

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-АРИЛМАЛЕИНИМИДОВ С 2-АМИНОФЕНОЛОМ

А. В. Зорина, А. В. Фалалеев, Х. С. Шихалиев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.09.2008 г.

Аннотации. В результате взаимодействия N-арилмалеинимидов и 2-аминофенола образуются 3-(2-гидроксифениламино)-1-арилпирролидин-2,5-дионы или N-арил-2-(3-оксо-3,4-дигидро-2H-бензо[1,4]оксазин-2-ил)-ацетамиды в зависимости от условий проведения процесса.

Ключевые слова: N-Арилмалеимиды, 2-аминофенол, присоединение по типу реакции Михаэля, реакция рециклизации.

Abstract. It's found, that interactions between arylmaleimides with 2-aminophenol leads to 3-(2-hydroxyphenylamino)-1-aryl-pyrrolidine-2,5-diones and 2-(3-oxo-3,4-dihydro-2H-benzo[1,4]oxazin-2-yl)-N-aryl-acetamides depends on the conditions of this reaction.

Keywords: N-arylmaleimides, 2-aminophenol, reaction of Michael addition, recyclization reaction.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее авторами работы [1] было найдено, что реакция N-арилмалеинимидов с о-фенилендиамином приводит к образованию ариламинов оксохиноксалинуксусной кислоты. В работе [2] показано, что в результате взаимодействия N-арилмалеинимидов с о-аминофенолом образуются ариламины оксобенз-1,4-тиазинилуксусной кислоты. В продолжение изучения взаимодействия N-арилмалеинимидов с бинуклеофилами нами была исследована реакция арилмалеинимидов с 2-аминофенолом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие 2-аминофенола с N-арилмалеинимидами изучали в различных условиях: кипячение в этаноле, 2-пропанол, метаноле, диокса-

не и в 2-пропанол с каталитическим количеством гидроксида натрия.

Было найдено, что в зависимости от условий проведения процесса образуются разные продукты. Установлено, что реакции протекают селективно и с максимальными выходами при кипячении исходных реагентов в метаноле и 2-пропанол с каталитическим количеством щелочи, что приводит к образованию 3-(2-гидроксифениламино)-1-арилпирролидин-2,5-дионов **Ia-в** или N-арил-2-(3-оксо-3,4-дигидро-2H-бензо[1,4]оксазин-2-ил)-ацетамидов **IIa-в**, соответственно.

Данные ЯМР ¹H-спектроскопии полученных соединений свидетельствуют, что в метаноле образуется нециклические продукты **Ia-в** (схема 1).

В данном случае присоединение по типу реакции Михаэля протекает с участием аминогруппы

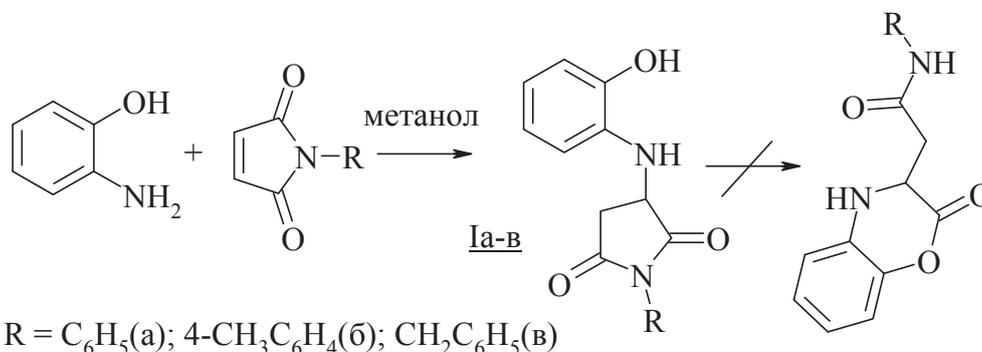


Схема 1

2-аминофенола и приводит к образованию 3-(2-гидроксифениламино)-1-арилпирролидин-2,5-дионов **Ia-в**. На это указывает наличие синглета протона гидроксильной группы при 9.20 м.д и сигнала протона NH-группы в виде дублета при 5.20—5.30 м.д в спектрах ЯМР ¹H. Характеристики соединений **Ia-в** представлены в табл. 1.

Нами была изучена возможность протекания дальнейшей реакции рециклизации соединений **Ia-в**. Найдено, что в опробованных условиях (кипячение в 2-пропанол, диоксане, диметилформамиде) подобные превращения не протекают.

Было установлено, что при использовании щелочного катализа и проведении реакции при кипячении в 2-пропанол процесс идет по альтернативному пути. По-видимому, первоначально происходит раскрытие маленимидного цикла с образованием интермедиатов **IIa-г** [3], а затем гидроксильная группа 2-аминофенола присоединяется к двойной связи по типу реакции Михаэля (схема 2).

Образование N-арил-2-(3-оксо-3,4-дигидро-2H-бензо[1,4]оксазин-2-ил)-ацетамидов **IIa-г** подтверждают данные ЯМР ¹H спектроскопии. В спектрах наблюдаются синглеты двух NH-групп в области 10.00 и 10.70 м.д., мультиплет метинового протона бензоксазинового цикла в области 5.00-5.10 м.д., а также сигналы остальных протонов в соответствующих областях (таблица 2). Характеристики полученных ацетамидов **IIa-г** представлены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в качестве элюента использовали индивидуальные растворители или их смеси в различных соотношениях, проявители — УФ излучение, пары йода. Спектры ЯМР ¹H снимали на приборах Bruker WM-250 и Bruker AM-300, внутренний стандарт — ТМС.

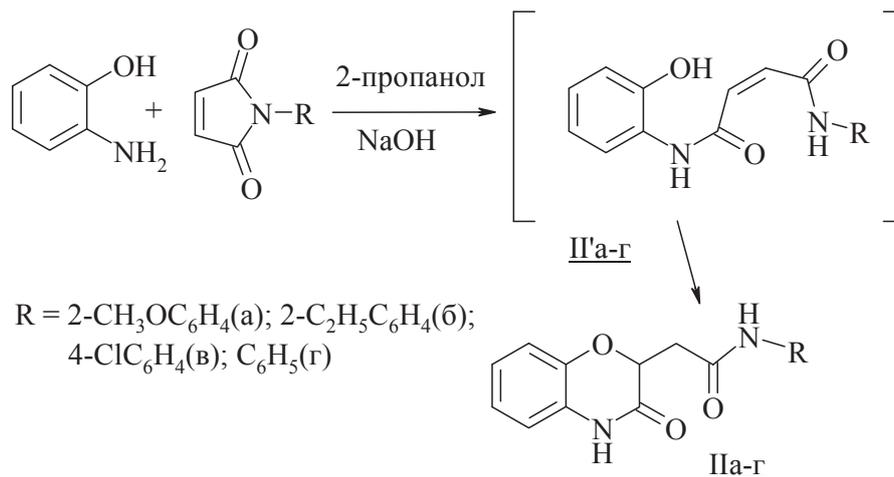


Схема 2

Таблица 1

Характеристики соединений **Ia-в**, **IIa-г**

Соединение	Брутто-формула	Выход	T _{пл} , °C	M	Найдено / Вычислено, %		
					C	H	N
Ia	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃	63	246	282.30	68.12/68.08	4.98/5.00	9.98/9.92
Iб	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃	56	237	296.33	68.87/68.91	5.03/5.00	9.89/9.92
Iв	C ₁₀ H ₉ NO ₄	55	156	296.33	68.95/68.91	4.35/4.38	6.85/6.76
IIa	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄	45	229	312.33	65.40/65.38	5.19/5.16	9.02/8.97
IIб	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃	43	241	310.36	69.58/69.66	5.73/5.85	9.00/9.03
IIв	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O ₃	47	257	316.75	60.80/60.67	4.15/4.14	8.84/8.84
IIг	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃	37	260	282.30	68.12/68.08	4.95/5.00	9.87/9.92

Данные спектрального анализа соединений *Ia-v*, *IIa-g*

Соединение	Химический сдвиг, δ , м.д.
<i>Ia</i>	2.75, 3.23(2H, м., CH ₂); 4.70(1H, м., CH); 5.30(1H, д., NH); 6.90(9H, аром); 9.20(1H, с., OH)
<i>Iб</i>	2.40(3H, с., CH ₃); 2.70, 3.25(2H, м., CH ₂); 4.75(1H, м., CH); 5.30(1H, д., NH); 7.00(9H, аром); 9.20(1H, с., OH)
<i>Iв</i>	2.65, 3.15(2H, м., CH ₂); 4.57(2H, с., CH ₂); 4.65(1H, м., CH); 5.25(1H, д., NH); 6.90(9H, аром); 9.20(1H, с., OH)
<i>IIa</i>	2.80(3H, с., CH ₃); 2.92(2H, м., CH ₂); 5.00(1H, м., CH); 7.10(8H, аром); 10.05(1H, с., NH); 10.70(1H, с., NH)
<i>IIб</i>	2.40(5H, м., C ₂ H ₅); 2.95(2H, м., CH ₂); 5.10(1H, м., CH); 7.15(8H, аром); 10.05(1H, с., NH); 10.68(1H, с., NH)
<i>IIв</i>	2.90(2H, м., CH ₂); 5.05(1H, м., CH); 7.10(8H, аром); 10.00(1H, с., NH); 10.70(1H, с., NH)
<i>IIг</i>	2.95(2H, м., CH ₂); 5.00(1H, м., CH); 7.20(9H, аром); 10.00(1H, с., NH); 10.70(1H, с., NH)

3-(2-гидроксифениламино)-1-арилпирролидин-2,5-дионы **Ia-v**.

Смесь 0.01 моль 2-аминофенола и 0.01 моль *N*-арилмалеинимида в 20 мл метанола кипятили в течение 7 часов. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали метанолом. Перекристаллизовывали из тетрагидрофурана. Продукты **Ia-v** представляют собой порошкообразные вещества желтого цвета, ограниченно растворимые в хлороформе и спиртах, хорошо растворимые в смеси метанол-тетрагидрофуран и в диметилформамиде.

N-арил-2-(3-оксо-3,4-дигидро-2H-бензо[1,4]оксазин-2-ил)-ацетамиды **IIa-g**. К смеси 0.01 моль 2-аминофенола и 0.01 моль соответствующего арилмалеинимида в 20 мл 2-пропанола добавляли каталитическое количество гидроксида натрия, кипятили 5—7 часов. Выпавший осадок отфиль-

тровывали, промывали горячим 2-пропанолом. Соединения **IIa-g** представляют собой порошкообразные вещества бледно розового цвета, ограниченно растворимые в спиртах, хлороформе, диоксане, хорошо растворимые в диметилформамиде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романенко В.Д. Конденсированные и связанные хиноксалины / В.Д. Романенко, Н.Е. Кульчицкая, С.И. Бурмистров // Химия гетероциклических соединений. — 1973. — №2. — С. 264—266.
2. Романенко В.Д. Реакция *N*-арилмалеинимидов с о-амино(тио)фенолами / В.Д. Романенко, Н.Е. Кульчицкая, С.И. Бурмистров // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 1972. — Т. XV. — № 9. — С. 1361—1363.
3. Teitei T. The synthesis of (3'-охо-3',4'-дигидро-2'-h-1',4'-бензотиазин-2'-ил)ацетич. кислоты и (3'-охо-3',4'-дигидро-2'-h-1',4'-бензоксазин-2'-ил)ацетич. кислоты-производных / Т. Teitei // Austr. J. Chem. - 1986. V. 39. N 3. — P. 503—510.

Зорина Анна Вячеславовна — аспирант кафедры органической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-521

Zorina Anna V. — PhD student, organic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-521

Шихалиев Хидмет Сафарович — д.х.н., профессор кафедры органической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-433 e-mail: shikh@online.ru

Shikhaliev Khidmet S. — professor, organic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-433 e-mail: shikh@online.ru

Фалалеев Александр Владимирович — к.х.н., научный сотрудник кафедры органической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-521

Falaleev Aleksander V. — researcher, organic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-521