

129.6; 130.4; 130.5 (2С); 135.4; 137.0; 146.8; 150.6; 152.4; 158.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 352  $[M]^+$  (100), 309 (8), 265 (7), 176 (4), 43 (12). Найдено, %: С 85.20; Н 5.70.  $C_{25}H_{20}O_2$ . Вычислено, %: С 85.20; Н 5.72.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00254-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Бутин, А. В. Финько, Е. В. Сударкин, Ф. А. Циунчик, ХТС, 776 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 644 (2011).]
2. A. V. Butin, V. V. Mel'chin, V. T. Abaev, W. Bender, A. S. Pilipenko, G. D. Krapivin, *Tetrahedron*, **62**, 8045 (2006).
3. A. Kotali, M. Papapetrou, V. Dimos, P. A. Harris, *Org. Prep. Proced. Int.*, **30**, 177 (1998).

А. В. Финько<sup>а</sup>, О. В. Сердюк<sup>б</sup>, А. В. Бутин<sup>а,в\*</sup>

<sup>а</sup> НИИ ХТС Кубанского государственного технологического университета, ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Россия  
e-mail: alexander\_butin@mail.ru

Поступило 23.01.2012

<sup>б</sup> Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: oserduke@mail.ru

<sup>в</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия  
e-mail: alexander\_butin@mail.ru

---

### ОБРАЗОВАНИЕ 3-[2-ОКСО-2-(2-ГЕТЕРИЛ)ЭТИЛИДЕН]- 3,4-ДИГИДРОХИНОКСАЛИН-2(1H)-ОНОВ В РЕАКЦИИ 5-АРИЛ-4-ГЕТЕРОИЛ-3-ГИДРОКСИ-1-ТИАЗОЛИЛ- 3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

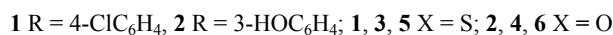
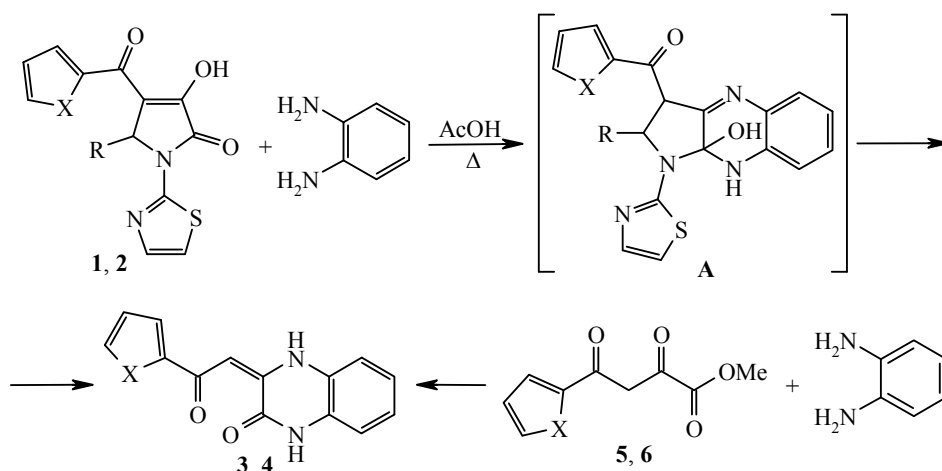
**Ключевые слова:** 5-арил-4-гетероил-3-гидрокси-1-тиазолил-3-пирролин-2-оны, *o*-фенилендиамин, хиноксалоны, бинуклеофилы.

Ранее было показано, что в реакции 1,5-диарил-4-этоксикарбонилтетрагидропиррол-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином образуются дигидропирроло-[2,3-*b*]хиноксалины [1]. Аналогичный процесс, сопровождающийся дегидрированием, протекает при сплавлении 1,5-диарил-3-гидрокси-4-метилсульфонил-3-пирролин-2-онов с *o*-фенилендиамином [2]. В случае взаимодействия 1,5-диарил-4-*трет*-бутоксикарбонилтетрагидропиррол-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином единственным продуктом реакции являются 1,2-диарил-3,10-диоксо-1,2,4,9-тетрагидропирроло[3,4-*b*][1,5]бензодиазепины [3].

С целью дальнейшего исследования свойств замещённых пиррол-2,3-дионов, нами изучена реакция 5-арил-4-гетероил-3-гидрокси-1-тиазолил-3-пирролин-2-онов с *o*-фенилендиамином. Исходные соединения были получены по описанной ранее методике [4].

При кипячении соединений **1**, **2** в ледяной уксусной кислоте с *o*-фенилендиамином в течение 3 ч единственными продуктами реакции оказались 3-[2-оксо-2-(2-гетерил)этилиден]-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны **3**, **4**. Следует отметить, что характер заместителя в ароматическом кольце в положении 5 гетероциклов **1**, **2** не оказывает влияния на направление реакции.

Схема реакции, по-видимому, включает первоначальную атаку атомом азота аминогруппы *o*-фенилендиамином атома углерода в положении 3 пирролинона с образованием промежуточного соединения **A** и расщеплением связей N(1)–C(2) и C(4)–C(5) пирролинового цикла, приводящим к образованию 3-[2-оксо-2-(2-гетерил)этилиден]-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов **3**, **4**, с согласованным отщеплением смеси 2-аминотиазола и ароматического альдегида или соответствующего основания Шиффа.



Хиноксалоны **3**, **4** получены встречным синтезом из метиловых эфиров 2-тиеноилпировиноградной и 2-фураноилпировиноградной кислот **5**, **6** с *o*-фенилендиамином [5]. При проведении пробы смешанного плавления хиноксалонов, полученных разными методами, депрессии температуры плавления не наблюдалось.

На основании экспериментальных данных можно заключить, что присутствие в положении 4 пирролинового кольца 2-тиеноильного или 2-фураноильного заместителя приводит к расщеплению молекулы 5-арил-1-тиазолил-4-(2-тиеноил(фураноил))-3-гидрокси-3-пирролин-2-она с образованием 3-[2-оксо-2-(2-тиенил(фурил))этилиден]-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-она.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H исходных соединений и продуктов реакции зарегистрированы на спектрометре Tesla BS-567A (100 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на приборе Perkin Elmer 2400. Температуры плавления полученных соединений определены на приборе Melting Point M-565.

**3**-[2-оксо-2-(2-тиенил)этилиден]-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-он (**3**). Смесь 1.21 г (3 ммоль) 3-гидрокси-1-(тиазол-2-ил)-4-тиеноил-5-(4-хлорфенил)-3-пирролин-2-она (**1**) и 0.32 г (5 ммоль) *o*-фенилендиамином в 10 мл ледяной AcOH кипятят 3 ч, охлаждая, образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход 0.90 г (67%), светло-оранжевые кристаллы, т. пл. 274–276 °С (AcOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.59 (1H, с, =CH); 7.03–7.10 (3H, м, H-5,6,7); 7.18 (1H, д, *J* = 4.7, H-8); 7.33–7.42 (1H, м, H-4 Th); 7.76–7.82 (2H, м, H-3,5 Th); 11.86 (1H, с, 4-NH); 13.11 (1H, с, 1-NH).

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 КОН не происходит. Нами показано, что внутримолекулярная циклизация соединений **2a–c** с образованием предположительно гидроксипроизводных **3a–c** легко происходит в присутствии сильного органического основания 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ, DBU). Последующая