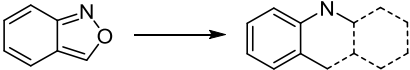


## Антранилы (2,1-бензизоксазолы) как аминирующие агенты (микрообзор)

Александр Д. Котов<sup>1\*</sup>, Ирина К. Проскурина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ярославский государственный педагогический университет им. К. Д. Ушинского, ул. Республиканская, 108/1, Ярославль 150000, Россия; e-mail: a.kotov@yvspu.org

Поступило 29.05.2019  
Принято 21.06.2019

 В микрообзоре обобщены исследования реакций аминирования с участием антранилов (2,1-бензизоксазолов), опубликованные в течение последних 3 лет.

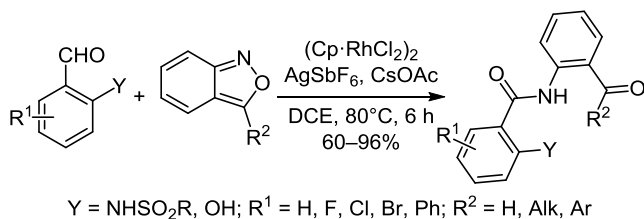
### Введение

Антранилы (2,1-бензизоксазолы) привлекают внимание исследователей из-за наличия слабой связи N–O, являющейся потенциальным местом раскрытия цикла в реакциях восстановления, окисления и др.<sup>1,2</sup> Поэтому в последние годы антранилы применяются в качестве многофункциональных реагентов – источников азота

с высокой атомной эффективностью. Процессы СН-функционализации и формирования из 2,1-бензизоксазолов разнообразных азотсодержащих гетероциклических соединений (индолов, хинолинов, пирролов, пиразолов и др.) катализируют различные переходные металлы.

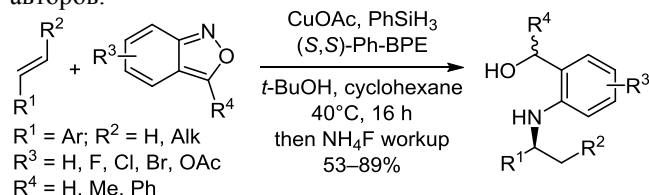
### Аминирование альдегидов

Формирование амидной связи C–N через катализируемые Rh(III) реакции прямого аминирования альдегидов антранилами описано в работе индийских авторов.<sup>3</sup>



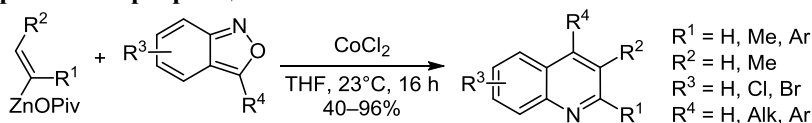
### Гидроаминирование виниларенов

Энантиоселективное (до 99% ee) гидроаминирование виниларенов антранилами с хорошей толерантностью функциональных групп, катализируемое CuOAc в присутствии хирального лиганда, описано в работе китайских авторов.<sup>4</sup>



### Взаимодействие с пивалатами алкенил-, арил- и гетероарилцинка

Обработкой различных антранилов подходящими пивалатами алкенил-, арил- и гетероарилцинка в присутствии CoCl<sub>2</sub> получены хинолины с выходами 40–96%.<sup>5</sup>



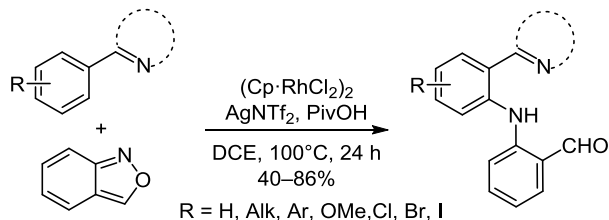
**Котов Александр Дмитриевич** родился в 1961 г. в д. Дымокурцы Ярославского района Ярославской области, Россия. Окончил Ярославский политехнический институт в 1984 г. Ученая степень доктора химических наук присуждена в 2002 г. В настоящее время работает заведующим кафедрой химии, теории и методики преподавания химии Ярославского государственного педагогического университета им. К. Д. Ушинского. Научные интересы: химия гетероциклических соединений, механизмы органических реакций, 2,1-бензизоксазолы.



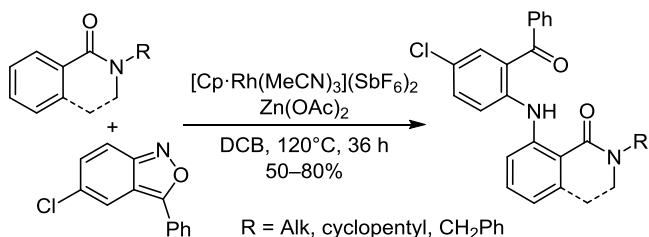
**Проскурина Ирина Константиновна** родилась в 1950 г. в Ярославле, Россия. В 1973 г. окончила химический факультет Ленинградского государственного университета. Ученая степень кандидата биологических наук присуждена в 1985 г. С 1975 г. и по настоящее время работает доцентом кафедры химии, теории и методики преподавания химии Ярославского государственного педагогического университета им. К. Д. Ушинского. Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, синтез и функционализация 2,1-бензизоксазолов, синтез оксадиазолов.

**CН-функционализация аренов**

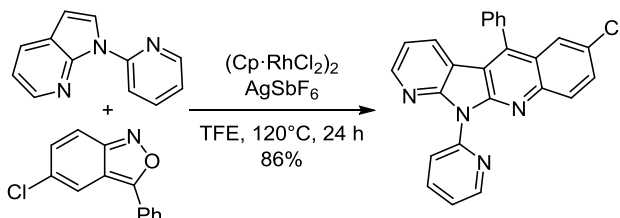
Прямая CН-функционализация аренов с использованием антранилов является эффективным методом синтеза 2-формилдиариламинов – важных структурных фрагментов многих биологически активных соединений и исходных реагентов для конструирования гетероциклических соединений.<sup>6</sup>



Реакция характерна не только для оксимов или имино-кетонов и 2-арилпиридинов, но также и для индолинов, 7-азаиндолов, бензамидов и изохинолонов.<sup>7–12</sup>

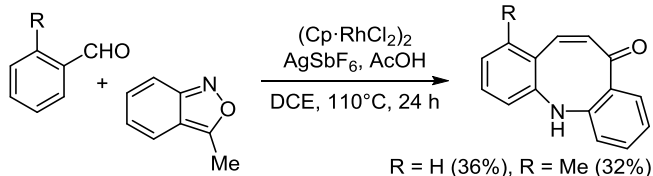
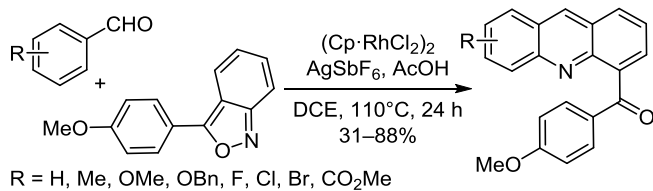


Интересно, что взаимодействие 1-(2-пиридин-2-ил)-1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридина с 3-фенил-5-хлор-2,1-бензизоксазолом в стандартных реакционных условиях приводит к образованию продукта C(2)-N-аминирования и внутримолекулярной циклизации.<sup>13</sup>

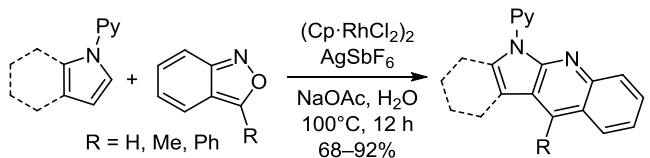
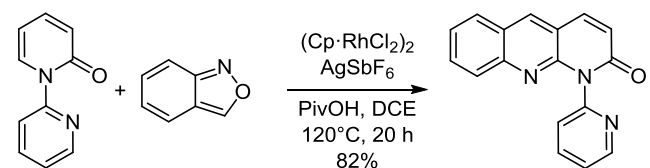
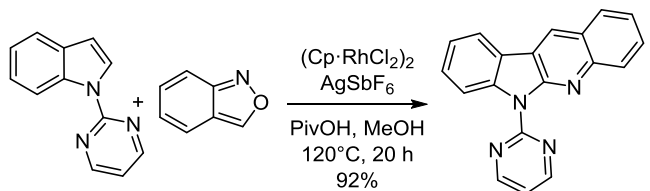


Взаимодействие 3-(4-метоксифенил)-2,1-бензизоксазола с ароматическими альдегидами в присутствии катализатора  $\text{Rh}(\text{III})$  приводит к получению 4-ацил-

акридинов. При использовании 3-метил-2,1-бензизоксазола для аминирования альдегидов образуются дибензоазоциноны – продукты внутримолекулярной альдольной конденсации между ацетильной и альдегидной группами в промежуточном аминопроизводном.<sup>14</sup>

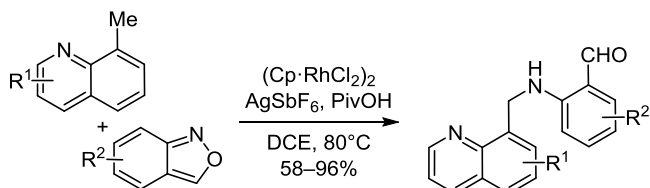


Функционализацией гетероаренов обеспечивается образование поликонденсированных гетероциклических соединений: пирроло[2,3-*b*]пиридинов, индолохинолинов, бензо[*b*][1,8]нафтиридин-2-онов и др.<sup>15,16</sup> В последнем случае вода является эффективным растворителем.

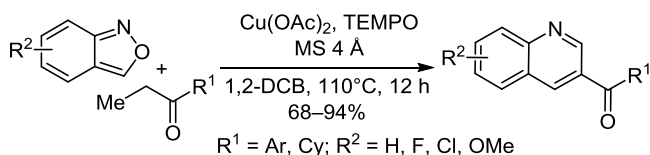
**Аминирование связей C(sp<sup>3</sup>)-H**

На примере 8-метилхинолинов показана возможность межмолекулярного аминирования по связи C(sp<sup>3</sup>)-H в условиях катализа  $\text{Rh}$ .<sup>17</sup>

Катализируемая  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  функционализация насыщенных кетонов антранилами приводит к образованию 3-ацилхинолинов.<sup>18</sup> В эту реакцию могут вступать различные, в том числе и гетероароматические, кетоны и халконы. Предложен метод получения функционализированных хинолинов трехкомпонентной реакцией с участием ацетофенонов, ДМСО и антранилов без использования переходных металлов.<sup>19</sup>



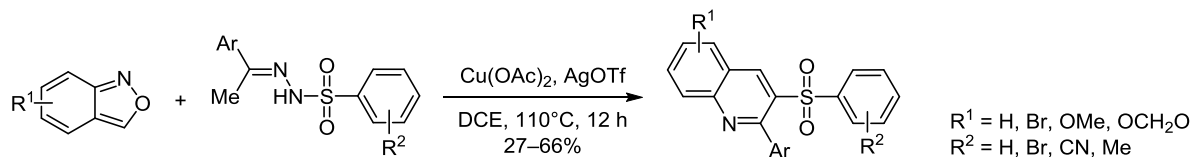
$\text{R}^1 = \text{H, Me, OMe, F, Cl, Br, I, CF}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{H, Me, OMe, F, Cl, Br, OAc}$



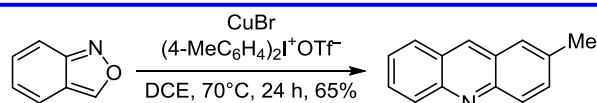
**Аминирование сульфонилгидразонов**

В результате катализируемой Cu(II)/Ag(I) каскадной свободнорадикальной реакции антралинов с сульфонил-

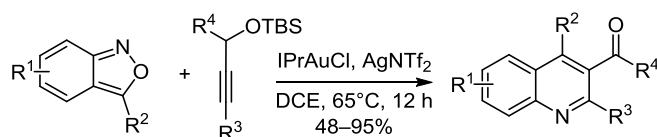
гидразонами образуются 2,3-дизамещенные хинолины.<sup>20</sup> Выходы продуктов реакции не превышают 66%.

**Аминирование аренов**

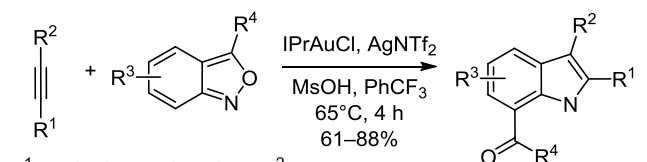
Взаимодействие 2,1-бензизоксазола с дитолилидоновой солью в присутствии CuBr приводит к образованию 2-метилакридина с выходом 65%.<sup>21</sup>

**Аминирование алкинов**

Катализируемое комплексом Au аннелирование при взаимодействии антралинов с алкинами позволяет получить 7-ацилиндолы.<sup>22</sup> Трансформация протекает для широкого ряда субстратов в мягких условиях с высокими выходами.



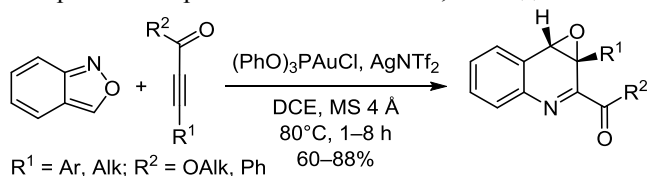
$R^1 = \text{H, F, Cl, Br, Me, OMe, OAc, NMe}_2, \text{CF}_3$ ;  $R^2 = \text{H, Me, CO}_2\text{Et, Ar}$   
 $R^3 = \text{N(Me)Ts, N(Bn)Ts, Alk, Ph}$ ;  $R^4 = \text{H, Alk, Ar}$



$R^1 = \text{N(Bn)Ms, N(alkyl)Ts}$ ;  $R^2 = \text{H, alkyl, Ph}$   
 $R^3 = \text{H, OMe, OAc, Cl, Br, OCH}_2\text{O}$ ;  $R^4 = \text{H, Me, allyl, Ph, CH=CHAR}$

Использование в качестве исходных соединений пропаргиловых эфиров приводит к образованию замещенных хинолинов.<sup>23</sup>

Катализируемая Au(I) каскадная реакция [4+2]-аннелирования/циклизации между антралином и инонами завершается образованием хинолин-3,4-оксидов.<sup>24</sup>

**Список литературы**

- Budruv, A. V.; Dzhons, D. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 441. [Химия гетероцикл. соединений 2016, 52, 441.]
- Kotov, A. D.; Prokaznikov, M. A.; Antonova, E. A.; Rusakov, A. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 647. [Химия гетероцикл. соединений 2014, 704.]
- Debbarma, S.; Maji, M. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3699.
- Xie, F.; Shen, B.; Li, X. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7154.
- Li, J.; Tan, E.; Keller, N.; Chen, Y.-H.; Zehetmaier, P. M.; Jakowetz, A. C.; Bein, T.; Knochel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 98.
- Zou, M.; Liu, J.; Tang, C.; Jiao, N. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3030.
- Wang, M.; Kong, L.; Wang, F.; Li, X. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 4411.
- Li, H.; Jie, J.; Wu, S.; Yang, X.; Xu, H. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 250.
- Mishra, N. K.; Jeon, M.; Oh, Y.; Jo, H.; Park, J.; Han, S.; Sharma, S.; Han, S. H.; Jung, Y. H.; Kim, I. S. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 241.
- Yu, S.; Tang, G.; Li, Y.; Zhou, X.; Lan, Y.; Li, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 8696.
- Li, L.; Wang, H.; Yu, S.; Yang, X.; Li, X. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3662.
- Biswas, A.; Karmakar, U.; Nandi, S.; Samanta, R. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8933.
- Jeon, M.; Park, J.; Dey, P.; Oh, Y.; Oh, H.; Han, S.; Um, S. H.; Kim, H. S.; Mishra, N. K.; Kim, I. S. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3471.
- Kim, S.; Han, S. H.; Mishra, N. K.; Chun, R.; Jung, Y. H.; Kim, H. S.; Park, J. S.; Kim, I. S. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4010.
- Yu, S.; Li, Y.; Zhou, X.; Wang, H.; Kong, L.; Li, X. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2812.
- Shi, L.; Wang, B. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2820.
- Tang, C.; Zou, M.; Liu, J.; Wen, X.; Sun, X.; Zhang, Y.; Jiao, N. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 11165.
- Tiwari, D. K.; Phanindrudu, M.; Wakade, S. B.; Nanubolu, J. B.; Tiwari, D. K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5302.
- Wakade, S. B.; Tiwari, D. K.; Ganesh, P. S. K. P.; Phanindrudu, M.; Likhar, P. R.; Tiwari, D. K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4948.
- Wang, F.; Xu, P.; Wang, S.-Y.; Ji, S.-J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2204.
- Sheng, J.; He, R.; Xue, J.; Wu, C.; Qiao, J.; Chen, C. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4458.
- Jin, H.; Huang, L.; Xie, J.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 794.
- Jin, H.; Tian, B.; Song, X.; Xie, J.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12688.
- Sahani, R. K.; Liu, R.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12736.