

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Андреева Виктория Алексеевна

аспирант

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Оренбургская область

Муковоз Петр Петрович

канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник

ФГБОУ «Институт клеточного

и внутриклеточного симбиоза УрО РАН»

г. Оренбург, Оренбургская область

Козьминых Владислав Олегович

д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный

гуманитарно-педагогический университет»

г. Пермь, Пермский край

ЭФИРЫ 2,2'-(2-ГИДРОКСИ-2Н-1,4-БЕНЗОКСАЗИН-2-ИЛ-3-ИЛИДЕН)- ДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ: ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

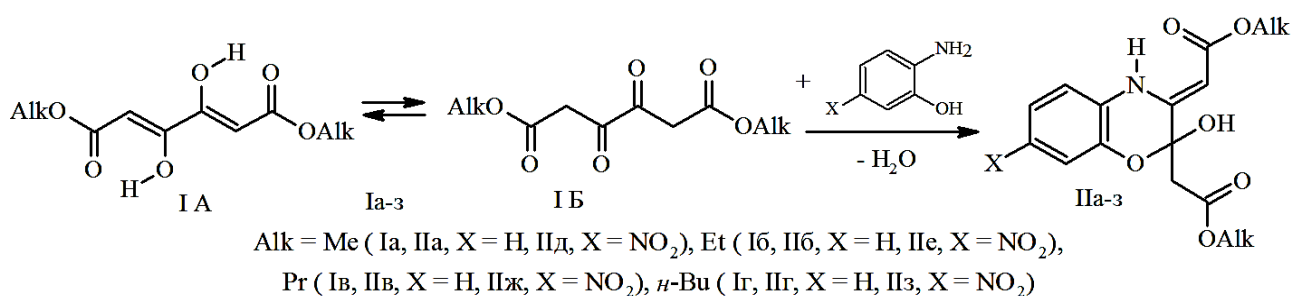
Аннотация: в статье рассматриваются эфиры 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты, взаимодействующие с 2-аминофенолами с образованием эфиров (2'Z)-2,2'-(2-гидрокси-2Н-1,4-бензоксазин-2-ил-3-илиден)диуксусной кислоты, а также рассматриваются особенности строения синтезированных соединений на основании данных ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

Ключевые слова: эфиры 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты, 2-аминофенолы, эфиры (2'Z)-2,2'-(2-гидрокси-2Н-1,4-бензоксазин-2-ил-3-илиден)диуксусной кислоты.

Реакции 1,2,4-трикарбонильных систем – ацилпировиноградных кислот и их эфиров с 2-аминофенолами применяются для получения биологически активных 3-илиденпроизводных 1,4-бензоксазин-2-она [1]. Сведения о продуктах взаимодействия 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений с 2-аминофенолом ограничены частными данными по некоторым замещённым бензоксазинам [2; 3]. Реакции таких 1,3,4,6-тетраоксосистем как эфиры 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты с 2-аминофенолом до наших исследований не изучались.

В результате взаимодействия эфиров 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты (Ia–г: преобладающий диенольный таутомер I А и минорная форма I Б) с 2-аминофенолом или 2-амино-5-нитрофенолом впервые с препаративным выходом выделены эфиры (2'*Z*)-2,2'-(2-гидрокси-2*H*-1,4-бензоксазин-2-ил-3-илиден)диуксусной кислоты (IIa–з).

Схема 1



Бензоксазины (IIa–г) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, а соединения (IIд–з) – светло-желтые кристаллические вещества, не растворимые в воде и хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Строение эфиров (IIa–з) установлено на основании данных ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

Согласно спектральным данным как в твердом состоянии, так и в растворах (хлороформ, ДМСО) соединения (IIa–з) существуют в виде устойчивых *O,O*-ацеталей. Алкоксикарбонилметиленовое звено бензоксазинов образует шестичленный *NH*-хелат *NH...O=C*-типа, стабилизированный внутримолекулярной водородной связью (ВВС). Подобное строение имеет также известный структурный

аналог – 2-гидрокси-3-пивалоилметилен-2-пивалоилметил-3,4-дигидробензо[*b*]-1,4-оксазин [3].

В ИК спектрах соединений (IIa–з) в твердом состоянии присутствуют уширенные интенсивные полосы поглощения вторичных аминогрупп 3307–3396 см^{-1} и сравнительно низкочастотные полосы карбонильных групп ал-кокси-карбонилметиленового звена 1653–1673 см^{-1} , что свидетельствует о ВВС в звене -NH...O=C и подтверждает существование *NH*-хелата. Присутствие в молекуле *O,O*-ацетального фрагмента подтверждается интенсивными полосами валентных колебаний гидроксильной группы 3198–3286 см^{-1} . О наличии карбонильной группы алкоксикарбонилметиленового звена свидетельствует относительно более высокочастотное поглощение 1687–1727 см^{-1} . Нитрогруппа в соединениях (IIд–з) характеризуется полосой поглощения её валентных колебаний 1328–1335 см^{-1} .

Наличие *NH*-хелатного фрагмента в растворах соединений (IIa–з) подтверждают спектры ЯМР ^1H , в которых присутствует синглет (*Z*)-ориентированного метинового протона 5.01–5.35 м.д. и протон аминогруппы гетероцикла 10.36–10.72 м.д. Синглет протона ацетальной гидроксигруппы 6.08–7.74 м.д. и сигналы двух дублетов не эквивалентных геминальных протонов метиленовой группы 2.87–2.96 м.д. и 2.89–3.00 м.д. (КССВ J 15.0–15.9 Гц) подтверждают присутствие в соединениях (IIa–з) *O,O*-ацетального звена.

Препаративный синтез соединений (IIa–з) открывает широкие возможности получения новых практически значимых производных 1,4-бензоксазина.

Список литературы

1. Бабенышева А.В. Синтез и антимикробная активность замещенных бензоксазинов и хиноксалинов / А.В. Бабенышева [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – Т.40. – №11. – С. 31.

2. Козьминых Е.Н. Химия 2-метилен-2,3-дигидро-3-фуранонов. Сообщение 16. Взаимодействие 5-арил-2-ацилметилен-2,3-дигидро-3-фуранонов с ароматическими аминами и арилиденаминами / Е.Н. Козьминых [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1997. – №7. – С. 1340.

3. Козьминых В.О. Взаимодействие 5,6-дигидрокси-2,2,9,9-тетраметилдека-4,6-диен-3,8-диона с о-аминофенолом и о-аминотиофенолом / В.О. Козьминых, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых // Химия гетероциклических соединений. – 2003. – №4. – С. 627.