

## 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-фенилендиамин-ом 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 <sup>1</sup>H-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

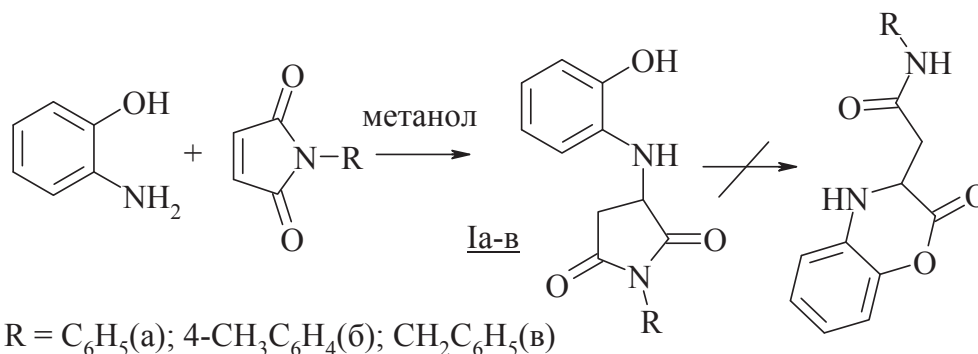


Схема 1

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 <sup>1</sup>H. 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 <sup>1</sup>H 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 <sup>1</sup>H снимали на приборах Bruker WM-250 и Bruker AM-300, внутренний стандарт — ТМС.

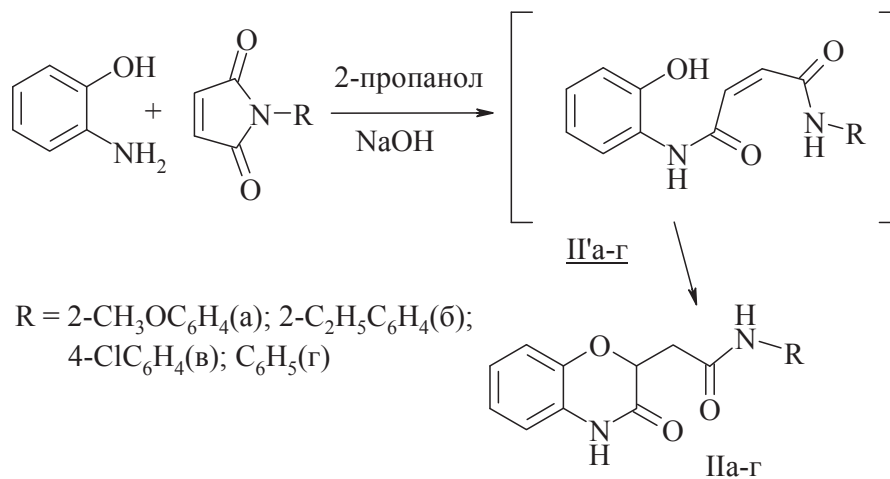


Схема 2

Таблица 1

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

| Соединение | Брутто-формула  | Выход | T <sub>пл</sub> , °C | M      | Найдено / Вычислено, % |           |           |
|------------|---|-------|----------------------|--------|------------------------|-----------|-----------|
|            |   |       |                      |        | C                      | H         | N         |
| Ia         | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 63    | 246                  | 282.30 | 68.12/68.08            | 4.98/5.00 | 9.98/9.92 |
| Iб         | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 56    | 237                  | 296.33 | 68.87/68.91            | 5.03/5.00 | 9.89/9.92 |
| Iв         | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>                  | 55    | 156                  | 296.33 | 68.95/68.91            | 4.35/4.38 | 6.85/6.76 |
| IIa        | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 45    | 229                  | 312.33 | 65.40/65.38            | 5.19/5.16 | 9.02/8.97 |
| IIб        | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 43    | 241                  | 310.36 | 69.58/69.66            | 5.73/5.85 | 9.00/9.03 |
| IIв        | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 47    | 257                  | 316.75 | 60.80/60.67            | 4.15/4.14 | 8.84/8.84 |
| IIг        | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 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, $\delta$ , м.д.  |
|------------|--|
| <i>Ia</i>  | 2.75, 3.23(2H, м., CH <sub>2</sub> ); 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 <sub>3</sub> ); 2.70, 3.25(2H, м., CH <sub>2</sub> ); 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 <sub>2</sub> ); 4.57(2H, с., CH <sub>2</sub> ); 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 <sub>3</sub> ); 2.92(2H, м., CH <sub>2</sub> ); 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 <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ); 2.95(2H, м., CH <sub>2</sub> ); 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 <sub>2</sub> ); 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 <sub>2</sub> ); 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