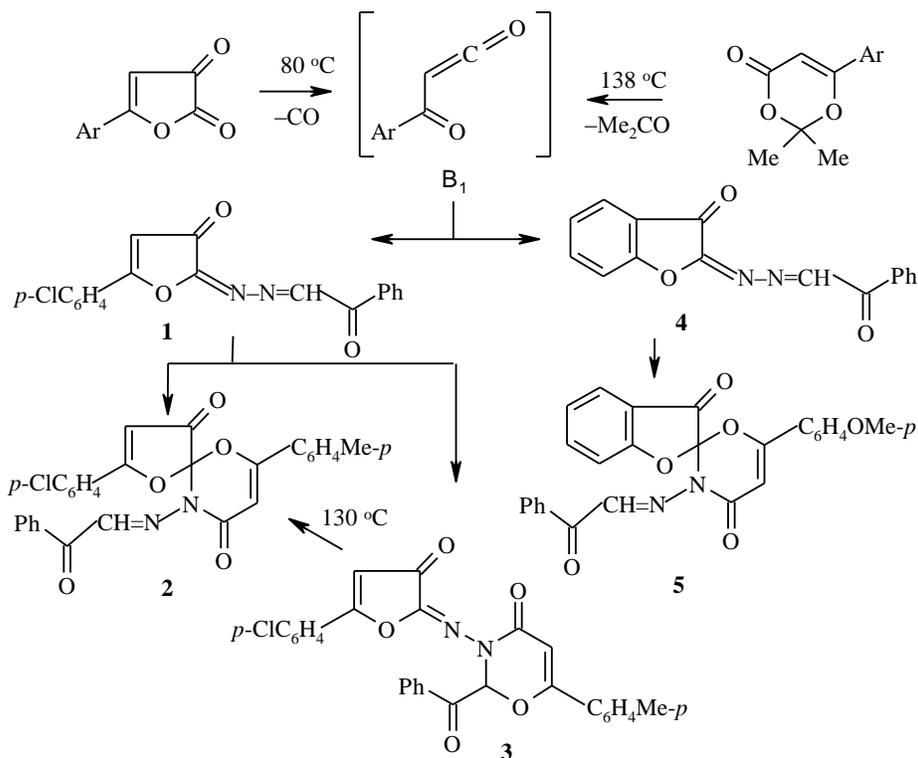


ПРИСОЕДИНЕНИЕ АРОИЛКЕТЕНОВ ПО СВЯЗИ C=N
НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЗИНОВ

Ключевые слова: ароилкетен, 1,3-диоксин-4-он, циклоприсоединение.

Нами установлено, что при взаимодействии ароилкетена (I_1), генерируемого при термоллизе 5-(4-метилфенил)-2,3-дигидро-2,3-фурандиона [1], с 2-бензоилметиленгидразоно-5-(4-хлорфенил)-2,3-дигидро-3-фураноном (**1**) образовалась смесь продуктов, из которой выделены 3-бензоилметиленамино(4-хлорфенил)-3'H-3'-фуранон (**2**) и 2-бензоил-6-(4-метилфенил)-3-[5-(4-хлорфенил)-3-оксо-2,3-дигидро-2-фуранилиден]амино-3,4-дигидро-2Н-1,3-оксазин-4-он (**3**).



Соединения **2**, **3** являются продуктами [2+4]-циклоприсоединения ароилкетена по связям C=N соединения **1**, выступающим в роли диено-филов. Состав продуктов реакций зависит от способа генерирования ароилкетена и стабильности образующихся соединений. Так, термоллиз фурандиона (80 °C) приводит к соединениям **2**, **3** со сравнимиыми выходами (49 и 32% соответственно). По-видимому, оба соединения образуются и при термоллизе 1,3-диоксин-4-она (130 °C) [2], но соединение **3** в силу меньшей стабильности по сравнению с соединением **2** и обратимости реакции циклоприсоединения, вероятно, элиминирует ароилкетен и в качестве конечного продукта реакции обнаруживается термодинамически более устойчивое спирое соединение **2**. Данное предположение подтверждается образованием соединения **2** при длительном нагревании соединения **3** при 130 °C.

Только спирое соединение 3-бензоилметиленамино-6-(4-метоксифенил)-спиро[бензофуран-2(3H),2-[2H][1,3]оксазин]-3,4-(3H)-дион (**5**) образуется при термоллизе 2,2-диметил-6-(4-метоксифенил)-1,3-диоксин-4-она в присутствии 2-бензоилметиленгидразоно-2,3-дигидро-3-бензофуранона (**4**).

Соединение 2, т. пл. 219–220 °C (из толуола); выход 49%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1715, 1678, 1655 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м. д.: 2.38 (3H, с, CH_3); 6.65 (1H, с, CH); 6.85 (1H, с, CH); 7.55 (13H, с, $2\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$); 8.25 (1H, с, CH=N).

Соединение 3, т. пл. 198–199 °C (из ацетонитрила); выход 32%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1705, 1685, 1660 (C=O). Спектр ЯМР

^1H ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), δ , м. д.: 2.01 (3H, с, CH_3); 6.25 (1H, с, CH); 6.45 (1H, с, CH); 6.60 (1H, с, CH); 7.38 (13H, м, $2\text{C}_6\text{H}_4+\text{C}_6\text{H}_5$).

Соединение 5, т. пл. 179–180 °С (из толуола); выход 79%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710, 1670, 1658 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м. д.: 3.71 (1H, с, CH_3O); 6.38 (1H, с, C_5H); 7.28 (13H, м, $2\text{C}_6\text{H}_4+\text{C}_6\text{H}_5$); 9.08 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*, под ред. Ю. С. Андрейчикова, изд-во Пермского ун-та, Пермь, 1994, 211.
2. Ю. С. Андрейчиков, В. Л. Гейн, А. П. Козлов, О. В. Винокурова, *ЖОрХ*, **24**, 210 (1988).

Н. А. Пулина, В. В. Залесов, Е. А. Глебова

*Пермская фармацевтическая академия,
Пермь 614000, Россия*

Поступило в редакцию 12.06.2000

*Научно-производственное объединение
"Биомед", Пермь 614089, Россия
e-mail: analisbio@permon-line.ru*
