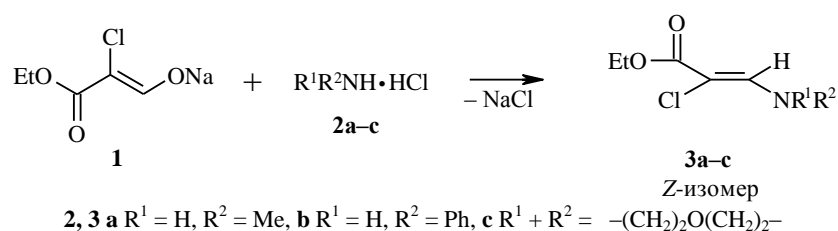


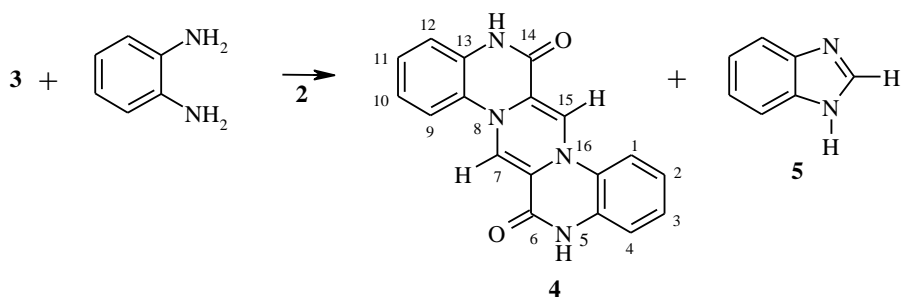
## ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2-ХЛОР-3-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

**Ключевые слова:** карбонилзамещенные хлоренамины, 5,6,13,14-тетра-гидро[1,2,4,5]пиразино[1,2-*a*]хиноксалин-6,14-дион, *o*-фенилендиамин, гете-роциклизация.

Гетероциклизация карбонилзамещенных хлоренаминов с бифункцио-нальными нуклеофильными реагентами протекает с участием енаминовых атомов углерода, и, что интересно, при этом карбонильная группа не затрагивается [1, 2]. Мы показали, что взаимодействие карбэтоксизамещенных хлоренаминов **3** с *o*-фенилендиамином протекает необычно – участвуют все три электрофильные центра и образуют конденсированный гете-роцикл **4**. Енамины **3a–c** получены реакцией енолята **1** с соответствующими солянокислыми аминами **2** в растворе  $\text{CHCl}_3$  при комнатной тем-пературе. По данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , енамины **3** образуются в виде одного изомера. На основании данных РСА для аналогичных ен-аминов [3] можно предположить, что енамины **3** имеют *Z*-конфигурацию.



Гетероциклизация енаминов **3** с *o*-фенилендиамином протекает при ки-пячении реакционной смеси в полярных растворителях, выход при этом составляет только 10–25%. При использовании морфолинозамещенного енамина **3c** достигается наиболее высокий выход. В процессе реакции наряду с гетероциклом **4** образуются бензимидазол и другие соединения, которые не удалось выделить в индивидуальном виде.



**Этиловый эфир 2-хлор-3-метиламиноакриловой кислоты (3a).** Раствор 17.25 г (0.1 моль) енолята **1** и 0.1 моль солянокислого метиламина **2a** в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  перемешивают при комнатной температуре 8 ч, отфильтровывают выпавший  $\text{NaCl}$ , из фильтрата удаляют растворитель. Полученный енамин **3a** перегоняют. Выход 80%. Т. кип. 63–65 °С (0.09 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.15 (3H, т, Me); 2.88 (3H, д, Me); 4.05 (2H, к,  $\text{OCH}_2$ ); 6.68 (1H, уш. д, NH); 8.05 (1H, д, N=CH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1710 (C=O), 3260 (NH). Найдено, %: Cl 21.65; N 8.54.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ . Вычислено, %: Cl 21.71; N 8.56.

**Этиловый эфир 2-хлор-3-фениламиноакриловой кислоты (3b)** получают анало-гично. Выход 87%. Т. пл. 91 °С (из  $\text{MeCN}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.32 (3H, т, Me); 4.30 (2H, к,  $\text{OCH}_2$ ); 7.10 (5H, м, Ph); 8.15 (1H, д, N=CH). Найдено, %: Cl 15.70; N 6.19.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ . Вычислено, %: Cl 15.74; N 6.21.

**Этиловый эфир 2-хлор-3-морфолиноакриловой кислоты (3c)** получают аналогично. Выход 85%. Т. пл. 86 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.18 (3H, т, Me); 3.60 (8H, д,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$ ); 4.05 (2H, к,  $\text{OCH}_2$ ); 7.00 (1H, с, N=CH). Найдено, %: Cl 14.08; N 5.54.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$ . Вычислено, %: Cl 14.12; N 5.57.

**5,6,13,14-Тетрагидрохиноксалино[1,2,4,5]пиразино[1,2-*a*]хиноксалин-6,14-дион (4).** Смесь 0.005 моль соответствующего енамина **3a–c** и 0.5 г (0.005 моль) *o*-фенилендиамина в 30 мл пропанола-2 кипятят 48 ч, образующийся красный осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат в вакууме. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 6.91 (2H, с, =CH–); 7.23 (4H, м, Ar); 7.72 (4H, м, Ar); 11.93 (2H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 88.25 (д, =CHN), 115.10, 120.81, 123.01, 124.91, 128.29 (Ar), 14.78 (=C–N), 155.45 (C=O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1630 (C=N), 1690 (C=O). Найдено, %: C 68.01; H 3.75; N 17.56.

$C_{18}H_{12}N_4O_2$ . Вычислено, %: С 68.35; Н 3.79; N 17.72. Из фильтрата после удаления растворителя дополнительно выделяют бензимидазол с выходом 40%, т. пл. 169 °С (170.5 °С [4]).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. I. Guseinov, N. A. Yudina, G. J. Klimentova, in *Abstracts of 36-th IUPAC Congress*, Geneva, 1997, 476.
2. F. I. Guseinov, N. A. Judina, in *Abstracts of 7-th International Kyoto Conference in New Aspects of Organic Chemistry*, Kyoto, Japan, 1997, 287.
3. Ф. И. Гусейнов, Дис. докт. хим. наук, Москва, 1999.
4. *Свойства органических соединений*, под ред. А. А. Потехина, Химия, Ленинград, 1984, 44.

**Ф. И. Гусейнов, Н. А. Юдина, Р. Н. Бурангулова,  
Т. Я. Рыжикова, Р. Ж. Валиуллина**

*Казанский государственный технологический  
университет, Казань 420015, Россия  
e-mail: eltos@kai.ru*

*Поступило в редакцию 25.10.2001*

ХГС. – 2002. – № 4. – С. 561

---