

Посвящается профессору Г. Дубурсу в связи с его 80-летием

В. С. Яценко<sup>1</sup>, А. А. Пап<sup>1</sup>, Г. В. Калечиц<sup>1</sup>,  
А. В. Макей<sup>1</sup>, В. К. Ольховик<sup>1\*</sup>

### СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 10,10-ДИОКСО-10 $\lambda^6$ -ФЕНОКСАТИИНА РЕАКЦИЕЙ 4,4'-ОКСИДИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

Разработан метод синтеза 4-замещённых производных 10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты реакцией 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами. Показано, что при взаимодействии с хлорсульфоновой кислотой или олеумом происходит образование феноксатиинового цикла путём первоначального замещения водорода в положениях 2 и 2' с последующей внутримолекулярной циклизацией в 4-хлорсульфонил(сульфо)-10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатиин-2,8-дикарбоновую кислоту. Используя аналогичный подход, был разработан метод синтеза 4-нитро- и 4,6-динитро-10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатиин-2,8-дикарбоновых кислот.

**Ключевые слова:** ароматические дикарбоновые кислоты, 4,4'-оксидибензойная кислота, феноксатиин, полициклы, циклизация, электрофильное замещение.

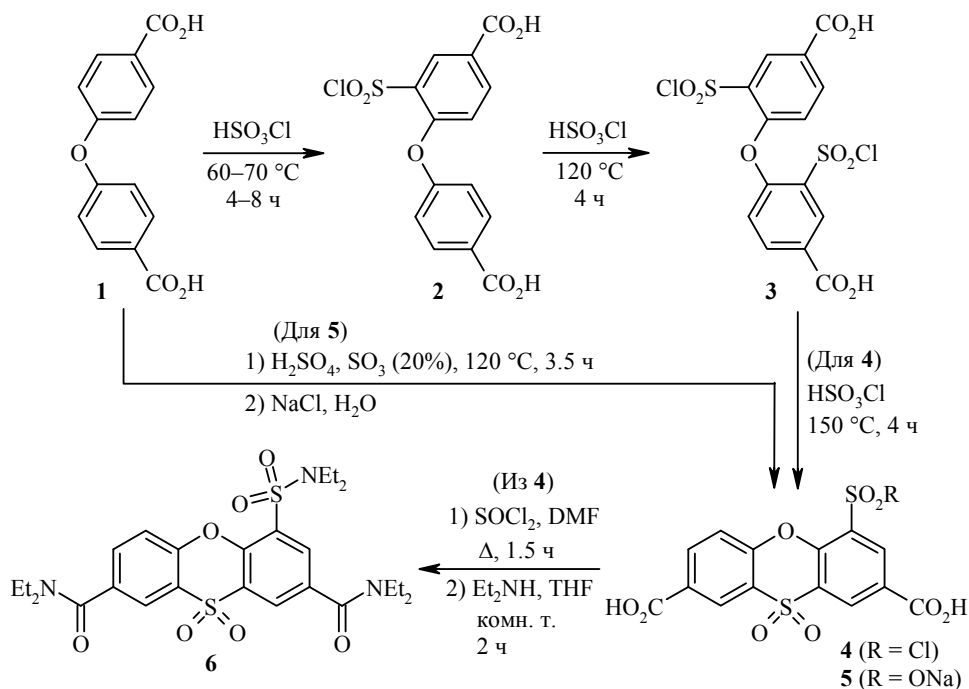
Феноксатиин и его производные привлекают внимание широкого круга исследователей, они изучались как инсектицидные, антибактериальные, антигельминтные [1, 3], фунгицидные препараты [4, 5], антидепрессанты ряда ингибиторов MAO [6]. Феноксатииновая структура использовалась для получения термостабильных полиамидов [7–9], а в последние годы появились работы, посвящённые изучению оптических свойств люминофоров на их основе [10, 11].

10,10-Диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатиин может представлять интерес в качестве центрального фрагмента полисопряжённых соединений, имеющих строение типа донор–акцептор–донор, синтез и свойства которых не изучались до настоящего времени. С этой точки зрения феноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота обладает большим синтетическим потенциалом. Наличие карбоксильных групп в положениях C-2,8 молекулы делает возможным наращивание боковых цепей и получение целого ряда соединений с линейными поли- $\pi$ -сопряжёнными системами, представляющих интерес как новые красители, электроактивные, в том числе электролюминесцентные, материалы. Кроме того, введение дополнительных электронодонорных групп в циклическую часть молекулы, несомненно, существенно скажется на фотофизических свойствах таких соединений.

Данная работа посвящена разработке простых методов синтеза производных феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты, имеющих дополнительную функционализацию в циклической части молекулы. В качестве исходного соединения для синтеза производных феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты использовали коммерчески доступную 4,4'-оксидибензойную кислоту (**1**). Согласованное влияние *para*-карбоксильной группы и второго арилоксифрагмента в данной молекуле однозначно определяет направление протекания электрофильного замещения в ароматические кольца по положениям 2 и 2'.

Это позволяет рассчитывать на возможность формирования гетероцикла прямой реакцией с сильными серосодержащими электрофилами. Подобный подход использовался, например, в синтезе 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты реакцией бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты с S-электрофилами [12, 13].

Однако в случае 4,4'-оксидибензойной кислоты (**1**) реакция протекает сложнее, и наряду с образованием 10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатиинового цикла происходит электрофильное замещение по положению 4.



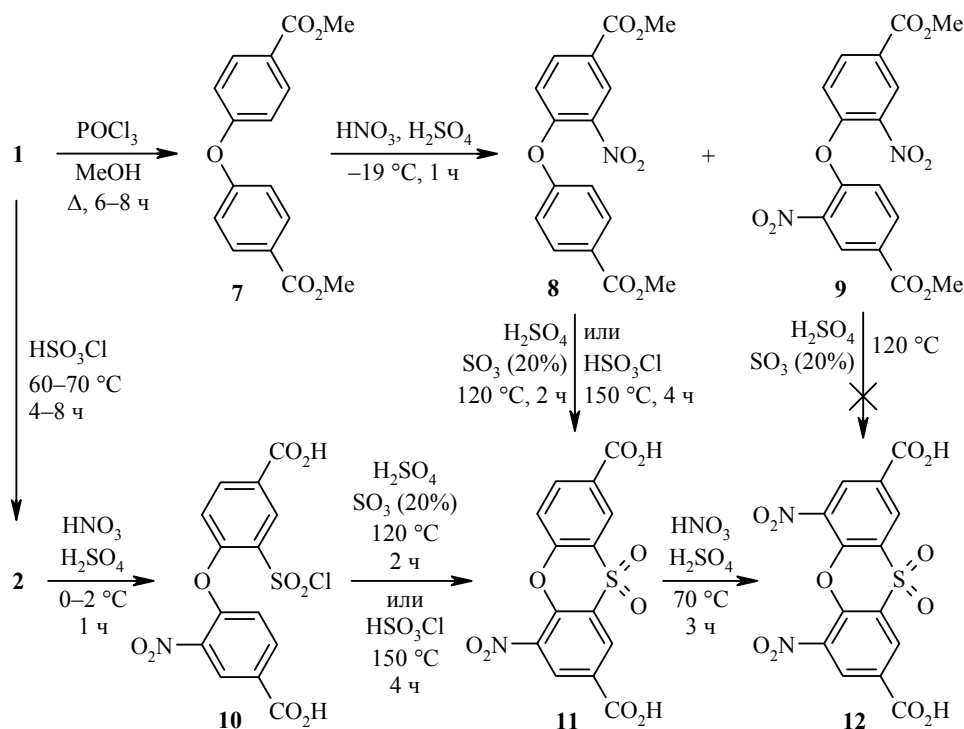
Было установлено, что при нагревании 4,4'-оксидибензойной кислоты (**1**) в олеуме при 120 °C основным продуктом реакции является 10,10-диоксо-4-сульфо-10 $\lambda^6$ -феноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота, которую удалось выделить только в виде натриевой соли **5** с выходом 35%. Анализ мультиплетности сигналов ароматических протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (наличие трёх однопротонных дублетов с малой константой спин-спинового взаимодействия ( $J = 2.0$  Гц), а также дублета дублетов ( $J = 9.0$ ,  $J = 2.0$  Гц) и дублета ( $J = 9.0$  Гц)) позволяет однозначно определить положение дополнительной сульфогруппы в феноксатиине **5**. Вероятно, в этих условиях первоначально происходит замещение атомов водорода в положениях 2 и 2' 4,4'-оксидибензойной кислоты на сульфогруппы с последующей внутримолекулярной циклизацией с образованием шестичленного гетероцикла 10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатиина.

Аналогичный продукт был получен при 2–3-часовом кипячении 4,4'-оксидибензойной кислоты (**1**) в хлорсульфоновой кислоте. После разложения избытка хлорсульфоновой кислоты с выходом более 90% была выделена 4-хлорсульфонил-10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота (**4**). Изучение взаимодействия соединения **1** с хлорсульфоновой кислотой в условиях термодинамического контроля показало, что первоначально происходит последовательное замещение атомов водорода в положениях 2 и 2', а последующая циклизация с образованием 10,10'-диоксофеноксатиинового

цикла наблюдается только при нагревании выше 120 °С. В зависимости от температуры реакция с хлорсульфоновой кислотой протекает с высокой региоселективностью. Так, образование моносulfoxлорида **2**, практически не содержащего примеси дизамещённого продукта **3**, происходит в температурном интервале 60–70 °С. При увеличении температуры до 120 °С происходит электрофильное замещение атома водорода во втором бензольном цикле с образованием 4,4'-оксибис[3-(хлорсульфонил)бензойной кислоты] (**3**), выход продукта составляет 90%. Повышение температуры реакции до 150 °С приводит к формированию шестичленного гетероцикла 10,10-диоксофеноксатиина. Основным продуктом является 4-хлорсульфонил-10,10-диоксо-10λ<sup>6</sup>-феноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота (**4**), выход которой превышает 90%. Все полученные sulfoxлориды **2–4** достаточно устойчивы, не растворимы в воде, что облегчает их выделение. В то же время sulфамиды, полученные из соединения **4**, оказались крайне нестабильны, вероятно, из-за согласованного влияния трёх сильных электроноакцепторных групп – sulфоновой и двух карбоксильных групп в положениях 2 и 8 молекулы. Различные вариации реакции sulfoxлорида **4** с первичными и вторичными аминами давали после обработки только растворимый в воде продукт – соответствующую sulfoxкислоту. Однако трихлорангидрид соединения **4** количественно взаимодействует с аминами, например с диэтиламино в ТГФ, давая триамид **6**, стабильность которого может быть объяснена только заменой карбоксильных групп менее электроноакцепторными карбамидными группами.

Введение сильных электронодонорных заместителей (диалкиламинов, диариламинов, азотсодержащих гетероциклов) в циклическую часть молекулы феноксатиина традиционно может быть осуществлено по реакции Ульмана [14] или палладий-катализируемым сочетанием amino- или галогенопроизводных [15, 16], которые легко могут быть получены из соответствующих нитропроизводных феноксатиина. Для синтеза 4-нитро- и 4,6-динитро-10,10-диоксо-10λ<sup>6</sup>-феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты мы использовали аналогичный подход – формирование гетероцикла прямой реакцией нитропроизводных 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами. В данном случае дезактивирующее влияние нитрогруппы на один из циклов соединения **8** должно позволить без осложнений проводить формирование феноксатиинового цикла.

Действительно, обработка мононитропроизводного **8** олеумом при 120 °С или кипячение в хлорсульфоновой кислоте даёт 4-нитро-10,10-диоксо-10λ<sup>6</sup>-феноксатиин-2,8-дикарбоновую кислоту (**11**) с выходом более 85%. Однако процесс нитрования как самой кислоты **1**, так и ее метилового эфира **7** азотной кислотой протекает с низкой региоселективностью, давая смесь моно- и динитропроизводных практически со статистическим распределением. Невысокий выход и необходимость их хроматографического разделения существенно снижает синтетическую ценность такого подхода. Поэтому, для получения целевого продукта **11** использовалась другая последовательность превращений, включающая введение нитрогруппы в 2-sulfoxлорид 4,4'-оксидибензойной кислоты (**2**), с последующей циклизацией. За счёт дезактивации одного из циклов процесс нитрования азотной кислотой в присутствии серной кислоты проходит исключительно по второму циклу и приводит к образованию 4-[4-карбокси-2-(хлорсульфонил)фенокси]-3-нитробензойной кислоты (**10**) с выходом 79%. Дальнейшую внутримолекулярную



циклизацию сульфохлорида **10** проводили кипячением в хлорсульфоновой кислоте или нагреванием в олеуме при температуре 120–130 °С. Выход целевого продукта **11** в обоих случаях составлял около 77%. Данная последовательность превращений может быть выполнена без выделения промежуточного 2-нитропроизводного **10**. После проведения нитрования реакционная смесь была разбавлена олеумом, нагрета и выдержана при 120 °С в течение 2–3 ч. Суммарный выход целевого продукта практически не изменился и составил 72%.

В отличие от соединения **8**, реакция динитропроизводного **9** с олеумом или хлорсульфоновой кислотой не приводит к образованию феноксатиинового цикла, а происходит только гидролиз до 4,4'-оксибис(3-нитробензойной кислоты). Синтез соответствующей 4,6-динитро-10,10-диоксо-10λ<sup>6</sup>-феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты (**12**) с высоким выходом был осуществлён нитрованием нитрофеноксатиина **11**.

Таким образом, предложен метод синтеза 4-замещённых производных 10,10-диоксо-10λ<sup>6</sup>-феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты реакцией коммерчески доступной 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами. Показано, что при взаимодействии с хлорсульфоновой кислотой или олеумом происходит образование феноксатиинового гетероцикла путём первоначального замещения атомов водорода в положениях 2 и 2' с последующей внутримолекулярной циклизацией в 4-хлорсульфонил-(сульфо)-10,10-диоксо-10λ<sup>6</sup>-феноксатиин-2,8-дикарбоновую кислоту. Проведение нитрования промежуточной 4-(4-карбоксифенокси)-3-(хлорсульфонил)-бензойной кислоты с последующей внутримолекулярной циклизацией позволило получить 4-нитро- и 4,6-динитро-10,10-диоксо-10λ<sup>6</sup>-феноксатиин-2,8-дикарбоновые кислоты с высокими выходами. Последние могут представлять интерес в качестве удобных интермедиатов в синтезе биологически активных соединений и электроактивных люминофоров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Spresord M-80 в таблетках KBr (рабочая область 400–4000 см<sup>-1</sup>). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-500 (500 и 125 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub> (соединения 7–9) и в ДМСО-d<sub>6</sub> (остальные соединения), внутренний стандарт – сигналы растворителей (CDCl<sub>3</sub> – 7.26 м. д. для ядер <sup>1</sup>H; ДМСО-d<sub>6</sub> – 2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 39.4 м. д. для ядер <sup>13</sup>C). Масс-спектры зарегистрированы на комплексе ВЭЖХ Accela с масс-детектором LCQ-Fleet (трёхмерная ионная ловушка) в режиме химической ионизации при атмосферном давлении (соединение 6) или электрораспыления (остальные соединения), детектирование положительных и отрицательных ионов, CID 35%. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе varioMICROcube. Температуры плавления определены на блоке Кофлера с электронным термометром Hanna HI 93530. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён методом ТСХ на пластине Merck Cromatofolios AL TLC 20 × 20 см Silica gel 60 F<sub>254</sub>, элюент EtOH либо системы EtOH–EtOAc и PhMe–EtOAc, 1:1, проявление УФ светом с частотой 254 и 365 нм.

В качестве исходного соединения использована 4,4'-оксибензойная кислота (1) производства фирмы Chemicalpoint (Германия), 20% олеум марки "хч" по ГОСТ 2184-77 производства фирмы ОАО Святогор (Россия), хлорсульфоновая кислота фирмы Sigma-Aldrich (Германия). В реакциях нитрования использована коммерческая азотная кислота (56%) с содержанием HNO<sub>3</sub> 12.484 ммоль/мл, определённым обратным титрованием (NaOH, 0.1 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фенолфталеин, отбор проб и использование при 18 °С).

### Общая методика получения сульфохлоридов.

В одностороннюю колбу объёмом 100 мл, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещают 5 г (0.019 моль) 4,4'-оксибензойной кислоты (1) и 50 мл (0.760 моль) HSO<sub>3</sub>Cl. Гомогенный раствор перемешивают при различных температурах:

для получения соединения 2 – при 60 °С в течение 8 ч или при 70 °С в течение 4 ч;

для получения соединения 3 – при 120 °С в течение 4 ч;

для получения соединения 4 – при 150 °С в течение 4 ч.

По окончании реакции реакцию смесь выливают на лёд для разложения избытка хлорсульфоновой кислоты, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции и сушат в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>.

**4-(4-Карбоксифенокси)-3-(хлорсульфонил)бензойная кислота (2).** Выход 6.92 г (92%), светло-жёлтый порошок, т. пл. 227–228 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1698 (CO), 1594 (C–C Ar), 1504 (C–C Ar), 1491 (C–C Ar), 1421, 1374 (SO<sub>2</sub>Cl), 1262 (Ar–O–Ar), 1163. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 6.94 (1H, д, J = 8.0, H-5); 6.97 (2H, д, J = 8.5, H-2',6'); 7.87 (1H, д, д, J = 8.0, J = 2.5, H-6); 7.90 (2H, д, J = 8.5, H-3',5'); 8.38 (1H, д, J = 2.5, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 118.4; 120.7; 125.3; 125.8; 130.6; 131.4; 132.0; 139.3; 156.1; 160.9; 166.5; 166.8. Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 337 [M–H]<sup>-</sup> (100) (сульфо-кислота). Найдено, %: C 47.20; H 2.51; S 9.02. C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>7</sub>S. Вычислено, %: C 47.14; H 2.54; S 8.99.

**4,4'-Оксибис[3-(хлорсульфонил)бензойная кислота] (3).** Выход 7.94 г (90%), светло-жёлтый порошок, т. пл. 230–231 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1703 (CO), 1593 (C–C Ar), 1490 (C–C Ar), 1400, 1372 (SO<sub>2</sub>Cl), 1261 (Ar–O–Ar), 1181. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 6.94 (2H, д, J = 8.5, H-5,5'); 7.83 (2H, д, д, J = 8.5, J = 2.5, H-6,6'); 8.39 (2H, д, J = 2.5 H-2,2'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 123.0; 125.9; 130.5; 132.7; 138.9; 159.1; 167.1. Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 419 [M+H]<sup>+</sup> (100) (сульфо-кислота). Найдено, %: C 36.88; H 1.75; S 14.12. C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 36.94; H 1.77; S 14.09.

**10,10-Диоксо-4-(хлорсульфонил)-10λ<sup>6</sup>-феноксатин-2,8-дикарбоновая кислота (4).** Выход 7.54 г (93%), белый порошок, т. пл. 268–269 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1722 (CO), 1592 (C–C Ar), 1375 (SO<sub>2</sub>Cl), 1327 (SO<sub>2</sub>), 1216 (Ar–O–Ar), 1165. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 7.68 (1H, д, J = 9.0, H-6); 8.37 (1H, д, д, J = 9.0, J = 2.0, H-7);

8.44 (1H, д,  $J = 2.0$ ), 8.48 (1H, д,  $J = 2.0$ ) и 8.65 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-1,3,9). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 121.0; 124.7; 125.0; 125.2; 125.8; 127.8; 129.1; 134.2; 136.5; 139.0; 151.0; 154.2; 165.4; 165.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 399  $[\text{M}-\text{H}]^-$  (100) (сульфокислота). Найдено, %: С 39.94; Н 1.72; S 15.02.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{ClO}_9\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 40.15; Н 1.68; S 15.31.

**2,8-Дикарбокси-10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатин-4-сульфонат натрия (5).** В колбу объёмом 50 мл, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещают 2 г (7.78 ммоль) кислоты **1** и 20 мл олеума (20%  $\text{SO}_3$ ). Реакционную смесь перемешивают при 120 °С в течение 3.5 ч, затем выливают на лёд и насыщают раствор  $\text{NaCl}$ . Выпавший осадок белого цвета отфильтровывают, дважды промывают ледяной водой ( $2 \times 10$  мл) и сушат в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 1.15 г (35%), белые кристаллы, т. пл. >310 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1736 (CO), 1596 (C–C Ar), 1386, 1304 ( $\text{SO}_2$ ), 1269, 1232, 1209 (Ar–O–Ar), 1178, 1102, 1042 ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.68 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-6); 8.37 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 2.0$ , H-7); 8.44 (1H, д,  $J = 2.0$ ), 8.48 (1H, д,  $J = 2.0$ ) и 8.65 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-1,3,9). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 399  $[\text{M}-\text{H}]^-$  (100) (сульфокислота). Найдено, %: С 40.01; Н 2.05; S 15.11.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_{10}\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 39.82; Н 1.67; S 15.18.

**[10,10-Диоксо-4-(хлорсульфонил)-10 $\lambda^6$ -феноксатин-2,8-дикарбонил]дихлорид.** К суспензии 1 г (2.4 ммоль) кислоты **4** в 30 мл  $\text{SOCl}_2$  добавляют 2 капли ДМФА, реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1.5 ч до полного растворения кислоты **4**. Затем отгоняют избыток  $\text{SOCl}_2$ , твёрдый остаток промывают гексаном ( $2 \times 10$  мл) и высушивают в вакууме. Выход 0.58 г (53%), белый порошок, т. пл. 225–228 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1758 (CO), 1319 ( $\text{SO}_2$ ), 1214 (Ar–O–Ar), 1170. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.67 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-6); 8.37 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 2.5$ , H-7); 8.44 (1H, д,  $J = 2.5$ ), 8.48 (1H, д,  $J = 2.5$ ) и 8.64 (1H, д,  $J = 2.5$ , H-1,3,9).

**4-[(Диэтиламино)сульфонил]-10,10-диоксо- $N^2,N^2,N^8,N^8$ -тетраэтил-10 $\lambda^6$ -феноксатин-2,8-дикарбоксамид (6).** К раствору 0.4 г (0.88 ммоль) [10,10-диоксо-4-(хлорсульфонил)-10 $\lambda^6$ -феноксатин-2,8-дикарбонил]дихлорида в 15 мл ТГФ добавляют 2 мл (19.34 ммоль)  $\text{Et}_2\text{NH}$ . Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, затем разбавляют 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой ( $2 \times 15$  мл) и высушивают в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 0.25 г (51%), белые игольчатые кристаллы, т. пл. 192–193 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1632 (CO), 1429 (C–C Ar), 1395 ( $\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 1305 ( $\text{SO}_2$ ), 1273 (Ar–O–Ar), 1149. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.10 (12H, т,  $J = 7.0$ ,  $2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ); 1.16–1.20 (6H, м,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ); 3.20 (4H, уш. с,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ); 3.44 (8H, к,  $J = 7.0$ ,  $2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ); 7.75 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-6); 7.87 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 2.0$ , H-7); 8.10 (1H, д,  $J = 2.0$ ), 8.18 (1H, д,  $J = 2.0$ ) и 8.35 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-1,3,9). Найдено, %: С 55.14; Н 6.25; N 7.50; S 11.28.  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 55.20; Н 6.24; N 7.43; S 11.34.

**Диметиловый эфир 4,4'-оксидибензойной кислоты (7).** В одnogорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещают 25.80 г (0.10 моль) 4,4'-оксидибензойной кислоты (**1**) и добавляют 600 мл  $\text{MeOH}$ . К полученной суспензии при кипячении добавляют 20 мл (0.21 моль)  $\text{POCl}_3$  и кипятят смесь в течение 6–8 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют  $\text{PhMe}$  и промывают последовательно водой, 10% раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водой и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют в вакууме. Выход 26.15 г (92%), белые кристаллы, т. пл. 155–156 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1735 (CO), 1611 (C–C Ar), 1537, 1440, 1358, 1296, 1267 (Ar–O–Ar), 1124. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.92 (6H, с,  $2\text{OCH}_3$ ); 7.54 (4H, д,  $J = 9.0$ , H Ar); 7.59 (4H, д,  $J = 9.0$ , H Ar). Найдено, %: С 67.42; Н 4.78.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 67.13; Н 4.93.

**Нитрование диметилового эфира 4,4'-оксидибензойной кислоты (7).** Раствор 2.86 г (10 ммоль) диэфира **7** в 15 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  охлаждают до –19 °С. Затем при энергичном перемешивании добавляют в один приём 10 мл нитрующей смеси (0.84 мл (10.5 ммоль) 56%  $\text{HNO}_3$  в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), охлаждённой до –19 °С. Смесь выдерживают в течение 1 ч при –19 °С и выливают на лёд. Осадок отфильтровывают, растворяют в  $\text{PhMe}$ , промывают последовательно водой, раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водой и

сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют в вакууме. Продукты реакции разделяют колоночной хроматографией на силикагеле (элюент  $\text{PhMe-EtOAc}$ , переменное соотношение). После дополнительной кристаллизации из  $\text{EtOH}$  получают 1.59 г (48%) моонитропроизводного **8**, 0.79 г (21%) динитропроизводного **9** и 0.715 г (25%) исходного диэфира **7**.

**Метилловый эфир 4-[4-(метоксикарбонил)фенокси]-3-нитробензойной кислоты (8)**. Белые кристаллы, т. пл. 117–119 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1742 (CO), 1624 (C–C Ar), 1539 ( $\text{NO}_2$ ), 1440, 1296, 1273 (Ar–O–Ar), 1131, 1127, 765, 761. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.93 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.97 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.08 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5); 7.11 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-2',6'); 8.11 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-3',5'); 8.19 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 2.0$ , H-6); 8.64 (1H, д,  $J = 2.0$ , H-2). Найдено, %: C 58.05; H 4.06; N 4.29.  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_7$ . Вычислено, %: C 58.01; H 3.96; N 4.23.

**Диметилловый эфир 4,4'-оксибис(3-нитробензойной кислоты) (9)**. Белые кристаллы, т. пл. 155–156 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1735 (CO), 1611 (C–C Ar), 1537 ( $\text{NO}_2$ ), 1440, 1358, 1296, 1267 (Ar–O–Ar), 1124. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.98 (6H, с,  $2\text{OCH}_3$ ); 7.12 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-5,5'); 7.63 (2H, д, д,  $J = 8.0$ ,  $J = 1.5$ , H-6,6'); 8.73 (2H, д,  $J = 1.5$ , H-2,2'). Найдено, %: C 51.02; H 3.28; N 7.51.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9$ . Вычислено, %: C 51.07; H 3.21; N 7.44.

**4,4'-Оксибис(3-нитробензойная кислота)**. Белый порошок, т. пл. 340–342 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1702 (CO), 1607 (C–C Ar), 1538 ( $\text{NO}_2$ ), 1417, 1347, 1268 (Ar–O–Ar), 1131, 1080. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.46 (2H, д,  $J = 8.5$ , H-5,5'); 8.24 (2H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 2.0$ , H-6,6'); 8.58 (2H, д,  $J = 2.0$ , H-2,2'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 121.5; 127.1; 128.0; 135.9; 140.3; 150.8; 164.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 347 [ $\text{M-H}$ ] $^-$  (100). Найдено, %: C 48.10; H 2.39; N 8.15.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ . Вычислено, %: C 48.29; H 2.32; N 8.04.

**4-[4-Карбокси-2-(хлорсульфонил)фенокси]-3-нитробензойная кислота (10)**. Раствор 3 г (8.4 ммоль) сульфохлорида **2** в 35 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  охлаждают до 0 °С и прикапывают нитрующую смесь (5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0.7 мл (8.4 ммоль) 56%  $\text{HNO}_3$ ) при температуре реакционной среды не выше 2 °С. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч, выливают на лёд, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 2.67 г (79%), белый порошок, т. пл. 224 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1703 (CO), 1597 (C–C Ar), 1539 ( $\text{NO}_2$ ), 1485 (C–C Ar), 1423, 1378 ( $\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 1262 (Ar–O–Ar), 1183. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.87 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.20 (1H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.98 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 2.0$ , H Ar); 8.08 (1H, д, д,  $J = 8.5$ ,  $J = 2.0$ , H Ar); 8.42 (1H, д,  $J = 2.0$ , H Ar); 8.44 (1H, д,  $J = 2.0$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 120.6; 122.9; 125.6; 126.9; 128.2; 131.2; 132.7; 135.6; 140.3; 140.7; 140.8; 154.7; 165.9; 166.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 382 [ $\text{M-H}$ ] $^-$  (100) (сульфо кислота). Найдено, %: C 41.58; H 2.09; N 3.48; S 8.16.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClNO}_9\text{S}$ . Вычислено, %: C 41.86; H 2.01; N 3.49; S 7.98.

**4-Нитро-10,10-диоксо-10 $\lambda$ <sup>6</sup>-феноксагин-2,8-дикарбоновая кислота (11)**. А. В одногорлой колбе объёмом 25 мл смешивают 1 г (2.5 ммоль) нитропроизводного **10**, 30 мл олеума (20%  $\text{SO}_3$ ), смесь нагревают до 120 °С и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч. Полученный раствор выливают на лёд, выпавший осадок отфильтровывают, промывают  $\text{H}_2\text{O}$  до нейтральной среды и высушивают в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ .

Б. Синтез проводят аналогично методу А, вместо олеума используя 30 мл  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  и выдерживая реакционную смесь при 150 °С в течение 4 ч. Выделение продукта реакции, как в методе А.

В. Раствор 800 мг (2.4 ммоль) нитропроизводного **8** в 20 мл  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  кипятят в течение 2 ч. Выделение продукта реакции, как в методе А.

Г. Раствор 160 мг (0.48 ммоль) нитропроизводного **8** в 5 мл олеума (20%  $\text{SO}_3$ ) нагревают до 120–125 °С и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч. Выделение продукта реакции, как в методе А.

Выход 0.72 г (79%, метод А), 0.68 г (75%, метод Б), 0.77 г (87%, метод В), 0.15 г (86%, метод Г), белый кристаллический порошок, т. пл. 321–323 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1710 (CO), 1602 (C–C Ar), 1544 ( $\text{NO}_2$ ), 1308 ( $\text{SO}_2$ ), 1272 (Ar–O–Ar), 1161. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.79 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-6); 8.35 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 1.5$ , H-7); 8.50

(1H, д,  $J = 1.5$ ), 8.68 (1H, д,  $J = 1.5$ ) и 8.82 (1H, д,  $J = 1.5$ , H-1,3,9). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 120.6; 124.1; 124.2; 126.5; 126.6; 128.0; 129.3; 130.6; 136.0; 139.1; 146.7; 152.8; 163.7; 164.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 364 [M-H] $^-$  (100). Найдено, %: С 45.47; Н 2.05; N 4.01; S 8.86.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_9\text{S}$ . Вычислено, %: С 46.04; Н 1.93; N 3.83; S 8.78.

**4,6-Динитро-10,10-диоксо-10 $\lambda^6$ -феноксатинн-2,8-дикарбоновая кислота (12).** В одностороннюю колбу помещают 1 г (2.7 ммоль) кислоты **11**, 25 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и добавляют 0.24 мл (3.0 ммоль) 56%  $\text{HNO}_3$ . Реакционную смесь перемешивают при температуре 70 °С в течение 3 ч, затем выливают на лёд, выпавший осадок отфильтровывают, промывают  $\text{H}_2\text{O}$  и высушивают в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 1.02 г (91%), белый порошок, т. пл. 321–323 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1710 (CO), 1608 (C–C Ar), 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1468, 1404, 1354, 1325 ( $\text{SO}_2$ ), 1273 (Ar–O–Ar), 1180, 1106. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.70 (2H, д,  $J = 2.0$ , H Ar); 8.84 (2H, д,  $J = 2.0$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 126.5; 127.8; 129.2; 130.7; 139.6; 146.3; 163.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 409 [M-H] $^-$  (100). Найдено, %: С 41.13; Н 1.51; N 6.79; S 7.78.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}$ . Вычислено, %: С 40.99; Н 1.47; N 6.83; S 7.82.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Gavrilu, S. Stoia, S. Florea, O. Maior, *An. Univ. Bucuresti, Chim*, **6**, 105 (1997).
2. A. A. Aly, A. A. F. Wasfy, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, **43B**, 629 (2004).
3. A. A. Aly, A. A. F. Wasfy, *Chem. Pap.*, **58**, 126 (2004).
4. C. T. Supuran, A. Scozzafava, F. Briganti, G. Loloiu, O. Maior, *Eur. J. Med. Chem.*, **33**, 821 (1998).
5. M. S. Behalo, *J. Sulfur Chem.*, **31**, 287 (2010).
6. M. Harfenist, D. P. C. McGee, M. D. Reeves, H. L. White, *J. Med. Chem.*, **41**, 2118 (1998).
7. M. Ueda, T. Aizawa, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2739 (1977).
8. K. Niume, K. Nakamichi, F. Toda, K. Uno, M. Hasegawa, Y. Iwakura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2163 (1980).
9. T. Ashok Reddy, M. Srinivasan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **25**, 2327 (1987).
10. S. Ionescu, D. Gavrilu, O. Maior, M. Hillebrand, *J. Photochem. Photobiol., A*, **124**, 67 (1999).
11. S. Ionescu, D. Popovici, A. T. Balaban, M. Hillebrand, *Spectrochim. Acta, Part A*, **66**, 1165 (2007).
12. С. Л. Разина, А. М. Грицев, В. К. Ольховик, Г. В. Калечиц, Н. В. Юхимец, Пат. РБ 8072; Аф. бюл. РБ. № 3, 83 (2006).
13. В. К. Ольховик, Г. В. Калечиц, *Весті НАН Беларусі, сер. хім. навук*, № 4, 75 (2013).
14. S. Gaurhier, J. M. J. Frechet, *Synthesis*, 383 (1987).
15. A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1348 (1995).
16. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Organometallics*, **31**, 7753 (2012).

<sup>1</sup> Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
ул. Ф. Скорины, 36, Минск 220141, Беларусь  
e-mail: slavol@ichnm.basnet.by

Поступило 5.08.2014