

УДК 547.655.6

О РЕАКЦИИ 2-БЕНЗИЛАМИНО-1,4-НАФТОХИНОНОВ С НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. Л. М. Горностаев^{а, *}, Э. В. Нуретдинова^а, Т. И. Лаврикова^а, Ю. Г. Халявина^а,
О. И. Фоминых^а, Ю. В. Гатилов^{б, с}

^а ФГБОУ ВО «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева»,
660049, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89
*e-mail: gornostaev@kspu.ru

^б ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

^с ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный университет», 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Поступила в редакцию 12 октября 2018 г.
После доработки 10 декабря 2018 г.
Принята к публикации 20 декабря 2018 г.

Реакция 2-бензиламино-1,4-нафтохинона с нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте приводит к главным продуктам 2,1- и 2,3-гетероциклизаций – (*E*)-4-(гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-5-(4*H*)-ону и 2-фенил-1-гидрокси-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-диону. Кроме того, в ходе реакции получают также 2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-4,5-дион и *N*-(3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2-ил)бензамид. Соотношение образующихся продуктов зависит от температуры. В результате реакции 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона с нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте образуются 1,4-нафтохинон-2,3-диазид и бензальдегид.

Ключевые слова: 2-бензиламино-1,4-нафтохинон, гидроксиимидазол, нафто-1,2-оксазол, оксимы, 1,4-нафтохинон-2,3-диазид, нитрозилсерная кислота.

DOI: 10.1134/S0514749219050069

2-Амино-1,4-нафтохиноны обладают различными видами биологической активности [1–3]. Вызывают интерес также различные азотистые гетероциклические производные, получаемые на основе 2-амино-1,4-нафтохинонов. Например, на основе 2-ацетиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона в результате замещения атома хлора аминами и последующей циклизации получены 1,2-замещенные 1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионы [4]. Подобные конденсированные имидазолы обладают противоопухолевой активностью [5, 6]. Из 2-алкиламино-3-хлор-1,4-нафтохинонов (**1**) получены 1-алкил-4,9-диоксо-1*H*-нафто[2,3-*d*][1,2,3]триазол-2-оксиды (**2**), а также их оксимы **3**, которые проявляют высокую цитотоксическую активность [7, 8] (схема 1).

Ранее было найдено, что 2-алкиламино-1,4-нафтохиноны (**4a–d**) под действием нитрозилсерной кислоты образуют 2-алкилнафто[2,1-*d*][1,3]-оксазол-4,5-дион 4-оксимы (**6a–d**) с высоким выходом [9] (схема 2).

В то же время, в результате обработки 2-бензиламино- и 2-алкиламино-1,4-нафтохинонов (**4a–g**) нитрующей смесью в уксусной кислоте в качестве главных продуктов получают 2-*R*-1-гидрокси-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионы (**7a–g**) [10, 11] (схема 3).

Отношение 2-бензиламино-1,4-нафтохинонов к нитрозилсерной кислоте ранее не изучалось. Нами установлено, что 2-бензиламино-1,4-нафтохинон (**4e**) под действием нитрозилсерной кислоты в уксусной кислоте превращается в ряд продуктов **7–10**, представленных на схеме 4.

В этих условиях, как и в случае обработки 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (**4e**) нитрующей смесью, главным продуктом реакции является 2-фенил-1-гидрокси-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дион (**7e**), а не 2-алкилнафто[2,1-*d*][1,3]оксазол-4,5-дион 4-оксим (**8**) (ср. схема 2). Полагаем, что превращения 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (**4e**), представленные на схеме 4, протекают по катион-

Схема 1.

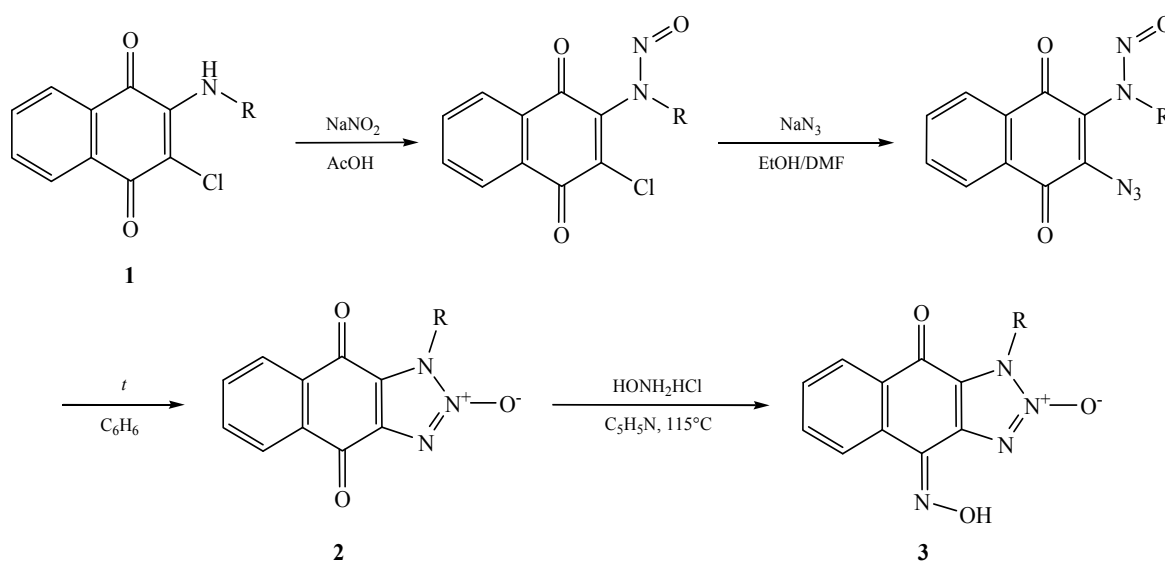
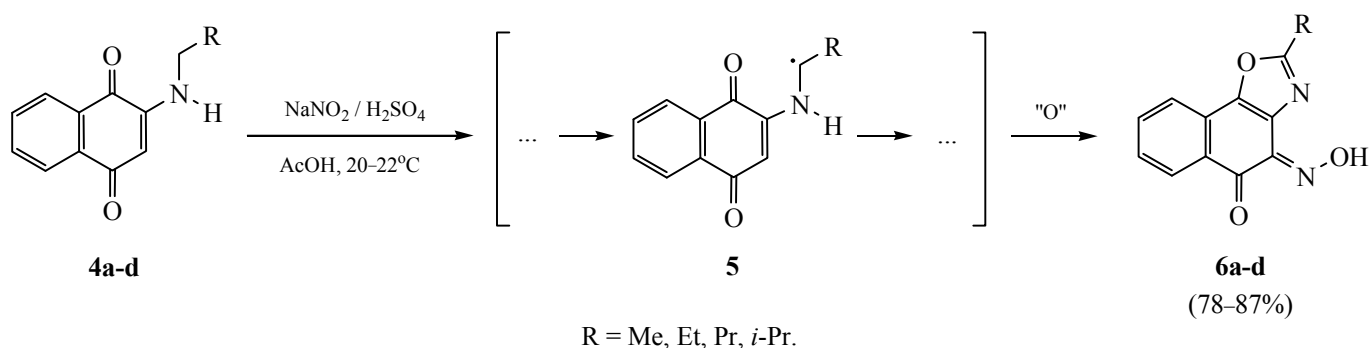


Схема 2.



радикальному механизму с участием интермедиатов **11a-d** (схема 5). По-видимому, большая устойчивость радикала **11d** (схема 5) по сравнению с радикалом **5** (схема 2) предопределяет изменения в направлении реагирования 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (**4e**) и 2-алкиламино-1,4-нафтохинонов (**4a-d**).

Мы установили, что 2-фенил-1-гидрокси-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дион (**7e**) и (*E*)-4-(гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-5(4*H*)-он (**8**) образуются с высоким суммарным выходом при обработке 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (**4e**) нитрозилсерной кислотой при температуре 10–12°C. Обработка гидроксимидазола **7e** или оксазола **8**

Схема 3.

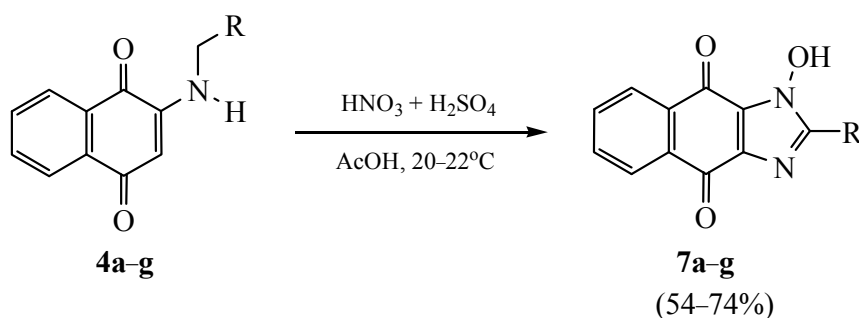
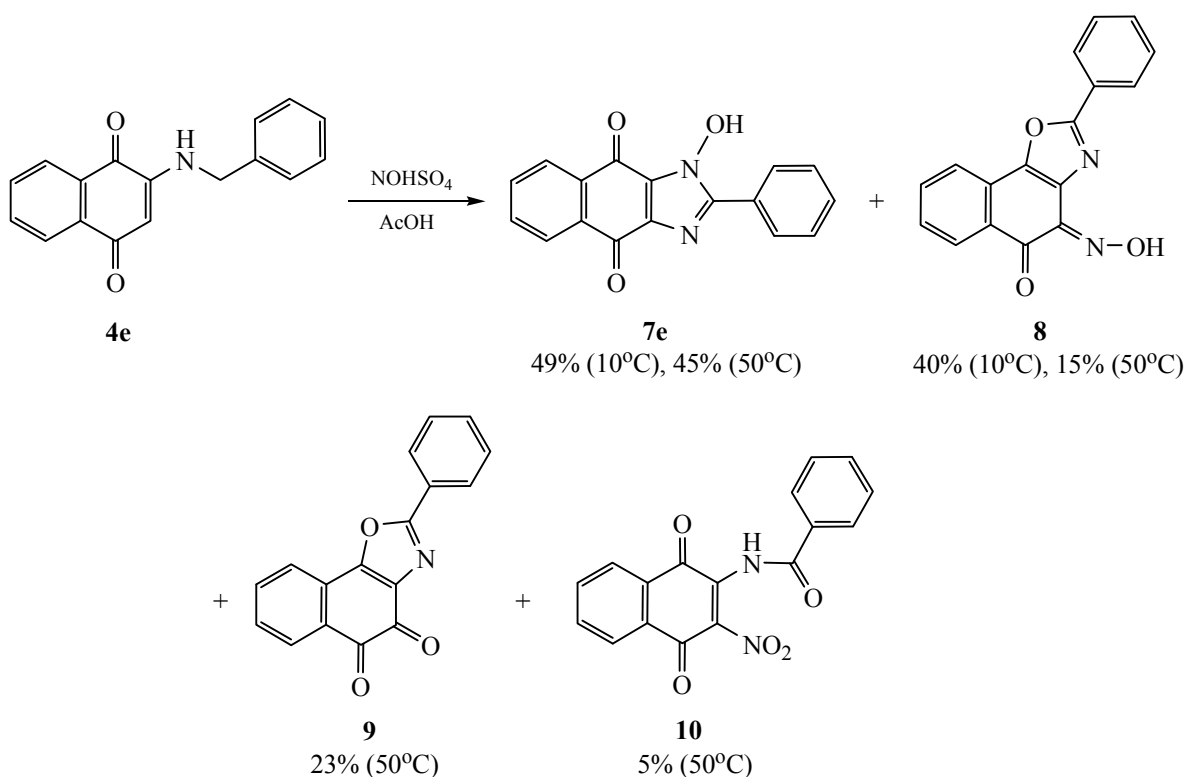


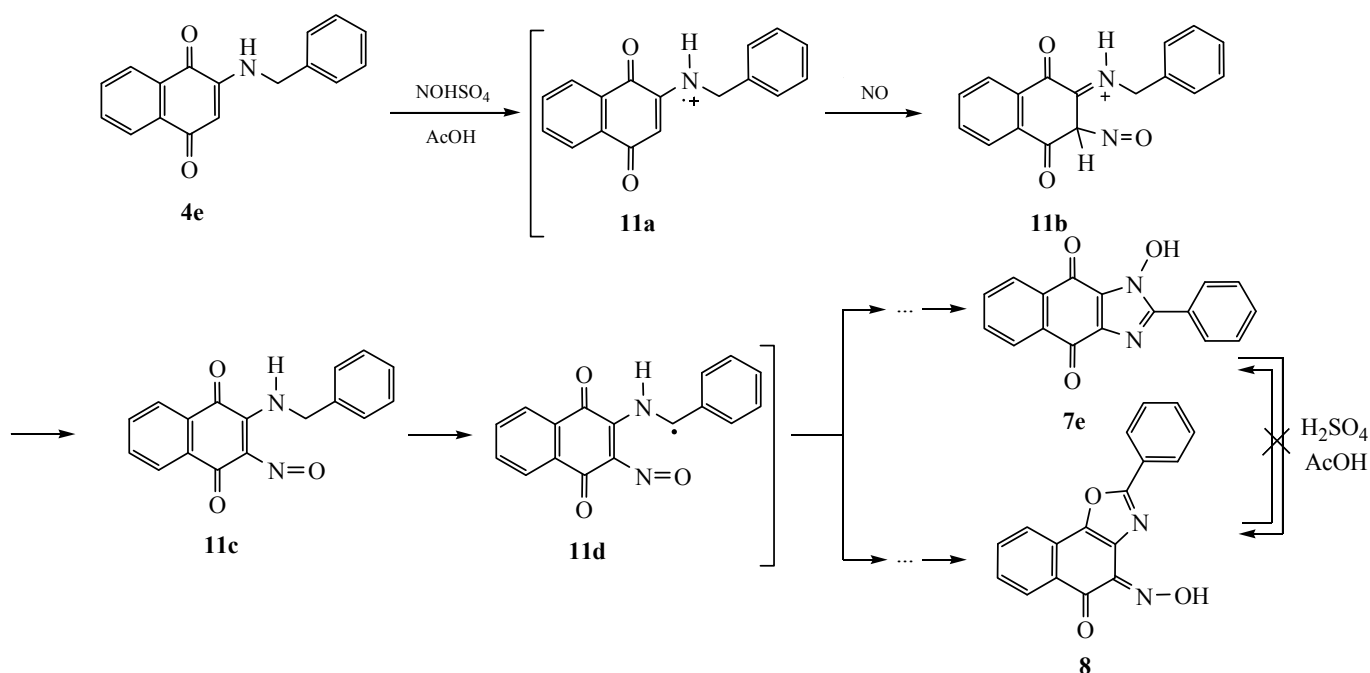
Схема 4.

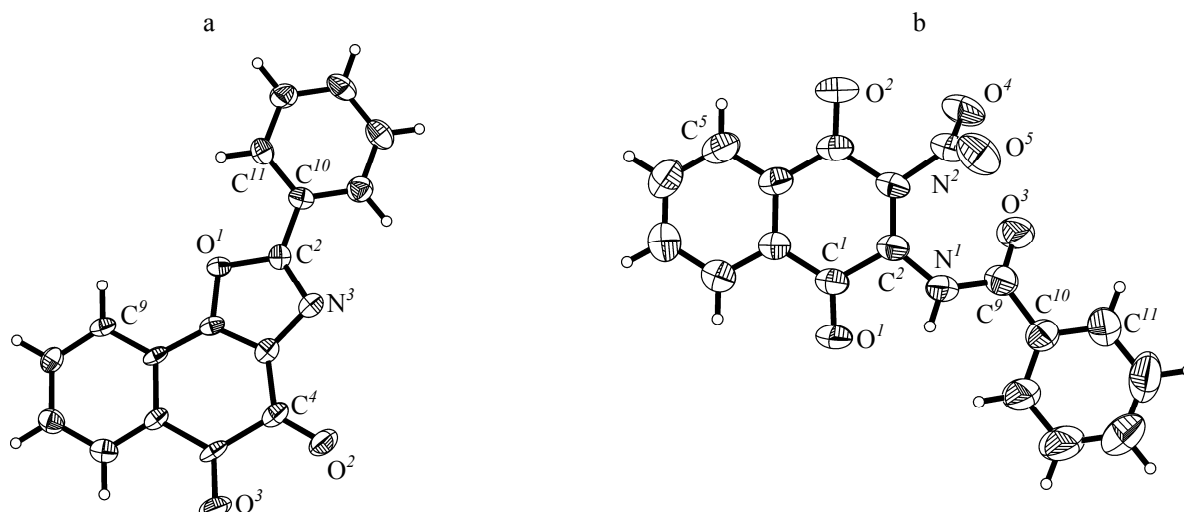


серной кислотой в среде уксусной кислоты при температуре 20–60°C не приводит к их взаимопревращениям. Следовательно, гидроксимидазол **7e** и оксазол **8** образуются из интермедиатов **11** параллельно по независимым маршрутам. При

обработке 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (**4e**) нитрозилсерной кислотой при температуре 40–50°C наряду с веществами **7e** и **8** образуются небольшие количества 2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-4,5-диона (**9**) и *N*-(3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2

Схема 5.





Структура 2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-4,5-диона (**9**) (а) и *N*-(3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2-ил)бензамида (**10**) (б) по данным РСА (представлены 50% тепловые эллипсоиды).

-ил)бензамида (**10**). Эти вещества не получаются при действии на гидроксимидазол **7e** или оксазол **8** серной кислотой в среде уксусной кислоты. По-видимому, веществами **9–10** образуются непосредственно из предшественников **11** или азолов **7e** и **8** при действии на них оксидов азота при повышенной температуре (50°C).

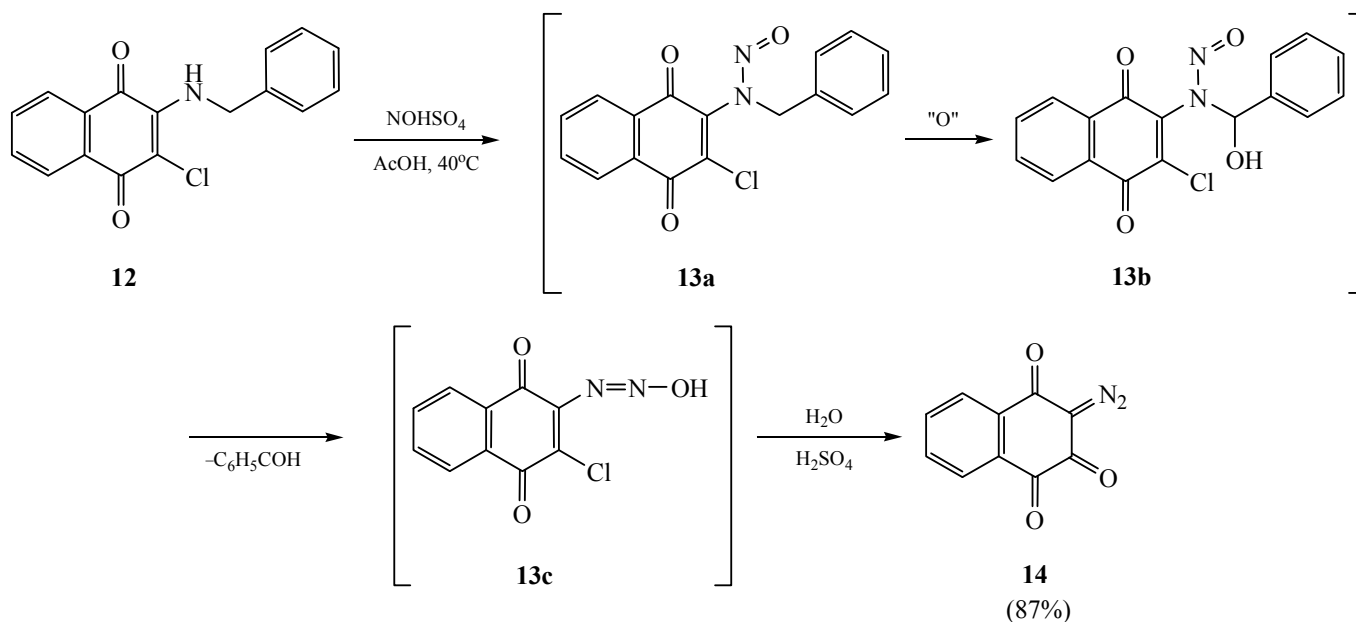
Продукты этих реакций были охарактеризованы различными спектроскопическими методами, а также рентгеноструктурным анализом. Кристаллические структуры **9** и **10** показаны на рисунке.

Длины связей нафталендионного фрагмента молекулы **9** близки к аналогичным длинам в 2-

метил-6-метоксинафто[1,2-*b*]фуран-4,5-дионе [12]. Угол между плоскостями остова и фенила равен 14.5(3)°. Длины связей молекулы **10** близки к аналогичным длинам в молекуле *N*-(1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2-ил)бензамида [13]. Нитро и амидная группы вывернуты из плоскости нафталенового остова. Соответствующие межплоскостные углы равны 62.4(1) и 30.7(1)°. В отсутствие нитрогруппы [13] амидная группа лежит практически в плоскости остова (угол 4.0°).

2-Бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинон (**12**) ведет себя по отношению к нитрозилсерной кислоте иначе. Мы установили, что продуктом реакции

Схема 6.



является 3-диазанафталин-1,2,4(3*H*)-трион (**14**). В качестве побочного продукта этой реакции был выделен бензальдегид с выходом 76%. Учитывая эти данные можно предположить следующий механизм образования хинондиазида **14**, включающий окисление *N*-нитрозосоединения до спирта оксидами азота (схема 6).

Заметим, что другие 2-алкиламино-3-хлор-1,4-нафтохиноны при обработке нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте в таких условиях (~40°C) оставались неизменными. Эти наблюдения могут свидетельствовать о том, что для 1,2-аннелирования оксазольного цикла или 2,3-аннелирования гидроксимидазольного цикла в молекулах 2-*R*-амино-1,4-нафтохинонов (**4a–g**) положение 3 должно быть свободно (см. схемы 2–4).

По-видимому, 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинон (**12**) превращается в хинондиазид **14** по маршруту, включающему *N*-нитрозирование и последующее окисление метиленовой группы. Далее образующийся *N*-нитрозамин **13b** отщепляет молекулу бензальдегида, а получающийся при этом 3-хлор-2-диазогидрат **13c** гидролизует до хинондиазида **14**. Отметим, что первым удобным способом получения хинондиазида **14** является взаимодействие 2-амино-3-хлор-1,4-нафтохинонов с нитрозилсерной кислотой, описанное Мосби [14]; в работах [15–16] приводятся другие способы получения хинондиазида.

Таким образом, установлено, что 2-бензиламино-1,4-нафтохинон и 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинон по-разному реагируют с нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте, хотя, возможно, общим для этих процессов является повышенная активность метиленовой группы бензильного остатка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker DRX (500 и 125 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт Me₄Si. УФ спектры регистрировали на приборе Evolution 300 (кюветы 10 мм) в толуоле при толщине слоя 1 см и концентрации 10⁻⁴ моль/л. ИК спектр для соединения **14** получен на спектрофотометре Nicolet iN10. Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan MAT 8200 (ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения для соединений **10**, **14** записаны на приборе Bruker microOTOF II при положительной ионизации электро-распылением (напряжение на капилляре 4500 В) [17]. Диапазон сканирования

масс *m/z* 50–3000. Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле, скорость потока 3 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса 180°C. Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius. Ход реакций и чистоту соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент толуол–ацетон, 4:1).

Рентгеноструктурное исследование соединений **9–10** проведено с использованием дифрактометра Bruker Каппа Apex II (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Все расчеты выполнены с помощью комплекса программ SHELX97. Атомы водорода уточнены в модели *наездника*. Атом водорода амидной группы соединения **10** локализован из разностного синтеза и уточнен изотропно с ограничением на длину связи. Поправка на поглощение учтена с помощью программы SADABS. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 1853605 и 1853606 для **9** и **10** соответственно) и доступны по запросу, сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Исходные аминафтохиноны **4e** и **12** были получены по методикам описанным ранее [18, 19].

Общая методика взаимодействия 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (4e) и 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона (12) с нитрозилсерной кислотой. а. Суспензию 1.32 г 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (**4e**) (5 ммоль) в CH₃COOH (25 мл) охладили до 20°C и при перемешивании прибавили в течение 10 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из NaNO₃ (0.80 г) и 92% H₂SO₄ (8 мл). При этом реакционная смесь нагрелась до 50°C. После выдержки при этой температуре в течение одного часа реакционную смесь охладили до 20°C и вылили на 500 г льда с водой. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровали, промыли водой, высушили. Полученный осадок массой 1.22 г внесли в 40 мл хлороформа и кипятили 20 мин. Затем охладили до 20°C и отфильтровали. Осадок на фильтре является практически чистым 2-фенил-1-гидрокси-1*H*-нафто-[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионом (**7e**). Выход 0.60 г (45.3%). Фильтрат разделили на силикагеле (элюент – хлороформ). При этом выделили 0.20 г (*E*)-4-(гидроксиимино)-2-фенилнафто-[2,1-*d*]оксазол-5(4*H*)-она (**8**) (15.2%), 0.30 г 2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-4,5-диола (**9**) (22.7%) и 0.07 г *N*-(3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2-ил)бензамида (**10**) (5.3%).

b. Взаимодействие 1.32 г (5 ммоль) 2-бензиламино-1,4-нафтохинона (**4e**) в CH_3COOH (30 мл) с нитрозилсерной кислотой, приготовленной из NaNO_2 (0.80 г) и 92% H_2SO_4 (8 мл) в течение 10 мин при внешнем охлаждении (10–12°C) и перемешивании в течение 20 мин с последующей обработкой аналогично предыдущему опыту приводит к 0.64 г гидроксимидазола **7e** (48.5%) и 0.53 г оксазола **8** (40.2%).

c. Внесли 5.95 г (20 ммоль) 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона (**12**) в CH_3COOH (100 мл) и к полученной суспензии при перемешивании прибавили нитрозилсерную кислоту, приготовленную из NaNO_2 (3 г) и 94% H_2SO_4 (30 мл). Реакционная смесь разогревалась до 40–45°C и перемешивалась при этой температуре в течение 2 часов. Цвет раствора при этом изменился с красного до бледно-желтого. Реакционную массу вылили в смесь льда с водой (800 г). Выпавший бледно-желтый осадок отфильтровали, промыли водой, высушили. Выход полученного 3-диазанафталин-1,2,4(3*H*)-триона (**14**) составил 3.5 г (87.5%). Фильтрат экстрагировали тремя порциями хлороформа по 100 мл. Из полученного экстракта после отгонки хлороформа выделили 1.62 г бензальдегида (76.4%).

2-Фенил-1-гидрокси-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дион (7e) идентичен продукту, синтезированному ранее [11]. Выход 0.64 г (48.5%) при 10°C и 0.60 г (45.3%) при 50°C, желто-оранжевые кристаллы; т.пл. 248–250°C. УФ спектр (толуол), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ), нм: 286 (4.39), 343 (3.60), 544 (3.19). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.55–7.63 м (3H, $\text{H}^{3',4',5'}$), 7.86 с (1H, $\text{H}^{5(8)}$), 7.85 с (1H, $\text{H}^{5(8)}$), 8.10 с (2H, $\text{H}^{6,7}$), 8.20 с (2H, $\text{H}^{2',6'}$), 13.25 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 178.02 (1C, $\text{C}^{4(9)}$), 173.87 (1C, $\text{C}^{4(9)}$), 147.69 (1C, C^2), 138.01 (1C, $\text{C}^{9a(3a)}$), 134.01 (1C, $\text{C}^{5(8)}$), 133.86 (1C, $\text{C}^{5(8)}$), 133.02 (1C, $\text{C}^{4a(8a)}$), 132.62 (1C, $\text{C}^{4a(8a)}$), 130.75 (1C, $\text{C}^{9a(3a)}$), 130.67 (1C, C^4), 128.84 (2C, $\text{C}^{3',5'}$), 128.24 (2C, $\text{C}^{2',6'}$), 127.24 (1C, C^1), 126.45 (1C, $\text{C}^{6(7)}$), 126.09 (1C, $\text{C}^{6(7)}$). Найдено, %: C 70.81; H 3.48; N 9.60. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.34; H 3.47; N 9.65. *M* 290.28.

(E)-4-(Гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-5(4*H*)-он (8). Выход 0.53 г (40.2%) при 10°C и 0.20 г (15.2%) при 50°C, желто-оранжевые кристаллы; т.пл. 206–208°C. УФ спектр (толуол), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ), нм: 313 (4.25), 429 (3.46). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 13.67 с (NOH), 8.18–8.15 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$), 8.10 д (1H, H^6 , J 7.5 Гц), 7.92 д (1H, H^9 , J 7.5 Гц), 7.84 дт (1H, H^8 , J 7.5, J 1.2 Гц), 7.63–7.60 м (3H, $\text{H}^{3',5',4'}$), 7.58 дт (1H, H^7 , J 7.5, J 1.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 180.61

(1C, C^5), 160.90 (1C, C^2), 146.81 (1C, C^{9b}), 141.83 (1C, C^4), 134.91 (1C, C^8), 131.42 (1C, C^4), 129.61 (1C, C^1), 129.50 (1C, C^{9a}), 129.31 (1C, C^7), 129.26 (2C, C^3), 128.48 (1C, C^6), 126.59 (2C, C^2), 126.43 (1C, C^{3a}), 126.12 (1C, C^{5a}), 121.56 (1C, C^9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 290 (30.83) [M] $^+$, 274 (2.90), 158 (5.31), 129 (7.71), 114 (11.31), 106 (10.81), 105 (100), 103 (10.11), 102 (5.01), 101 (13.01), 77 (21.52), 76 (8.91), 75 (6.51), 30 (6.51). Найдено, %: C 70.48; H 3.47; N 9.20. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.34; H 3.47; N 9.65. *M* 290.28.

2-Фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-4,5-дион (9). Выход 0.30 г (22.7%); т.пл. 138–140°C. УФ спектр (толуол), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ), нм: 296 (4.25), 438 (3.08). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.21–8.19 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$), 8.03 д (1H, H^6 , J 7.2 Гц), 7.96 д (1H, H^9 , J 7.2 Гц), 7.83 д.т (1H, H^8 , J 7.6 Гц), 7.67–7.63 м (4H, $\text{H}^{3',4',5',7}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 178.83 (1C, C^5), 172.35 (1C, C^4), 161.50 (1C, C^2), 157.53 (1C, C^{9b}), 135.02 (1C, C^{3a}), 134.98 (1C, C^8), 132.08 (1C, C^4), 130.99 (1C, C^7), 130.19 (1C, C^1), 129.58 (1C, C^6), 129.44 (2C, $\text{C}^{3',5'}$), 126.88 (2C, $\text{C}^{2',6'}$), 125.44 (1C, C^{5a}), 125.38 (1C, C^{9a}), 122.84 (1C, C^9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 275 (37.14), 247 (22.02), 172 (6.01), 114 (6.61), 104 (27.93), 89 (20.72), 88 (41.44), 77 (38.24), 76 (100), 74 (10.21), 63 (20.52), 62 (26.23), 51 (23.22), 50 (33.43). Найдено, %: C 74.63; H 3.68; N 4.68. $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 74.18; H 3.30; N 5.09. *M* 275.26.

Кристаллы ромбические, температура 200 К, *a* 24.505(8), *b* 6.881(3), *c* 7.350(4) Å, *Z* 4, пространственная группа $Pca2_1$, $d_{\text{выч}}$ 1.475 г/см 3 , μ 0.103 мм $^{-1}$, $\theta \leq 25.2^\circ$, измерено 2143 отражений (1726 независимых), *R* 0.0346 для 1332 отражений с $I > 2\sigma$, wR_2 0.0880 для всех отражений.

***N*-(3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2-ил)бензамид (10)**. Выход: 0.07 г (5.3%), светло-желтые кристаллы; т.пл. 217–218°C. УФ спектр (толуол), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ), нм: 286 (4.05). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 10.4 с (NH), 8.13 д (1H, H^8 , J 6.8 Гц), 8.11 д (1H, H^5 , J 6.8 Гц), 8.00 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, J 7.6 Гц), 7.97 т (1H, H^7 , J 7.4 Гц), 7.94 т (1H, H^6 , J 7.4 Гц), 7.72 т (1H, H^4 , J 7.5 Гц), 7.6 т (2H, $\text{H}^{3',5'}$, J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 179.79 (1C, C^1), 175.42 (1C, C^4), 165.71 (1C, CONH), 137.76 (1C, C^3), 135.68 (1C, C^7), 134.78 (1C, C^6), 133.75 (1C, C^2), 133.63 (1C, C^4), 131.93 (1C, C^1), 130.13 [1C, $\text{C}^{4a(8a)}$], 130.10 [1C, $\text{C}^{4a(8a)}$], 128.88 (2C, $\text{C}^{3',5'}$), 128.68 (2C, $\text{C}^{2',6'}$), 126.82 (1C, C^8), 126.60 (1C, C^5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 276 (8.31), 106 (7.51), 105 (100), 77 (46.25), 76

(9.21), 51 (11.91). Масс-спектр, m/z : 345.0474 [$M + Na$]⁺. Найдено, %: С 63.67; Н 3.17; N 8.51. $C_{17}H_{10}N_2O_5$. Вычислено, %: С 63.36; Н 3.13; N 8.69. M 322.27, $M + Na$ 345.0482.

Кристаллы моноклинные, температура 296 К, a 5.2751(3), b 13.4961(9), c 20.5594(12) Å, β 97.109(2)°, Z 4, пространственная группа $P2_1/n$, $d_{\text{выч}}$ 1.474 г/см³, μ 0.111 мм⁻¹, $\theta \leq 26.1^\circ$, измерено 25189 отражений (2877 независимых), R 0.0466 для 2015 отражений с $I > 2\sigma$, wR_2 0.1648 для всех отражений.

3-Диазанафталин-1,2,4(3H)-трион (14). Выход: 3.5 г (87.5%), бледно-желтые кристаллы; т.пл. 119–121°C (CHCl₃) (лит. 121–122°C) [16]. УФ спектр (толуол), $\lambda_{\text{макс}}$ (lgε), нм: 284 (3.90). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2120–2200 (N=N). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 8.13 д.т [1H, H⁶⁽⁷⁾, J 7.6, J 1.3 Гц], 8.08–8.11 м [1H, H⁵⁽⁸⁾], 7.95 д.т [1H, H⁶⁽⁷⁾, J 7.6, J 1.3 Гц], 7.89–7.92 м [1H, H³⁽⁸⁾]. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 177.54 (1C, C¹), 176.82 (1C, C⁴), 172.36 (1C, C²), 142.81 (1C, C³), 135.34 (1C, C⁶), 135.04 (1C, C^{8a}), 134.85 (1C, C⁷), 128.46 (1C, C⁸), 127.45 (1C, C^{4a}), 126.56 (1C, C⁵). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 (3.40) [M]⁺, 172 (69.07), 104 (89.19), 88 (21.12), 77 (13.51), 76 (100), 74 (18.12), 68 (10.31), 62 (19.92), 50 (41.64). Масс-спектр, m/z 223.0111 [$M + Na$]⁺. Найдено, %: С 59.95; Н 2.02; N 13.68. $C_{10}H_4N_2O_3$. Вычислено, %: С 60.01; Н 2.01; N 14.00. M 200.15, $M + Na$ 223.0114.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Singh M.W., Karmakar A., Barooah N., Baruah Ju.B. *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, 3, 10. doi 10.1186/1860-5397-3-10
- Sharma U., Katoch D., Sood S., Kumar N., Singh B., Thakur A., Gulati A. *Indian J Chem.* **2013**, 52B, 1431.
- Lisboa C.S., Santos V.G., Vaz B.G., Lucas N.C., Eberlin M.N., Garden S.J. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 5264. doi 10.1021/jo200354u
- Fries K., Billig K. Über Abkömmlinge des Diamino-2,3-naphthochinons-1,4. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 1128.
- Hoover J.R.E., Day A.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4148. doi 10.1021/ja01645a028
- Kuo, S.-C. Ibuka T., Huang L.-J., Lien J.-C., Yean S.-R., Huang S.-C., Lednicer D., Morris-Natschke S., Lee K.-H. *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 1447. doi 10.1021/jm950247k
- Shtil A.A., Gornostaev L.M., Tsvetkov V.B., Markova A.A., Lavrikova T.I., Khalyavina Yu.G., Kuznetsova A.S., Kaluzhny D.N., Shunayev A.V., Tsvetkova M.V., Glazunova V.A., Chernyshev V.V. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2017**, 17, 1814. doi 10.2174/1871520617666170327112216
- Штиль А.А., Глазунова В.А., Лаврикова Т.И., Халявина Ю.Г., Горностаев Л.М. Пат. 2545091 (2014) РФ. *Б. И.* **2015**, № 9.
- Горностаев Л.М., Халявина Ю.Г., Лаврикова Т.И., Гатилов Ю.В., Сташина Г.А., Фирганг С.И. *ЖОрХ.* **2014**, 50, 1832. [Gornostaev L.M., Khalyavina Yu.G., Lavrikova T.I., Gatilov Yu.V., Stashina G.A., Firgang S.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 1814.] doi 10.1134/S1070428014120173
- Горностаев Л.М., Нуретдинова Э.В., Лаврикова Т.И., Халявина Ю.Г., Крюковская И.С., Гатилов Ю.В. *ЖОрХ.* **2015**, 51, 1767. [Gornostaev L.M., Nuretdinova E.V., Lavrikova T.I., Khalyavina Yu.G., Kryukovskaya I.S., Gatilov Yu.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 1733.] doi 10.1134/S107042801512012X
- Горностаев Л.М., Вигант М.В., Каргина О.И., Кузнецова А.С., Халявина Ю.Г., Лаврикова Т.И. *ЖОрХ.* **2013**, 49, 1369. [Gornostaev L.M., Vigant M.V., Kargina O.I., Kuznetsova A.S., Khalyavina Yu.G., Lavrikova T.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 1354.] doi 10.1134/S1070428013090194
- Uno H., Murakami, S., Fujimoto A., Yamaoka Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3997. doi 10.1016/j.tetlet.2005.04.037
- Brandy Y., Butcher R.J., Bakare O. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* **2012**, 68, o2775. doi 10.1107/S1600536812034150
- Mosby W.L., Silva M.L. *Naphthaquinone Chemistry. Part III. J. Chem. Soc.*, **1964**, 3990. doi 10.1039/JR9640003990
- Gieiter R., Dobler W. *Stufenweise. Chem. Ber.* **1985**, 118, 4725. doi 10.1002/cber.19851181208
- Oliveira C.G.T., Miranda F.F., Ferreira V.F., Freitas C.C., Rabello R.F., Carballido Ju.M., Corrêa L.C.D. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 339. doi 10.1590/S0103-50532001000300004
- Belyakov P.A., Kadentsev V.I., Chizhov A.O., Kolotyrykina N.G., Shashkov A.S., Ananikov V.P., *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 125. doi 10.1016/j.mencom.2010.05.001
- Bing B.L., Shun-Jun J. *Synthetic Commun.* **2008**, 38, 1201. doi 10.1080/00397910701866254
- Lien J.-C., Huang L.-J., Wang J.-P., Teng C.-M., Lee K.-H., Kuo S.-C. *Bioorg. Med. Chem.* **1997**, 5, 2111. doi 10.1016/S0968-0896(97)00133-8

About the Reaction of 2-Benzylamino-1,4-naphthoquinones with Nitrosylsulfuric Acid

L. M. Gornostaev^{a,*}, E. V. Nuretdinova^a, T. I. Lavrikova^a, Yu. G. Khalyavina^a,
O. I. Fominyh^a, and Yu. V. Gatilov^{b,c}

^a V.P. Astafiev Krasnoyarsk State Pedagogical University, 660049, Russia, Krasnoyarsk, ul. A. Lebedevoy 89
*e-mail: gornostaev@kspu.ru

^b N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Acad. Lavrentiev 9

^c Novosibirsk State University, 630090, Russia, Novosibirsk, ul. Pirogova 2

Received October 12, 2018; revised December 10, 2018; accepted December 20, 2018

The reaction of 2-benzylamino-1,4-naphthoquinone with nitrosylsulfuric acid in acetic acid leads to major products of 2,1- and 2,3-heterocyclizations – (*E*)-4-(hydroxyimino)-2-phenylnaphtho[2,1-*d*]oxazol-5(4*H*)-one and 2-phenyl-1-hydroxy-1*H*-naphtho[2,3-*d*]imidazole-4,9-dione. In addition, 2-phenylnaphtho[2,1-*d*]oxazol-4,5-dione and *N*-(3-nitro-1,4-dioxo-1,4-dihydronaphthalen-2-yl)benzamide are also obtained during the reaction. 1,4-Naphthoquinone-2,3-diazide and benzaldehyde are formed in the reaction of 2-benzylamino-3-chloro-1,4-naphthoquinone with nitrosylsulfuric acid in acetic acid.

Keywords: 2-benzylamino-1,4-naphthoquinone, hydroxyimidazole, naphtho-1,2-oxazole, oximes, 1,4-naphthoquinone-2,3-diazide, nitrosylsulfuric acid