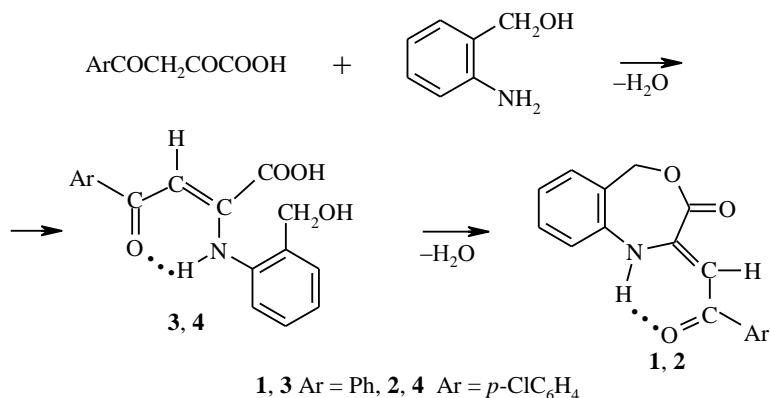


**4-АРИЛ-2-(*o*-ГИДРОКСИМЕТИЛФЕНИЛАМИНО)-4-ОКСО-*Z*-2-БУТЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ –
ИНТЕРМЕДИАТЫ В СИНТЕЗЕ
Z-2-ФЕНАЦИЛИДЕН-1,2,3,5-ТЕТРАГИДРО-4,1-БЕНЗОКСАЗЕПИН-3-ОНОВ**

Ключевые слова: *o*-аминобензиловый спирт, 4-арил-2-(*o*-гидроксиметилфениламино)-4-оксо-2-бутеновые кислоты, ароилпировиноградные кислоты, 2-фенацилиден-1,2,3,5-тетрагидро-4,1-бензоксазепин-3-оны.

Описан синтез 2-фенацилиден-1,2,3,5-тетрагидро-4,1-бензоксазепин-3-она (**1**) и 2-*n*-хлорфенацилиден-1,2,3,5-тетрагидро-4,1-бензоксазепин-3-она (**2**) [1] кипячением ароилпировиноградных кислот с *o*-аминобензиловым спиртом в среде толуола в течение 2 ч с выходами 70–76%.

Нами в результате указанного взаимодействия в среде бензола при кипячении в течение 10–15 с выделены его интермедиаты – 2-(*o*-гидроксиметилфениламино)-4-оксо-4-фенил- и 4-*n*-хлорфенил-*Z*-2-бутеновые кислоты (**3** и **4**). Кислоты **3**, **4** при кипячении в среде декана в течение 4–5 мин гладко циклизируются в соответствующие бензоксазепиноны **1**, **2**.



По-видимому, на первой стадии взаимодействия *o*-аминобензинового спирта и ароилпировиноградных кислот происходит региоселективная нуклеофильная атака аминогруппой реагента кетонной карбонильной группы в положении 2 кислот, а образовавшиеся соединения **3**, **4** существуют в енаминокетонной форме с внутримолекулярной водородной связью (ВМВС) Н-хелатного типа между группой NH и карбонильной группой в положении 4, т. е. в форме *Z*-изомеров. Соединения **3**, **4** при нагревании подвергаются региоселективной циклодегидратации до бензоксазепинонов **1**, **2**, также существующих в енаминокетонной форме с ВМВС между группой NH и карбонильной группой фенацилиденового заместителя, т. е. в форме *Z*-изомеров.

2-(*o*-Гидроксиметилфениламино)-4-оксо-4-фенил-*Z*-2-бутеновая кислота (3**).** Раствор 0.01 моль бензоилпировиноградной кислоты и 0.01 моль *o*-аминобензинового спирта в 10 мл бензола кипятят 15 с, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 2.55 г (86%). Т. пл. 103–104 °С (с разл., из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3200 ш (ОН, NH в ВМВС), 1660 (C=O в СООН), 1605 ш (C₄=O в ВМВС). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, ГМДС), δ , м. д.: 4.56 (2H, с, CH₂); 5.48 (1H, уш. с, ОН); 6.43 (1H, с, CH=); 6.97–7.61 (7H, гр. с, *o*-C₆H₄ + C₆H₅); 7.98 (2H, д, *J* = 6.91 Гц, 2 *o*-СН в СОС₆H₅); 12.01 (1H, с, NH); 13.70 (1H, уш. с, СООН). Найдено, %: С 68.72; Н 5.11; N 4.66. С₁₇H₁₅NO₄. Вычислено, %: С 68.68; Н 5.09; N 4.71.

2-(*o*-Гидроксиметилфениламино)-4-оксо-4-*n*-хлорфенил-*Z*-2-бутеновая кислота (4**).** Синтезируют аналогично. Выход 2.92 г (88%). Т. пл. 152–153 °С (из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3310 ш, 3120 ш (ОН, NH в ВМВС), 1670 (C=O в СООН), 1610 ш (C₄=O в ВМВС). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, ГМДС), δ , м. д.: 4.55 (2H, с, CH₂); 5.41 (1H, уш. с, ОН); 6.38 (1H, с, CH=); 6.97–7.67 (6H, гр. с, C₆H₄ + 2 *m*-СН в СОС₆H₄Cl-*p*); 7.98 (2H, д, *J* = 8.85 Гц, 2 *o*-СН в СОС₆H₄Cl-*p*); 12.01 (1H, с, NH); 14.00 (1H, уш. с, СООН). Найдено, %: С 61.59; Н 4.33; Cl 10.71; N 4.20. С₁₇H₁₄ClNO₄. Вычислено, %: С 61.55; Н 4.25; Cl 10.69; N 4.22.

***Z*-2-Фенацилиден-1,2,3,5-тетрагидро-4,1-бензоксазепин-3-он (**1**).** Раствор 0.01 моль соединения **3** в 5 мл декана кипятят в течение 5 мин, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 2.32 г (83%). Т. пл. 152–154 °С (из гексана). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3085 ш (N₍₁₎H в ВМВС), 1732 (C₍₃₎=O), 1604 ш (СОС₆H₅ в ВМВС). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, ГМДС), δ , м. д.: 5.21 (2H, с, CH₂); 6.62 (1H, с, CH=); 7.18–7.58 (7H, гр. с, C₍₆₋₉₎H + C₆H₅); 7.98 (2H, д, *J* = 7.00 Гц, 2 *o*-СН в СОС₆H₅); 13.01 (1H, с, NH). Найдено, %: С 73.09; Н 4.77; N 5.12. С₁₇H₁₃NO₃. Вычислено, %: С 73.11; Н 4.69; N 5.01.

2-*n*-Хлорфенацилиден-1,2,3,5-тетрагидро-4,1-бензоксазепин-3-он (2**)** синтезируют аналогично. Выход 2.64 г (84%). Т. пл. 165–167 °С (из гексана). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3080 ш (N₍₁₎H в ВМВС), 1740 (C₍₃₎=O), 1608 ш

(COC₆H₄Cl-*p* в ВМВС). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, ГМДС), δ, м. д.: 5.20 (2H, с, CH₂); 6.55 (1H, с, CH=); 7.17–7.47 (6H, гр. с, C₍₆₋₉₎H+ 2 *m*-CH в COC₆H₄Cl-*p*); 7.92 (2H, д, *J* = 8.58 Гц, 2 *o*-CH в COC₆H₄Cl-*p*); 12.99 (1H, с, NH). Найдено, %: С 65.09; Н 3.88; Cl 11.43; N 4.39. C₁₇H₁₂ClNO₃. Вычислено, %: С 65.08; Н 3.86; Cl 11.30; N 4.46.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, Л. А. Воронова, З. Д. Белых, А. Н. Плаксина, А. с. СССР 666799; *Б. И.*, № 21 (1979).

А. Н. Масливец, Н. С. Кистанова, К. С. Боздырева, О. А. Масливец

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

Поступило в редакцию 27.12.2002

ХГС. – 2003. – № 2.– С. 302
