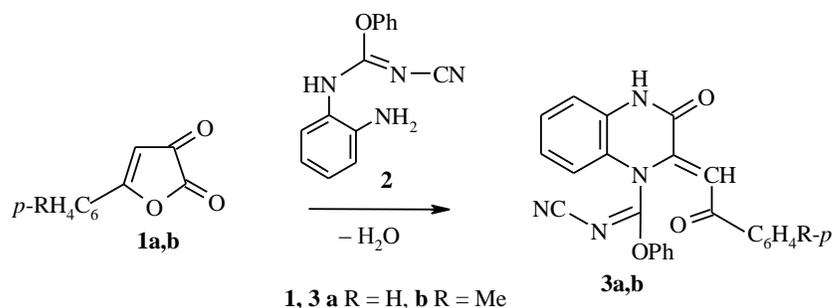


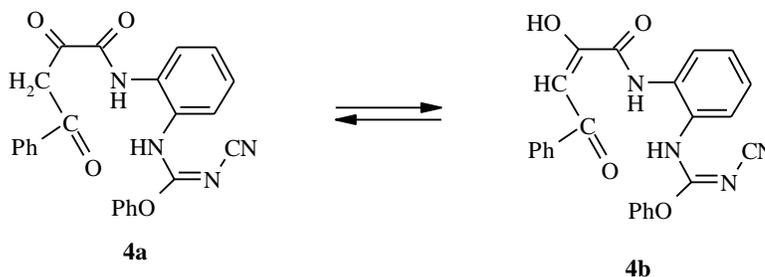
НЕОБЫЧНЫЙ СИНТЕЗ 3-ОКСО-2-(2-ОКСО-2-АРИЛЭТИЛИДЕН)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО- ХИНОКСАЛИНИЛ-1-(N-ЦИАНО-О-ФЕНИЛ)КАРБОКСИМИДАТОВ

Ключевые слова: N-2-аминофенил-N'-циано-О-фенилизоомочевина, 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионы, 3-оксо-2-(2-оксо-2-арилэтилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохинок-салинил-1-(N-циано-О-фенил)карбосимидаты, рециклизация.

Ранее нами при нагревании 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионов (**1**) с S-метил-N'-фенил-N-цианоизотиомочевинной в безводном толуоле были получены 6-арил-2-[(метилтио)(фениламино)метил]амино-4Н-1,3-оксазин-4-оны [1]. При исследовании этой реакции на примере N-2-аминофенил-N'-циано-О-фенилизоомочевины (**2**) из реакционной массы неожиданно были выделены 3-оксо-2-(2-оксо-2-арилэтилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохинок-салинил-1-(N-циано-О-фенил)карбосимидаты **3**.



По-видимому, на первой стадии реакции происходит раскрытие фуранового цикла по связи O—C(1) группой NH₂ изомочевины **2** с промежуточным образованием N-[[2-цианоимино)(фенокс)метил]амино}фенил-2,4-диоксо-4-арилбутанамида (**4a**), существующего в растворе в таутомерной форме **4b** [2]. Это подтверждается тем, что в спектре ЯМР ¹H реакционной массы при комнатной температуре первоначально присутствует сигнал протона метиновой группы в области 6.90, мультиплет 14 протонов бензольных колец в интервале от 7.05 до 8.10, а также сигналы соответствующих протонов аминогрупп при 10.48 и 12.28 м. д. В ИК спектрах сохранилась полоса валентных колебаний цианогруппы (фрагмента изо-мочевины) при 2200 и появились характерные полосы валентных колебаний групп NH при 3365, помимо этого присутствует интенсивная полоса при 1675 см⁻¹, соответствующая поглощению амидного карбонила.



Последующее повышение температуры до 50–60 °С приводит к спонтанной внутримолекулярной циклизации с участием енольного гидроксильного и вторичной аминогруппы в интермедиате **4** и образованию конечных соединений **3**.

ИК спектры записаны на приборе UR-20, в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Mercury plus300 (300 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС.

3-Оксо-2-(2-оксо-2-фенилэтилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинил-1-(N-циано-О-фенил)карбосимидат (3a). Раствор 1.26 г (5 ммоль) N-(2-амино-6-фенилфенил)-N'-фенилизоомочевины (**2**) и 0.9 г (5

ммоль) 5-фенил-2,3-дигидро-фуран-2,3-диона (**1a**) в 30 мл диоксана перемешивают 40 мин при 50–60 °С, выпадает желтый осадок соединения **3a**, т. пл. 180–181 °С (из 2-пропанола), выход 63%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=O), 1665 (C=O), 2200 (C≡N), 3386 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.05–8.10 (14H, м, C₆H₅); 6.90 (1H, с, =CH–); 12.28 (1H, с, NH). Данные спек-тральные характеристики близки к таковым ранее полученных хиноксалинов [3]. Найдено, %: C 70.9; H 4.0; N 13.6. C₂₄H₁₆N₄O₃. Вычислено, %: C 70.6; H 3.9; N 13.7.

3-Оксо-2-(2-оксо-2-п-толилэтилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинил-1-(N-циано-O-фенил)карбоксимидат (3b) получают аналогично из соединений **1b** и **2**. Выход 75%, т. пл. 195–197 °С (из 2-пропанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 1660 (C=O), 2195 (C≡N), 3380 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.36 (3H, с, CH₃); 7.05–8.10 (13H, м, Ar); 6.90 (1H, с, =CH–); 12.28 (1H, с, NH). Найдено, %: C 71.2; H 4.1; N 13.4. C₂₅H₁₈N₄O₃. Вычислено, %: C 71.1; H 4.3; N 13.3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00488-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Д. Некрасов, С. Н. Шуров, *ХГС*, 1490 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1245 (2005)].
2. Ю. С. Андрейчиков, Ю. А. Налимова, Р. Ф. Сараева, С. П. Тендрякова, *ХГС*, 1468 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 1252 (1975)].
3. Ю. С. Андрейчиков, Д. Д. Некрасов, С. Г. Питиримова, А. С. Закс, М. И. Коршенинникова, А. Н. Плаксина, З. Н. Семенова, В. А. Копейкин, *Хим.-фарм. журн.*, № 8, 946 (1989).

Д. Д. Некрасов*, С. С. Намитова, Н. Ю. Лисовенко

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

Поступило 05.12.2008