизионных инструментальных методов анализа "ПРИМА" ЦКП РУДН за проведение спектральных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. I. Zubkov, I. K. Airiyan, A. A. Dzyubenko, N. I. Yudina, V. P. Zaytsev, E. V. Nikitina, A. V. Varlamov, V. N. Khrustalev, D. G. Grudin, *J. Heterocycl. Chem.*, **47**, 400 (2010).
2. M. Baghbanzadeh, P. Salehi, M. Dabiri, G. Kozehgary, *Synthesis*, 344 (2006).
3. F. I. Zubkov, J. D. Ershova, A. A. Orlova, V. P. Zaytsev, E. V. Nikitina, A. S. Peregudov, A. V. Gurbanov, R. S. Borisov, V. N. Khrustalev, A. M. Maharramov, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **65**, 3789 (2009).
4. F. I. Zubkov, I. K. Airiyan, K. F. Turchin, V. P. Zaytsev, A. V. Gurbanov, A. M. Maharramov, V. N. Khrustalev, A. S. Peregudov, E. V. Nikitina, A. V. Varlamov, *Synthesis*, 4235 (2009).

**В. П. Зайцев\***, **Ф. И. Зубков**, **Е. Л. Моторыгина**,  
**М. Г. Горбачева**, **Е. В. Никитина**, **А. В. Варламов**

Российский университет дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия  
e-mail: vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

Поступило 20.09.2011

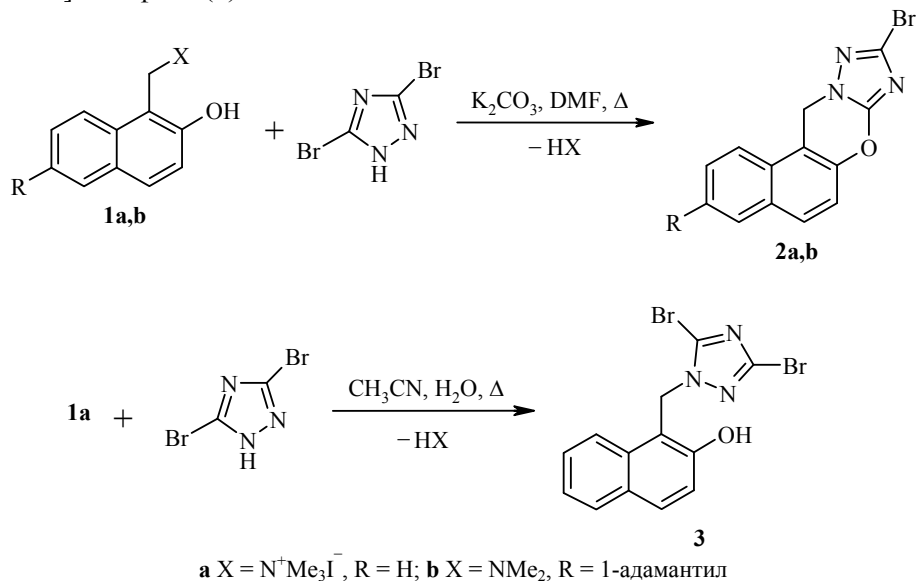
ХГС. – 2011. – № 12. – С. 1909

#### СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НАФТО[1,2-*e*][1,2,4]ТРИАЗОЛО[5,1-*b*][1,3]ОКСАЗИНА

**Ключевые слова:** 3,5-дибром-1,2,4-триазол, *o*-метиленихиноны, нафто[1,2-*e*]-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*][1,3]оксазины, основания Манниха.

Конденсированные 1,2,4-триазолы нашли применение в медицине и ветеринарии в качестве транквилизаторов [1], фунгицидов [2], антигистаминных [3] и антигипертензивных [4] препаратов. В продолжение исследований по изучению синтетического потенциала *o*-метиленихинонов нафталинового ряда в синтезе конденсированных азоло-1,3-оксазинов [5], мы осуществили одностадийный синтез нафто[1,2-*e*][1,2,4]триазоло[5,1-*b*]-[1,3]оксазинов **2a, b** из 3,5-дибром-1,2,4-триазола и основания Манниха **1b** или его кватернизованного аналога **1a** в присутствии  $K_2CO_3$ . Также мы обнаружили, что в отсутствие  $K_2CO_3$  из производного **1a** в кипящем водном

ацетонитриле селективно образуется 1-[(3,5-дибром-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-метил]-2-нафтол (**3**).



В качестве активных алкилирующих агентов в этих реакциях, по-видимому, выступают *o*-метиленхиноны, образующиеся при дезаминировании предшественников **1a,b**.

В ИК спектрах соединений **2a,b** отсутствуют полосы валентных колебаний связи OH, что подтверждает циклическую структуру соединений. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a,b** метиленовые протоны резонируют в области 5.50–5.61 м. д. В ИК спектре соединения **3** в области 3500–3100 см<sup>-1</sup> присутствует широкая полоса поглощения, отвечающая колебаниям гидроксильной группы, ассоциированной водородными связями.

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX-400 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000.

**9-Бром-12*H*-нафто[1,2-*e*][1,2,4]триазоло[5,1-*b*][1,3]оксазин (**2a**).** Смесь 1 г (2.9 ммоль) соли **1a**, 0.66 г (2.9 ммоль) 3,5-дибром-1,2,4-триазола и 1.20 г (8.7 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 10 мл ДМФА кипятят 2 ч. Смесь охлаждают, выливают в 50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА. Выход 0.56 г (64%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 244–246 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3078, 3059, 3040 (CH аром.), 2932 (CH<sub>2</sub>), 1628, 1558, 1531, 1512, 1466, 1439, 1404, 1292, 1265, 1215, 1173, 1157, 1142, 1068, 987, 972, 818, 768, 748, 717. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.61 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.35 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.51 (1H, д. д, *J* = 8.2, *J* = 0.9, H Ar); 7.61 (1H, д. д, *J* = 8.2, *J* = 1.4, H Ar); 7.76 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.90–7.93 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 45.1 (CH<sub>2</sub>); 108.5 (C); 117.1 (CH); 122.8 (CH); 126.3 (CH); 128.3 (CH); 128.9 (CH); 129.8 (C); 130.7 (CH); 130.8 (C); 137.5 (C); 145.4 (C); 153.37 (C). Найдено, %: C 51.78; H 2.57; N 14.03. C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 51.68; H 2.67; N 13.91.

**3-(1-Адамантил)-9-бром-12*H*-нафто[1,2-*e*][1,2,4]триазоло[5,1-*b*][1,3]оксазин (**2b**)** получают аналогично соединению **2a** из 1 г (3 ммоль) основания Манниха **1b** [5], 0.68 г (3 ммоль) 3,5-дибром-1,2,4-триазола и 1.24 г (9 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Выход

1.05 г (81%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 313–314 °С (ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3111, 3088, 3040 (СН аром.), 2899, 2845 (СН Ad), 1614, 1562, 1555, 1531, 1508, 1406, 1296, 1207, 878, 808, 712. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.78–1.86 (6H, м,  $\text{CH}_2$  Ad); 2.01 (6H, уш. с,  $\text{CH}_2$  Ad); 2.16 (3H, уш. с, СН Ad); 5.50 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.31 (1H, д,  $J = 8.7$ , Н Ar); 7.58 (1H, д,  $J = 8.7$ , Н Ar); 7.75 (1H, д,  $J = 8.7$ , Н Ar); 7.77 (1H, с, Н Ar); 7.83 (1H, д,  $J = 8.7$ , Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 28.9 (СН); 36.5 (С); 36.8 ( $\text{CH}_2$ ); 43.1 ( $\text{CH}_2$ ); 44.9 ( $\text{CH}_2$ ); 106.8 (С); 116.9 (СН); 121.9 (СН); 124.1 (СН); 126.6 (СН); 127.7 (С); 130.8 (СН); 131.0 (С); 138.5 (С); 145.1 (С); 149.5 (С); 153.5 (С). Найдено, %: С 63.44; Н 5.15; N 9.56.  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BrN}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 63.31; Н 5.08; N 9.63.

**1-[(3,5-Дибром-1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил]-2-нафтол (3).** Смесь 1 г (2.9 ммоль) соли **1a** [6] и 0.66 г (2.9 ммоль) 3,5-дибром-1,2,4-триазола в 15 мл 60% водного ацетонитрила кипятят 2 ч. Смесь охлаждают и выливают в 50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0.83 г (74%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 193–194 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3500–3100 (ОН), 3066 (СН аром.), 2922 ( $\text{CH}_2$ ), 1630, 1443, 1331, 1271, 1072, 818. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.68 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.16 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н Ar); 7.29 (1H, т,  $J = 7.3$ , Н Ar); 7.47 (1H, д. д,  $J = 8.3$ ,  $J = 7.3$ , Н Ar); 7.80 (2H, д,  $J = 8.7$ , Н Ar); 7.96 (1H, д,  $J = 8.3$ , Н Ar); 10.23 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 44.8 ( $\text{CH}_2$ ); 111.7 (С); 118.3 (СН); 122.8 (СН); 123.3 (СН); 127.5 (СН); 128.5 (С); 129.0 (СН); 131.2 (СН); 131.3 (С); 133.8 (С); 139.4 (С); 155.0 (С). Найдено, %: С 40.88; Н 2.45; N 10.81.  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 40.76; Н 2.37; N 10.97.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-3368.2011.3) с использованием научного оборудования ЦКП "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов".*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Negwer, *Organic Chemical Drugs and Their Synonyms*, 6th ed., Akademie-Verlag, Berlin, 1987.
2. C. J. Paget, US Pat. Appl. 3974286.
3. V. Alagarsamy, V. R. Solomon, M. Murugan, *Bioorg. Med. Chem.*, **15**, 4009 (2007).
4. К.-С. Liu, М.-К. Ну, *Arch. Pharm.*, **319**, 188 (1986).
5. В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климошкин, *ХГС*, 136 (2011). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **47**, 108 (2011)].

**В. А. Осянин\*, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климошкин**

Самарский государственный  
технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244,  
Самара 443100, Россия  
e-mail: VOsyenin@mail.ru

Поступило 29.07.2011