

УДК 547.388.4'546.16:547.863.15

3-(ПОЛИФТОРАЛКИЛ)ПРОПАН-1,2,3-ТРИОН-2-ОКСИМЫ В РЕАКЦИЯХ С ДИАМИНОАРЕНАМИ

© 2019 г. Н. С. Болтачева, П. А. Слепухин, М. Г. Первова,
В. И. Филякова*, В. Н. Чарушин

*Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской 22/20, Екатеринбург, 620990 Россия
e-mail: filver@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 сентября 2018 г.

После доработки 27 сентября 2018 г.

Принято к печати 4 октября 2018 г.

Взаимодействием 3-трифторметил-1,2,3-пропантрион-2-оксимов с 1,2-диаминобензолом или 2,3-диаминонафталином получены новые производные хиноксалина: 2-трифторметил-3-ароилхиноксалин и 2-трифторметил-3-ароилбензо[g]хиноксалин. В аналогичных условиях 3-R^F-1,2,3-пропантрион-2-оксимы [R^F = C₃F₇, H(CF₂)₄, C₄F₉, C₆F₁₃] с указанными диаминоаренами образуют смеси продуктов конденсации и фрагментации в различных соотношениях. Структура (4-метилфенил)-{3-(трифторметил)бензо[g]-хиноксалин-2-ил}метанола установлена методом РСА.

Ключевые слова: фторалкилсодержащие 1,3-дикетонаты лития, 1,2,3-алкантрион-2-оксимы, 2-R^F-3-бензоилхиноксалины, 2-R^F-3-ароилбензо[g]хиноксалины, (4-метилфенил)-{3-(трифторметил)бензо[g]-хиноксалин-2-ил}метаноны

DOI: 10.1134/S0044460X19030089

1,2,3-Алкантрион-2-оксимы (2-гидроксиимино-1,3-дикетоны) являются ценными полифункциональными строительными блоками для направленного синтеза широкого круга ациклических и гетероциклических соединений [1]. Однако свойства 3-полифторалкил-1,2,3-алкантрион-2-оксимов **1** практически не исследованы, поскольку лишь недавно был разработан эффективный метод их синтеза, заключающийся в нитрозировании 3-(полифторалкил)-1,3-дикетонатов лития **3** нитритом натрия в уксусной кислоте [2]¹. Между тем, реакционная способность соединений, содержащих фторированные заместители, существенно отличается от нефторированных аналогов, что обусловлено сильным электроноакцепторным эффектом атома фтора [6, 7]. Анализ литературы показал, что реакции гетероциклизации оксимов **1** ограничены взаимодействием соединения **1a** с гидразином с

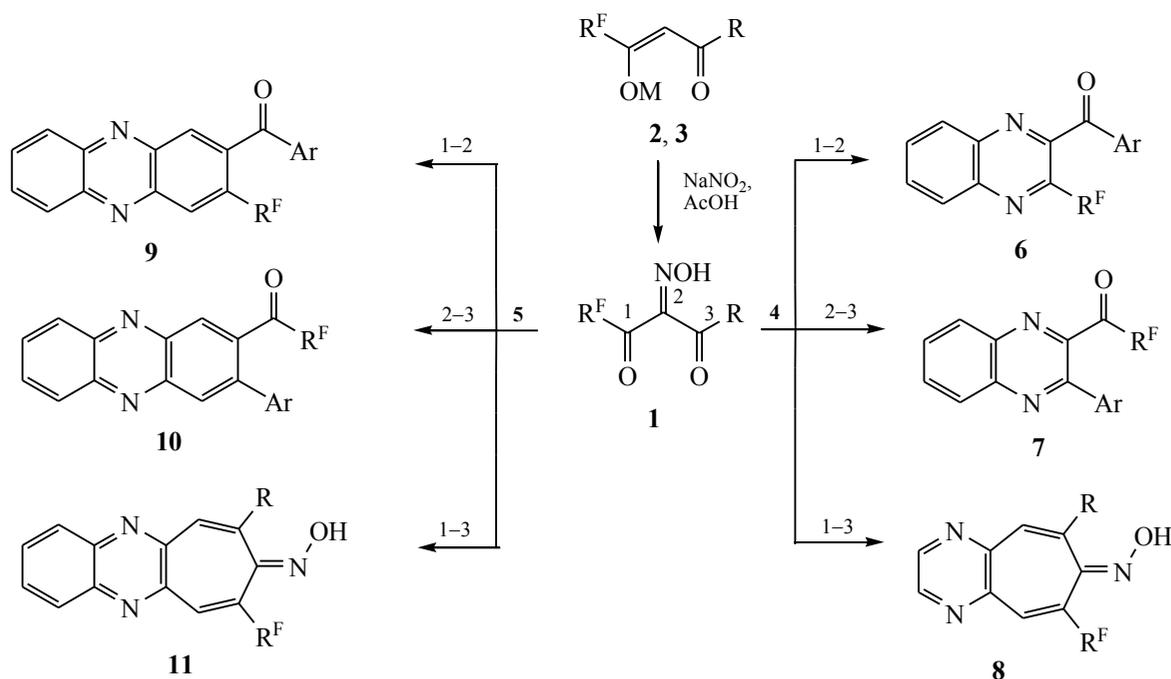
образованием 4-гидроксиимино-5-фенил-3-трифторметилпиразола [8], 5-фенил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-4-амин [9], а также с 1,2-диаминобензолом с образованием 3-трифторметилхиноксалин-2-она или 2-гидрокси-3-гидроксиамино-4-фенил-2-трифторметил-1H-1,5-бензодиазепина [10]. Ранее было показано, что реакции оксимирования с участием оксимов **1** приводят с высокими выходами к 5-гидрокси-5-(полифторалкил)-4(5H)-изоксазолоноксимам [11]. В данной работе мы исследовали реакции оксимов **1a–e** с 1,2-диаминобензолом **4** и 2,3-диаминонафталином **5**.

Оксимы **1** с диаминоаренами **4** и **5** могут образовывать несколько продуктов конденсации, что обусловлено возможностью протекания реакции по электрофильным центрам 1-2, 2-3, 1-3 с образованием соединений **6–11** (схема 1).

Кроме того, в ходе реакций возможны различные фрагментации как исходного оксима **1**, так и продуктов его конденсации с 1,2-диаминоареном. Известно, что при кипячении оксима **1a** с 1,2-диаминобензолом **4** в метаноле образуется исключительно 3-трифторметилхиноксалин-2-он

¹ Нитрозирование 3-полифторалкил-1,3-дикетонов **2** в аналогичных условиях приводит к образованию гидратов оксимов **1** [3] или сопровождаются деструкцией молекулы. Данным методом был получен единственный стабильный представитель оксимов **1** – 3-гидроксиимино-4-фенил-1,1,1-трифторметил-2,4-бутандион **1a** [4, 5].

Схема 1.

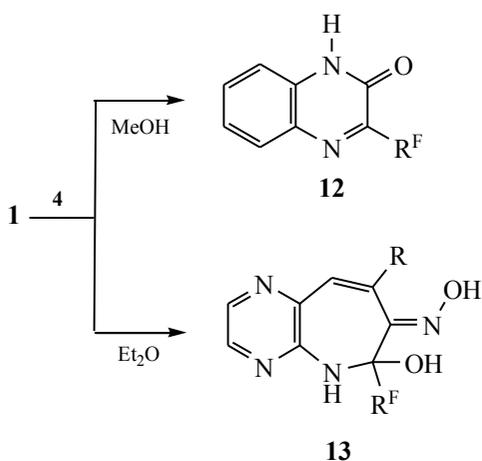


$M = \text{H}$ (2), Li (3); $R^F = \text{CF}_3$ (а, б), C_3F_7 (в), C_4F_9 (г), $\text{H}(\text{CF}_2)_4$ (д), C_6F_{13} (е); $R = \text{Ph}$ (а, в-е), $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (б).

12а, что свидетельствует о конденсации диаминоарена **4** с продуктом фрагментации оксима **1а**. Проведение указанной реакции в кипящем диэтиловом эфире привело к образованию 2-гидрокси-3-гидроксиамино-4-фенил-2-трифторметил-1*H*-1,5-бензодиазепина **13а** [10] (схема 2). Других сведений по взаимодействию оксимов **1** с диаминоаренами в литературе нет.

Установлено, что кипячение оксимов **1** с эквимольными количествами диаминоаренов **4** и **5**

Схема 2.

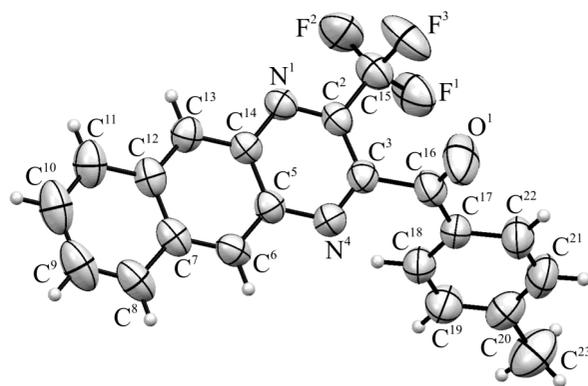


в метаноле или этаноле приводит к образованию сложной смеси продуктов, среди которых методом ГХ-МС зафиксированы соединения **6–8** и **9–11** соответственно. Однако взаимодействие оксимов **1а** и **1б** с диаминоаренами **4** или **5** в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре приводит к преимущественному образованию продуктов конденсации по электрофильным центрам 1–2, а именно 2- R^F -3-бензоилхиноксалинов **6а**, **б** и 2- R^F -3-ароилбензо[*g*]хиноксалинов **9а**, **б** соответственно. В реакционных массах методом ГХ-МС зафиксировано также образование незначительных количеств соединений **7**, **8**, **12** (или **10**, **11**, **18**). Соединения **6а**, **б** и **9а**, **б** представляют собой белые или светло-желтые порошки, растворимые в диэтиловом эфире, хлористом метиле, хлороформе и этаноле. Выбор между изомерными структурами **6** и **7** (или **9** и **10**) сделан на основе анализа данных ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах соединений **6а**, **б** и **9а**, **б** наблюдаются узкие интенсивные полосы в области $1670\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$, связанных с арильным заместителем (для связи $\text{C}=\text{O}$ трифторацетильной группы характерна интенсивная полоса поглощения в области $1720\text{--}1780\text{ см}^{-1}$).

В масс-спектрах соединений **6a**, **6** и **9b** присутствуют пики молекулярных ионов $[M]^+$ интенсивностью 6–7%, фрагментов $[M - ArCO]^+$, $[M - CF_3]^+$, $[M - CF_3 - ArCO]^+$ интенсивностью до 1%. Базовым является пик иона $[ArCO]^+$. Таким образом, фрагментация молекулярных ионов $[M]^+$ исследованных соединений соответствует структурам 2-R^F-3-бензоилхиноксалинов **6a**, **6** и 2-R^F-3-ароилбензо[g]хиноксалина **9b**.

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **6a**, **6** и **9a** наблюдается синглет карбонильного атома углерода в области ~191 м. д. Для изомеров **7a**, **6** и **10a** сигнал карбонильного углерода представлял бы собой квартет. В спектрах ЯМР ¹⁹F **6a**, **6** и **9a** сигнал CF₃-группы наблюдается при δ ~ -65 м. д., тогда как группа CF₃C(O) проявляется сигналом при δ ~ -73 м. д. [2, 3].

Структура (4-метилфенил-{3-(трифторметил)-бензо[g]хиноксалин-2-ил}метанона **9b** была однозначно доказана методом РСА (см. рисунок). Элементарная ячейка содержит две кристаллографически независимые молекулы схожей геометрии. Избранные длины связей и валентные углы представлены в табл. 1, 2. Номера соответствующих атомов второй молекулы обозначены индексом «А». Длины связей и валентные углы молекул близки к ожидаемым и



Общий вид молекулы соединения **9b** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности.

хорошо соотносится друг с другом попарно. Ароильный фрагмент в обеих молекулах практически плоский, развернут под углом 69.6° к плоскости гетероцикла. Существенно укороченные межмолекулярные контакты в кристалле отсутствуют.

Следует отметить, что в поисковых системах SciFinder и Reaxys отсутствует информация о производных хиноксалина типа **6** и **7**, одновременно содержащих фторалкильные и ароильные заместители. Между тем, хиноксалин и его производные имеют огромное значение. Хиноксалиновый цикл присутствует во многих

Таблица 1. Избранные длины связей в молекуле соединения **9b**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
F ¹ -C ¹⁵	1.329(3)	N ⁴ -C ⁵	1.380(3)	F ^{1A} -C ^{15A}	1.324(3)	N ^{4A} -C ^{5A}	1.376(3)
F ² -C ¹⁵	1.338(3)	O ¹ -C ¹⁶	1.213(3)	F ^{2A} -C ^{15A}	1.337(3)	O ^{1A} -C ^{16A}	1.212(3)
F ³ -C ¹⁵	1.316(3)	C ² -C ¹⁵	1.497(4)	F ^{3A} -C ^{15A}	1.329(3)	C ^{2A} -C ^{15A}	1.511(4)
N ¹ -C ²	1.301(3)	C ³ -C ²	1.439(4)	N ^{1A} -C ^{2A}	1.296(3)	C ^{2A} -C ^{3A}	1.437(3)
N ¹ -C ¹⁴	1.375(3)	C ¹⁴ -C ⁵	1.427(3)	N ^{1A} -C ^{14A}	1.378(3)	C ^{14A} -C ^{5A}	1.427(3)
N ⁴ -C ³	1.307(3)	C ³ -C ¹⁶	1.522(3)	N ^{4A} -C ^{3A}	1.306(3)	C ^{3A} -C ^{16A}	1.516(3)

Таблица 2. Избранные валентные углы в молекуле соединения **9b**

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
C ² N ¹ C ¹⁴	116.3(2)	N ¹ C ¹⁴ C ¹³	119.7(2)	C ^{2A} N ^{1A} C ^{14A}	116.7(2)	N ^{1A} C ^{14A} C ^{13A}	119.6(2)
C ³ N ⁴ C ⁵	117.0(2)	F ¹ C ¹⁵ F ²	105.1(2)	C ^{3A} N ^{4A} C ^{5A}	117.2(2)	F ^{1A} C ^{15A} F ^{2A}	106.3(3)
O ¹ C ¹⁶ C ³	115.8(3)	F ³ C ¹⁵ F ²	106.6(3)	O ^{1A} C ^{16A} C ^{3A}	117.0(3)	F ^{3A} C ^{15A} F ^{2A}	106.7(2)
O ¹ C ¹⁶ C ¹⁷	123.5(3)	F ³ C ¹⁵ F ¹	106.8(2)	O ^{1A} C ^{16A} C ^{17A}	123.7(2)	F ^{1A} C ^{15A} F ^{3A}	107.0(2)
N ¹ C ¹⁴ C ⁵	120.9(2)	C ¹⁷ C ¹⁶ C ³	120.8(2)	N ^{1A} C ^{14A} C ^{5A}	120.4(2)	C ^{17A} C ^{16A} C ^{3A}	119.3(2)

Таблица 3. Данные анализа продуктов взаимодействия оксима **1г** и 2,3-диаминобензола **4** методом ГХ-МС

№	Содержание в смеси, % ^a	<i>t_r</i> , мин	[<i>M</i>] ⁺ , <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)	Характеристические ионы, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)
16г	7.3	11.07	131 (63)	105 (100) [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 (62) [C ₆ H ₅] ⁺ , 51 (41) [C ₄ H ₃] ⁺ , 38 (5) [C ₃ H ₂] ⁺ , 27 (3) [HCN] ⁺
14г	11.9	15.03	336 (26)	317 (8) [<i>M</i> – F] ⁺ , 297 (0.5) [<i>M</i> – HF ₂] ⁺ , 198(6) [<i>M</i> – F – C ₂ F ₅] ⁺ , 167 (100) [<i>M</i> – C ₃ F ₇] ⁺ , 147 (21) [<i>M</i> – C ₃ F ₇ – HF] ⁺ , 140 (14) [<i>M</i> – C ₃ F ₇ – HCN] ⁺ , 131 (1) [C ₃ F ₅] ⁺ , 116 (6) [<i>M</i> – C ₃ F ₇ – HCF ₂] ⁺ , 90 (13) [C ₆ H ₄ N] ⁺ , 69 (11) [CF ₃] ⁺ , 51 (3) [C ₄ H ₃] ⁺
1г	16.1	19.29	395 (4)	219 (0.7) [C ₄ F ₉] ⁺ , 169 (0.3) [C ₃ F ₇] ⁺ , 131 (5) [C ₃ F ₅] ⁺ , 119 (2) [C ₂ F ₅] ⁺ , 105 (100) [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 (48) [C ₆ H ₅] ⁺ , 69 (11) [CF ₃] ⁺ , 51 (16) [C ₄ H ₃] ⁺
6г	13.9	22.75	452 (9)	433 (3) [<i>M</i> – F] ⁺ , 424 (2) [<i>M</i> – CO] ⁺ , 347 (0.4) [<i>M</i> – C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 283 (0.1) [<i>M</i> – C ₃ F ₇] ⁺ , 233 (1) [<i>M</i> – C ₄ F ₉] ⁺ , 205 (0.7) [<i>M</i> – C ₄ F ₉ – CO] ⁺ , 178 (0.6) [<i>M</i> – C ₆ H ₅ CO – C ₃ F ₇] ⁺ , 147 (2) [<i>M</i> – C ₆ H ₅ CO – C ₄ F ₈] ⁺ , 128 (3) [<i>M</i> – C ₆ H ₅ CO – C ₄ F ₉] ⁺ , 105 (100) [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 (39) [C ₆ H ₅] ⁺ , 69 (4) [CF ₃] ⁺ , 51 (8) [C ₄ H ₃] ⁺
15г	4.7	24.31	194 (100)	167 (5) [<i>M</i> – HCN] ⁺ , 140 (2), [<i>M</i> – 2HCN] ⁺ , 104 (5) [C ₈ H ₈] ⁺ , 90 (8) [C ₇ H ₆] ⁺ , 77 (9) [C ₆ H ₅] ⁺ , 63 (11) [C ₅ H ₃] ⁺ , 51 (6) [C ₄ H ₃] ⁺
8г	46.0	25.07	467 (39)	450 (100) [<i>M</i> – OH] ⁺ , 431 (5) [<i>M</i> – OH – F] ⁺ , 262 (20), 231 (36) [<i>M</i> – C ₄ F ₉ – OH] ⁺ , 205 (15) [<i>M</i> – C ₄ F ₉ – CNOH] ⁺ , 77 (25) [C ₆ H ₅] ⁺ , 69 (30) [CF ₃] ⁺

^a Расчет по площадям пиков на хроматограмме по методу внутренней нормализации.

антибактериальных, противовирусных [12], противотуберкулезных [13] препаратах, комплексообразующих агентах, люминофорах [14], красителях, органических полупроводниках [15] и других практически значимых веществах.

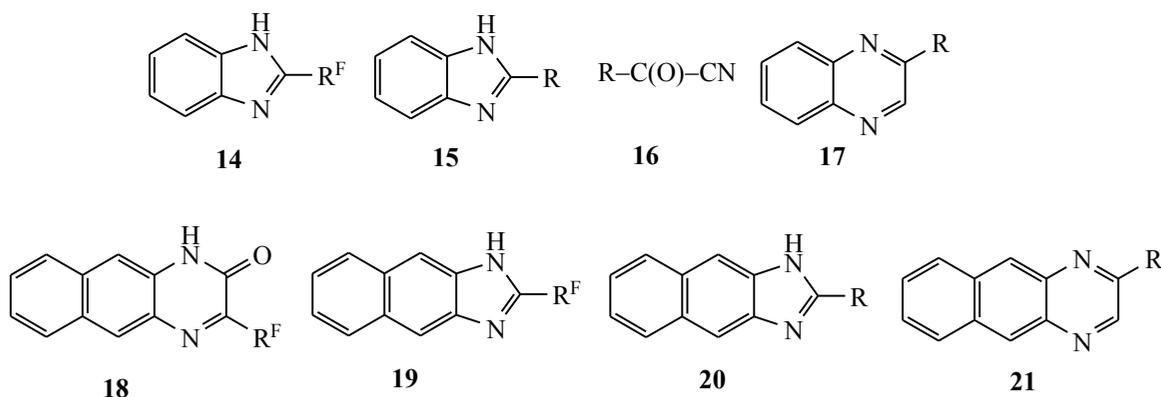
При увеличении длины фторалкильных заместителей в оксимах **1** [R^F = C₃F₇, H(CF₂)₄, C₄F₉, C₆F₁₃] селективность их реакций с диаминоаренами **4** и **5** резко снижается, приводя к образованию продуктов конденсации и фрагментации в

Таблица 4. Данные анализа продуктов взаимодействия оксима **1в** и 2,3-диаминонафталина **5** методом ГХ-МС

№	Содержание в смеси, % ^a	<i>t_r</i> , мин	[<i>M</i>] ⁺ , <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)	Характеристические ионы, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)
16в	9.5	11.07	131 (63)	105 (100) [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 (62) [C ₆ H ₅] ⁺ , 51 (41) [C ₄ H ₃] ⁺ , 38 (5) [C ₃ H ₂] ⁺ , 27 (3) [HCN] ⁺
19в	35.8	20.80	336 (100)	317 (9) [<i>M</i> – F] ⁺ , 297 (0.2) [<i>M</i> – HF ₂] ⁺ , 248 (4) [<i>M</i> – F – CF ₃] ⁺ , 217 (60) [<i>M</i> – C ₂ F ₅] ⁺ , 197 (15) [<i>M</i> – C ₂ F ₅ – HF] ⁺ , 190 (11) [<i>M</i> – C ₂ F ₅ – HCN] ⁺ , 152 (26) [C ₁₁ H ₆ N] ⁺ , 145 (37) [C ₁₀ H ₆ F] ⁺ , 140 (33) [C ₁₀ H ₆ N] ⁺ , 125 (6) [C ₁₀ H ₅] ⁺ , 69 (11) [CF ₃] ⁺ , 51 (3) [C ₄ H ₃] ⁺
11в	4.3	27.25	467 (51)	448 (0.5) [<i>M</i> – F] ⁺ , 421 (2) [<i>M</i> – F – HCN], 298 (71) [<i>M</i> – C ₃ F ₇] ⁺ , 271 (84) [<i>M</i> – C ₃ F ₇ – HCN] ⁺ , 140 (100) [C ₁₀ H ₆ N] ⁺ , 77 (23) [C ₆ H ₅] ⁺ , 69 (22) [CF ₃] ⁺ , 51 (7) [C ₄ H ₃] ⁺
9в	16.3	28.01	452 (7)	433 (0.8) [<i>M</i> – F] ⁺ , 424 (3) [<i>M</i> – CO] ⁺ , 347 (0.5) [<i>M</i> – C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 283 (2) [<i>M</i> – C ₃ F ₇] ⁺ , 207 (1) [<i>M</i> – C ₃ F ₇ – C ₆ H ₄] ⁺ , 178 (3) [<i>M</i> – C ₃ F ₇ – COC ₆ H ₅] ⁺ , 152 (8) [<i>M</i> – C ₃ F ₇ – C ₆ H ₅ CO – HCN] ⁺ , 125 (3) [C ₁₀ H ₅] ⁺ , 105 (100) [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 (39) [C ₆ H ₅] ⁺ , 51 (5) [C ₄ H ₃] ⁺
20в	34.1	31.56	244 (100)	217 (3) [<i>M</i> – HCN] ⁺ , 190 (1), [<i>M</i> – 2HCN] ⁺ , 140 (28) [C ₁₀ H ₆ N] ⁺ , 122 (23) [C ₁₀ H ₂] ⁺ , 114 (25) [C ₉ H ₆] ⁺ , 77 (7) [C ₆ H ₅] ⁺ , 63 (5) [C ₅ H ₃] ⁺ , 51 (4) [C ₄ H ₃] ⁺

^a Расчет по площадям пиков на хроматограмме по методу внутренней нормализации.

Схема 3.



различных соотношениях (табл. 3, 4). Количество продуктов фрагментации возрастает при проведении указанных реакций при кипячении в АсОН. Анализ реакционных смесей методом ГХ-МС показал наличие в продуктах реакций оксимов **1в–е** с 1,2-диаминобензолом **4** соединений **6–8** (схема 1), а также хиноксалонов **12** (схема 2), бензимидазолов **14** и **15**, кетонитрилов $RC(O)CN$ **16** и хиноксалинов **17**² (схема 3). Подобный состав имеют и реакционные смеси оксимов **1в–е** с 2,3-диамино-нафталином **5**. В реакционных массах зафиксированы 2- R^F -3-ароилбензо[*g*]хиноксалины **9**, нафтодiazепины **11** (схема 1), бензо[*g*]хиноксалоны **18**, нафтоимидазолы **19** и **20**, кетонитрилы $RC(O)CN$ **16** и бензо[*g*]хиноксалины **21**³ (схема 3).

Из смесей, полученных при взаимодействии оксимов **1в–е** с диаминоаренами **4** и **5**, в некоторых случаях препаративно были выделены основные продукты. Так, при кипячении оксима **1д** с 1,2-диаминобензолом **4** в смеси $Et_2O-EtOH$ (1:1) основным продуктом является 3- R^F -хиноксалин-2-он **12д**, что согласуется с данными работы [4]. Из продуктов реакции оксима **1г** с 1,2-диаминобензолом **4** (табл. 4) выделены diaзепин **8г** и бензимидазол **14г**. Образование гидратов бензо- и нафтодiazепинов **9** и **11** в исследованных реакциях зафиксировано не было.

² По-видимому, имидазолы **14** и **15** являются продуктами трансформации 1,5-diazепинов **8** в кислой среде [16, 17]. Хиноксалины **17** являются продуктами взаимодействия кетонитрилов **16** с 1,2-диаминобензолом.

³ Вероятно, нафтоимидазолы **19** и **20** являются продуктами трансформации нафтодiazепинов **11** в кислой среде [16, 17]. Бензо[*g*]хиноксалины **21** являются продуктами взаимодействия кетонитрилов **16** с 2,3-диаминонафталином.

Таким образом, изучено взаимодействие 3-полифторалкил-1,2,3-алкантрион-2-оксимов с 1,2-диаминобензолом и 2,3-диаминонафталином и получены новые производные хиноксалина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определяли на приборах Boetius и Stuart SMP3. ИК спектры записаны для твердых образцов на приборе PerkinElmer Spectrum One FT-IR в интервале $400-4000\text{ см}^{-1}$ помощью приставки диффузионного отражения (DRA). Спектры ЯМР 1H , ^{13}C и ^{19}F получены на спектрометре Bruker AVANCE-500, внутренние стандарты – ТМС и C_6F_6 . Элементный анализ выполнен с помощью элементного анализатора PerkinElmer PE 2400.

Продукты реакций идентифицировали с помощью газового хромато-масс-спектрометра Trace GC Ultra DSQ II США с кварцевой капиллярной колонкой Thermo TR-5ms ($30\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$, полиметилсилоксан, 5% фенильных групп) и квадрупольным детектором масс. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20–1000 Да в режиме электронной ионизации (70 эВ). Начальная температура колонки – 40°C , выдержка – 3 мин, затем нагрев со скоростью 10 град/мин до 280°C , температура испарителя – 250°C , температура детектора – 200°C , температура переходной камеры – 200°C , газ-носитель – гелий, деление потока 1:50, расход через колонку – 1.0 мл/мин.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 [MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при 295(2) К]. Введена эмпирическая поправка на поглощение.

Решение и уточнение структуры проведено с использованием программной оболочки Olex2 [18]. Структура решена по программе Superflip [19] и уточнена полноматричным МНК по F^2 по программе ShelXL [20]. Уточнение проведено в анизотропном приближении для неводородных атомов, атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели *наездника*. Монокристаллы соединения **9б** получены кристаллизацией из CHCl_3 , $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$, M 366.33, система моноклинная, $a = 7.9988(7)$ Å, $b = 36.992(2)$ Å, $c = 11.8595(7)$ Å, $\beta = 91.304(6)^\circ$, $V = 3508.2(4)$ Å³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.109$ мм⁻¹, на углах рассеяния $4.76 < 2\theta < 52.74^\circ$ собрано 12867 отражений, из них 6847 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0353$), в том числе 3567 с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.1218$, $wR_2 = 0.1391$ (все данные), $R_1 = 0.0545$, $wR_2 = 0.1075$ [$I > 2\sigma(I)$], фактор добротности $\text{Goof} = 1.010$, $\Delta\rho_{\text{e}} = 0.13/-0.17$ э/Å³. Результаты рентгеноструктурных исследований соединения **9б** зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1882664.

Оксимы **1а–е** получены нитрозированием соответствующих 3-(полифторалкил)-1,3-дикетонатов лития нитритом натрия в уксусной кислоте [2]. Контроль чистоты полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Sorbfil (УФ-254, элюент – CHCl_3), проявляли под УФ лампой или раствором ацетата меди.

4,4,5,5,6,6-Гептафтор-1-фенил-1,2,3-гексантрион-2-оксим (1в) получали по методике [2] из 2.0 г (6.0 ммоль) дикетоната лития **3в**, 9 мл уксусной кислоты и 0.48 г (6.9 ммоль) нитрита натрия. Выход 1.85 г (89.4%), т. пл. 126–127°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1129 с (CF), 1193 с (CF), 1232 с (CF), 1652 с (C=O), 1713 с (C=O), 3271 ш (NOH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.60–7.66 м (2H, H^а), 7.76–7.80 м (1H, H^б), 7.82–7.86 м (2H, H^в), 14.52 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (ДМСО- d_6), δ_{F} , м. д.: -125.03÷-124.99 м (2F, CF₂), -114.93÷-114.82 м (2F, CF₂), -80.29 т (3F, CF₃, ³J_{FF} = 8.96, ⁴J_{FF} = 2.20 Гц). Найдено, %: С 42.08; Н 1.91; N 4.02; F 38.34. C₁₂H₆F₇NO₃. Вычислено, %: С 41.76; Н 1.75; N 4.06; F 38.53.

3-(1,1,2,2,3,3,4,4-Октафторбутил)хиноксалин-2-он (12д). Раствор 0.4 г (1.1 ммоль) оксима **1д** и 0.12 г (1.1 ммоль) 1,2-диаминобензола **4** в 10 мл смеси Et₂O–EtOH (1:1) кипятили 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли

гексан. Полученный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из хлористого метилена. Выход 0.32 г (84.2%), т. пл. 111°C, t_{r} 21.98 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1128 с (CF), 1168 с (CF), 1278 с (CF), 1674 о. с (C=O), 1612 с (C=N), 2896 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 6.30 т. т [1H, H (CF₂)₄, ²J_{HF} = 51.9, ³J_{HF} = 4.4 Гц], 7.44 д. д (1H, Ph, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 0.7 Гц), 7.48 д. д. д (1H, Ph, ³J_{HH} = 8.2, ³J_{HH} = 7.0, ⁴J_{HH} = 0.9 Гц), 7.73 д. д. д (1H, Ph, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 0.7 Гц), 8.01 д. д (1H, Ph, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 0.9 Гц), 12.69 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 [M]⁺ (37), 327 (7) [$M - F$]⁺, 195 (100) [$M - \text{HC}_3\text{F}_6$]⁺, 167 (68) [$M - \text{HC}_3\text{F}_6 - \text{CO}$]⁺, 147 (34) [$M - \text{HC}_3\text{F}_6 - \text{CO} - \text{HF}$]⁺, 140 (18) [$M - \text{HC}_3\text{F}_6 - \text{CO} - \text{HCN}$]⁺, 102 (19) [C₇H₄N]⁺, 90 (34) [C₆H₄N]⁺, 69 (6) [CF₃]⁺, 63 (13) [C₅H₃]⁺, 51 (13) [HCF₂]⁺, 39 (4) [HF₂]⁺. Найдено, %: С 41.58; Н 1.45; N 7.97; F 43.62. C₁₂H₆F₈N₂O. Вычислено, %: С 41.64; Н 1.75; N 8.09; F 43.90.

Общая методика взаимодействия оксимов 1а–е с 1,2-диаминобензолом 4 и 2,3-диаминонафталином 5. Эквимольные количества оксима **1** и 1,2-диаминобензола **4** или 2,3-диаминонафталина **5** растворяли в ледяной уксусной кислоте и выдерживали при комнатной температуре до исчезновения реагентов (ТСХ-контроль). Реакционную массу выливали в воду, экстрагировали хлористым метиленом и фильтровали через слой силикагеля. Растворитель упаривали, остаток перекристаллизовывали из смеси хлористого метилена и гексана (1:3). В отдельных случаях продукт дополнительно очищали хроматографией на колонке (элюент – хлористый метилен).

Фенил-[3-(трифторметил)-2-хиноксалинил]-метанон (6а) получали из 0.33 г (1.3 ммоль) оксима **1а** и 0.15 г (1.3 ммоль) 1,2-диаминобензола **4**. Выход 0.19 г (48.7%), т. пл. 78–79°C, t_{r} 23.02 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1169 с (CF), 1186 с (CF), 1235 с (CF), 1596 с (C=N), 1676 о. с (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 7.48–7.54 м (2H), 7.64–7.69 м (1H), 7.90–8.01 м (4H), 8.18–8.23 м (1H), 8.28–8.33 м (1H). Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃, δ_{C} , м. д.: 120.73 к (CF₃, ¹J_{CF} = 276.0 Гц), 128.74, 129.52, 129.93, 130.56, 132.46, 133.20, 134.47, 134.71, 140.40, 141.03 к (CCF₃, ²J_{CF} = 36.4 Гц), 141.35, 149.13, 191.18 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ_{F} -64.59 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (7) [M]⁺, 283 (<1) [$M - F$], 274 (4) [$M - \text{CO}$]⁺, 233 (4) [$M - \text{CF}_3$]⁺, 197 (<1) [$M - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$]⁺, 128 (1) [$M - \text{CF}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$]⁺, 105 (100) [C₆H₅CO]⁺, 77 (56) [C₆H₅]⁺, 69 (4) [CF₃]⁺, 51 (14) [C₄H₃]⁺. Найдено, %: С 63.57; Н 3.07; N

9.47; F 18.39. C₁₆H₉F₃N₂O. Вычислено, %: C 63.58; H 3.00; N 9.27; F 18.86.

(4-Метилфенил)-{3-(трифторметил)-2-хиноксалинил}метанон (6б) получали из 0.2 г (0.8 ммоль) оксима **1б** и 0.083 г (0.8 ммоль) 1,2-диаминобензола **4**. Выход 0.16 г (64%), т. пл. 108–109°C, t_r 24.22 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1182 с (CF), 1239 с (CF), 1282 ср (CF), 1604 ср (C=N), 1678 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.45 с (3H, CH₃), 7.30 д (2H, Ar, ³J_{HH} = 8.1 Гц), 7.81 д (2H, Ar, ³J_{HH} = 8.1 Гц), 7.95–8.01 м (2H, хиноксалин), 8.17–8.23 м (1H, хиноксалин), 8.28–8.33 м (1H, хиноксалин). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 21.86, 95.74, 120.75 к (CF₃, ¹J_{CF} = 276.1 Гц), 129.50, 129.53, 129.93, 130.70, 133.34, 133.13, 140.38, 141.04 к (CCF₃, ²J_{CF} = 36.3 Гц), 141.41, 145.75, 149.40, 190.85 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ_F –64.63 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 316 (6) [M]⁺, 301 (2) [M – CH₃]⁺, 288 (1) [M – CO]⁺, 247 (1) [M – CF₃]⁺, 197 (1) [M – CH₃C₆H₄CO]⁺, 128 (1) [M – CF₃ – CH₃C₆H₄CO]⁺, 119 (100) [CH₃C₆H₄CO]⁺, 91 (33) [CH₃C₆H₄]⁺, 69 (3) [CF₃]⁺, 65 (12) [C₅H₅]⁺, 51 (3) [HCF₂]⁺. Найдено, %: C 64.54; H 3.51; N 8.78; F 17.69. C₁₇H₁₁F₃N₂O. Вычислено, %: C 64.56; H 3.51; N 8.86; F 18.02.

(4-Фенил)-{3-(трифторметил)бензо[g]хиноксалин-2-ил}метанон (9а) получали из 0.25 г (1.0 моль) оксима **1а** и 0.16 г (1.0 моль) 2,3-диаминонафталина **5**. Выход 0.2 г (57%) т. пл. 158–159°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1126 с (CF), 1190 с (CF), 1202 ср (CF), 1596 ср (C=N), 1673 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 7.49–7.57 м (2H), 7.64–7.72 м (3H), 8.00 д (2H, ³J_{HH} = 7.6 Гц), 8.11–8.21 м (2H), 8.77 с (1H), 8.9 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 98.1, 120.67 к (CF₃, ¹J_{CF} = 276.2 Гц), 128.25, 128.50, 128.76, 128.84, 129.19, 130.67, 134.47, 134.73, 135.08, 135.59, 136.03, 136.72, 141.51 к (CCF₃, ²J_{CF} = 36.4 Гц), 148.82, 191.20 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ_F –64.83 м. д. Найдено, %: C 67.99; H 3.24; N 7.89; F 15.89. C₂₀H₁₁F₃N₂O. Вычислено, %: C 68.18; H 3.15; N 7.95; F 16.18.

(4-Метилфенил)-{3-(трифторметил)бензо[g]-хиноксалин-2-ил}метанон (9б) получали из 0.2 г (0.77 ммоль) оксима **1б** и 0.12 г (0.77 ммоль) 2,3-диаминонафталина **5**. Выход 0.16 г (57%), т. пл. 157.5–158.5°C, t_r 31.23 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1138 с (CF), 1185 с (CF), 1204 ср (CF), 1604 ср (C=N), 1672 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.47 с (3H, CH₃), 7.33 д (2H, Ph, ³J_{HH} = 8.1 Гц), 7.89 д (2H, Ph, ³J_{HH} = 8.1 Гц), 7.70 м (2H, хиноксалин),

8.14 м (2H, хиноксалин), 8.24 м (2H, хиноксалин), 8.79 с (1H, хиноксалин), 8.91 с (1H, хиноксалин). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ_F –64.93 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 366 (7) [M]⁺, 351 (1) [M – CH₃]⁺, 338 (2) [M – CO]⁺, 297 (1) [M – CF₃]⁺, 247 (1) [M – CH₃C₆H₄CO]⁺, 178 (2) [M – CH₃C₆H₄CO – CF₃]⁺, 152 (7) [M – CH₃C₆H₄CO – CF₃ – CN]⁺, 119 (100) [CH₃C₆H₄CO]⁺, 91 [CH₃C₆H₄]⁺, 65 (11) [C₅H₅]⁺, 51 (1) [HCF₂]⁺. Найдено, %: C 68.82; H 3.35; N 7.71; F 15.07. C₂₁H₁₃F₃N₂O. Вычислено, %: C 68.85; H 3.57; N 7.65; F 15.56.

Взаимодействием оксима **1в** с 2,3-диаминонафталином **5**, по данным ГХ-МС, получили смесь продуктов **16**, **19в**, **11в**, **9в** и **20в** (табл. 4).

3-Гидроксиимино-2-(1,1,2,2,3,3,4,4,4-нонафторбутил)-4-фенил-3H-1,5-бензодиазепин-3-он (8г) получали из 0.3 г (0.76 ммоль) оксима **1г** и 0.082 г (0.76 ммоль) 1,2-диаминобензола **4**. Хроматографированием на колонке выделено 0.1 г (28%) соединения **8г** и 0.06 г (23%) бензимидазола **14г**. Т. пл. 142–147°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1129 с (CF), 1193 с (CF), 1232 ср (CF), 1450 ср (C=N), 1572 с (C=N), 3134 ш (OH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 7.39–7.46 м (2H, Ph), 7.48–7.57 м (3H, Ph), 7.60–7.77 м (2H, Ph), 7.89 с (1H, OH), 8.06 д (2H, ³J_{HH} = 7.3 Гц). Найдено, %: C 48.67; H 2.15; N 9.01; F 36.25. C₁₉H₁₀F₉N₃O. Вычислено, %: C 48.84; H 2.16; N 8.99; F 36.59.

Взаимодействием оксима **1д** с 2,3-диаминонафталином **5**, по данным ГХ-МС, получили сложную смесь, основными компонентами которой являются 2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)нафтоимидазол **19д** и (4-фенил)-{3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)бензо[g]хиноксалин-2-ил}метанон **9д**. Хроматографированием на колонке препаративно выделен **2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)нафтоимидазол (19д)**, т. пл. 215–217°C, t_r 23.31 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1143 с (CF), 1170 с (CF), 1274 ср (CF), 1476 ср (C=N), 3040–2865 ш (NH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 368 (8) [M]⁺, 349 (1) [M – F]⁺, 317 (<1) [M – HCF₂]⁺, 297 (<1) [M – HCF₂ – HF]⁺, 268 (2) [M – 2CF₂]⁺, 248 (4) [M – 2CF₂ – HF]⁺, 217 (30) [M – HC₃F₆]⁺, 197 (9) [M – HC₃F₆ – HF]⁺, 190 (6) [M – HC₃F₆ – HCN]⁺, 152 (19) [C₁₁H₆N]⁺, 145 (27) [C₁₀H₆F]⁺, 140 (41) [C₁₀H₆N]⁺, 125 (7) [C₁₀H₅]⁺, 113 (26) [C₉H₅]⁺, 69 (36) [CF₃]⁺, 51 (100) [HCF₂]⁺, 39 (5) [HF₂]⁺.

Взаимодействием оксима **1е** с 2,3-диаминонафталином **5**, по данным ГХ-МС, получили смесь продуктов **9е**, **11е**, **19е**, **20е**, **21е**, из которой

выделили 0.31 г (66%) **2-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-тридекафторгексил)нафтоимидазола (19e)**, т. пл. 148–149°C, t_r 22.32 мин. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1144 с (CF), 1202 с (CF), 1238 ср (CF), 1479 ср (NH), 1588 сл (C=N), 3040–2615 ш (NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 486 (4) $[M]^+$, 467 (<1) $[M - F]^+$, 367 (<1) $[M - C_2F_5]^+$, 347 (<1) $[M - C_2F_5 - HF]^+$, 317 (2) $[M - C_3F_7]^+$, 298 (4) $[M - C_3F_7 - F]^+$, 278 (1) $[M - C_3F_7 - HF_2]^+$, 248 (5) $[M - C_4F_9 - F]^+$, 217 (41) $[M - C_5F_{11}]^+$, 197 (11) $[M - C_5F_{11} - HF]^+$, 190 (6) $[M - C_5F_{11} - HCN]^+$, 152 (21) $[C_{11}H_6N]^+$, 145 (34) $[C_{10}H_6F]^+$, 140 (39) $[C_{10}H_6N]^+$, 125 (6) $[C_{10}H_5]^+$, 119 (31) $[C_2F_5]^+$, 113 (18) $[C_9H_5]^+$, 69 (100) $[CF_3]^+$, 50 (7) $[CF_2]^+$, 39 (5) $[HF_2]^+$.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-00112 А) в рамках темы государственного задания (№ АААА-А19-119011790134-1) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михалева А.И., Зайцев, А.Б., Трофимов Б.А. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 9. С. 884; *Mikhaleva A.I., Zaitsev A.B., Trofimov B.A.* // Russ. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. N 9. P. 797. doi 10.1070/RC2006v075n09ABEH003594
2. *Filyakova V.I., Boltacheva N.S., Pervova M.G., Palysaeva N.V., Slepukhin P.A., Sheremetev A.B., Charushin V.N.* // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27. P. 464. doi 10.1016/j.mencom.2017.09.011
3. *Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Nemytova N.A., Burgart Y.V., Saloutin V.I.* // J. Fluor. Chem. 2016. Vol. 186. P. 28. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.04.009
4. *Салютин В.И., Бургарт Я.В., Скрыбина З.Э., Кузюева О.Г.* // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 6. С. 828; *Saloutin V.I., Bugardt Ya.V., Skryabina Z.E., Kuzieva O.G.* // Russ. J. Org. Chem. 1996. Vol. 3. P. 792.
5. *Исакова В. Г., Хлебникова Т.С., Лахвич Ф.А.* // Усп. хим. 2010. Т. 79. № 10. С. 929; *Isakova V.G., Khlebnikova T.S., Lakhvich F.A.* // Russ. Chem. Rev. 2010. Vol. 79. N 10. P. 849. doi 10.1070/RC2010v079n10ABEH004123
6. Соединения фтора. Синтез и применение / Под ред. Н. Исакава. М.: Мир, 1990. 407 с.
7. *Kirsch P.* Modern Fluoroorganic Chemistry: synthesis, reactivity, applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 308 p.
8. *Скрыбина З.Э., Бургарт Я.В., Салютин В.И.* // ЖОрХ. 1997. Т. 33. Вып. 3. С. 442; *Skryabina Z.E., Burgart Y.V., Saloutin V.I.* // Russ. J. Org. Chem. 1997. Vol. 33. P. 392.
9. *Emmadi N.R., Bingi C., Kotapalli S.S., Ummanni R., Nanubolu J.B., Atmakur K.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2015. Vol. 25. N 15. P. 2918. doi 10.1007/s12272-016-0882-x
10. *Бургарт Я.В., Кузюева О.Г., Кодесс М.И., Салютин В.И.* // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 3. С. 405; *Burgart Y.V., Kuzieva O.G., Kodess M.I., Saloutin V.I.* // Russ. J. Org. Chem. 1998. Vol. 34. P. 375.
11. *Palysaeva N.V., Boltacheva N.S., Slepukhin P.A., Pervova M.G., Filyakova V.I., Sheremetev A.B., Charushin V.N.* // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 126. doi 10.1016/j.mencom.2018.03.003
12. Пат. СССР № 1037644 (1993).
13. Пат. РФ № 2209067 (2001) // Б. И. 2003. № 20.
14. *Трашахова Т.В., Чарушин В.Н.* // Матер. научн. конф. «Достижения в химии и химической технологии», Екатеринбург, 2011. С. 118.
15. *Tsami A., Bunnagel T.W., Farrel T., Scharber M., Choulis S.A., Brabec C.J., Scherf U.* // J. Mater. Chem. 2007. 17. P. 1353. doi 10.1039/B700271H
16. Comprehensive Organic Chemistry: the Synthesis and Reaction of Organic Compounds / Eds D. Barton, W.D. Ollis. Oxford: Pergamon Press, 1979. Vol. 4.
17. *Фильякова В.И., Болтачева Н.С., Сеვენард Д.В., Чарушин В.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 9. С. 1744; *Filyakova V.I., Boltacheva N.S., Sevenard D.V., Charushin V.N.* // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 9. P. 1791. doi 10.1007/s11172-010-0314-x
18. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
19. *Palatinus L., Chapuis G.* // J. Appl. Crystallogr. 2007. Vol. 40. P. 786. doi 10.1107/S0021889807029238
20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930

3-(Polyfluoroalkyl)propane-1,2,3-trione-2-oxime in Reactions with Diaminoarenes

N. S. Boltacheva, P. A. Slepukhin, M. G. Pervova, V. I. Filyakova*, and V. N. Charushin

*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. S. Kovalevskoi 22/20, Yekaterinburg, 620990 Russia*

**e-mail: filver@mail.ru*

Received September 27, 2018; revised September 27, 2018; accepted October 4, 2018

The reaction of 3-trifluoromethyl-1,2,3-propanetrione-2-oximes with 1,2-diaminobenzene or 2,3-diaminonaphthalene produced new quinoxaline derivatives: 2-trifluoromethyl-3-arylquinoxaline and 2-trifluoromethyl-3-arylbenzo[g]quinoxaline. Under similar conditions, 3-R^F-1,2,3-propanetrione-2-oximes [R^F = C₃F₇, H(CF₂)₄, C₄F₉, C₆F₁₃] with these diaminoarenes form mixtures of condensation and fragmentation products in different ratios. Structure of (4-methylphenyl)-{3-(trifluoromethyl)benzo[g]quinoxalin-2-yl}methanone was established by X-ray diffraction method.

Keywords: fluoroalkyl-containing lithium 1,3-diketonates, 1,2,3-alkanetrione-2-oximes, 2-R^F-3-benzoylquinoxalines, 2-R^F-3-arylbenzo[g]quinoxalines, (4-methylphenyl)-{3-(trifluoromethyl)benzo[g]quinoxalin-2-yl}methanones