

А. Е. Щекотихин, Ю. Н. Лузиков, В. Н. Буянов^а,
М. Н. Преображенская

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ 5,12-НАФТАЦЕНХИНОНА

5*. СИНТЕЗ 2,3-ДИАМИНО-1,4-ДИМЕТОКСИАНТРАХИНОНА И ЕГО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

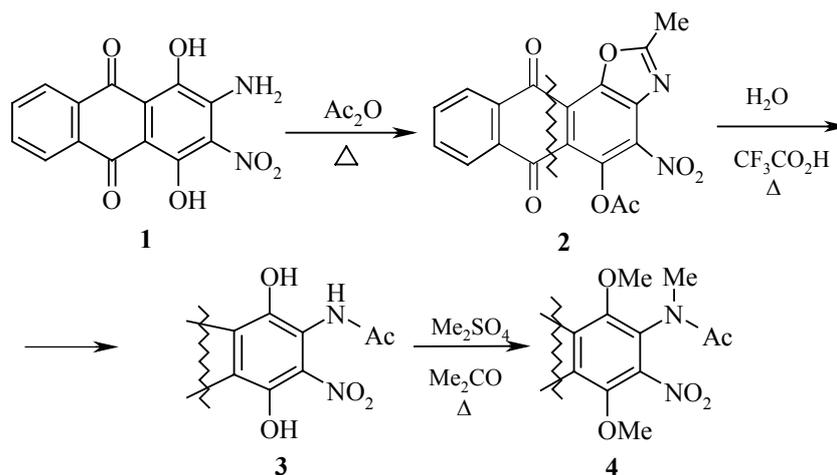
Разработан метод синтеза 2,3-диамино-1,4-диметоксиантрахинона из хинизарина. На основе полученного *о*-диамина синтезированы гетероциклические аналоги 5,12-нафтаценхинона – 4,11-диметоксиантра[2,3-*d*]имидазол-5,10-дион, 4,11-диметоксиантра[2,3-*d*][1,2,3]-триазол-5,10-дион и 5,12-диметоксинафто[2,3-*g*]хиноксалин-6,11-дион.

Ключевые слова: 2-амино-3-нитрохинизарин, антра[2,1-*d*][1,3]оксазол-6,11-дион, антра[2,3-*d*][1,2,3]триазол-5,10-дион, 2,3-диамино-1,4-диметоксиантрахинон, метоксипроизводные, нафто[2,3-*g*]хиноксалин-6,11-дион, ацилирование, гидролиз, конденсация.

Ранее нами был получен 2,3-диаминохинизарин – ключевое соединение для синтеза имидазольного, триазольного и пиразинового производных хинизарина [2]. Однако *О*-метильные производные этих гетероциклических аналогов 5,12-нафтаценхинона получены не были. Синтез таких производных может иметь практический интерес, поскольку в подобных соединениях метоксигруппы, находящиеся в *орто*-положениях к карбонильным группам, активированы для нуклеофильной атаки, что может быть использовано для получения аминопроизводных гетероциклических аналогов 5,12-нафтаценхинона [3]. Поэтому целью работы является синтез гетероциклических производных 2,3-диамино-1,4-диметоксиантрахинона.

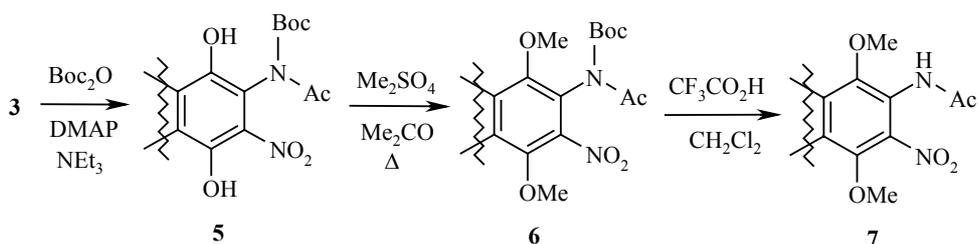
Прямое *О*-метилирование ранее полученных гетероциклических производных хинизарина [2] затруднено низкой растворимостью этих соединений в большинстве органических растворителей и возможностью *N*-метилирования гетероциклического фрагмента. В качестве исходного соединения мы выбрали 2-амино-3-нитрохинизарин (**1**), получаемый аминированием 2-нитрохинизарина [2]. Очевидно, что для проведения *О*-метилирования соединения **1** необходима защита аминогруппы, поэтому мы изучили возможность синтеза его *N*-ацетильного производного. Нам не удалось подобрать условия для селективного *N*-ацетилирования антрахинона **1**, поскольку при его ацетилировании образуется смесь соединений. Так, при кипячении антрахинона **1** в уксусном ангидриде основным продуктом реакции является производное ангулярного антра[2,1-*d*][1,3]оксазол-6,11-диона **2**.

* Сообщение 4 см. [1].



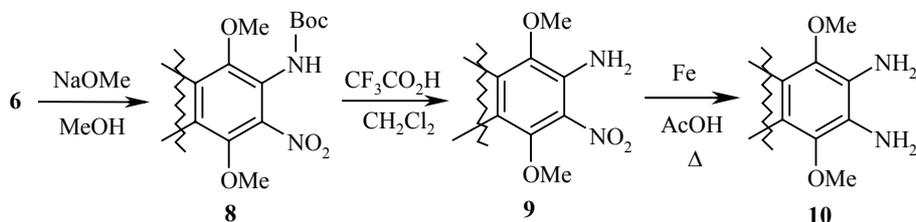
Оказалось, что полученное производное оксазола **2** гидролитически неустойчиво и в условиях мягкого гидролиза, используемого для селективного расщепления α -ацетоксидантрахинонов [4], при нагревании в трифторуксусной кислоте происходит расщепление оксазольного ядра и с высоким выходом образуется N-ацетамид **3**. По-видимому, причиной столь легкого гидролиза ароматического гетероцикла является облегченное (вследствие замыкания водородной связи) протонирование атома кислорода в оксазольном фрагменте.

При обработке ацетамида **3** диметилсульфатом в присутствии поташа в ацетоне происходит N-метилирование и основным продуктом реакции является триметильное производное **4**. Таким образом, необходимо использование дополнительной защитной группы для группы NH, в качестве которой мы выбрали *tert*-бутилоксикарбонильную (Boc) группу [5]. Ацилирование по методу [6] соединения **3** Вос-ангидридом в присутствии 4-(N,N-диметиламино)пиридина (DMAP) и триэтиламина протекает селективно и приводит к N-Вос-N-ацетильному производному **5**. Метилирование этого соединения диметилсульфатом в присутствии поташа протекает без каких-либо осложнений и основным продуктом реакции является O,O-диметильное производное **6**.

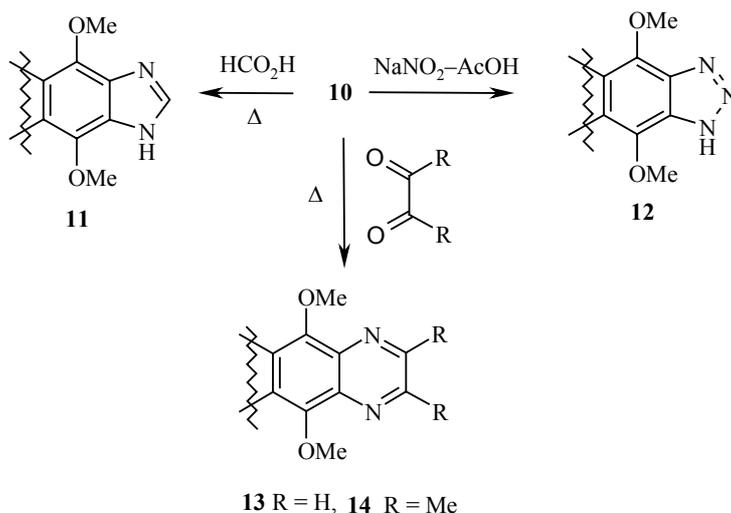


Удаление N-защитных групп в соединении **6** можно при необходимости проводить селективно. Так, обработка антрахинона **6** трифторуксусной кислотой приводит с высоким выходом к ацетамиду **7**. В N-Вос-ацетамидах ацетильная группа активирована для атаки нуклеофильными реагентами [7], поэтому действие метилата натрия на N-Вос-ацетамид **6** позволяет удалить в мягких условиях ацетил и получить карбамат **8**.

Последующие удаление Вос-группы действием трифторуксусной кислоты приводит к 2-амино-1,4-диметокси-3-нитроантрахинону (**9**). Восстановление метоксинитроантрахинонов в соответствующие амины можно проводить действием железа в уксусной кислоте [8]. Этим методом из нитроантрахинона **9** получен ключевой 2,3-диамино-1,4-диметоксиантрахинон (**10**) с высоким выходом.



Как и диаминохинизарин [2], его O,O-диметильное производное **10** в результате реакций конденсации дает ряд гетероциклических производных. Так, нагревание диамина **10** в муравьиной кислоте приводит к образованию 4,11-диметоксиантра[2,3-*d*]имидазол-5,10-диона (**11**). Нитрозированием диамина **10** в уксусной кислоте был получен линейный триазолоантрахинон **12**. Конденсация диамина **10** с глиоксалем или диацетилом в ТГФ дает производные нафто[2,3-*g*]хиноксалин-6,11-диона **13** или **14** соответственно.



Следует отметить некоторые изменения, наблюдаемые в электронных спектрах поглощения (ЭСП) синтезированных соединений. Конденсация 2-амино-3-нитрохинизарина **1** в производное антра[2,1-*d*][1,3]оксазол-6,11-диона **2** вызывает значительный гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (λ_{\max} 345 нм). Сопоставление спектров поглощения соединения **1** и его N-ацетильных производных **3**, **5** показывает появление дополнительной длинноволновой полосы поглощения (λ_{\max} 570 нм). Метилирование гидроксигрупп в этих соединениях приводит к значительному гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения в спектрах соединений **4**, **6–8** и, таким образом, положение длинноволновых полос в спектрах этих соединений практически совпадает

с положением длинноволновых максимумов ($\lambda_{\max} \sim 360$ нм) в спектрах поглощения других β,β -дизамещенных производных 1,4-диметоксиантрахинона [1]. Удаление защитных групп и восстановление нитрогруппы вызывает bathochromное смещение длинноволновой полосы поглощения ($\lambda_{\max} \sim 450$ нм) в спектре соединения **10**. Анелирование гетероциклических фрагментов с 1,4-диметоксиантрахиноном ($\lambda_{\max} 428$ нм [9]) приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения в спектрах гетероциклических производных **11–14**, причем наибольшее смещение (~ 50 нм) с уменьшением интенсивности наблюдается в спектрах производных с акцепторным пиразинным циклом **13** и **14**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Varian VXR-400 (400 и 100 МГц соответственно) в DMSO-d_6 (соединения **2**, **3**, **11–13**) и CDCl_3 (соединения **4–6**, **8–10**, **14**), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре SSQ 710 фирмы Finnigan-MAT (USA), энергия ионизирующего напряжения 70 эВ, прямой ввод образца в ионный источник, нагрев образца до 350 °С, температура ионизационной камеры 150 °С. Спектры поглощения записаны на спектрометре Hitachi-U2000. Контроль за ходом реакций и чистотой соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Препаративная хроматография соединений проводилась на силикагеле марки Merck 60.

5-Ацетокси-2-метил-4-нитроантра[2,1-d][1,3]оксазол-6,11-дион (2). Кипятят при перемешивании 10.0 г (33.3 ммоль) 2-амино-3-нитрохинизарина (**1**) в 100 мл уксусного ангидрида 30 мин, охлаждают и выливают в 300 мл воды. Смесь перемешивают 2–3 ч, отфильтровывают осадок, промывают водой, сушат. Растворяют осадок в кипящей смеси толуол– AcOEt , 1:1, горячий раствор фильтруют через слой SiO_2 и упаривают. Остаток очищают хроматографически (силикагель, бензол– AcOEt , 10 : 0 \rightarrow 3 : 1). Получают 7.0 г (58%) антраоксазола **2** в виде светло-желтых кристаллов. Т. пл. 214–216 °С (из бензола). УФ спектр (EtOH), λ_{\max} , нм ($\lg \epsilon$): 219 (4.4), 238 (4.2), 260 (4.4), (281), 345 (3.9). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.24 (2H, м, H-5,8); 7.84 (2H, м, H-6,7); 2.90 (3H, с, CH_3); 2.51 (3H, с, COCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 179.93 (C=O); 179.82 (C=O); 172.82*; 168.15; 147.45; 140.63; 140.06; 137.59; 133.52; 131.98; 121.90; 120.35; 134.96 (CH); 134.42 (CH); 127.54 (CH); 126.81 (CH); 20.61 (CH_3); 15.11 (CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366 [M^+] (12), 324 (100), 282 (261), 252 (18). Найдено, %: C 59.24; H 2.87; N 7.61. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 59.02; H 2.75; N 7.65.

2-Ацетиламино-1,4-дигидрокси-3-нитроантрацен-9,10-дион (3). Кипятят 6.0 г (16.4 ммоль) антраоксазола **2** при перемешивании в смеси 100 мл трифторуксусной кислоты и 2.0 мл воды в течение 10 мин, охлаждают, добавляют 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают и сушат. Перекристаллизовывают из 2-метоксизтанола. Выход 4.8 г (85%) красных кристаллов ацетамида **3**. Т. пл. >250 °С. УФ спектр (EtOH), λ_{\max} , нм ($\lg \epsilon$): 224 (4.3), 255 (4.5), 294 (3.8), (335), 482 (3.9), (530), 571 (3.6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 13.10 (2H, уш. с, 2 OH); 10.51 (1H, уш. с, NH); 8.27 (2H, м, H-5,8); 8.02 (2H, м, H-6,7); 2.13 (3H, с, COCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 186.41 (C=O); 185.49 (C=O); 168.65 (C=O); 150.17; 148.23; 139.56; 132.61; 132.38; 128.68; 114.25; 111.41; 135.31 (CH); 135.12 (CH); 126.72 (CH); 126.57 (CH); 22.49 (CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 342 [M^+] (16), 300 (100), 252 (21). Найдено, %: C 56.43; H 2.99; N 8.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 56.15; H 2.94; N 8.18.

* Здесь и далее все сигналы без отнесений принадлежат четвертичным атомам углерода.

2-[Ацетил(метил)амино]-1,4-диметокси-3-нитроантрацен-9,10-дион (4). Смесь 0.5 г (1.5 ммоль) соединения **3**, 3.0 г (21.7 ммоль) прокаленного поташа и 0.5 мл (5.2 ммоль) свежеперегнанного диметилсульфата в 100 мл сухого ацетона кипятят 10 ч при

интенсивном перемешивании в токе аргона. Реакционную массу фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, осадок промывают метанолом, сушат и очищают хроматографически (силикагель, бензол–AcOEt, 10:1 → 2:1). Получают 0.38 г (67%) N-метилацетамида **4** в виде желтых кристаллов. Т. пл. 159–161 °С (из толуола). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 219 (4.4), 253 (4.5), 356 (3.7). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.22 (2H, м, H-5,8); 7.84 (2H, м, H-6,7); 4.07 (3H, с, OCH₃); 4.00 (3H, с, OCH₃); 3.20 (3H, с, NCH₃); 1.93 (3H, с, COCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 384 [M]⁺ (4), 353 (22), 338 (100), 308 (17), 280 (15). Найдено, %: C 59.44; H 4.32; N 7.22. C₁₉H₁₆N₂O₇. Вычислено, %: C 59.38; H 4.20; N 7.29.

2-[Ацетил(трет-бутоксикарбонил)амино]-1,4-дигидрокси-3-нитроантрацен-9,10-дион (5). Растворяют при нагревании 4.0 г (11.7 ммоль) антрахинона **3** в 150 мл ДМФА, раствор охлаждают и при перемешивании добавляют 4.0 мл (28.8 ммоль) NEt₃, 2.0 г (16.4 ммоль) 4-(N,N-диметиламино)пиридина и 3.0 г (13.8 ммоль) Вос-ангидрида, перемешивают 1 ч и выливают в 300 мл воды, экстрагируют AcOEt, экстракты промывают 1% соляной кислотой, водой, сушат Na₂SO₄. Раствор фильтруют через слой SiO₂, упаривают и остаток перекристаллизовывают из толуола. Получают 4.1 г (79%) N-Вос-ацетамида **5** в виде оранжевых кристаллов. Т. пл. >250 °С (из бензола). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 224 (4.5), 253 (4.5), 284 (4.0), (331), 463 (4.0), (530), 572 (3.6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 13.12 (1H, с, OH); 13.00 (1H, с, OH); 8.40 (2H, м, H-5,8); 7.96 (2H, м, H-6,7); 2.64 (3H, с, COCH₃); 1.42 (9H, с, C(CH₃)₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 442 [M]⁺ (9), 326 (92), 300 (44), 252 (37). Найдено, %: C 57.21; H 4.22; N 6.24. C₂₁H₁₈N₂O₉. Вычислено, %: C 57.02; H 4.10; N 6.33.

2-[Ацетил(трет-бутоксикарбонил)амино]-1,4-диметокси-3-нитроантрацен-9,10-дион (6) получают аналогично соединению **4** из антрахинона **5**. Выход 76%. Т. пл. 170–172 °С. УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 219 (4.4), 253 (4.5), 357 (3.7). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.22 (2H, м, H-5,8); 7.84 (2H, м, H-6,7); 4.06 (3H, с, OCH₃); 3.98 (3H, с, OCH₃); 2.65 (3H, с, COCH₃); 1.41 (9H, с, C(CH₃)₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 470 [M]⁺ (12), 386 (24), 354 (100), 324 (68), 293 (21). Найдено, %: C 58.61; H 4.82; N 5.77. C₂₃H₂₂N₂O₉. Вычислено, %: C 58.72; H 4.71; N 5.95.

2-Ацетиламино-1,4-диметокси-3-нитроантрацен-9,10-дион (7). К раствору 0.4 г (1.5 ммоль) антрахинона **6** в 30 мл CH₂Cl₂ прибавляют 3.0 мл трифторуксусной кислоты и выдерживают 2 ч, добавляют воду и раствор NaHCO₃ до нейтральной реакции. Органическую фазу отделяют, промывают водой, сушат и упаривают. Остаток очищают хроматографически (силикагель, бензол–AcOEt, 10:1 → 2:1). Получают 0.25 г (79%) ацетамида **7** в виде желтых кристаллов. Т. пл. >250 °С (из толуола). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 219 (4.2), 254 (4.4), (286), 363 (3.6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.28 (1H, с, NH); 8.14 (2H, м, H-5,8); 7.91 (2H, м, H-6,7); 3.93 (3H, с, OCH₃); 3.83 (3H, с, OCH₃); 2.11 (3H, с, COCH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 181.23 (C=O); 180.28 (C=O); 169.35 (C=O); 151.56; 147.87; 146.48; 133.51; 133.48; 131.33; 129.18; 125.52; 134.26 (CH); 134.23 (CH); 126.33 (CH); 126.31 (CH); 64.26 (CH₃); 62.07 (CH₃); 22.53 (CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 [M]⁺ (26), 328 (82), 324 (100), 298 (42), 281 (35), 252 (21). Найдено, %: C 58.44; H 3.76; N 7.31. C₁₈H₁₄N₂O₇. Вычислено, %: C 58.38; H 3.81; N 7.56.

2-(трет-Бутоксикарбонил)амино-1,4-диметокси-3-нитроантрацен-9,10-дион (8). Растворяют при нагревании 3.0 г (6.4 ммоль) антрахинона **6** в смеси 50 мл MeOH и 50 мл толуола, раствор охлаждают и при перемешивании добавляют 15.0 мл 2.5 моль/л раствора MeONa, выдерживают 4 ч и прибавляют при охлаждении и перемешивании 40 мл раствора 1 н. HCl, экстрагируют AcOEt, экстракт промывают водой, сушат Na₂SO₄ и упаривают. Остаток очищают хроматографически (силикагель, бензол–AcOEt, 10:1 → 5:1). Получают 2.13 г (78%) карбамата **8** в виде желтых кристаллов. Т. пл. 164–166 °С (из бензола). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 219 (4.2), 253 (4.4), (286), 367 (3.6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.20 (2H, м, H-5,8); 7.80 (2H, м, H-6,7); 7.08 (1H, с, NH); 4.13 (3H, с, OCH₃); 3.99 (3H, с, OCH₃); 1.52 (9H, с, C(CH₃)₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 181.66 (C=O); 180.27 (C=O); 155.14; 152.29; 151.52; 148.71; 134.34; 133.76; 133.36; 131.87; 128.22; 88.36; 133.28 (CH); 133.95 (CH); 126.88 (CH); 126.70 (CH); 65.13 (CH₃); 62.68 (CH₃); 27.92 ((CH₃)₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 428 [M]⁺ (16), 372 (100), 340 (64), 328 (85), 298 (62), 281 (42). Найдено, %: C 58.68; H 4.64; N 6.45. C₂₁H₂₀N₂O₈. Вычислено, %: C 58.88; H 4.71; N 6.54.

2-Амино-1,4-диметокси-3-нитроантрахинон (9) получают аналогично соединению **7** из карбамата **8**. Выход 79%. Т. пл. 238–240 °С (из бензола). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 229 (4.4), 247 (4.4), 285 (4.3), 369 (3.7), 423 (3.7). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.21 (2H, м, H-

5,8); 7.77 (2H, м, Н-6,7); 7.71 (2H, уш. с, NH₂); 4.09 (3H, с, OCH₃); 3.99 (3H, с, OCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 [M]⁺ (100), 298 (42), 281 (22), 252 (26). Найдено, %: С 58.41; Н 3.78; N 8.37. С₁₆H₁₂N₂O₆. Вычислено, %: С 58.54; Н 3.68; N 8.53.

2,3-Диамино-1,4-диметоксиантрахинон (10). Раствор 1.5 г (4.6 ммоль) 2-амино-3-нитроантрахинона **9** в смеси 40 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл этанола нагревают до 70 °С и при интенсивном перемешивании прибавляют 3.0 г (53.5 ммоль) порошка железа. Через 10 мин раствор фильтруют, упаривают в вакууме до объема 5 мл и выливают в воду, экстрагируют AcOEt, экстракт промывают раствором Na₂CO₃ водой, сушат Na₂SO₄ и упаривают. Остаток очищают хроматографически (силикагель, бензол–AcOEt, 10 : 1 → 1 : 1). Получают 1.1 г (81%) диамина **10** в виде коричневых кристаллов. Т. пл. 252–254 °С (из бензола). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 222 (4.2), 240 (4.4), 316 (4.5), 411 (3.6), 450 (3.5), (539). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.18 (2H, м, Н-5,8); 7.69 (2H, м, Н-6,7); 4.18 (4H, уш. с, 2NH₂); 3.94 (6H, с, 2OCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298 [M]⁺ (100), 283 (52), 255 (36). Найдено, %: С 64.21; Н 4.70; N 9.25. С₁₆H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: С 64.42; Н 4.73; N 9.39.

4,11-Диметоксиантра[2,3-*d*]имидазол-5,10-дион (11). Кипятят 150 мг (0.5 ммоль) диаминоантрахинона **10** в 10.0 мл муравьиной кислоты 3 ч, выливают в 100 мл воды и прибавляют при перемешивании и охлаждении 20% раствор NaOH до слабощелочной реакции. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из бензола, получают 133 мг (86%) имидазолоантрахинона **11** в виде желтых кристаллов с т. пл. >250 °С (возг.). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 244 (4.3), 270 (4.4), 389 (3.8). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.53 (1H, с, Н-2); 8.09 (2H, м, Н-6,9); 7.84 (2H, м, Н-7,8); 4.09 (6H, с, 2OCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 308 [M]⁺ (100), 293 (56), 279 (31), 279 (36), 265 (41). Найдено, %: С 66.32; Н 3.78; N 9.01. С₁₇H₁₂N₂O₄. Вычислено, %: С 66.23; Н 3.92; N 9.09.

4,11-Диметоксиантра[2,3-*d*][1,2,3]триазол-5,10-дион (12). Растворяют 150 мг (0.5 ммоль) диаминоантрахинона **10** в 10.0 мл уксусной кислоты, прибавляют раствор 50 мг (0.7 ммоль) NaNO₂ в 0.5 мл воды и перемешивают 1 ч. Реакционную массу выливают в воду, добавляют при перемешивании и охлаждении 20% раствор NaOH до нейтральной реакции (универсальный индикатор) и отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают водой, сушат. Получают 150 мг (97%) триазолоантрахинона **12** в виде желтого порошка. УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): (215), 251 (4.4), 261 (4.4), 290 (3.7), 398 (3.8). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.10 (2H, м, Н-6,9); 7.86 (2H, м, Н-7,8); 4.31 (6H, с, 2OCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 309 [M]⁺ (100), 295 (10), 280 (12), 266 (58), 251 (20). Найдено, %: С 62.26; Н 3.36; N 13.32. С₁₆H₁₁N₃O₄. Вычислено, %: С 62.14; Н 3.58; N 13.59.

5,12-Диметоксиантра[2,3-*g*]хиноксалин-6,11-дион (13). Кипятят 2 ч при перемешивании 150 мг (0.5 ммоль) диаминоантрахинона **10** и 0.5 мл 40% водного раствора глиоксиала в 30 мл ТГФ, упаривают раствор и остаток перекристаллизовывают из толуола. Получают 145 мг (90%) нафтохиноксалина **13** в виде желтых кристаллов. Т. пл. >250 °С (разл.). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): (216), 255 (4.3), 295 (4.4), 370 (3.5). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 9.19 (2H, с, Н-2,3); 8.16 (2H, м, Н-7,10); 7.92 (2H, м, Н-8,9); 4.16 (6H, с, 2OCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 320 [M]⁺ (100), 305 (8), 291 (21). Найдено, %: С 67.42; Н 3.88; N 8.81. С₁₈H₁₂N₂O₄. Вычислено, %: С 67.50; Н 3.78; N 8.75.

2,3-Диметил-5,12-диметоксиантра[2,3-*g*]хиноксалин-6,11-дион (14) получают аналогично хиноксалину **13** из диамина **10** и бутандиона. Выход 84%. Т. пл. 234–236 °С (из бензола). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 225 (4.2), 254 (4.3), 301 (4.4), 382 (3.5). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.25 (2H, м, Н-7,10); 7.77 (2H, м, Н-8,9); 4.29 (6H, с, 2OCH₃); 2.85 (6H, с, 2CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 182.63; 156.09; 154.21; 140.09; 134.87; 124.11; 133.61 (CH); 126.70 (CH); 63.77 (CH₃); 23.55 (CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 348 [M]⁺ (100), 333 (16), 319 (26), 301 (16). Найдено, %: С 68.76; Н 4.60; N 8.15. С₂₀H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 68.96; Н 4.63; N 8.04.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Е. Щекотихин, Ю. Н. Лузиков, В. Н. Буянов, М. Н. Преображенская, ХГС, 101

- 1421 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1236 (2006)].
2. А. Е. Щекотихин, И. Г. Макаров, В. Н. Буянов, М. Н. Преображенская, *ХГС*, 1081 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 914 (2005)].
 3. А. Е. Щекотихин, Ю. Н. Лузиков, В. Н. Буянов, М. Н. Преображенская, *ХГС*, 854 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 746 (2006)].
 4. C. R. Harrison, P. Hodge, N. Khan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1592 (1980).
 5. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd. Ed., J. Willey & Sons, 1991, p. 403.
 6. D. L. Flynn, R. E. Zelle, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.*, **48**, 2424 (1983).
 7. D. J. Kempf, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2029 (1989).
 8. А. Е. Щекотихин, Д. А. Силаев, Е. П. Баберкина, И. Г. Макаров, В. Н. Буянов, Н. Н. Суворов, *ХГС*, 623 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 543 (2002)].
 9. В. Я. Файн, *Электронные спектры поглощения и строение антрахинонов. Т. 2. Дзамещенные 9,10-антрахиноны*, Спутник+, 2003, с. 104.

Научно-исследовательский институт
по изысканию новых антибиотиков
им. Г. Ф. Гаузе, Москва 119021, Россия
e-mail: chekotikhin@mtu-net.ru
e-mail: mnp@space.ru

Поступило 06.06.2006

^aРоссийский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева, Москва 125190
