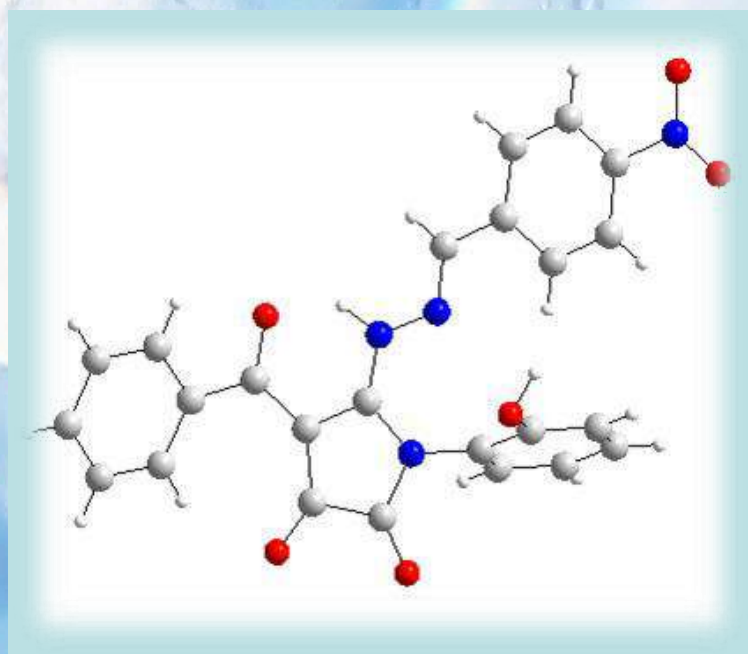


**З.Г. Алиев, А.Н. Масливец,
И.В. Машевская, П.С. Силайчев**

Исследование 2,3-диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

З.Г.АЛИЕВ, А.Н.МАСЛИВЕЦ, И.В.МАШЕВСКАЯ, П.С.СИЛАЙЧЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИОКСОГЕТЕРОЦИКЛОВ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Монография

Пермь 2012

УДК 547.7
ББК 24.23
И 88

Исследование диоксогетероциклов **методом**
И 88 рентгеноструктурного анализа / З.Г.Алиев, А.Н.Масливец,
И.В.Машевская, П.С.Силайчев; Перм. гос. нац. исслед. ун-т.—
Пермь, 2012. — 130 с.: ил.

ISBN 978-5-7944-1864-4

В монографии представлены результаты исследований, проводимых на кафедре органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета и Института проблем химической физики РАН в Черногловке в последние годы.

Монография может представлять интерес для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов химических специальностей.

УДК 547.7
ББК 24.23

Рецензенты:

д-р. хим. наук, проф., зав. кафедрой физической и коллоидной химии
Пермской государственной фармацевтической академии В.Л.Гейн;
д-р. хим. наук, зав. отделом органического синтеза, зав. лабораторией синтеза
активных реагентов ИТХ УрО РАН Ю.В.Шкляев

ISBN 978-5-7944-1864-4

© Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 2012
© Алиев З.Г., Масливец А.Н., Машевская И.В.,
Силайчев П.С., 2012

Введение

Пятичленные диоксогетероциклы являются важным классом органических соединений. На основе их взаимодействия с моно- и бинуклеофильными реагентами разработаны эффективные методы синтеза конденсированных, мостиковых и спиро-бис-гетероциклических соединений, различающихся размером цикла, а также количеством и положением гетероатомов. Не менее интересны их перициклические превращения – реакции термически инициируемого $[4+2]$ -циклоприсоединения, фотохимически инициируемого $[2+2]$ -циклоприсоединения, а так же методы генерирования ароил-, диароил и ароил(имидоил)кетенов в результате хелетропного элиминирования оксида углерода (II) с последующей их стабилизацией путем внутримолекулярных трансформаций, димеризаций или участия в реакциях $[4+2]$ -циклоприсоединения с диенофильными реагентами, приводящих к синтезу труднодоступных другими методами конденсированных гетеросистем.

Пятичленные диоксогетероциклы, являясь полифункциональными соединениями, содержат в своем составе несколько примерно равноценных реакционных центров, что делает равновозможным реализацию нескольких направлений взаимодействия с нуклеофилами. Количество возможных направлений взаимодействия значительно увеличивается при использовании в реакциях бинуклеофильных реагентов. Аналогично, всегда имеется возможность реализации различных путей протекания перициклических процессов. При этом предполагаемые продукты реакции зачастую характеризуются схожими ИК и ЯМР спектрами. Так, в ИК спектрах всегда присутствуют полосы карбонильных групп, однако не всегда возможно установить какие именно из карбонильных групп диоксогетероцикла приняли участие во взаимодействии, а какие, сохранившись, перешли в структуру продукта. Поскольку часто изменения касаются групп, не содержащих протонов, спектры ЯМР¹H так же могут оказаться

малоинформативными. В них присутствуют сигналы протонов как реагента, так и субстрата, но нет информации о том, каким образом произошло их соединение.

Вследствие этого для определения структуры образующихся соединений применение спектральных методов зачастую оказывается не достаточным, и требуется использование рентгеноструктурного анализа.

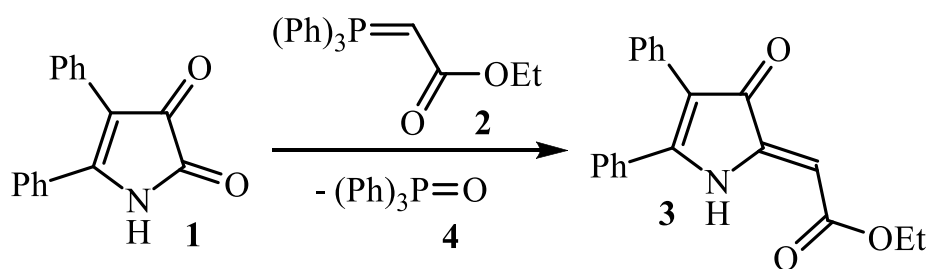
В монографии представлены результаты исследования методом РСА как продуктов нуклеофильных и переклещивающихся превращений фуран- и пиррол-2,3-диононов, в том числе аннелированных гетероциклическими фрагментами по стороне [e], так и некоторых предшественников диоксогетероциклов.

Однозначное определение структуры продуктов позволяет предположить возможный путь их образования, что является важным вкладом в понимание данных процессов и создание теории химического поведения пятичленных диоксогетероциклов.

4,5-Дифенил-*Z*-2-этоксикарбонил-2,3-пиррол-3-он

В литературе имеются сведения о реакциях бензо[*b*]пиррол-2,3-дионов – изатинов – с реактивами Виттига, протекающих по кетонной карбонильной группе с образованием *E*-3-метилениндолин-2-онов [1]. Бензоанилирование оксааналогов пирролдионов – фуран-2,3-дионов – меняет направление реакций этих соединений с трифенилфосфоранами – 5-арилфуран-2,3-дионы реагируют карбонильной группой в положении 2 [2], а бензо[*b*]фуран-2,3-дионы (кумарандионы) – карбонильной группой в положении 3 с образованием соответствующих метиленпроизводных и трифенилфосфиноксида [3].

4,5-Дифенил-1*H*-пиррол-2,3-дион (1) взаимодействует с этоксикарбонилметилентрифенилфосфораном (2), взятым в соотношении 1:1, при кипячении в бензоле в течение 0.5 ч региоселективно, давая с высоким выходом продукт реакции Виттига не по кетонной, а по лактамной карбонильной группе пирролдиона 1 – 4,5-дифенил-*Z*-2-этоксикарбонил-2,3-пиррол-3-он (3) [4], а также трифенилфосфиноксид 4.



В связи с возможностью получения при взаимодействии соединений 1 и 2 нескольких стерео- и региоизомеров было проведено исследование строения соединения 3 методом РСА.

Общий вид молекулы соединения 3 показан на рисунке.

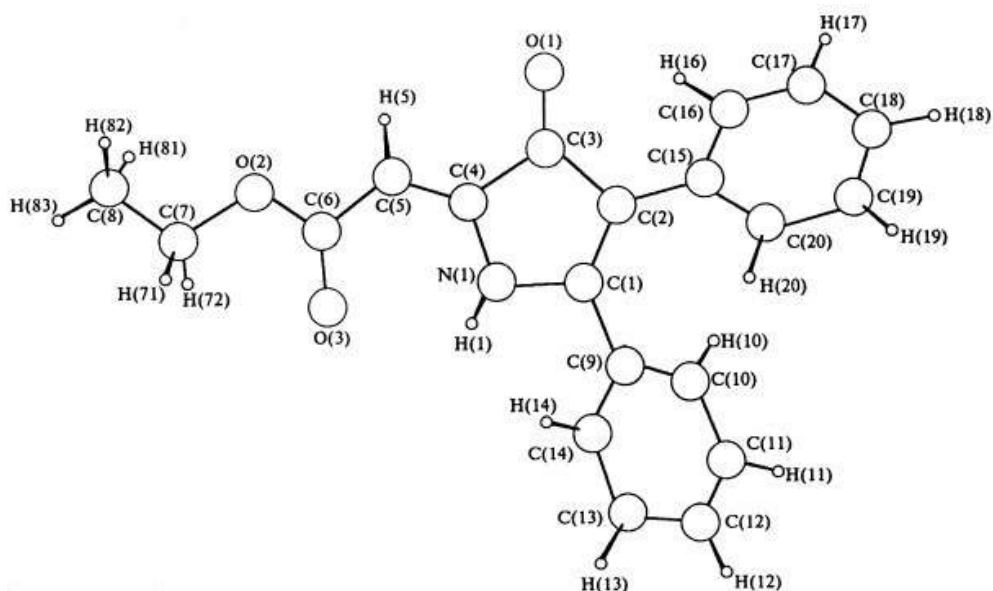


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 3.

Фрагмент CHCOOEt плоский и копланарен с плоскостью пиррольного цикла. Угол между соответствующими плоскостями равен 7° . Карбонильная группа $\text{C}(6)=\text{O}(3)$ *цис*-ориентирована к атому азота $\text{N}(1)$. Плоское строение, по-видимому, стабилизируется образованием единой сопряженной системы, чем и объясняется красный цвет кристаллов. Вместе с тем взаимодействие между атомами углерода $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ и $\text{C}(4)=\text{C}(5)$ (1.36 \AA и 1.34 \AA соответственно), а также в карбонильных группах $\text{C}(3)=\text{O}(1)$ и $\text{C}(6)=\text{O}(3)$ (1.23 \AA и 1.21 \AA соответственно), носит ярко выраженный двоевязанный характер. Остальные геометрические параметры молекулы имеют обычные значения. Таким образом, сколько-нибудь заметного влияния сопряжения между этоксикарбонилметиленовым фрагментом и пиррольным циклом на длины связей в молекуле не наблюдается. Фенильные заместители развернуты относительно плоскости гетероцикла (торсионные углы $\text{C}(10)\text{C}(9)\text{C}(1)\text{C}(2)$ и $\text{C}(16)\text{C}(15)\text{C}(2)\text{C}(1)$ равны 42 и 34° соответственно, плоскости фенильных колец образуют между собой угол 47°). В кристалле нет межмолекулярных водородных связей.

4,5-Дифенил-Z-2-этоксикарбонил-2,3-пиррол-3-он (3). Раствор 0.01 моль соединения **1** и 0.01 моль соединения **2** в 100 мл бензола кипятили 0.5 ч (контроль ТСХ), растворитель удаляли. Остаток растворяли в 25 мл бензола,

хроматографировали на колонке с силикагелем 40-100 мкм, собирали красную фракцию. Выход 80%, т.пл. 127.5-128.5°C (из гептана). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3350 (NH), 1670 ш (COOEt, $\text{C}^3=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.74 т (3H, CH_3 , J 8 Гц), 4.23 к (2H, CH_2O , J 8 Гц), 6.01 с (1H, CH), 7.06-7.71 гр.с (10H, 2Ph), 8.59 с (1H, NH). Найдено, %: C 75.17; H 5.45; N 4.40. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 75.22; H 5.36; N 4.38.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Красные хорошо ограниченные кристаллы $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ принадлежат к ромбической сингонии: $a = 17.052(6)$, $b = 9.864(3)$, $c = 9.880(4)$ Å, $V = 1\,658.7$ Å³, $M = 319.35$, $d_{\text{выч.}} = 1.286$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $Pbn2(1)$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении. $2\Theta_{\text{макс.}} = 50.0^\circ$ (85.7%). Измерено 1108 отражений, из которых 997 независимых с $I \geq 3\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.085$ mm⁻¹). Структура определена прямым статистическим методом, атомы водорода объективно локализованы из разностного синтеза электронной плотности. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе CSD [5] завершено при $R = 0.028$.

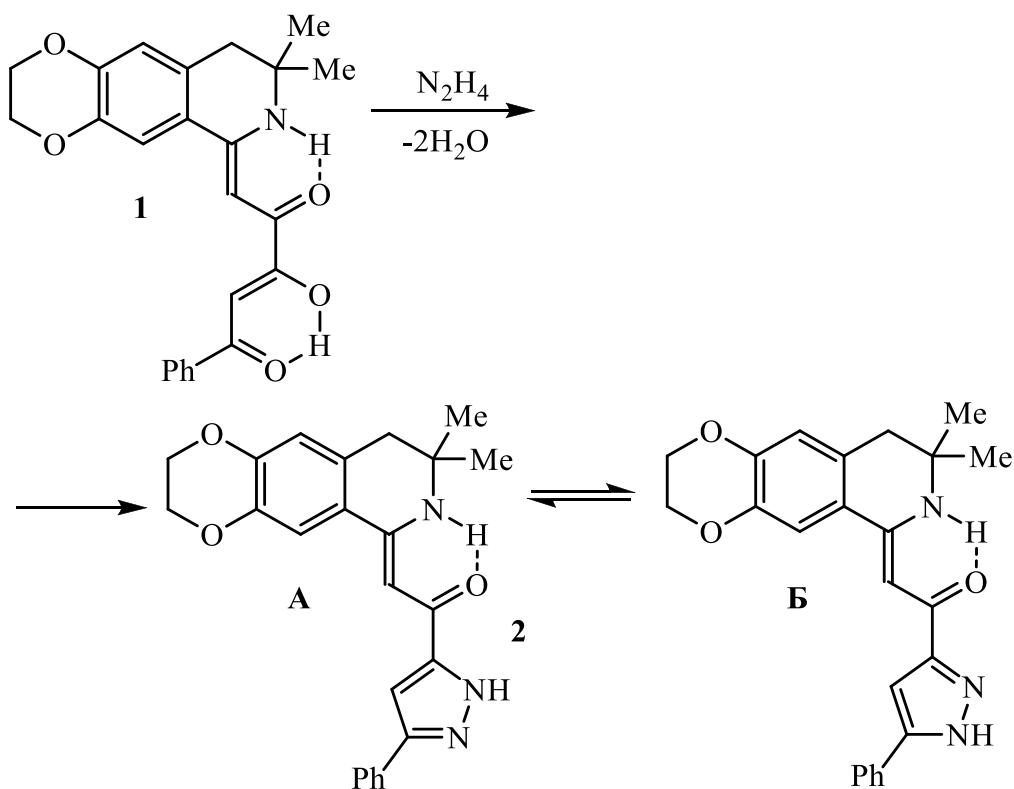
Список литературы

1. Жунгиету Г.И., Рехтер М.А. *Изатин и его производные*. Штиинца. Кишинев. **1977**. С. 105.
2. Андрейчиков Ю.С., Козьминых И.О., Манедова Е.Н. *ЖОрХ*, **1985**, 21, 402.
3. Hewgill F.R., Hewitt D.G., Howie G.V. and Spencer W.I. *Austral. J. Chem.* **1977**, 30, 1971.
4. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Симончик О.Л., Конюхова Т.Г., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1995**, 1556.
5. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю., Печерский В.К., Гладышевский Е.И. *Пакет программ для структурного анализа*. ЛГУ. Львов. **1990**.

(Z)-2-{8,8-Диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксино[2,3-*g*]изохинолин-6(7*H*)-илиден}-1-(3-фенил-1*H*-пиразол-5-ил)этанон

Ранее описано взаимодействие 5-арилфуран-2,3-диононов с 3,3-диалкил-1-метил-3,4-дигидроизохинолинами, протекающее с образованием продуктов β -СН-ацилирования таутомерной енаминоформы изохинолинов карбонильной группой, находящейся в положении 2 5-арилфуран-2,3-диононов, с раскрытием фурандионового цикла, – (2*Z*,5*Z*)-1-арил-3-гидрокси-5-[3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-илиден]пент-2-ен-1,4-диононов, структура которых подтверждена методом РСА [1].

При взаимодействии соединения **1** с гидразином в соотношении 1:1 при кипячении в этаноле в течение 30 мин образуется продукт последовательной атаки аминогруппами гидразина атомов углерода енолизovanного β -дикетонного фрагмента соединения **1** – (Z)-2-[3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-илиден]-1-(3-арил-1*H*-пиразол-5-ил)этанон (**2**) [2], структура которого подтверждена данными РСА.



Общий вид молекулы соединения **2** показан на рисунке.

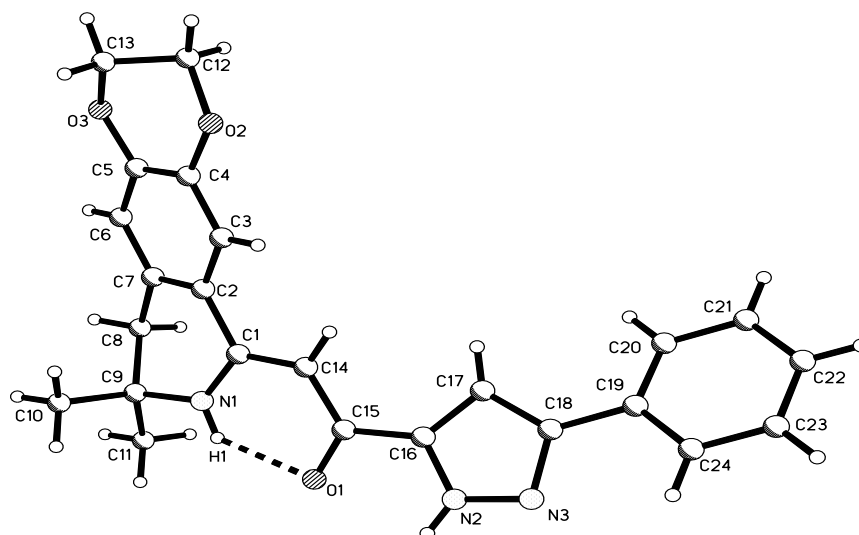


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 2.

В молекуле имеется довольно прочная внутримолекулярная водородная связь N1-H1...O1 (N1...O1 2.64, H1...O1 2.01 Å, угол N1H1O1 131.9°). Заместители при пиразольном цикле некопланарны с ним, что является следствием стерических напряжений между атомом N17 и атомами N14 и N20. Торсионные углы O1C15C16N2 17.8, N3C18C19C24 20.9°. Все длины связей в молекуле в пределах погрешностей определения (0.005-0.007 Å) согласуются с обычными для соответствующих атомов значениями. На разностных синтезах электронной плотности атом водорода локализуется у атома N2, что указывает на существование молекулы в таутомерной форме **A**. Однако распределение связей в пиразольном кольце не так однозначно. Связь N2-C16 (1.340 Å) короче связи N3-C18 (1.360 Å), что свидетельствует больше в пользу формы **B**. Тем не менее, на основании анализа кристаллической упаковки можно утверждать, что молекула **2** существует в таутомерной форме **A**. Единственный укороченный межмолекулярный контакт осуществляется между атомами O1 и N2 (2.77 Å). Его можно интерпретировать как достаточно сильную водородную связь N2-H2...O1, образующую centrosymmetric димерные ассоциаты (см. рисунок 2).

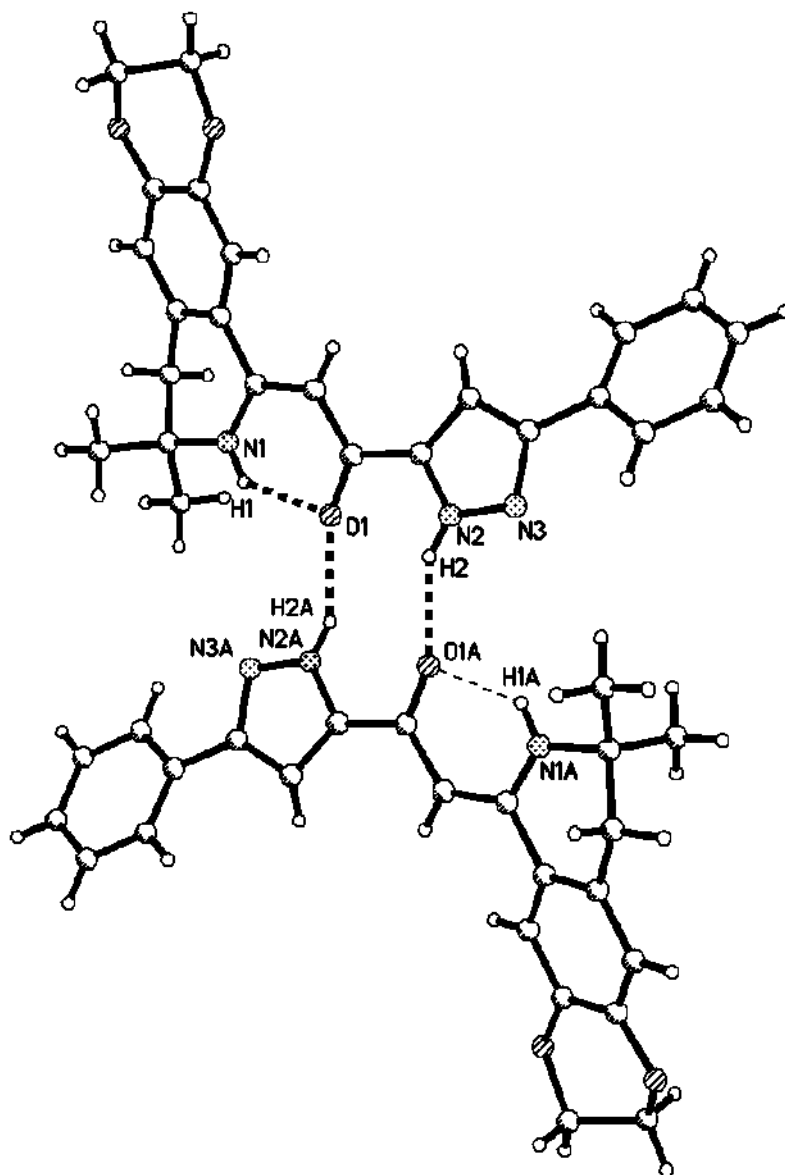


Рисунок 2. Димерный ассоциат молекул соединения 2 в кристалле.

(Z)-2-{8,8-Диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксина[2,3-*g*]изохинолин-6(7*H*)-илиден}-1-(3-фенил-1*H*-пиразол-5-ил)этанон (2).

Раствор 0.1 ммоль соединения 1 и 0.1 ммоль гидразингидрата в 10 мл этанола кипятили 30 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 86%, т.пл. >244°C (с разл., этанол). ИК спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 3100 ш (NH), 1605 ш (CO). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 1.28 с (6H, 2CH₃), 2.81 с (2H, C⁹H₂), 4.33 м (4H, CH₂CH₂), 6.28 с (1H, H²), 6.83 с (1H, H⁴_{пиразол}), 7.29-7.87 гр.с (7H, Ph+C₆H₂), 11.50 с (1H, NH), 13.39 с (1H, NH).

Найдено, %: С 71.78; Н 5.83; N 10.34. $C_{24}H_{23}N_3O_3$. Вычислено, %: С 71.80; Н 5.77; N 10.47.

Рентгеноструктурное исследование соединения 2. Бесцветные хорошо ограненные в виде удлинённых призм кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии. $a = 14.559(3)$, $b = 9.941(2)$, $c = 15.064(3)$ Å, $\beta = 110.13(3)^\circ$, $V = 2047.0(7)$ Å³. $M = 401.45$, $d_{\text{выч.}} = 1.303$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P2(1)/n$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении. $2\theta_{\text{макс.}} = 50.16^\circ$ (98.9%). Всего измерено 3598 ($R_{\text{int}} = 0.0436$) независимых отражений, из которых 1263 с $I \geq 2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.087$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [3] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода при атомах N1 и N2, а также при атомах C14 и C17 объективно локализованы из разностных синтезов электронной плотности. Остальные атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [4] завершено при $R_1 = 0.0532$ и $wR_2 = 0.1466$ по 1263 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $GOOF = 0.924$.

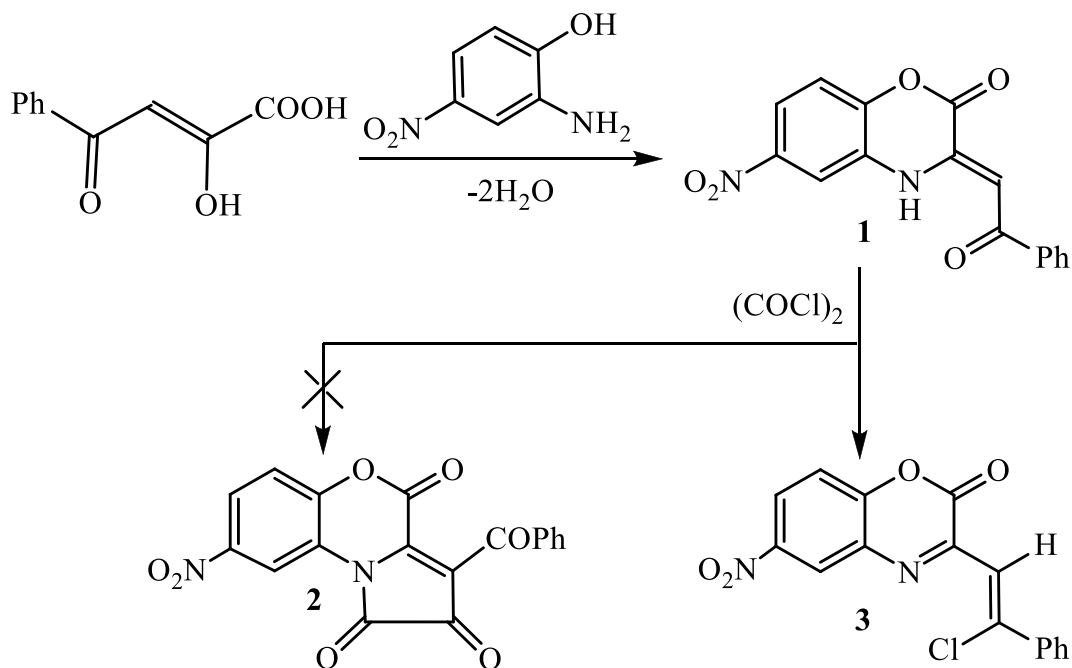
Список литературы

1. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 743.
2. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 1535.
3. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
4. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

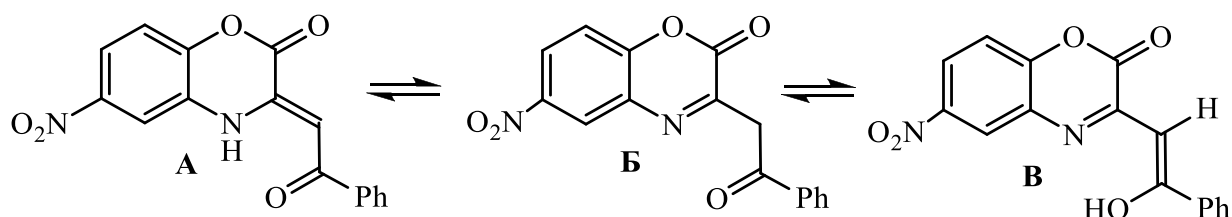
3(Z)-Бензоилметилен-6-нитро-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-2-он и 6-нитро-3(Z)-(2-фенил-2-хлорвинил)-2H-1,4-бензоксазин-2-он

Наибольшую распространенность среди методов синтеза 4-ацил-1H-пиррол-2,3-дионов получила реакция оксалилхлорида с енаминокетонами [1]. Замещенные 3(Z)-бензоилметилен-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-2-оны взаимодействуют с оксалилхлоридом как типичные енамины, образуя практически с количественными выходами 3-ароил-2,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы [2].

Реакцией бензоилпировиноградной кислоты с 2-амино-4-нитрофенолом был получен 3(Z)-бензоилметилен-6-нитро-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-2-он (**1**) с целью его дальнейшего использования в синтезе соответствующего пирролобензоксазинтриона. Однако при взаимодействии бензоксазинона **1** с оксалилхлоридом вместо ожидаемого соединения **2** образуется 6-нитро-3(Z)-(2-фенил-2-хлорвинил)-2H-1,4-бензоксазин-2-он (**3**) [3], структура которого установлена РСА.



Известны методы, при использовании которых оксалилхлорид выступает в качестве хлорирующего реагента [3], но в данном случае образование соединения **3** выглядело неожиданным. Теоретически для замещенных 3-бензоилметилен-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-онов можно предположить существование наряду с енаминокетонной формой (**A**) таутомерных иминокетонной (**Б**) и иминоенольной (**В**) форм.



Присутствие в реакционной массе таутомера **В** могло бы объяснить протекание реакции соединения **1** с оксалилхлоридом как традиционного замещения енольной гидроксильной группы на атом хлора. Однако формы **Б** и **В** не были обнаружены спектральными методами ни в кристаллах, ни в растворах соединения **1**, а также его аналогов, не содержащих нитрогруппы у атома C⁶ и реагирующих с оксалилхлоридом с образованием пирролобензоксазинтрионов типа **2** [2]. С целью изучения особенностей строения молекулы бензоксазинона **1**, возможно, обуславливающих изменение регионаправленности реакции с оксалилхлоридом, был проведен ее РСА.

Общий вид очень близких по строению молекул **1** и **3** показан на рисунках.

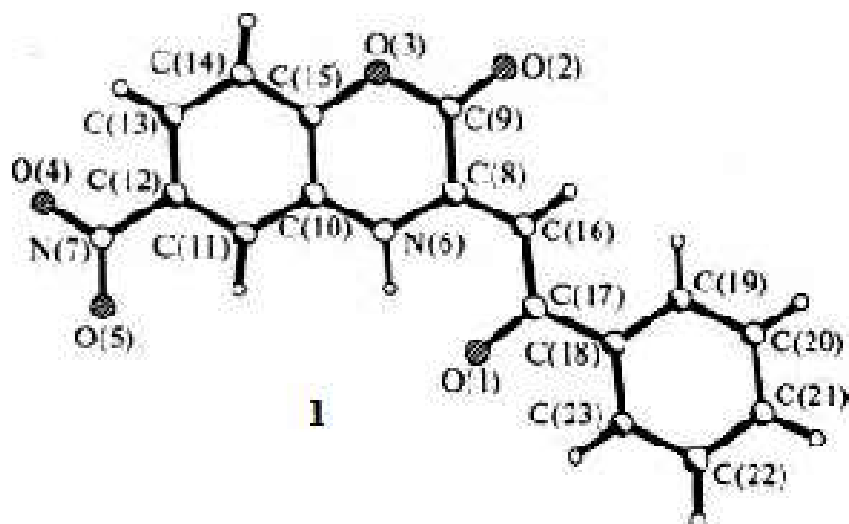


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 1.

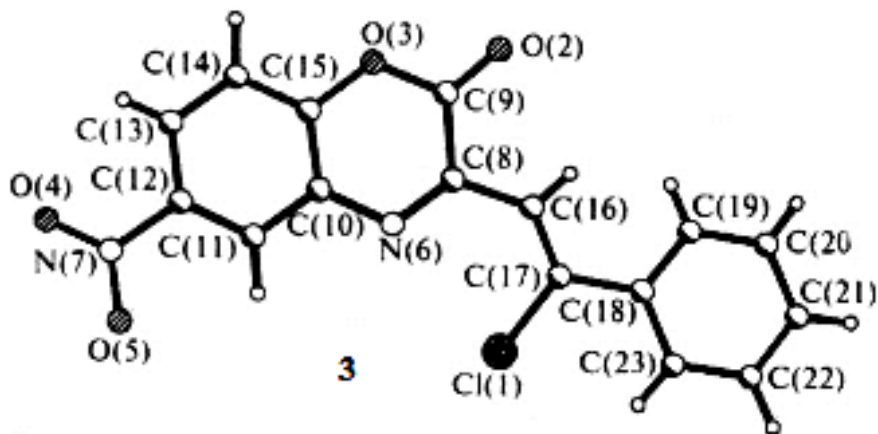


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения 3.

Молекулы соединений **1** и **3** сильно уплощены. Бензоксазиновый фрагмент исходного енаминокетона **1** в пределах 0.01 Å плоский, а перегиб по линии O3...C8 в аналогичном фрагменте хлорида **3** равен 6.8°. Углы между средними плоскостями бензоксазиновой системы и фенильной группы составляют 8.2° и 12.1° в соединениях **1** и **3** соответственно. Ориентация бензоилметиленового заместителя относительно оксазина определяется торсионными углами O1C17C18C23, -5.4°, N6C8C16C17, -1.2°, и C8C16C17O1, 2.8°. Аналогичные углы для хлорвинильного заместителя в

соединении **3** имеют следующие значения: -20.5, 10.4 и -4.4°. Нитрогруппа в молекуле **3** копланарна с бензоксазином, а в молекуле **1** она развернута на 10°.

Соединение **1** существует в форме енаминокетона с внутримолекулярной водородной связью Н-хелатного типа, что характерно для соединений этого ряда [2,4]. Расстояние O1...N6 составляет 1.92 Å, а угол при атоме водорода – 133.6°. О наличии внутримолекулярной водородной связи свидетельствует также и несколько удлиненная связь в карбонильной группе C17=O1, равная 1.249 Å.

Характерной особенностью строения молекул является ярко выраженная локализация двойных связей C8=C16 в молекуле **1** и N6=C8 и C16=C17 в молекуле **3**. Таким образом, учитывая, что и остальные межатомные расстояния имеют обычные для соответствующих связей значения, можно сделать вывод, что общее π -сопряжение в этих молекулах либо отсутствует, либо оно сильно ослаблено. Еще одной характерной особенностью строения молекул бензоксазиновых производных является то, что длины ординарных связей гетероатомов с атомами углерода бензольного кольца длиннее связей гетероатомов с двумя другими атомами углерода оксазинового кольца. Так, длины двух внутрициклических связей C-O в соединении **1** равны 1.359(4) и 1.376(4) Å, а двух связей C-N – 1.358(4) и 1.383(4) Å. Разница в длинах связей существенно превышает погрешности их определения. Аналогичная картина наблюдается и в некоторых исследованных ранее производных 3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-она [5,6].

В кристаллах соединений **1** и **3** отсутствуют межмолекулярные водородные связи и иные укороченные контакты.

Таким образом, РСА соединения **1** не дал никакой информации, позволяющей убедительно объяснить необычную для замещенных 3(2)-бензоилметилен-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-онов регионаправленность взаимодействия с оксалилхлоридом.

По-видимому, решающим является значительное ослабление основных свойств атома азота вследствие сильного электроноакцепторного влияния группы NO₂, находящейся в *мета*-положении по отношению к нему. Кроме того, хотя иминоенольная форма **B** не была обнаружена в исходном бензоксазине **1**, она или ее синтетический эквивалент, возможно, образуются в ходе реакции, и в результате под действием оксалилхлорида вместо диацилирования по дезактивированному енаминовому фрагменту осуществляется замещение группы OH иминоенольной формы **B** исходного бензоксазина **1** на атом хлора.

3(Z)-Бензоилметилен-6-нитро-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-2-он (1). Смесь 0.05 моль бензоилпиридиноградной кислоты и 0.05 моль 2-амино-4-нитрофенола растворили в 200 мл пропан-2-ола, кипятили 2.5 ч, охладили, образовавшийся осадок отфильтровали. Выход 94%, т.пл. 253-255°C (с разл., из толуола). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3090, 3050 (C-H); 1750 (C²=O); 1615 (PhCO); 1530, 1355 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 6.97 с (1H, =CH), 7.40 д (1H, H⁷, $J = 9$ Гц), 7.68 м (3H, H^{3'}, H^{4'}, H^{5'}), 7.91 д (1H, H⁸, $J = 9$ Гц), 8.02 м (2H, H^{2'}, H^{6'}), 8.69 с (1H, H⁵), 12.60 с (1H, NH). УФ-спектр (MeCN), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 266 (4.62), 405 (4.46). Найдено, %: C, 62.20; H, 3.02; N, 9.26. C₁₆H₁₀N₂O₅. Вычислено, %: C, 61.94; H, 3.25; N, 9.03.

6-Нитро-3(Z)-2-фенил-2-хлорвинил-2H-1,4-бензоксазин-2-он (3). К раствору 0.02 моль соединения **1** в 170 мл абсолютного хлороформа прибавили по каплям 0.03 моль оксалилхлорида, кипятили 3.5 ч, охладили, выпавший осадок отфильтровали. Выход 56%, т.пл. 215-216°C (из диоксана). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3110 (C-H); 1735 (C²=O); 1590 (C=C, C=N); 1525, 1348 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.): 7.53 м (3H, H^{3'}, H^{4'}, H^{5'}), 7.60 с (1H, =CH), 7.64 д (1H, H⁷, $J = 9$ Гц), 7.95 м (2H, H², H^{6'}), 8.40 д (1H, H⁸, $J = 9$ Гц), 8.54 с (1H, H⁵). УФ-спектр (MeCN), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 271 (4.50), 354 (4.57). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 330/328 [M]⁺ (38/100), 329/327 [M - H]⁺ (52/99), 302/300 [M - CO]⁺ (6/17), 301/299 [M - H - CO]⁺ (32/85), 293 [M -

$\text{Cl}]^+$ (26), 265 $[\text{M} - \text{CO} - \text{Cl}]^+$ (9), 256/254 $[\text{M} - \text{CO} - \text{NO}_2]^+$ (5/17), 255/253 $[\text{M} - \text{CO} - \text{H} - \text{NO}_2]$ (29/86), 190 (14), 128 $[\text{PhCCHCN}]^+$ (10), 102 $[\text{PhCCH}]^+$ (17).
Найдено, %: C, 58.81; H, 2.95; Cl, 11.20; N, 8.95. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C, 58.46; H, 2.76; Cl, 10.79; N, 8.52.

Таблица. Кристаллографические данные и условия эксперимента для кристаллов соединений **1** и **3**.

Параметр	1	3
Молекулярная масса	310.26	328.70
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P-1$
a	10.193(2) Å	10.548(2) Å
b	12.834(3) Å	8.911(1) Å
c	10.589(2) Å	7.560(3) Å
α	90°	87.75°
β	96.71(3)°	100.43(3)°
γ	90°	94.65(3)°
V	1375.7(5) Å ³	696.3(3) Å ³
$d_{\text{выч.}}$	1.498 г/см ³	1.568 г/см ³
Z	4	2
μ	0.963 мм ⁻¹	2.656 мм ⁻¹
Число измеренных отражений	2388	2872
Число отражений использованных в МНК с $I > 2\sigma(I)$	1148	2401
R	0.045	0.046

Рентгеноструктурное исследование соединений 1 и 3. Наборы экспериментальных отражений кристаллов **1** и **3** получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом Θ -2 Θ -сканирования на

монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $4^\circ < \Theta < 80^\circ$. Поправки на поглощение не вводили. Кристаллографические данные и условия эксперимента приведены в таблице.

Структуры определены прямым статистическим методом с последующим расчетом карт электронной плотности. Атомы водорода в обоих структурах объективно локализованы из разностных синтезов, рассчитанных после уточнения неводородных атомов в изотропном приближении. Структуры уточнены в полноматричном анизотропном (для атомов Н – изотропном) приближении. Все расчеты проведены на РС по программам SHELX-86 [8] и SHELX-93 [9].

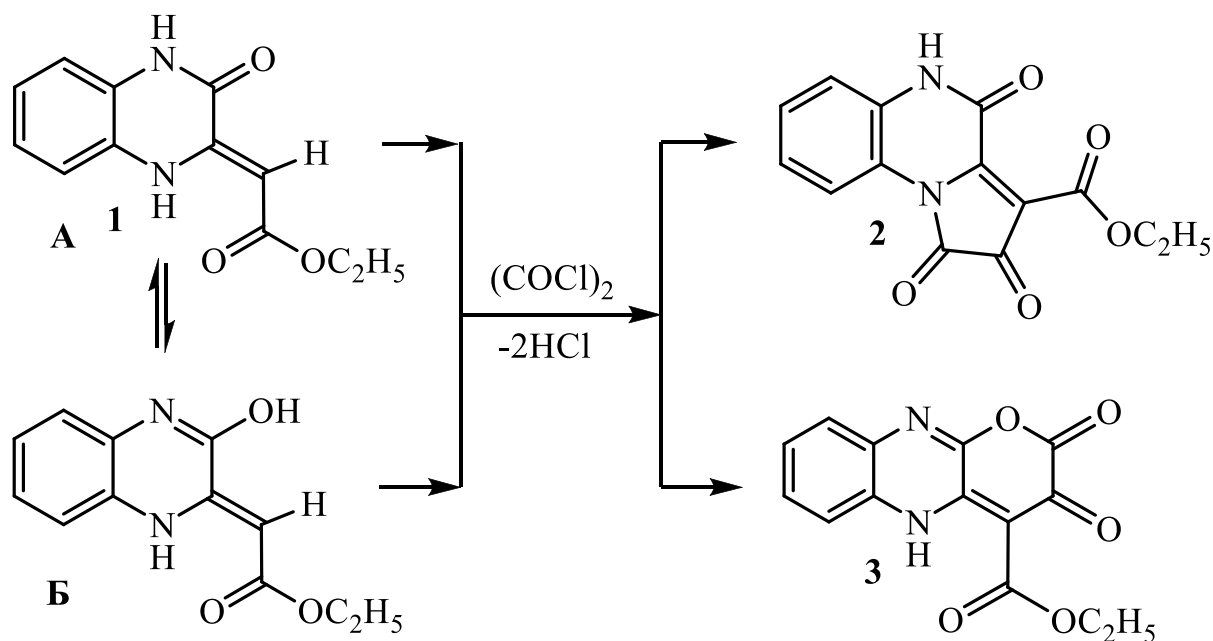
Список литературы

1. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов А.П., Колленц Г., Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шуров С.Н. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*. Изд-во Перм. ун-та, Пермь. **1994**, 211.
2. Масливец А.Н., Машевская И.В., Красных О.П., Шуров С.Н., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*, **1992**, 28, 2445.
3. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2000**, 2080.
4. Физер Л., Физер М. *Реагенты для органического синтеза*. Мир, Москва, **1970**, т.3, 478.
5. Iwanami Y., Seki T., and Iganaki T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 1316.
6. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Машевская И.В., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.*, **1997**, 566.
7. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1999**, 2154.
8. Sheldrick G.M. *SHELX-86, Programme for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, UK, **1986**.
9. Sheldrick G.M. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 593.

4-Этоксикарбонил-3,5-дигидро-2*H*-пирано[2,3-*b*]хиноксалин-2,3-дион

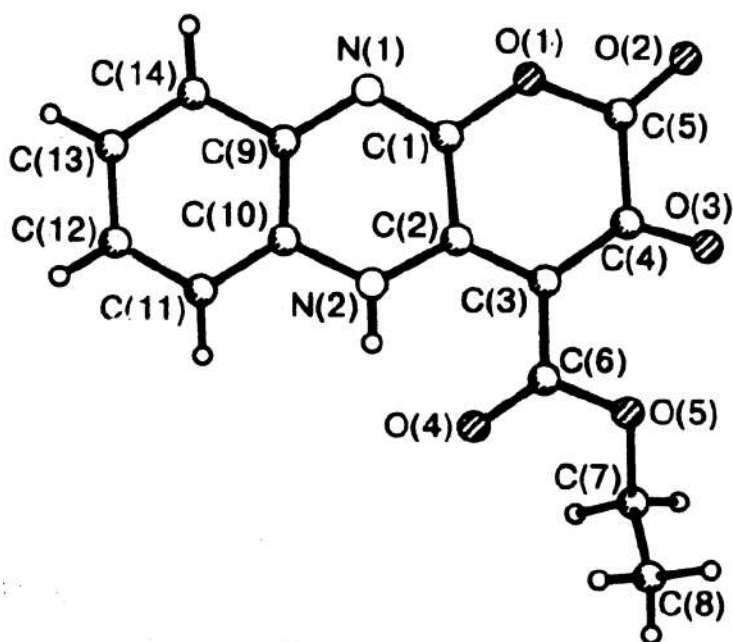
Реакции первичных енаминов с оксалилхлоридом являются самым распространенным методом синтеза замещенных пиррол-2,3-дионов [1], причем до 2002 года о выделении и идентификации иных продуктов, кроме целевых, сообщений не было.

При взаимодействии 3-этоксикарбонилметилден-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалона (**1**) с оксалилхлоридом, проводимого путем кипячения в абсолютном хлороформе в течение 55 минут, кроме ожидаемого 3-этоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-триона (**2**) с небольшим выходом образуется желтое высокоплавкое кристаллическое вещество, идентифицированное по данным РСА как 4-этоксикарбонил-2*H*-пирано[2,3-*b*]хиноксалин-2,3-дион (**3**) [2].



По-видимому, исходное соединение **1** существует в растворе в виде смеси амидной формы (А) и гидроксиминовой формы (Б), что приводит к возможности ацилирования оксалилхлоридом винильной группы СН и гидроксиминовой группы ОН. Альтернативный путь образования соединения **3** включает амидгидроксиминовую изомеризацию в промежуточном продукте моноацилирования оксалилхлоридом винильной группы СН хиноксалона **1**.

Общий вид молекулы соединения **3** изображен на рисунке 1.



*Рисунок 1. Общий вид молекулы соединения **3**.*

Вся молекула, за исключением этильного фрагмента, плоская, стабилизированная прочной внутримолекулярной водородной связью Н-хелатного типа между группой N2-H2 и атомом кислорода O4 этоксикарбонильного фрагмента, причем протон локализован именно у атома азота N2 в положении 5. Межмолекулярные контакты C11-H11...O3 и C14-H14...N1 можно интерпретировать как слабые водородные связи. Первая из них связывает молекулы в бесконечную цепочку в двумерные сетки. На рисунке 2 показана система водородных связей в проекции вдоль оси *a* кристаллов.

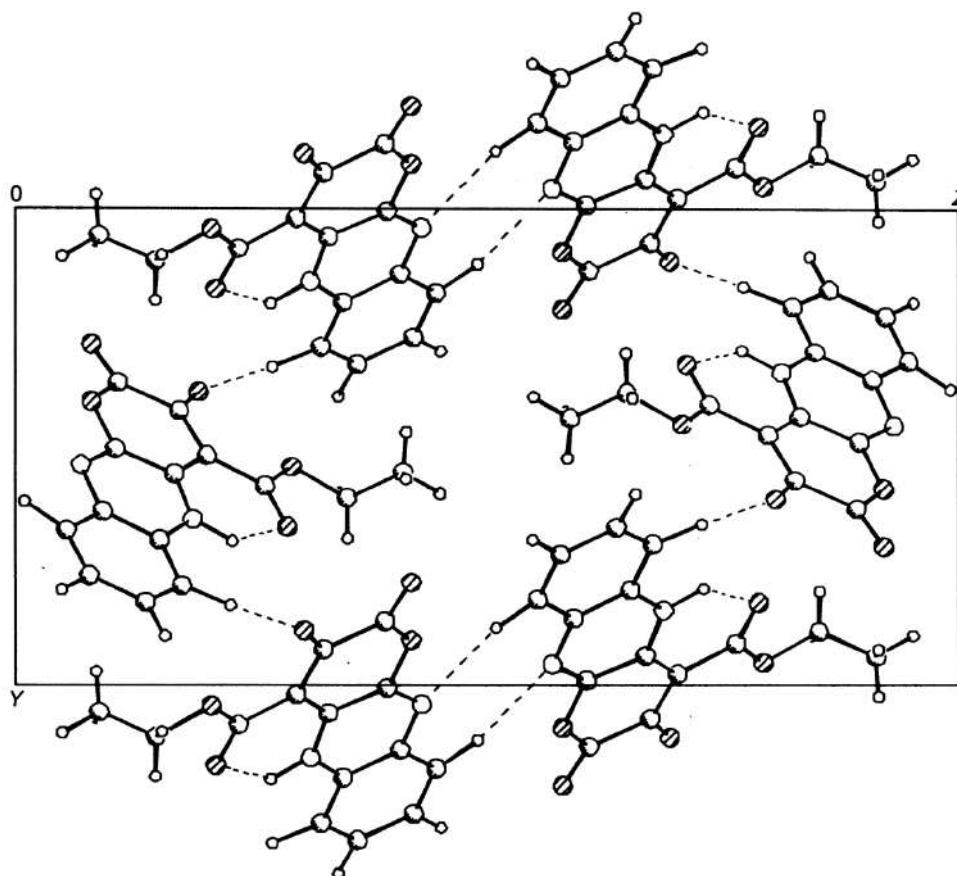


Рисунок 2. Водородные связи в кристалле соединения **3**.

4-Этоксикарбонил-3,5-дигидро-2H-пирано[2,3-*b*]хиноксалин-2,3-дион (3**).** К раствору 0.0155 моль хиноксалона **1** в 50 мл абсолютного хлороформа приливали раствор 0.0161 моль оксалилхлорида в 2 мл абсолютного хлороформа, кипятили 55 мин, охлаждали, образовавшийся осадок соединения **2** отфильтровывали. Из маточного раствора отгоняли 40 мл растворителя, охлаждали, образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровывали. Выход соединения **3** 15%, т.пл. 194-196°C (из ацетонитрила). ИК спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 3050 ш (NH), 1795 ($\text{C}^2=\text{O}$), 1661 ш ($\text{C}^1=\text{O}$, COOC_2H_5). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CH}_3\text{CN}-d_3$), δ , м.д.: 1.32 т (3H, CH_3), 4.37 к (2H, CH_2O), 7.72 м (4H, C_6H_4), 13.90 с (1H, NH). Найдено, %: C 58.77; H 3.42; N 10.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 58.74; H 3.42; N 9.79.

Рентгеноструктурное исследование соединения **3.** Кристаллы $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$, триклинная, $a = 5.796(1)$, $b = 10.4269(2)$, $c = 20.613(4)$ Å, $\beta = 94.94(3)^\circ$, $V = 1241.0(4)$ Å³. $M = 286.24$, $d_{\text{выч.}} = 1.532$ г/см³, $Z = 4$,

пространственная группа $P2(1)/c$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $4 < 2\Theta < 80^\circ$. Всего измерено 2601 независимых отражений, из которых лишь 499 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$, что свидетельствует о не очень хорошем качестве кристаллов. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 1.009 \text{ мм}^{-1}$). Структура определена прямым статистическим методом с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически после достижения уточнением МНК в анизотропном приближении R -фактора 0.08. Окончательное уточнение привело к значению $R_1 = 0.0418$. Все расчеты проведены на РС/АТ по комплексу программ SHELX-97 [3].

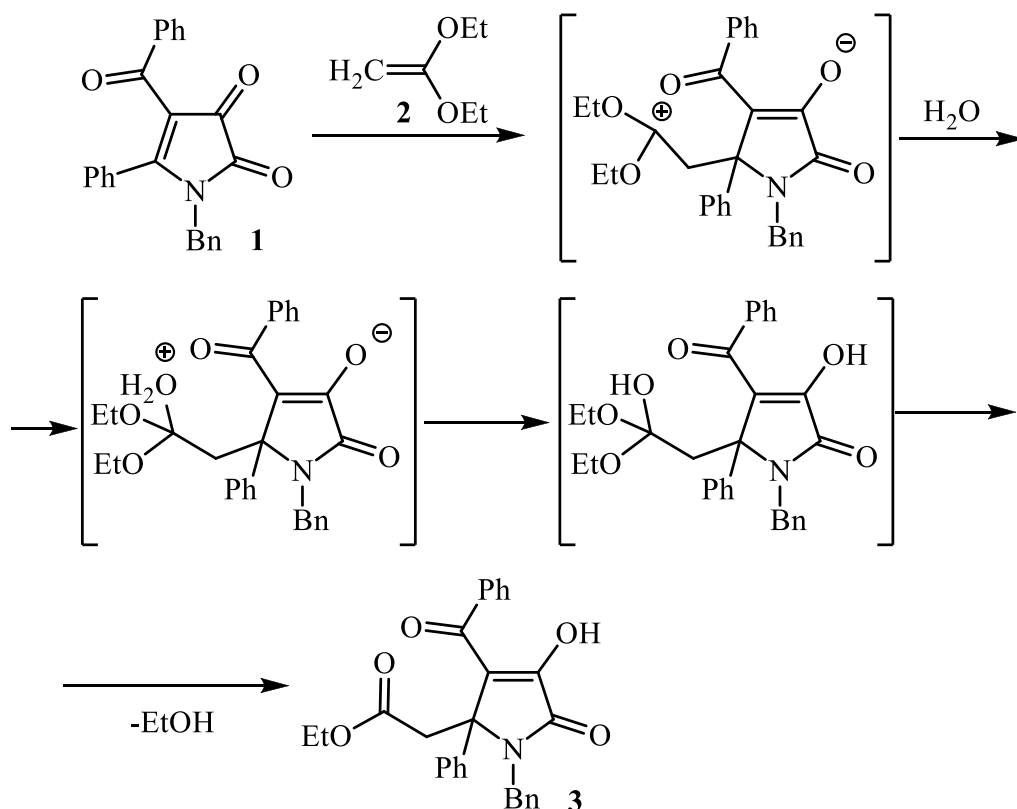
Список литературы

1. Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*. Пермь. Из-во Пермского университета. **1994**. 92-96.
2. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Головнина О.В., Красных О.П., Атовмян Л.О. *ЖСХ*. **2002**, 43, 576.
3. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

Этил (1-бензил-3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-2-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-ил)ацетат

Бензо[*b*]аналоги 1*H*-пиррол-2,3-дионов – изатины – реагируют с 1,1-диалкоксиэтиленами с образованием продуктов [2+2]-циклоприсоединения по связи $C^3=O$ [1], а оксоаналоги – замещенные фуран-2,3-дионы – с образованием продуктов присоединения диалкоксиэтиленов, как СН нуклеофилов, к атому углерода в положении 2 гетероцикла [2].

1-Бензил-4-бензоил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дион **1** реагирует с 1,1-диэтоксиэтиленом **2** при кипячении в $CHCl_3$ в течение 100 мин с образованием этил (1-бензил-3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-2-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-ил)ацетата **3**, структура которого подтверждена РСА [3].



На первой стадии реакции, по-видимому, происходит атака электроноизбыточным β -углеродным атомом ацетала **2** атома C^5 пирролдионного цикла. Образующийся в результате присоединения интермедиат, близкий к обычно постулируемому для реакций ацеталей

кетенов с карбонильными соединениями [2], в условиях эксперимента присоединяет воду с последующим отщеплением этанола [3].

Общий вид молекулы соединения **3** показан на рисунке.

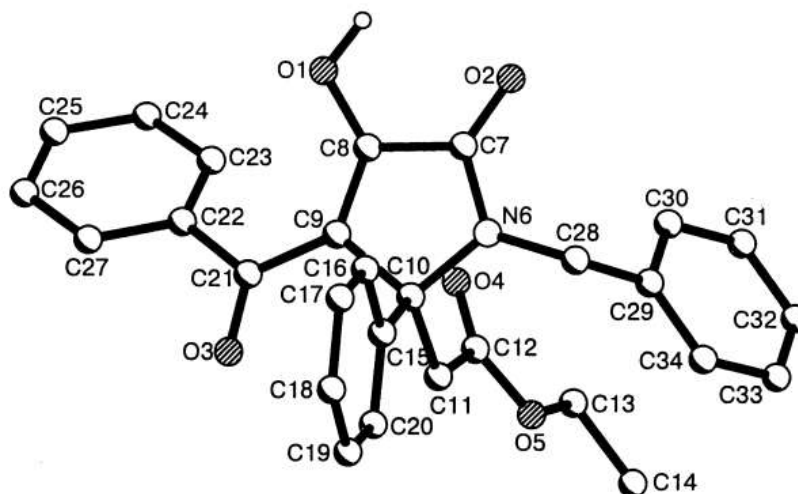


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 3.

Пиррольное кольцо молекулы плоское, с локализованной двойной связью C8=C9. Бензоильный фрагмент неплоский (торсионный угол O3C21C22C23 равен 30.4°), а его ориентация относительно пятичленного цикла характеризуется торсионным углом C8C9C21C22 20.4° . Плоскость фенильного заместителя ортогональна плоскости пиррола и имеет биссектральную ориентацию. Плоскость этоксикарбонилметильного фрагмента образует с плоскостью гетероцикла угол 78.2° , а торсионный угол C9C10C11C12 равен 78.2° . В кристалле молекулы существуют в виде centrosymmetrical димерных ассоциатов, связанных прочной межмолекулярной водородной связью O1-H1...O2 длиной 2.65 \AA . Угол при атоме H1 равен 146.5° . Помимо сильной межмолекулярной водородной связи возможно существование и более слабой внутримолекулярной водородной связи с образованием пятичленного цикла между теми же атомами кислорода. Параметры ее следующие: $r(\text{O1} \dots \text{O2}) 2.88 \text{ \AA}$, $r(\text{H1} \dots \text{O2}) 2.81 \text{ \AA}$, угол O1-H1...O2 108.7° . Вероятно, участие атома водорода H1 в бифуркатной водородной связи объясняет значительное смещение в ИК спектре частоты колебаний группы OH в коротковолновую область до 3165 cm^{-1} .

Этил (1-бензил-3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-2-фенил-2,5-дигидро-

1Н-пиррол-2-ил)ацетат (3). Раствор 0.01 моль соединения **1** и 0.01 моль соединения **2** в 30 мл хлороформа кипятили 100 мин (до обесцвечивания), охлаждали, осадок отфильтровывали. Выход 54%, т.пл. 163-165°C (из метанола). ИК спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 3165 (ОН), 1732 (COO), 1699 ($\text{C}^2=\text{O}$), 1635 ($\text{C}^4-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 0.954 т (3Н, CH_3), 3.65 гр.с. (4Н, $\text{CH}_2\text{O}+\text{C}^5-\text{CH}_2$), 4.04 д (1Н, CH_2N , $J = 15$ Гц), 4.48 д (1Н, CH_2N , $J = 15$ Гц), 7.22 гр.с (15Н, 3Ph). Найдено, %: С 73.80; Н 5.49; N 3.12. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 73.83; Н 5.53; N 3.12.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Хорошо ограниченные кристаллы $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ моноклинные: $a = 12.558(3)$, $b = 11.238(3)$, $c = 18.623(4)$, $\gamma = 64.53(5)^\circ$, $V = 2372.8(10) \text{ \AA}^3$, $M = 764.77$, $d_{\text{выч.}} = 1.275 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1a$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом дифрактометре ДАР-УМ на монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $4.4 < \Theta < 62.6^\circ$. Структура определена прямым статистическим методом, атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе CSD [4] завершено при $R = 0.042$ по 2010 отражениям с $I > 2\sigma(I)$ из общего числа массива 3208 полученных отражений. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.713 \text{ мм}^{-1}$). Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5].

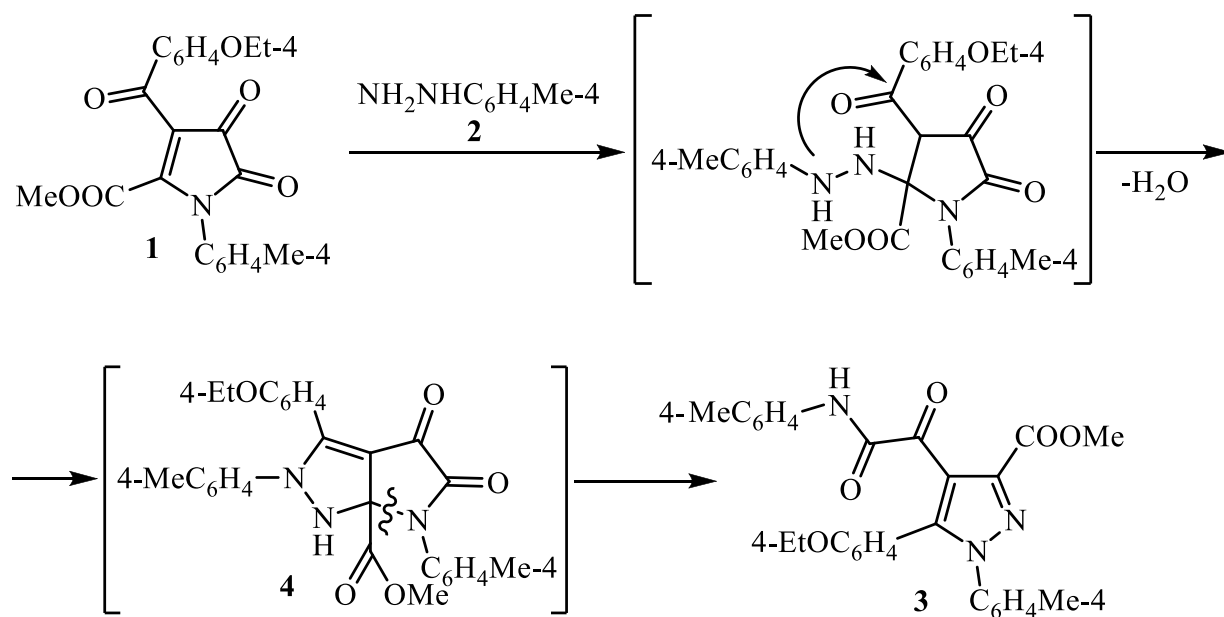
Список литературы

1. Bakker C.G., Scheeren J.W., Nivard R.J.F. *Rec. Trav. Chim.* **1983**, 102, 96.
2. Шуров С.Н., Павлова Е.Ю., Ливанцова Л.И. *ЖОрХ.* **1993**, 29, 2275.
3. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Симончик О.Л., Банникова Ю.Н., Атовмян Л.О. *ЖСХ.* **2003**, 44, 769.
4. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю., Печерский В.К., Гладышевский Е.И. *Пакет программ для структурного анализа.* ЛГУ. Львов. **1990**.
5. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis.* University of Göttingen, Germany, **1997**.

Метил 1-(4-толил)-4-(4-толилоксамоил)-5-(4-этоксифенил)пиразол-3-карбоксилат

В литературе имеются сведения о реакциях 4-незамещенных, 4-метил-, 4-фенил-1,5-дизамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов с фенил- и 4-нитрофенилгидразинами, протекающих с первоначальной атакой первичной аминогруппой реагента карбонильной группы в положении 3 1*H*-пиррол-2,3-дионов и образованием 3-арилгидразонов, существующих, как правило, в форме *Z*-изомеров [1-4]. В продолжение работ по исследованию превращений 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов в реакциях с различными нуклеофильными агентами [5] изучена реакция 5-метоксикарбонил-1-(4-толил)-4-(4-этоксibenзоил)-1*H*-пиррол-2,3-диона (**1**) с 4-толилгидразином (**2**). Данные работ [5-8] по реализации для 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов иного, чем описано для 4-незамещенных, 4-метил-, 4-фенил-1,5-дизамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов [1-4], направления первоначального присоединения нуклеофилов — к атому углерода в положении 5 гетероцикла и последующей атаки (вторым нуклеофильным центром) карбонильной группы ацильного заместителя в положении 4 гетероцикла, давали основания ожидать образования в исследуемой реакции малодоступной конденсированной системы пирроло[2,3-с]пиразола.

5-Метоксикарбонил-1-(4-толил)-4-(4-этоксibenзоил)-1*H*-пиррол-2,3-дион **1** реагирует с 4-толилгидразином **2**, взятым в соотношении 1 : 1, при кипячении в течение 15 мин в абсолютном бензоле с образованием бесцветного кристаллического вещества, структуру которого по данным ИК и ЯМР ¹H спектроскопии определить однозначно не удалось. Проведенное рентгеноструктурное исследование кристаллов показало, что продукт реакции представляет собой метил 1-(4-толил)-4-(4-толилоксамоил)-5-(4-этоксифенил)пиразол-3-карбоксилат (**3**) [9].



Соединение **3** образуется, по-видимому, в результате последовательного присоединения первичной аминогруппы гидразина **2** к атому углерода в положении 5 пирролдiona **1**, как это описано для реакций 4-ацилпиррол-2,3-дионов с нуклеофилами [5-6], а вторичной аминогруппы гидразина **2** – к карбонильной группе ароильного заместителя и дегидратации до пирроло[2,3-с]пиразола **4**. В последнем происходит расщепление пиррольного цикла по связи N-C с последующим [1,3]-прототропным сдвигом, что вероятно является следствием напряженности системы из двух конденсированных пятичленных гетероциклов и легкости разрыва связи C-N в *гем*-диаминaх типа NH-C-N.

Общий вид молекулы **3** изображен на рисунке.

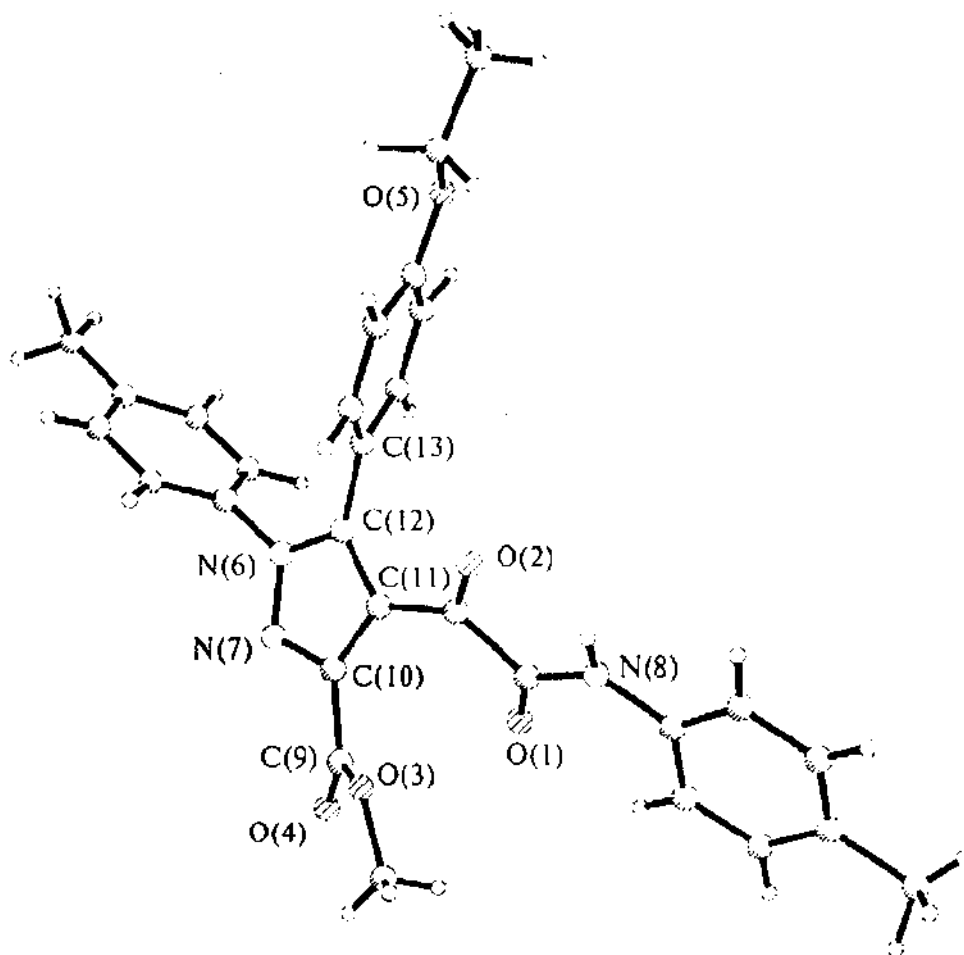


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 3.

Пиразольный цикл плоский, а длины связей в нем находятся в пределах значений, характерных для близких по строению пиразолов [10, 11]. Двойные связи N7=C10 1.330 и C11=C12 1.400 Å явно удлинены и свидетельствуют об их делокализации по пиразольному кольцу. Плоскости всех четырех заместителей при гетероцикле некопланарны с ним, а их ориентация характеризуется следующими торсионными углами: N7N6C21C22 85.6°, N6C12C13C14 115.8°, C10C11C28C29 37.4° и O4C9C10N7 35.4°. В оксамоильном фрагменте две карбонильные группы *транс*-ориентированы друг относительно друга. В этоксифенильном заместителе группа C₂H₅O копланарна с фенильным кольцом. В кристалле нет межмолекулярных водородных связей и иных укороченных контактов.

Метил 1-(4-толил)-4-(4-толилоксамоил)-5-(4-этоксифенил)пиразол-3-карбоксилат (3). К раствору 0.01 моль 5-метоксикарбонил-1-(4-толил)-4-(4-этоксibenзоил)-1*H*-пиррол-2,3-диона (**1**) в 20 мл абсолютного бензола добавили раствор 0.01 моль 4-толилгидразина (**2**) в 10 мл абсолютного бензола, кипятили в течение 15 мин, охладили. Образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровали. Выход 61%, т.пл. 196-197°C (из этилацетата). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3308 (NH), 1745 (COO). 1695 (C=O). 1535 (амид II). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.27 т (3H, CH₃CH₂O, J = 6.5 Гц), 2.25 с (6H, 2CH₃); 3.70 с (3H, OCH₃), 4.01 к (2H, CH₂O, J = 6.5 Гц); 6.71-7.78 гр.с (12H, 3C₆H₄), 10.61 с (1H, NH). Найдено, %: C, 70.12; H, 5.44; N, 8.40. C₂₉H₂₇N₃O₅. Вычислено, %: C, 70.01; H, 5.47; N, 8.40.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы соединения **3** принадлежат к триклинной сингонии: $a = 10.174(5)$, $b = 14.222(6)$, $c = 10.273(8)$ Å, $\alpha = 114.31(6)$, $\beta = 101.64(2)$, $\gamma = 94.59(4)^\circ$, $V = 1304.5(1)$ Å³, $d = 1.267$ г/см³, пространственная группа PO , $Z = 2$. Параметры элементарной ячейки и экспериментальный набор отражений получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с использованием монохроматизированного CuK α -излучения. Всего измерено 3855 независимых отражений в интервале углов $4.5^\circ < \Theta < 66.4^\circ$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.715$ мм⁻¹). Структура определена прямым статистическим методом и последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически после уточнения координат неводородных атомов в полноматричном анизотропном приближении до $R = 0.060$. Окончательное уточнение привело к значению R -фактора 0.039 по 1826 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Тепловые колебания атомов водорода не уточняли, а зафиксировали в 1.5 раза большими, чем соответствующие величины связанных с ними неводородных атомов. Все расчеты проведены на IBM PC/AT по программам SHELX86 [12] и SHELX-93 [13].

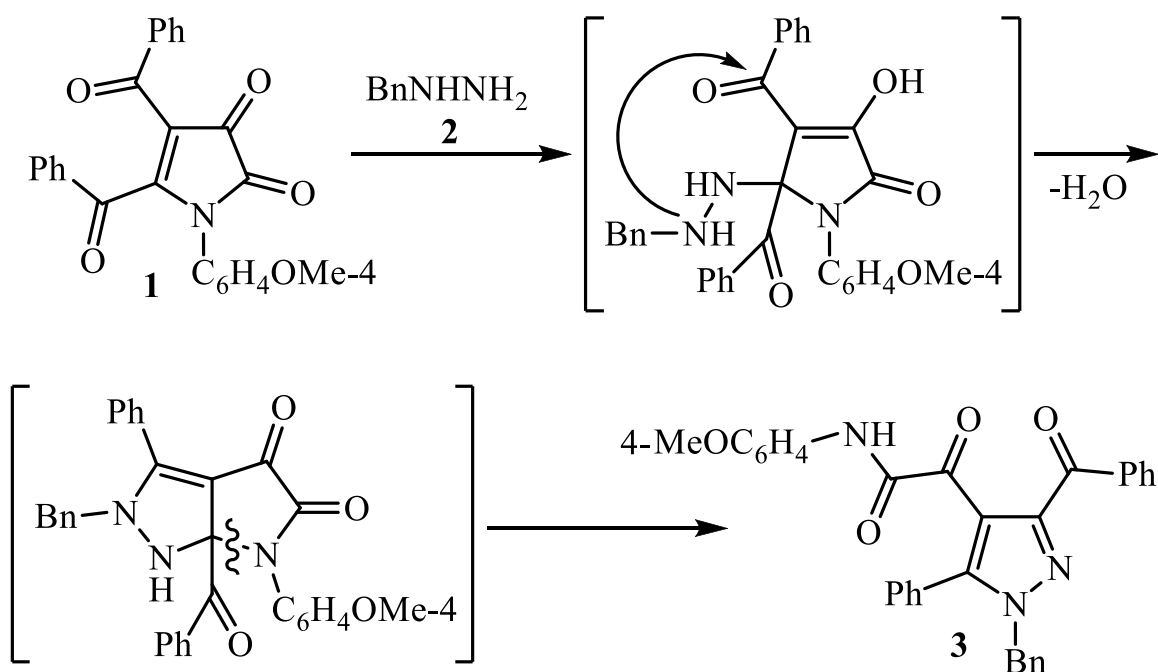
Список литературы

1. Ruhemann S. *J. Chem. Soc.* **1909**, 95, 1603.
2. Mumm O., Munchmeyer G. *Ber.*, **1910**, 43, 3345.
3. Kollenz G. *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 947.
4. Capuano L. and Morsdorf P. *Lieb. Ann.* **1982**, 2178.
5. Андрейчиков Ю.С., Масливец А.Н., Симонова Л.И., Красных О.П., Козлов А.П., Перевозчиков Л.А. *ЖОрХ.* **1987**, 23, 1534.
6. Terpetshnig E., Ott W., Kollez G., Peters K., Peters E.-M., and von Shnering H.G. *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 367.
7. Масливец А.Н., Смирнова Л.И., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ.* **1989**, 25, 1748.
8. Масливец А.Н., Смирнова Л.И., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ.* **1988**, 24, 2205.
9. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Горковец Т.М., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1999**, 3, 610.
10. Coda A.C., Desimoni G., Monaco H.L., Quadrelli P., and Righetti P. *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, 119, 13.
11. Rodier N., Bellaissaoui A., Morpain C., and Laude B. *Acta Crystallogr, Sect. C (Cr. Str. Comm.)*. **1994**, 50, 1171.
12. Sheldrick G.M. *SHELX86. Programme for crystal structure determination*, University of Cambridge, UK, **1986**.
13. Sheldrick G.M. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 593.

N-(4-Метоксифенил)амид 2-(1-бензил-3-бензоил-5-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксоуксусной кислоты

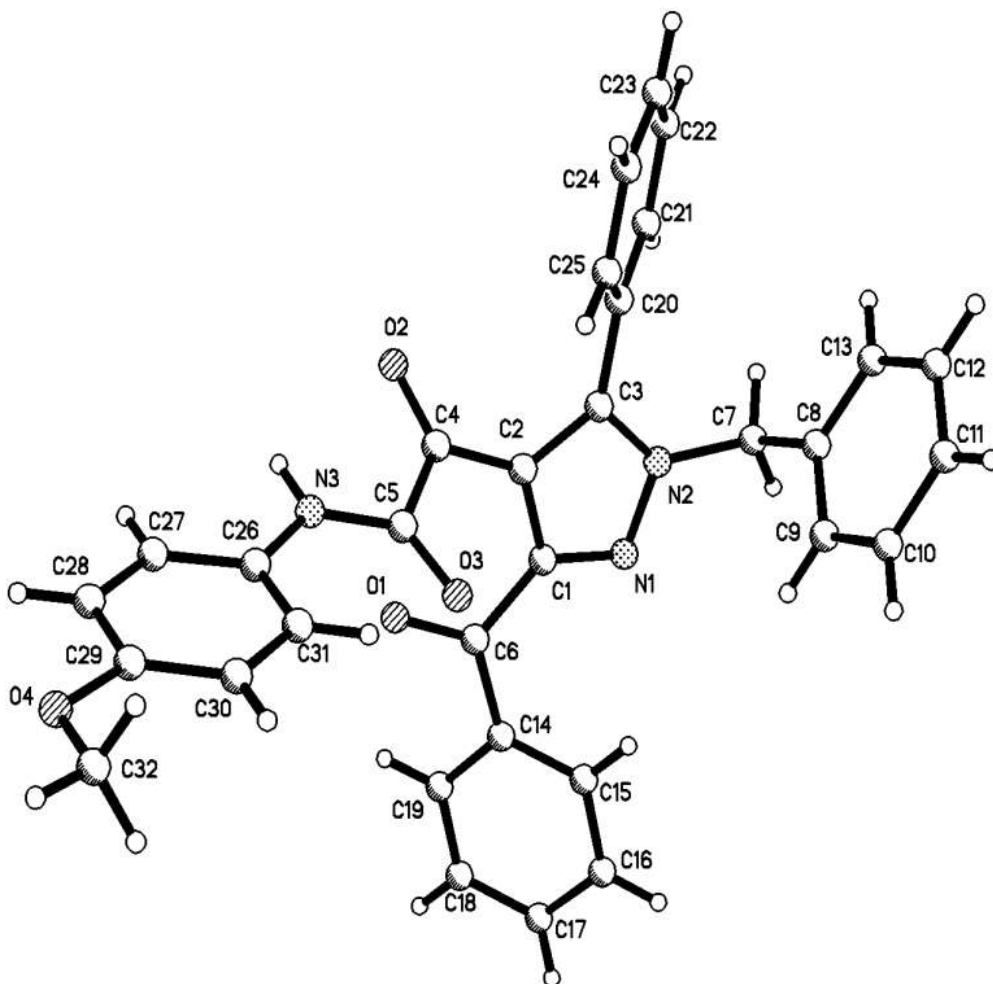
1-Арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с арилгидразинами с образованием замещенных 1,5-диарил-4-(*N*-арилоксамоил)-3-метоксикарбонил-1*H*-пиразолов вследствие последовательной нуклеофильной атаки первичной и вторичной аминогруппами реагентов соответственно атомов углерода в положении 5 и кетонной карбонильной группы ароильного заместителя в положении 4 пирролдионов с последующим расщеплением пирролдионового цикла [1, 2].

При взаимодействии 1-(4-метоксифенил)-4,5-дibenзоил-1*H*-пиррол-2,3-диона (**1**) с бензилгидразином (**2**) в соотношении 1:1, проводимом путем выдерживания раствора реагентов в абсолютном хлороформе при комнатной температуре в течение 20 мин с последующим кипячением в этаноле в течение 20 мин, с хорошим выходом получен N-(4-метоксифенил)амид 2-(1-бензил-3-бензоил-5-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксоуксусной кислоты (**3**), структура которого подтверждена РСА [3].



Образование соединения **3** происходит, по-видимому, вследствие последовательной нуклеофильной атаки соответственно первичной и вторичной аминогруппами бензилгидразина (**2**) атомов углерода в положении 5 и кетонной карбонильной группы бензоильного заместителя в положении 4 пирролдиона **1** и расщепления пирролдионного цикла по связи N¹-C⁵. Описанная реакция представляет собой пример рециклизации пирролдионов под действием гидразинов, т.е. расщепления пирролдионного цикла с замыканием пиразольного цикла.

Общий вид молекулы **3** изображен на рисунке.



*Рисунок. Общий вид молекулы соединения **3**.*

В молекуле **3** все межатомные расстояния, с локализованными двойными связями C2=C3, C1=N1 и карбонильных групп, имеют обычные

для соответствующих атомов значения. Стерическая перегруженность объемными заместителями при пиразольном цикле предопределяет отсутствие π -сопряжения с участием карбонильных групп. Бензоильная группа не плоская. Торсионный угол O1C6C14C19 составляет 21.8° . Атом кислорода O1 отклонен от плоскости гетероцикла на 0.66\AA (торсионный угол N1C1C6O1 155.2°). Отклонение атома кислорода O2 от пиразольного цикла составляет 0.74\AA (угол C3C2C4O2 49.0°), а торсионные углы O2C4C5N3 и C4C5N3C26 равны 17.9° и 18.7° соответственно. Плоскость фенильного кольца при атоме углерода C3 образует с плоскостью пиразольного кольца двугранный угол 128.4° . Ориентация бензильного фрагмента характеризуется торсионным углом N2C7C8C9 58.1° . Молекулы в кристалле связаны не очень сильной межмолекулярной водородной связью N3-H3...O2, с параметрами $r(\text{N3}\dots\text{O2})$ 2.974\AA , $r(\text{H3}\dots\text{O2})$ 2.13\AA и углом при атоме водорода 166° , в centrosymmetric димерные ассоциаты. Иных укороченных межмолекулярных контактов в кристалле не обнаружено.

N-(4-Метоксифенил)амид 2-(1-бензил-3-бензоил-5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-2-оксоуксусной кислоты (3). К раствору 1.0 ммоль соединения **1** в 10 мл абсолютного хлороформа добавляли раствор 1.0 ммоль бензилгидразина в 5 мл абсолютного хлороформа, выдерживали при комнатной температуре 20 мин, образовавшийся осадок отфильтровывали, растворяли в этаноле и кипятили в течение 20 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 76%, т.пл. $177-178^\circ\text{C}$ (этанол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3344, 1683, 1643. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.70 с (3H, OMe), 5.41 с (2H, CH_2Ph), 6.84-8.11 гр.с (19H, 3Ph + C_6H_4), 10.52 с (1H, NH). Найдено, %: C 74.48; H 4.86; N 8.07. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.55; H 4.89; N 8.15.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Желтые хорошо ограненные кристаллы $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$ принадлежат к триклинной сингонии: $a = 11.093(2)$, $b = 11.765(2)$, $c = 13.194(3)$ \AA , $\alpha = 115.75(3)$, $\beta = 90.66(3)$, $\gamma =$

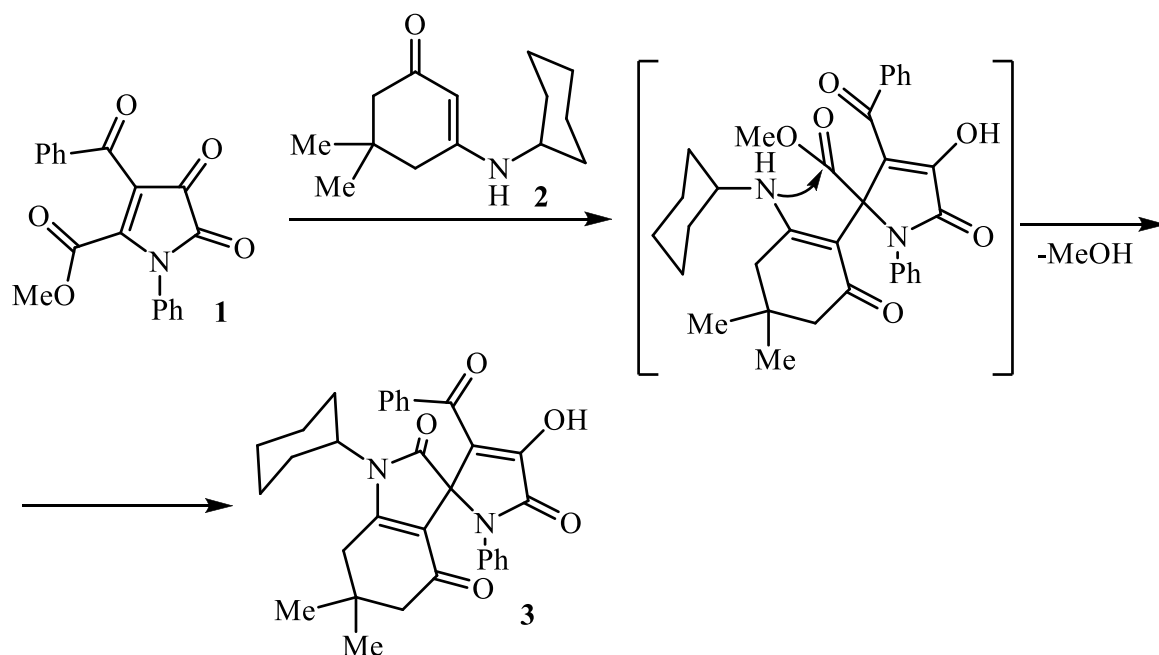
116.00(3)°, $V = 1349.9(5) \text{ \AA}^3$, $M = 515.55$, $d_{\text{выч.}} = 1.268 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении. $2\Theta_{\text{макс.}} \leq 53.2^\circ$ (84% обратного пространства). Всего измерено 4834 отражений, из них 4598 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0126$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.085 \text{ mm}^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [4] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода заданы геометрически и уточнялись по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [5] завершено при $R_1 = 0.0424$, $wR_2 = 0.1060$ по 2431 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0.1247$, $wR_2 = 0.1204$ по всем отражениям (365 уточняемых параметра). $GOOF = 0.956$.

Список литературы

1. Масливец А.Н., Попова Т.М., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*. **1991**, 1566.
2. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Горковец Т.М., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1999**, 3, 610.
3. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2010**, 1540.
4. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
5. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

6,6-Диметил-2,4-диоксо-1-циклогексил-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол)

При взаимодействии метил 1-фенил-3-бензоил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилата (**1**) с N-циклогексил 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-оном (**2**), взятым в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в среде абсолютного бензола при температуре 79-80°C в течение 10 мин (до обесцвечивания реакционной массы), образуется 6,6-диметил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(1-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол) (**3**), структура которого подтверждена РСА [1].



По-видимому, на первой стадии взаимодействия происходит присоединение группы β -СН енаминофрагмента циклического енаминокетона **2** к атому C^2 метил 1-фенил-3-бензоил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилата (**1**) с последующим замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки аминогруппой енаминокетона сложноэфирной карбонильной группы.

Кристаллическая и молекулярная структура 6,6-диметил-2,4-диоксо-1-циклогексил-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррола) (**3**) изучена методом РСА. Геометрия молекулы соединения **3** представлена на рисунке.

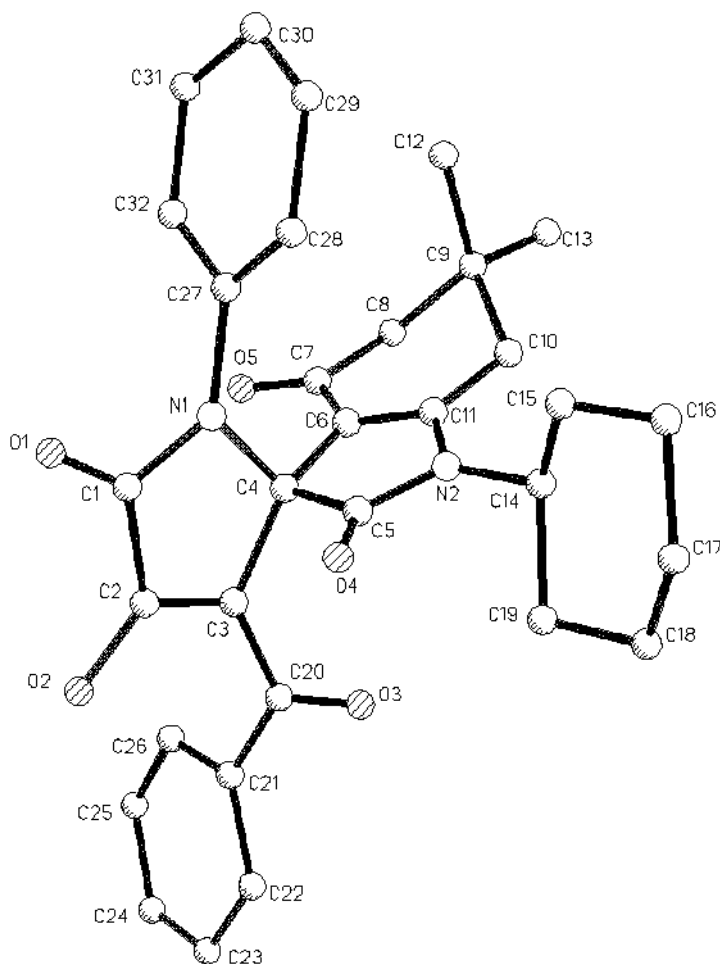


Рисунок. Общий вид молекулы соединения **3**.

Данные РСА как и данные ЯМР ^1H спектроскопии, свидетельствуют о существовании циклогексанонового фрагмента в форме уплощенного кресла. Атом C^6 выходит из плоскости остальных атомов этого цикла, в соответствии с чем в спектрах ЯМР ^1H наблюдаются два синглета метильных групп в области 0.53-0.71 м.д. (псевдоэкв.) и в области 0.79-0.90 м.д. (псевдоакс.), а также две типичных *AB*-системы метиленовых протонов групп C^7H_2 и C^5H_2 в области 1.90-2.15 и 2.12-2.60 м.д. соответственно.

6,6-Диметил-2,4-диоксо-1-циклогексил-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-

индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1H-пиррол) (3). Раствор 1.0 ммоль соединения **1** и 1.0 ммоль енамина **2** в 10 мл абсолютного бензола кипятили 10 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 88%, т.пл. 244-246°C (разл., этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3225 ш (ОН), 1735 (C²=O индол., C⁵=O пиррол.), 1660, 1630 (C⁴=O индол., COPh). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.55 с (3H, Me), 0.88 с (3H, Me), 1.17 м (1H, CH циклогексил.), 1.34 м (2H, CH₂ циклогексил.), 1.62 м (2H, CH₂ циклогексил.), 1.80 м (3H, CH+CH₂ циклогексил.), 1.90, 2.05 д.д (2H, C⁷H₂, J = 16.0 Гц), 2.04 м (2H, CH₂ циклогексил.), 2.44, 2.58 д.д (2H, C⁵H₂, J = 18.1 Гц), 3.74 м (1H, CH циклогексил.), 6.99-7.65 гр.с (10H, 2Ph), 12.23 уш.с (1H, ОН).

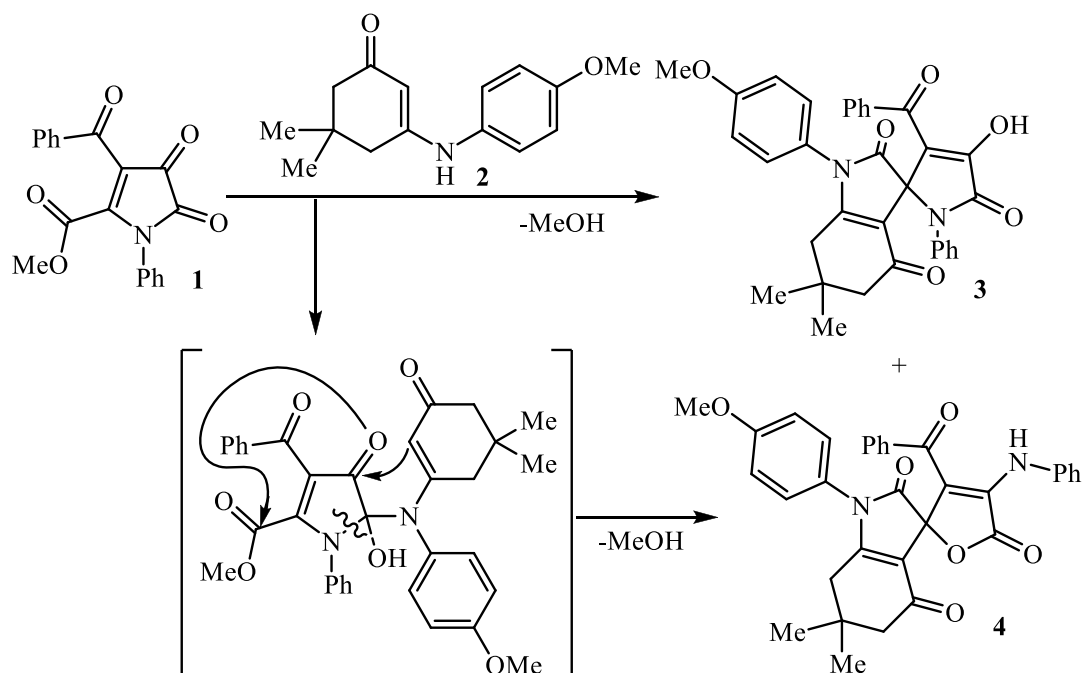
Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы соединения **3** C₃₂H₃₂N₂O₅: a = 16.664(3), b = 14.411(3), c = 15.396(2) Å, α = 64.22(3), β = 69.82(3), γ = 76.59(3)°, V = 3111.15 Å³, Z = 4, пространственная группа *P*-1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении. Всего измерено 7568 отражений, из которых лишь 2613 оказались с $I > 2\sigma(I)$. Структура определена прямым методом по программе SIR92 [2] и уточнена МНК по программе SHELX-97 [3] до R = 0.105. В элементарной ячейке кристалла находятся две кристаллографически независимые молекулы, имеющие идентичное строение. На разностном синтезе электронной плотности выявляются ряд пиков, которые принадлежат молекуле растворителя (вероятно, этилацетату).

Список литературы

1. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ЖОрХ*. **2004**, *40*, 1840.
2. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.*, **1993**, *26*, 343.
3. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

6,6-Диметил-1-(4-метоксифенил)-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-5-оксо-4-фениламино-2,5-дигидрофуран)

При взаимодействии метил 1-фенил-3-бензоил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилата (**1**) с 3-(4-метоксифениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-оном (**2**), взятым в соотношении 1:1, проводимом при кипячении в абсолютном бензоле при температуре 79-80°C в течение 10 мин кроме ожидаемого 6,6-диметил-1-*n*-метоксифенил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-1-фенил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррола) (**3**) в качестве минорного продукта образуется 6,6-диметил-1-(4-метоксифенил)-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-5-оксо-4-фениламино-2,5-дигидрофуран) (**4**), структура которого установлена по данным РСА [1, 2].



Образование соединения **4** происходит вследствие первоначального присоединения группы NH енаминокетона **2** к атому углерода в положении 5 соединения **1**, расщепления цикла по связи N¹-C⁵ и последующего внутримолекулярного замыкания «нового» пиррольного цикла вследствие внутримолекулярного нуклеофильного присоединения группы β-СН енаминофрагмента енаминокетона к кетонной карбонильной группе с

образованием полуацетальной гидроксильной группы, в свою очередь атакующей сложноэфирную карбонильную группу и отщепления метанола.

Геометрия молекулы соединения **4** представлена на рисунке.

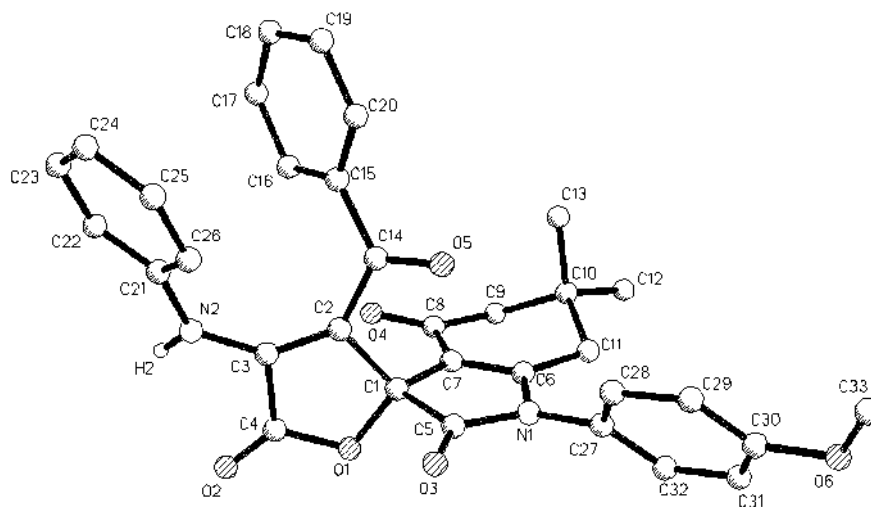


Рисунок. Молекулярная структура соединения **4**.

Двойные связи локализованы без заметного влияния π -сопряжения. Все межатомные расстояния и валентные углы имеют обычные для соответствующих атомов значения. Циклогексеновое кольцо имеет конформацию “конверт” с перегибом по линии C9...C11 в 137.6°. Бензольное кольцо метоксифенильного заместителя образует с плоскостью пиррольного кольца угол 56.0°, торсионный угол C6N1C27C28 равен 117.2°. Ориентация бензоильного фрагмента относительно фуранового кольца характеризуется следующими торсионными углами: C1C2C14O5 –29.2° и C2C14C15C16 –24.0°, а анилинового фрагмента – торсионными углами C2C3N2C21 17.4° и C3N2C21C22 145.9°. В кристалле молекулы связаны межмолекулярными водородными связями N2-H2...O4 (2.943 Å), образуя centrosymmetric димерные ассоциаты.

6,6-Диметил-1-*n*-метоксифенил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-5-оксо-4-фениламино-2,5-дигидрофуран) (4). Раствор 1.0 ммоль соединения **1** и 1.0 ммоль енамина **2** в 10 мл абсолютного бензола кипятили 10 мин, охлаждали, образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровывали. Маточный раствор упарили наполовину, охлаждали, образовавшийся осадок соединения **4** отфильтровывали. Выход

24%, т.пл. 185-187°C (разл., этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3283 (NH), 1790 ($\text{C}^5=\text{O}$ фуран.), 1761 ($\text{C}^2=\text{O}$ индол.), 1655 ($\text{C}^4=\text{O}$ индол.), 1626 (COPh). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.69 с (3H, Me), 1.01 с (3H, Me), 1.98, 2.36 д.д (2H, C^7H_2 , $J = 16.0$ Гц), 2.16, 2.70 д.д (2H, C^5H_2 , $J = 18.4$ Гц), 3.85 с (3H, MeO), 6.71-7.45 гр.с (14H, 2Ph+C₆H₄), 9.31 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.86 (C^6), 33.95 (Me), 35.96 (C^7), 50.21 (C^5), 55.50 (MeO- n), 83.05 (C-спиро), 108.52, 114.95, 117.94, 120.16, 123.28, 125.16, 128.04, 128.36, 128.70, 132.84, 132.96, 137.23, 140.55, 159.58 ($\text{C}^\alpha\text{-OMe}$), 167.97 (C^{7a}), 169.07 ($\text{C}^5\text{'O}$), 173.16 (C^2O), 190.11 (PhC=O), 190.62 (C^4O).

Рентгеноструктурное исследование соединения 4. Кристаллы соединения **4** $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 10.408(2)$, $b = 9.469(2)$, $c = 28.903(6)$ Å, $\beta = 96.03(3)^\circ$, $V = 2832.7(10)$ Å³, $M = 548.57$, $d_{\text{выч.}} = 1.286$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении ($2\theta \leq 50.12^\circ$). Всего измерено 5093 отражений, из которых 4816 независимые ($R_{\text{int}} = 0.0605$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.089$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и уточнялись МНК только их позиционные параметры. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [3], завершено при $R_1 = 0.0530$, $wR_2 = 0.1307$ по 1789 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$, $GOOF$ 0.851.

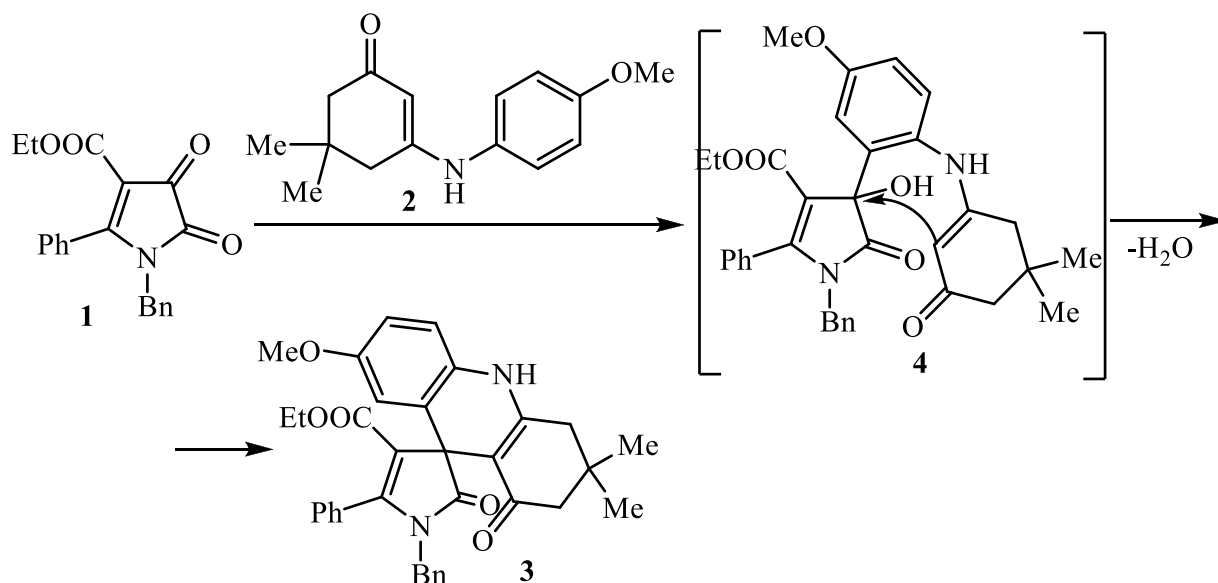
Список литературы

1. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2006**, 42, 787.
2. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ЖОрХ*. **2007**, 43, 1339.
3. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

Этил 1'-бензил-3,3-диметил-7-метокси-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1*H*-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат

Примеры гетероциклизаций 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием бинуклеофилов с участием самого пирролдионного фрагмента малоизученны. Взаимодействие замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином приводит к аннелированию пиррольного цикла хиноксалиновым фрагментом по стороне [b] с образованием пирроло[2,3-*b*]хиноксалинов [1]. Описано [3+3]-нуклеофильное присоединение циклических енаминов, как СН,NH 1,3-бинуклеофилов, к атомам углерода в положении 5 и 3 1*H*-пиррол-2,3-дионов [2].

При взаимодействии 1-бензил-5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диона (этил 1-бензил-4,5-диоксо-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-карбоксилата) (**1**) [3] с 3-(4-метоксифениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-еноном (**2**) в соотношении 1:1 при кипячении раствора реагентов в абсолютном *m*-ксилоле в течение 5 ч (контроль ТСХ) с хорошим выходом получен этил 1'-бензил-3,3-диметил-7-метокси-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1*H*-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (**3**), структура которого установлена по данным РСА [4].



Образование соединения **3** происходит, по-видимому, вследствие первоначального присоединения активированной группы *орто*-СН арильного заместителя циклического енамина **2** к атому углерода в положении 3 пирролдиона **1** и образования промежуточного соединения **4** с последующей внутримолекулярной циклизацией с участием группы β -СН енаминового фрагмента. Описанная реакция представляет собой первый пример прямой спиро-гетероциклизации замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием *N*-арилзамещенных енаминов, участвующих в реакции в качестве СН,СН 1,5-бинуклеофилов, а также синтеза малодоступной гетероциклической системы спиро[акридин-9,3'-пиррола].

Общий вид молекулы соединения **3** показан на рисунке.

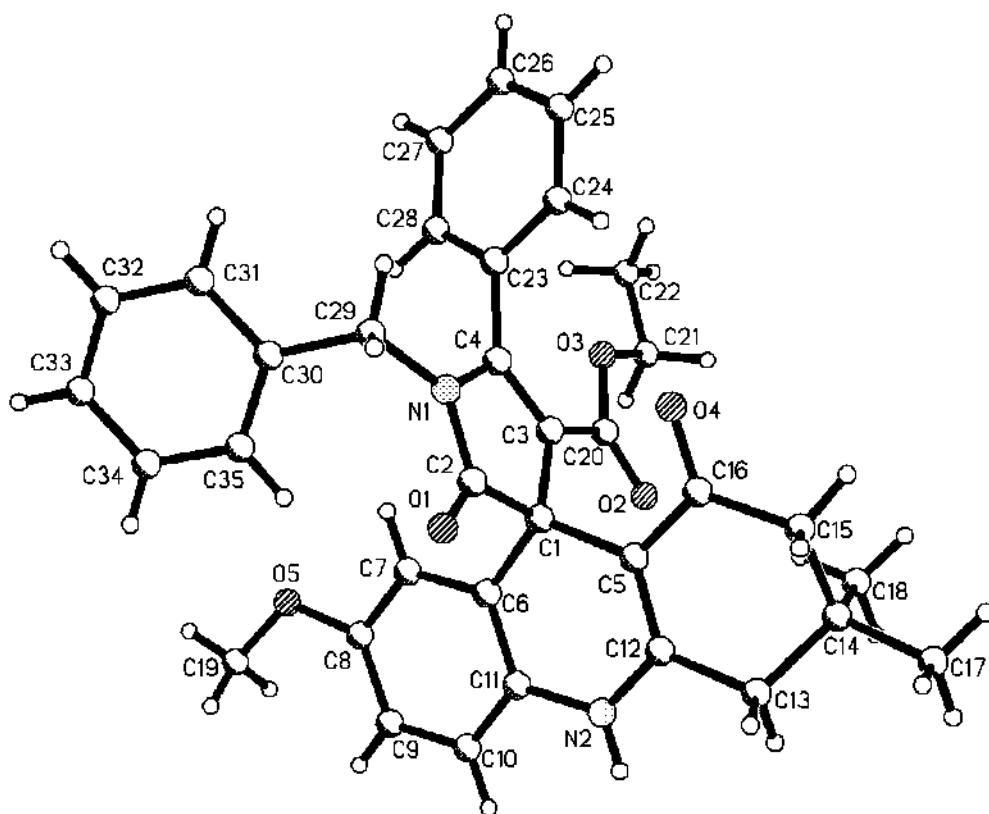


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 3.

Плоскости гетероциклов в спиро-узле взаимно ортогональны. Этоксикарбонильная группа находится в плоскости пиррольного кольца, а метоксигруппа – в плоскости акридинового цикла. Плоскость фенильного

заместителя образует с плоскостью пиррольного кольца двугранный угол 92.6° (торсионный угол $N1C4C23C24$ 85.1°). Ориентация бензильного заместителя характеризуется торсионными углами $C4N1C29C30$ 94.5° и $N1C29C30C31$ -147.0° . Все длины связей и валентные углы в молекуле хорошо согласуются с обычными для соответствующих атомов значениями. В кристалле молекулы связаны в димерные centrosymmetric ассоциаты межмолекулярными водородными связями $N2-H2...O1$. Расстояние $N2...O1$ равно $2.830(4)$ Å. Иные укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

Этил 1'-бензил-3,3-диметил-7-метокси-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3). Раствор 1.0 ммоль соединения **1** и 1.0 ммоль енамина **2** в 15 мл абсолютного *m*-ксилола кипятили в течение 5 ч, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 78%, т.пл. $268-269^\circ\text{C}$ (толуол). ИК спектр (вазелиновое мало), cm^{-1} : 3256 ш (NH), 1687 (COO, $C^2=O$), 1626 ($C^1=O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.74 т (3H, CH_2CH_3 , $J = 6.8$ Гц), 0.99 с (3H, Me), 1.08 с (3H, Me), 2.06 д, 2.20 д (2H, $C^4\text{H}_2$, $J = 16.4$ Гц), 2.30 д, 2.55 д (2H, $C^2\text{H}_2$, $J = 16.6$ Гц), 3.56 с (3H, OMe), 3.60 м (2H, CH_2CH_3), 4.36 д, 4.65 д (2H, CH_2Ph , $J = 15.6$ Гц) 6.33 с (1H, $C^8\text{H}$), 6.78 д (1H, $C^6\text{H}$, $J = 8.8$ Гц), 6.89 д (1H, $C^5\text{H}$, $J = 8.8$ Гц), 7.06-7.46 гр.с (10H, 2Ph), 9.63 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.23 (CH_3CH_2), 26.26 (Me), 28.89 (Me), 31.90 (C^3), 40.72 (C^4), 43.82 (C^9), 50.08 (CH_2Ph), 52.20 (C^2), 54.88 (OMe), 58.37 (CH_3CH_2), 102.22-155.10 ($C_{\text{аром}}+C^2+C^9+C^4+C^5$), 161.86 (COO), 181.29 (C^{4a}), 191.46 (C^1). Найдено, %: C 74.80; H 6.03; N 5.00. $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.71; H 6.09; N 4.98.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Бесцветные хорошо ограненные кристаллы $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$ принадлежат к моноклинной сигонии: $a = 12.385(2)$, $b = 9.662(2)$, $c = 24.998(4)$ Å, $\beta = 99.72(1)$, $V = 2948.4(9)$ Å³, $M = 562.64$, $d_{\text{выч.}} = 1.268$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P2(1)/c$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х

кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении. $2\Theta_{\text{макс.}} = 50.0^\circ$ (85.7%). Измерено 5895 отражений, из которых 4461 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0411$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.085 \text{ mm}^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [5] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и позиционные параметры уточнены по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [6] завершено при $R_1 = 0.0582$ и $wR_2 = 0.0974$ по 1649 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. Число уточняемых параметров 379. $GOOF = 0.893$

Список литературы

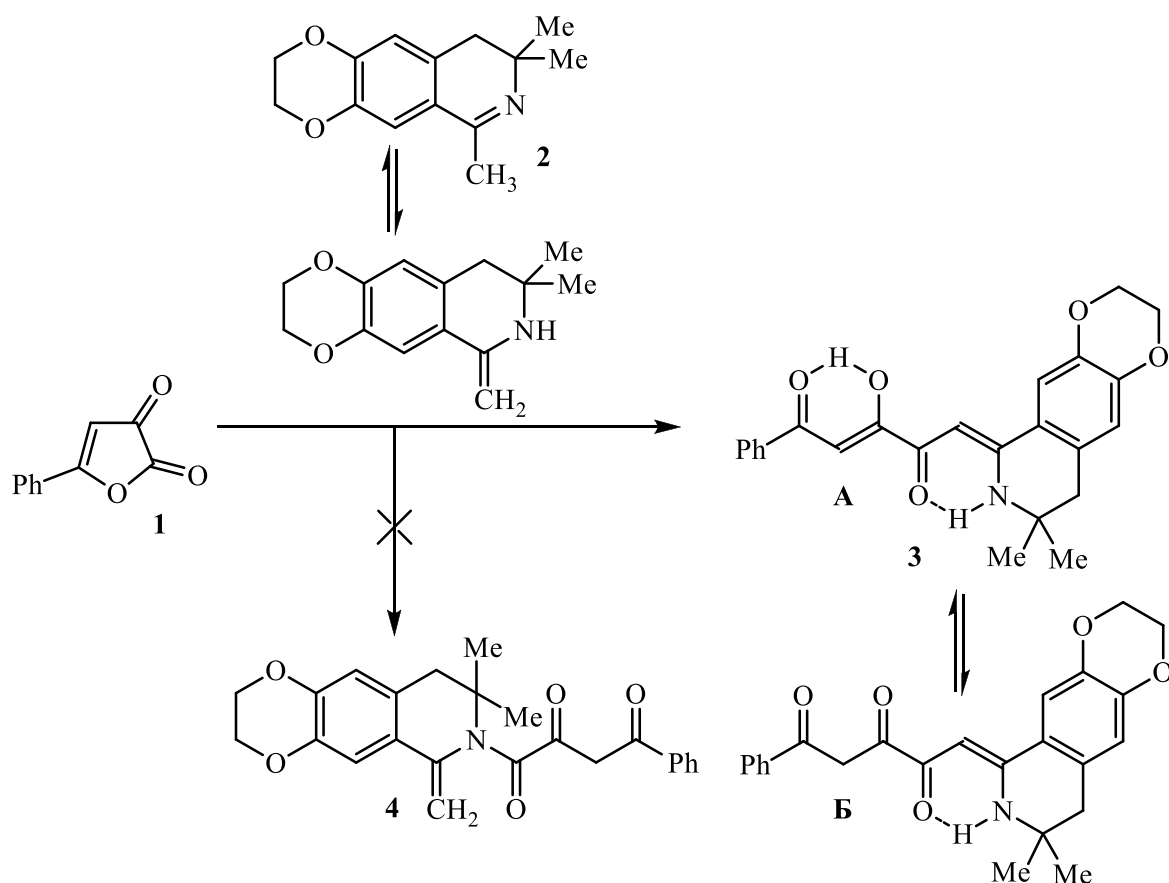
1. Purkayastha M. L., Chandrasekharam M., Ila H. and Junjappa H. Cyclocondensation. *Indian J. of Chem.*, **1991**, 30B (7), 646.
2. Денисламова Е.С., Банникова Ю.Н., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 777.
3. Sano T., Horiguchi Y., Toda J., Imafuku K., Tsuda Y. *Chem. Pharm. Bull*, **1984**, 32, 497.
4. Силайчев П.С., Дмитриев М.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2010**, 46, 1173.
5. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343.
6. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

(2Z,5Z)-3-Гидрокси-5-(8,8-диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксино[2,3-g]изохинолин-6(7H)-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион

В литературе имеются противоречивые сведения о реакциях 5-арилфуран-2,3-дионов с 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами [1, 2]. Описано ацилирование 5-арилфуран-2,3-дионами группы NH енаминоформы 1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолина с образованием N-ароилпирувоил-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-2-метиленизохинолинов [1] и ацилирование 5-фенилфуран-2,3-дионом группы β -СН енаминоформы 1-метил-3,3-пентаметилен-3,4-дигидроизохинолина с образованием (2Z,5Z)-3-гидрокси-5-(3,3-пентаметилен-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-диона [2]. Было предпринято исследование указанных реакций для определения структуры образующихся продуктов современными физико-химическими методами исследования.

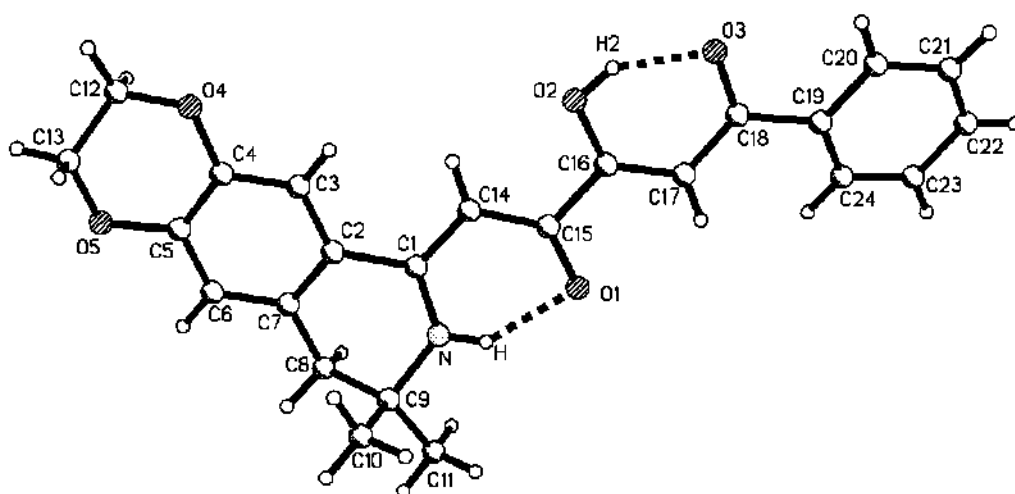
При взаимодействии 5-фенилфуран-2,3-диона (**1**) с 3,3-диметил-1-метил-3,4-дигидроизохинолином (**2**) в соотношении 1:1, проводимом путём кипячения в абсолютном хлороформе в течение 30 мин (до исчезновения ярко-желтой окраски исходного фурандиона) с хорошим выходом получен (2Z,5Z)-3-гидрокси-5-(8,8-диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксино[2,3-g]изохинолин-6(7H)-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион (**3**), структура которого подтверждена данными РСА [3]. Спектральные характеристики соединения **3** свидетельствуют о его существовании в растворе в ДМСО- d_6 в виде смеси енольной формы **A** и дикетонной формы **B** в соотношении ~9:1.

По-видимому, при описываемом взаимодействии происходит ацилирование группы β -СН таутомерной енаминоформы изохинолина **2** карбонильной группой в положении 2 5-фенилфуран-2,3-диона (**1**) с последующим раскрытием фурандионного цикла по связи O^1-C^2 , как описано для реакций 5-арилфуран-2,3-дионов с OH, SH и NH моно- и бинуклеофилами [4].



Ранее приписываемую для соединений **3** структуру N-бензоилпирувоил-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-2-метиленизохинолинов (**4**) [1] следует считать ошибочной.

Общий вид молекулы соединения **3** показан на рисунке.



*Рисунок. Общий вид молекулы соединения **3**.*

Несмотря на малое число значимых экспериментальных отражений, длины связей и валентные углы хорошо согласуются с обычными для соответствующих атомов значениями. В молекуле имеются две прочные внутримолекулярные водородные связи N-H...O1 (2.612 Å) и O2-H2...O3 (2.516 Å) с образованием двух шестичленных колец. В этих кольцах заметно сильное сопряжение, выражающееся в удлинении двойных связей и укорочении одинарных. Так, длины двойных связей C1=C14 и C15=O1 равны 1.401 Å и 1.266 Å, а одинарных связей N-C1 и C14-C15 1.329 Å и 1.415 Å. Аналогичная картина наблюдается и во втором кольце: длины двойных связей C18=O3 и C16=C17 равны 1.296 Å и 1.389 Å, а одинарных связей C17-C18 и C16-O2 равны 1.394 Å и 1.322 Å. Такая сильная делокализация двойных связей при образовании внутримолекулярной водородной связи наблюдается достаточно часто. В качестве примера можно привести 1-гидрокси-4а-метил-2,3,4,4а-тетрагидроксантен-9-он [5] и 1-(3-метил-1-фенил-5-оксопиразол-4-илиден)-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин диаква-динитрат меди (II) [6]. Вместе с тем расстояние C15-C16, равное 1.512 Å, идеально совпадает с значением одинарной связи для sp^2 -гибридизованных атомов углерода, что свидетельствует об отсутствии существенного сопряжения между этими двумя кольцами, хотя они мало отклонены от копланарности. Торсионный угол O1C15C16O2 равен 174.1°. Аналогичное можно констатировать и относительно бензольного кольца и заместителя при нем – расстояние C18-C19 равно 1.495 Å, а торсионный угол O3C18C19C20 – 8°. Таким образом, атомы водорода приблизительно равновероятно находятся у атомов N и O1 и у атомов O2 и O3. Присутствие дикетонной формы **Б** в твердой фазе следует исключить, т.к. связи C16-C17 и C17-C18 выровнены и укорочены, а в противном случае они должны быть несколько удлинены. Пиридиновый цикл имеет конформацию искаженной софы. Атомы N и C9 отклонены от плоскости остальных четырех атомов на 0.29 Å и 0.79 Å соответственно в одну и ту же сторону. Конформация диоксанового кольца – несколько искаженное полукресло. Атомы C12 и C13 отклонены от

плоскости остальных четырех атомов на 0.43 Å и 0.25 Å, но в разные стороны. Межмолекулярные водородные связи и укороченные контакты в кристалле не наблюдаются.

(2Z,5Z)-3-Гидрокси-5-(8,8-диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксина- [2,3-g]изохинолин-6(7H)-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион (3). Раствор 3.0 ммоль 5-фенилфуран-2,3-диона (**1**) и 3.0 ммоль изохинолина **2** в 20 мл абсолютного хлороформа кипятили 30 мин, охлаждали, образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровывали. Выход 87%, т.пл. 177-178 °С. (разл., этанол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3195 ш (NH в ВВС, OH в ВВС), 1601 ш (CO в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (форма А): 1.30 с (6H, 2Me), 2.84 с (2H, C⁴H₂), 4.29-4.35 м (4H, CH₂CH₂), 6.35 с (1H, C⁵H), 6.87 с (1H, CH аром.), 7.14 с (1H, C²H), 7.37 с (1H, CH аром.), 7.56-8.06 гр.с (5H, Ph), 12.02 с (1H, NH), 15.91 уш.с (1H, OH); (форма Б): 1.26 с (6H, 2Me), 2.81 с (2H, C⁴H₂ изохин.), 4.29-4.35 м (4H, CH₂CH₂), 4.48 с (2H, C²H₂), 6.13 с (1H, C⁵H), 6.85 с (1H, CH аром.), 7.30 с (1H, CH аром.), 7.54-7.99 гр.с (5H, Ph), 11.54 с (1H, NH). Найдено, %: C 71.02; H 5.84; N 3.32. C₂₄H₂₃NO₅. Вычислено, %: C 71.10; H 5.72; N 3.45.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Светло-оранжевые кристаллы C₂₄H₂₃NO₅ в виде тонких пластинок (~0.1мм) принадлежат к ромбической сингонии: $a = 10.225(2)$, $b = 11.493(2)$, $c = 17.571(4)$ Å, $V = 2064.9(7)$ Å³, $M = 405.43$, $d_{\text{выч.}} = 1.304$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $Pca2_1$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении ($2\theta \leq 50.12^\circ$). Кристаллы очень слабо отражают. Всего измерено 1899 независимых отражений, из которых только 746 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.092$ mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [7] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода заданы геометрически.

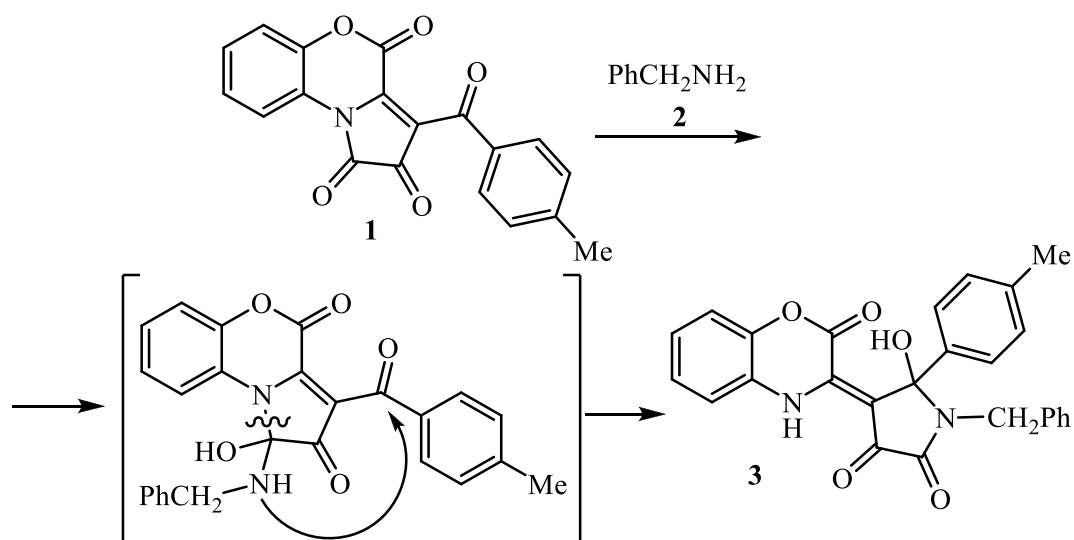
Следует при этом отметить, что на разностных синтезах атомы водорода H и H₂ неизменно локализовывались при атомах азота и кислорода O₂ соответственно. Полноматричное анизотропное уточнение МНК (неводородных атомов) по программе SHELX-97 [8] завершено при $R_1 = 0.0504$ и $wR_2 = 0.1210$ по 746 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ (271 уточняемых параметра). $GOOF = 0.903$.

Список литературы

1. Андрейчиков Ю.С., Шкляев В.С., Александров Б.Б., Ионов Ю.В., Вахрин М.И. *ХГС*. **1982**, 420.
2. Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **1996**, 32, 319.
3. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 743.
4. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов А.П., Колленц Г., Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шуров С.Н. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*. Пермь, изд-во Перм. ун-та, **1994**, 5.
5. Nising C.F., Ohnemuller U.K., Fridrich A., Lesch B., Steiner J., Schnockel H., Nieder M., Brase S. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3647.
6. Sokol V.I., Davydov V.V., Merkur`eva N.Yu., Sergienko V.S., Al-Salekh O.A., Shklyayev Yu.V. *Zh. Neorg. Khim.* **2004**, 49, 1614.
7. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
8. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

(Z)-3-[1-Бензил-5-гидрокси-2,3-диоксо-5-(4-метилфенил)-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-пиррол-4-илиден]-2*H*-1,4-бензоксазин-2-он

При взаимодействии 3-(4-метилбензоил)пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (**1**) с бензиламином (**2**) в среде абсолютного ацетонитрила при комнатной температуре в соотношении 1:1 получен (Z)-3-[1-бензил-5-гидрокси-2,3-диоксо-5-(4-толил)-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-пиррол-4-илиден]-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-он (**3**), структура которого подтверждена данными РСА [1].



По-видимому, соединение **3** образуется в результате нуклеофильной атаки бензиламином карбонильной группы в положении *1* молекулы пирролобензоксазинтриона **1** и расщепления пирролдионного цикла по связи C^1-N^{10} с последующим присоединением бензиламидной группы NH к карбонильной группе 4-толуильного заместителя.

Общий вид молекулы соединения **3** показан на рисунке 1. Плоскости 4-толильного и бензильного фрагментов ортогональны плоскости пятичленного цикла и имеют относительно последнего биссектральную ориентацию. Угол между плоскостями бензольных колец равен 80.7° . Оксазиновый цикл практически плоский со слабо выраженным отклонением к форме конверта. Перегиб по линии O1...C8 составляет 5° . Плоскость

пиррольного кольца образует с плоскостью бензоксазинового фрагмента угол 8° , а торсионный угол N6C8C18C17 равен 4.3° .

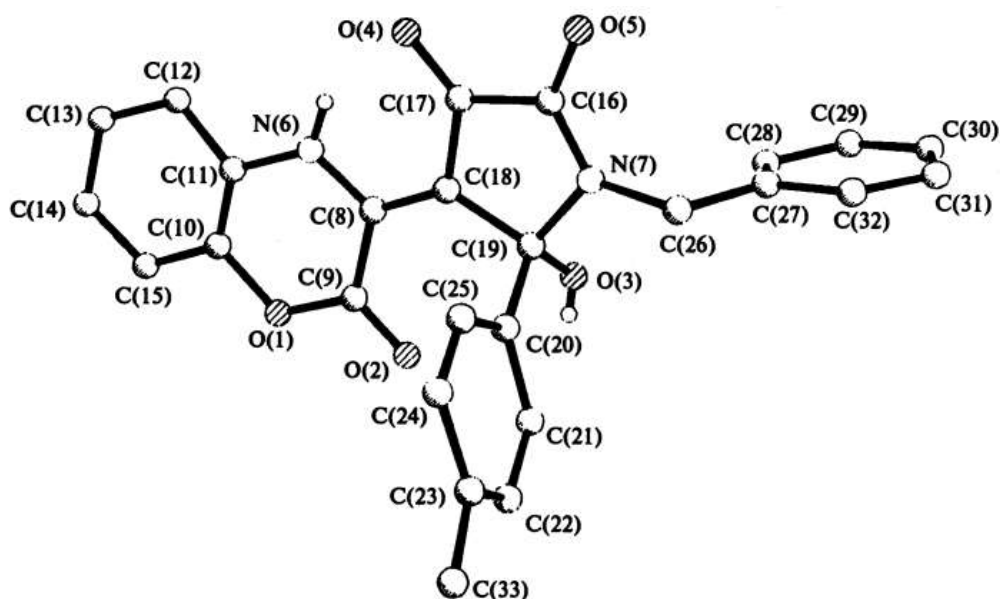


Рисунок 1. Общий вид молекулы соединения 3.

Отклонение пиррольного и оксазинового циклов от планарности обусловлено, по-видимому, различием стерических взаимодействий атома O2 с атомами O3 и C20. Оба гетероцикла образуют единую сопряженную систему, о чем свидетельствует не только цвет кристаллов, но и увеличенная (по сравнению с двойной связью) длина связи C8-C18 (1.39 \AA). Плоское строение стабилизируется также внутримолекулярной водородной связью N...O4, где расстояние N...O4 равно 1.97 \AA , а угол NHO составляет 135° .

В кристалле соединения **3** атом O4 образует водородную связь и с молекулой кристаллизационной воды (см. рисунок 2). Расстояние O4...O34 равно 2.79 \AA , а O4...H34b – 1.99 \AA , что позволяет интерпретировать связь O4...H34b как достаточно прочную водородную связь. Участие атома кислорода O4 в образовании двух водородных связей O4...O34 и O4...N приводит к увеличению длины карбонильной связи C17-O4 (1.249 \AA). Молекула воды образует еще одну водородную связь (2.96 \AA) с атомом O5 второй молекулы соединения **3**, связанной с первой центром симметрии (расстояние O5...H34b 2.30 \AA). В результате в кристалле образуются

центросимметричные димерные ассоциаты, связанные водородной связью и состоящие из двух молекул соединения **3** и двух молекул воды.

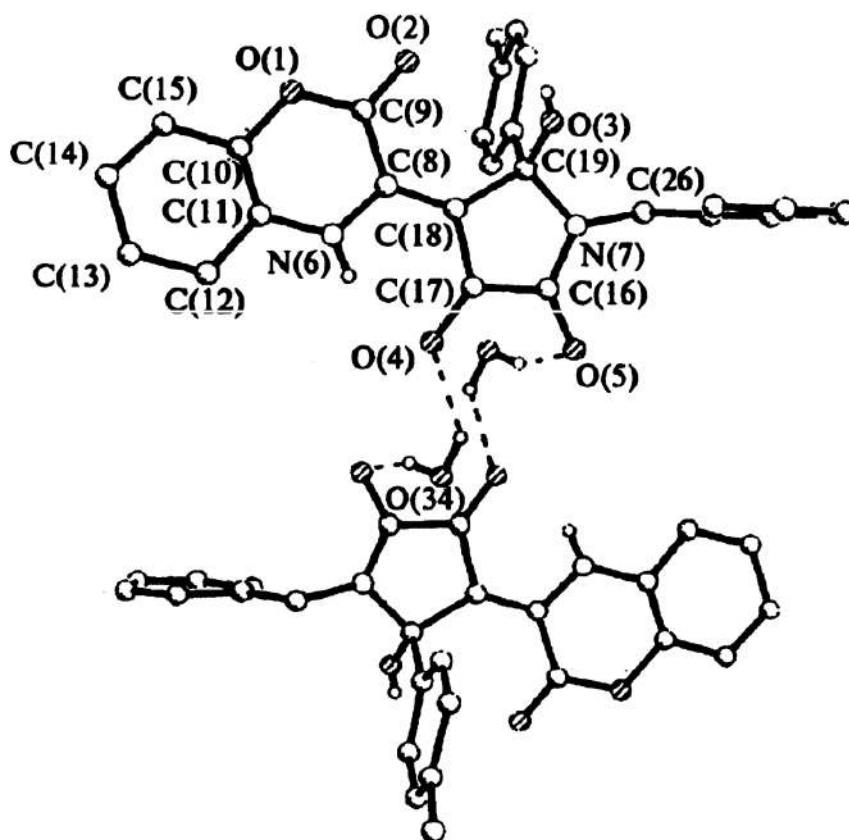


Рисунок 2. Димерный ассоциат с молекулой кристаллизационной воды.

Наряду с этим димерные ассоциаты имеют и между собой укороченный межмолекулярный контакт между атомами кислорода воды (O34) и гидроксильной группы (O3), равный 2.83 Å, что соответствует длине водородной связи. Однако атом водорода H3 на разностных синтезах электронной плотности неизменно локализуется на противоположной стороне контакта O34...O3. Расстояние C19...O3 1.400 Å соответствует ординарной связи, т.е. ее удлинения не происходит вследствие участия атома O3 в водородной связи. Тем не менее не исключено, что атом водорода H3 локализован неверно и между атомами O34 и O3 существует водородная связь.

(Z)-3-(1-Бензил-5-гидрокси-2,3-диоксо-5-(4-метилфенил)-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пиррол-4-илиден)-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-2-он (3). К раствору 10 ммоль соединения **1** в 30 мл безводного ацетонитрила добавляли по каплям 10 ммоль бензиламина (**2**), через 10 мин образовавшийся осадок отфильтровывали. Перекристаллизовывали из хлороформа. Выход, 79 %, т.пл., 167-169°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3436 (ОН), 3000 ш (N^4H), 1780 (COO), 1704 ($\text{C}^2=\text{O}_{\text{пиррол}}$), 1598 ш ($\text{C}^3=\text{O}_{\text{пиррол}}$). Спектр ЯМР¹H (CDCl_3) δ , м.д.: 2.32 с (3H, Me), 4.13 д (1H, CH_2 , $J = 15.2$ Гц), 4.55 д. (1H, CH_2 , $J = 15.2$ Гц), 5.17 с (1H, ОН), 7.15 м (13H, $3\text{C}_6\text{H}_4$), 13.07 с (1H, ОН). Найдено, %: С 70.87, Н 4.58, N 6.11. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ Вычислено, %: С 70.89, Н 4.58, N 6.36.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы соединения **3** триклинные: $a = 14.631(6)$, $b = 7.112(4)$, $c = 11.825(7)$ Å, $\alpha = 111.71(1)$, $\beta = 80.15(3)$, $\gamma = 90.80(1)^\circ$, $V = 1124.69$ Å³, $M = 458.45$, $d_{\text{выч.}} = 1.354$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Параметры ячейки интенсивности 1936 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ (из 2913) измерены на 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении ($2\Theta < 43.9^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Окончательный фактор расходимости $R = 0.061$. Атомы водорода не уточняли. Поправки на поглощение не вводили. Все расчеты выполнены на РС/АТ с использованием комплекса программ AREN [2].

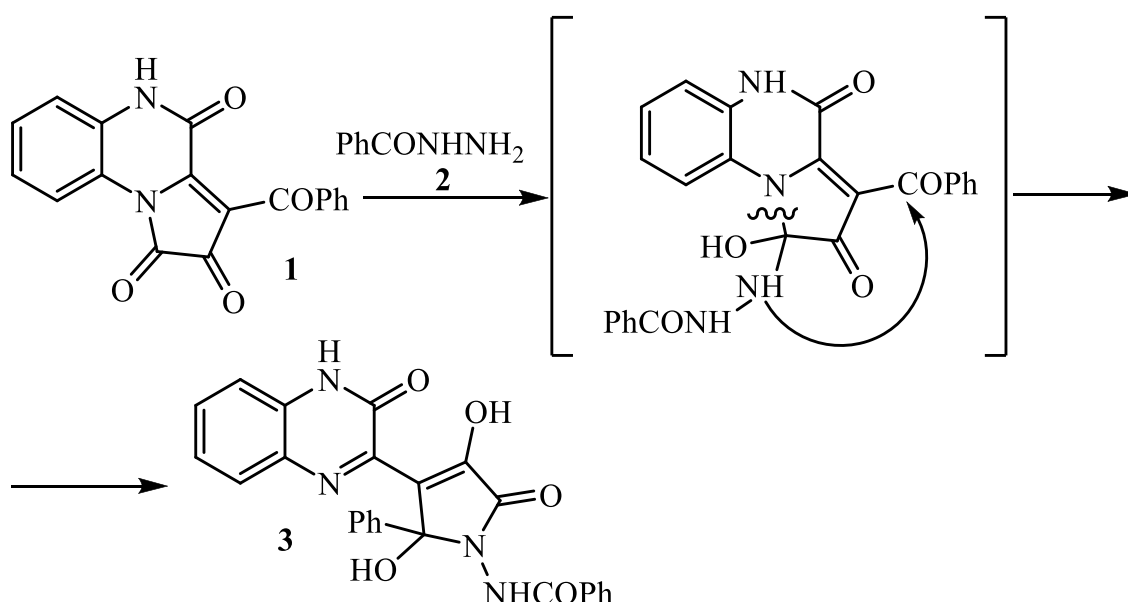
Список литературы

1. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Машевская И.В., Андрейчиков Ю.С. Атовмян Л.О. *Изв. А.Н. Сер. Хим.* **1997**, 566.
2. Андрианов В.И. *Кристаллография.* **1987**, 32, 228.

N-[2,4-Дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2-фенилпиррол-1-ил]бензамид

Реакции рециклизации и гетероциклизации 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [*a*] различными гетероциклами, под действием бинуклеофильных реагентов являются удобным методом построения разнообразных гетероциклических систем [1-3]. Ранее показано, что аннелирование пирролдионового цикла хиноксалиновым фрагментом приводит к образованию своеобразной поликарбонильной гетероциклической системы пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-триона, которая в большинстве случаев не подвергается расщеплению под действием нуклеофильных реагентов, что позволяет производить на ее основе нуклеофильную «надстройку» новых гетероциклов [1, 4, 5]. Вместе с тем, при исследовании реакции 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов с бензиламином впервые отмечена рециклизация пирролдионового цикла, приводящая к образованию 3-(2-арил-1-бензил-2,4-дигидрокси-5-оксо-1*H*-пирролидин-3-ил)-хиноксалин-2(1*H*)-онов [6]. С целью исследования влияния структуры нуклеофильного реагента на реализацию одной из нескольких возможных нуклеофильных превращений 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов изучена реакция с гидразидом бензойной кислоты [7].

При взаимодействии 3-бензоилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-триона (**1**) с гидразидом бензойной кислоты (**2**) в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в среде абсолютного ацетонитрила в течение 2 мин (до исчезновения темно-фиолетовой окраски исходного пирролохиноксалинтриона) образуется N-[2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2-фенилпиррол-1-ил]бензамид (**3**), структура которого подтверждена РСА [8].



Соединение **3** – светло-желтое кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, плавящееся с разложением, легкорастворимое в ДМФА и ДМСО, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в воде и алканах, дающее положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

По-видимому, соединение **3** образуется в результате нуклеофильного присоединения первичной аминогруппы гидразида карбонильной группе в положении *1* пирролдиона **1**, расщепления связи $\text{C}^1\text{-N}^{10}$ и последующего замыкания «нового» пирролдионного цикла в результате присоединения этой же аминогруппы к карбонильной группе ароильного заместителя.

Общий вид молекулы соединения **3** показан на рис. 1.

Как видно из данных РСА молекула соединения **3** стабилизирована внутримолекулярной водородной связью $\text{O}^3\text{-H}^3\cdots\text{O}^1$. Расстояние $\text{O}^3 \cdots \text{O}^1$ равно 2.504 Å. Однако, хиноксалинильный цикл не совсем копланарен с плоскостью пиразольного цикла – угол между их плоскостями равен 12.8° , что, вероятно, определяется упаковкой в кристалле. Фенильное кольцо имеет бисектральную ориентацию к пиразольному циклу и, соответственно, их плоскости ортогональны. Бензоиламинная группа не плоская и ее ориентация

характеризуется торсионными углами $N^4 C^{19} C^{20} C^{21}$ 134.8, $N^3 N^4 C^{19} C^{20}$ 166.5 и $C^5 N^3 N^4 C^{19}$ 67.8.

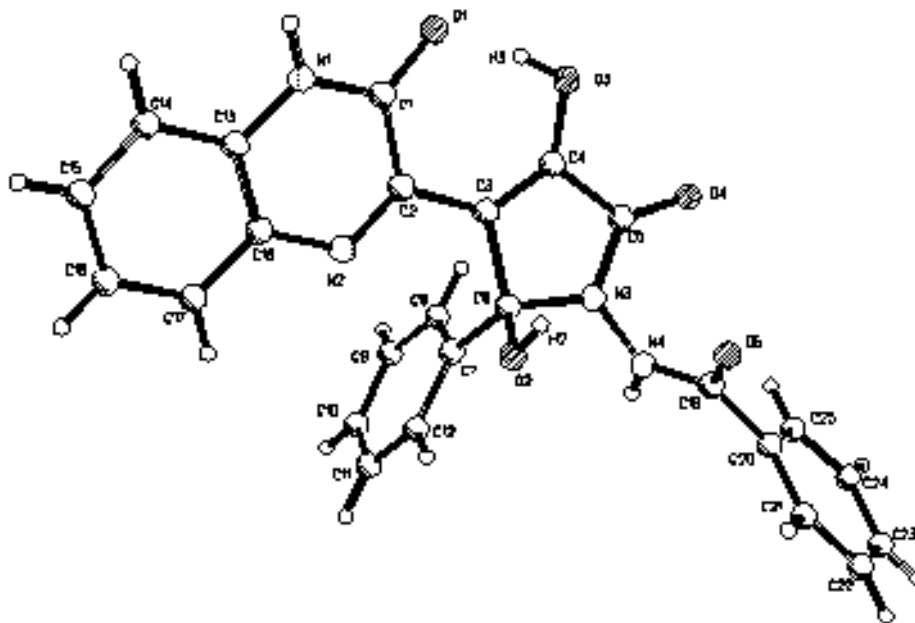


Рисунок. Общий вид молекулы соединения **3**.

Соединение кристаллизуется с молекулой диметилформамида в соотношении 1:1. В кристалле молекулы существуют в виде centrosymmetric димеров (рис.2), связанных водородными связями $N^1 \cdots O^5$ (2.828 Å) и $O^2 \cdots N^2 \cdots O^1$ (2.795 Å). Кроме того, молекула связана с ДМФА водородной связью $N^4 \cdots O^6$ (2.808 Å).

N-[2,4-Дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2-фенилпиррол-1-ил]бензамид (3). К раствору 1.0 ммоль соединения **1** в 30 мл абсолютного ацетонитрила добавляли раствор 1.0 ммоль гидразида бензойной кислоты **2** в 20 мл абсолютного ацетонитрила, кипятили 2 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси ацетонитрил-ДМФА (10:1). Выход 59%, т.пл. 229-231°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3370, 3150 (OH, NH), 1760 ($C^5=O$), 1680 ($C^3=O_{\text{хин}}$), 1650 (CONH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), м.д.: 6.60 с (1H, $C^2\text{-OH}$), 7.14-7.95 гр.с. (14H, 2Ph+ C_6H_4), 10.50 с (1H, $\text{NH}_{\text{ариламид}}$),

13.26 с (1H, N⁴H_{хин}), 14.50 с (1H, C⁴-OH). Найдено, %: С 66.13; Н 4.03; N 12.38. C₂₅H₁₈N₄O₅. Вычислено, %: С 66.08; Н 3.99; N 12.33.

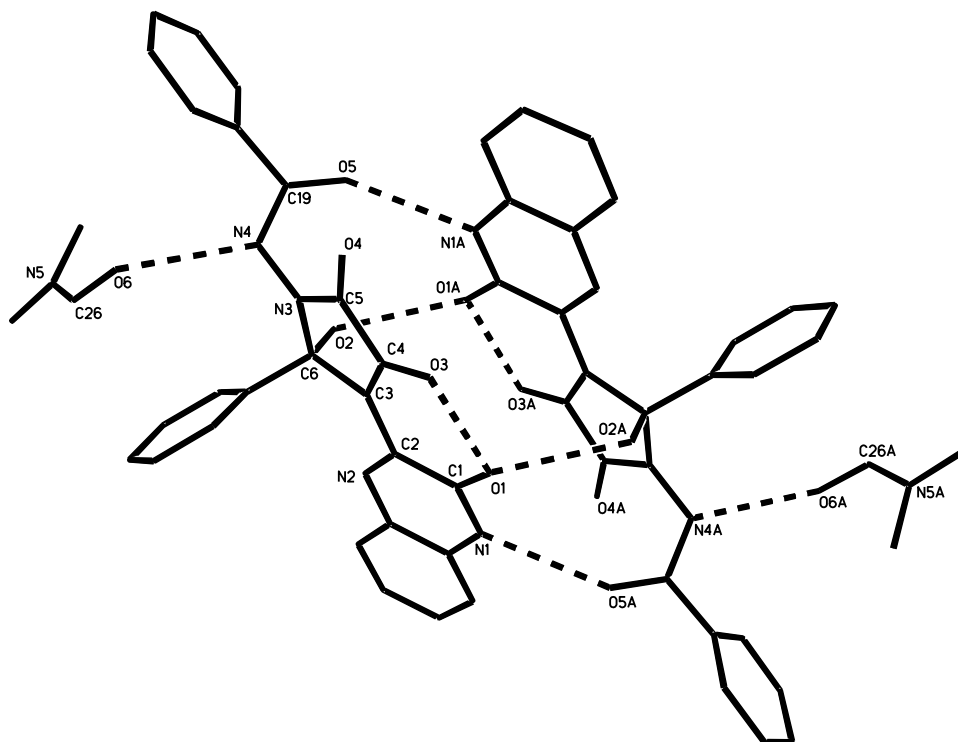


Рис. 2. Общий вид молекул соединения (3) в кристалле.

Рентгеноструктурное исследование соединения (3). Желтого цвета, хорошо ограненные в виде четырехгранных призм кристаллы C₂₅H₁₈N₄O₅·(CH₃)₂N₄O₅ принадлежат к триклинной сингонии: $a = 10.644(1)$, $b = 11.286(2)$, $c = 12.742(2)$ Å, $\alpha = 116.11(1)$, $\beta = 101.82(3)$, $\gamma = 92.35(1)^\circ$, $V = 1286.6(3)$ Å³, $M = 527.53$, $d_{\text{выч.}} = 1.362$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении в области углов $1.90 \div 25.00^\circ$ (90.1% обратного пространства). Всего измерено 4760 отражения, из которых 4085 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0409$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.095$ mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [9] с последующей серией расчетов карт

электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и уточнялись по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [10] завершено при $R_1 = 0.0653$, $wR_2 = 0.1512$ по 2338 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0.1308$, $wR_2 = 0.1832$ по всем 4085 отражениям (360 уточняемых параметра). *GOOF* 1.020. Максимальный пик на разностном синтезе электронной плотности равен $0.652 \text{ е}/\text{\AA}^3$.

Список литературы

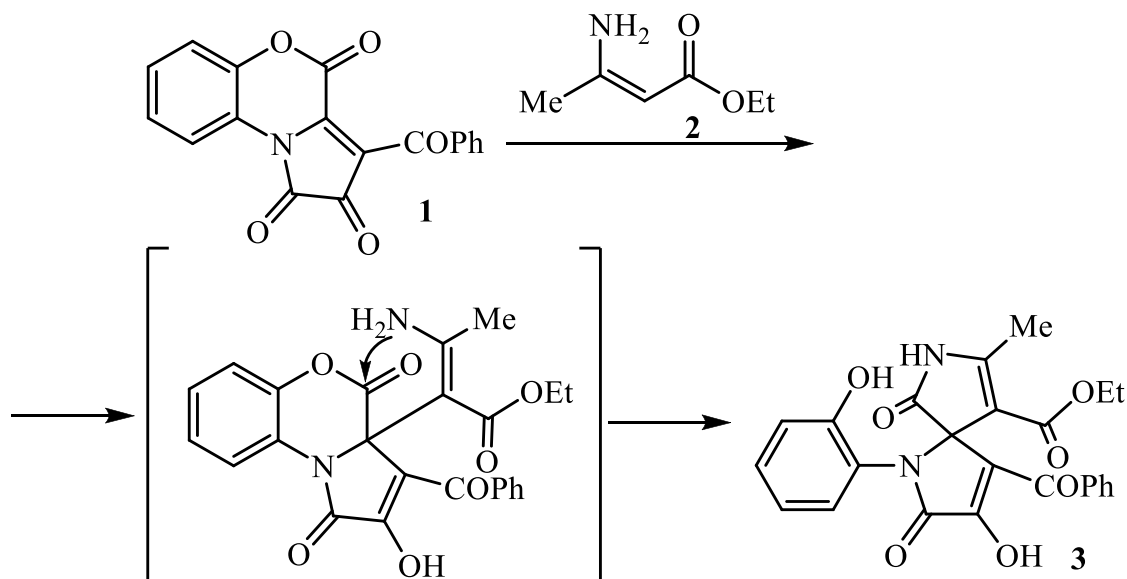
1. Машевская И.В., Кольцова С.В., Дувалов А.В., Масливец А.Н. *ХГС*, **2000**, 1281.
2. Масливец А.Н., Машевская И.В. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы*. Пермь: Изд-во Перм. ун-т, **2005**, 126.
3. Машевская И.В., Масливец А.Н. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные с различными гетероциклами стороной [a], и их бензо[b]аналоги: синтез, химические свойства, практическое применение*. Пермь: Изд-во ПГСХА, **2003**, 140.
4. Машевская И.В., Кольцова С.В., Дувалов А.В., Фешин В.П., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2002**, 38, 775.
5. Машевская И.В., Масливец А.Н. *ХГС*, **2006**, 3.
6. Машевская И.В., Кольцова С.В., Масливец А.Н. *ХГС*, **2000**, 1569.
7. Машевская И.В., Мокрушин И.Г., Клинина М.Л., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2009**, 45, 1878.
8. Машевская И.В., Мокрушин И.Г., Куслина Л.В., Алиев З.Г. *ЖОрХ*, **2011**, 47, 424.
9. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
10. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

Этил 3-бензоил-4-гидрокси-1-*o*-гидроксифенил-5-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирроло-2-спиро-3'-(5-метил-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирроло-4-карбоксилат)

Превращения 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов, в том числе аннелированных по стороне [a] азагетероциклами (гетерено[a]пиррол-2,3-дионов), под действием бинуклеофильных реагентов находят применение как доступный метод построения разнообразных конденсированных систем гетероциклов [1, 2].

Ранее показано, что 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные 1,4-бензоксазиновым циклом, – 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы реагируют с ациклическими енаминокетонами, как с 1,3-СН,НН-бинуклеофилами, по схеме с последовательной атакой группой β-СН и группой NH енаминокетона атомов углерода в положении 3а и 4 пирролобензоксазинтрионов соответственно. Реакция сопровождается расщеплением бензоксазинового цикла пирролобензоксазинтрионов по связи С⁴-О⁵ и приводит к образованию замещенных 3-ароил-4-гидрокси-1-*o*-гидроксифенил-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирролов) [3]. В продолжение работ по исследованию реакций гетерено[a]пиррол-2,3-дионов с бинуклеофилами было изучено взаимодействие 3-бензоилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (1) с потенциальным 1,3-СН,НН-бинуклеофилом – β-енаминоэфиром – этил (2*Z*)-3-аминобут-2-еноатом (2).

При взаимодействии пирролобензоксазинтриона 1 с этил (2*Z*)-3-аминобут-2-еноатом (2), взятым в соотношении 1:1, при кипячении в абсолютном бензоле в течение 3 мин с высоким выходом получен этил 3-бензоил-4-гидрокси-1-*o*-гидроксифенил-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(5-метил-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-4-карбоксилат) (3), структура которого подтверждена РСА [4, 5].



По-видимому, на первой стадии взаимодействия происходит присоединение активированной группы β -СН енаминофрагмента β -енаминоэфира (**2**) к атому углерода в положении 3а пирролобензоксазинтриона **1**, как описано для реакций этих соединений с моноклеофилами [1, 2], с последующим замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки свободной аминогруппой боковой цепи β -енаминоэфира **2** лактонной карбонильной группы бензоксазинонового цикла соединений **1** и его раскрытия по связи C^4-O^5 . Следует отметить, что описанная реакция представляет собой редкий пример региоселективного построения малодоступной спиро-*бис*-гетероциклической системы пиррол-спиро-пиррола с возможностью целенаправленного варьирования функциональных заместителей в нескольких положениях обоих пиррольных циклов.

Общий вид молекулы соединения **3** изображен на рисунке 1. Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение **3** кристаллизуется с молекулой этилацетата в эквимольном отношении. Все длины связей и валентные углы в молекуле находятся в пределах общепринятых для соответствующих атомов значений.

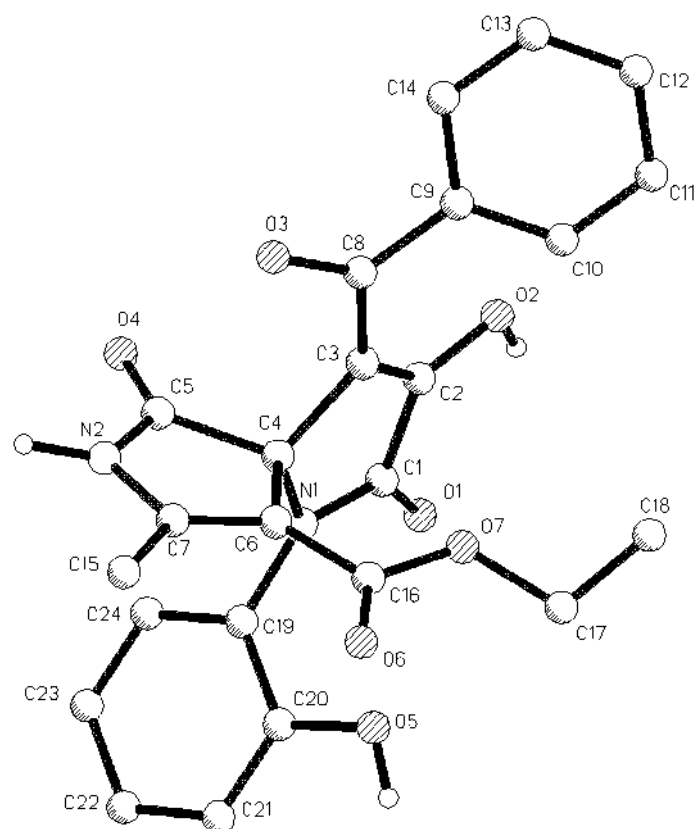


Рисунок 1. Общий вид молекулы соединения 3.

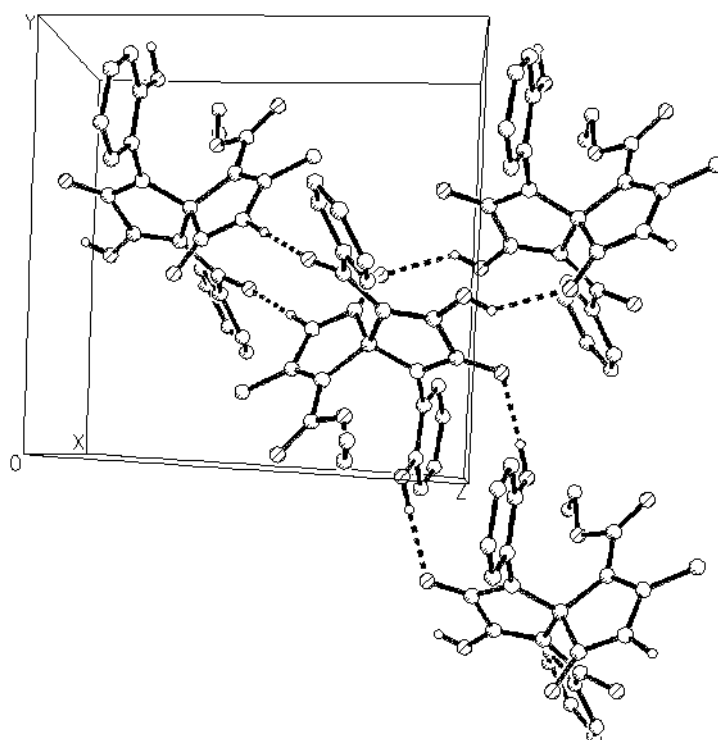


Рисунок 2. Водородные связи в кристалле соединения 3.

В кристалле молекула образует по две водородные связи с тремя соседними молекулами, связанными с первой центром симметрии (рис. 2). Водородные связи достаточно прочные, особенно связь O2-H2...O4. Участие в водородных связях адекватно отражается и на межатомных расстояниях C-O в гидроксильных и карбонильных группах.

Этил 3-бензоил-4-гидрокси-1-о-гидроксифенил-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(5-метил-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-4-карбоксилат) (3). Раствор 1.0 ммоль соединения **1** и 1.0 ммоль эфира **2** в 10 мл абсолютного бензола кипятили 3 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 82%, т.пл. 257-259°C (из этилацетата). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3160 ш (ОН), 1755 (COOEt), 1700, 1680 (C²=O, C⁵=O), 1640 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.18 т (3H, CH₃CH₂, *J* = 6.8 Гц), 2.14 с (3H, Me), 4.04 к (2H, CH₃CH₂, *J* = 7.3 Гц), 6.75-7.74 гр.с (9H, Ph+C₆H₄), 9.62 с (1H, ОН фенол.), 10.66 с (1H, NH), 12.00 уш.с (1H, ОН енол.). Найдено, %: С 64.31; Н 4.53; N 6.12. C₂₄H₂₀N₂O₇. Вычислено, %: С 64.27; Н 4.49; N 6.26.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы C₂₄H₂₀N₂O₇·C₄H₈O₂ принадлежат к триклинной сингонии: *a* = 10.878(2), *b* = 9.995(2), *c* = 10.722(2) Å, α = 89.58(3), β = 108.50(3), γ = 94.08(3)°, *V* = 1102.6(4) Å³, *M* = 448.42, *d*_{выч.} = 1.351 г/см³, *Z* = 2, пространственная группа *P*-1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении ($2\Theta \leq 52^\circ$). Всего измерено 3209 независимых отражений (*R*_{int} = 0.1071).

Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.101 \text{ mm}^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [6] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода, за исключением метильных атомов водорода этоксикарбонильной группы, выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [7] завершено при $R_1 = 0.0817$ по 1904 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $GOOF = 0.972$.

Список литературы

1. Масливец А.Н., Машевская И.В. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы*. Пермь: Изд-во Перм. ун-т, **2005**, 126.
2. Машевская И.В., Масливец А.Н. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные с различными гетероциклами стороной [a], и их бензо[b]аналоги: синтез, химические свойства, практическое применение*. Пермь: Изд-во ПГСХА, **2003**, 140.
3. Рачёва Н.Л., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2007**, 43, 152.
4. Рачёва Н.Л., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2006**, 42, 451.
5. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 710.
6. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., A. Gualardi *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
7. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

Метил 11-бензоил-2-*o*-гидроксифенил-3,4,10-триоксо-6,9-дифенил-7-окса-2,9-дiazатрицикло[6.2.1.0^{1,5}]ундец-5-ен-8-карбоксилат

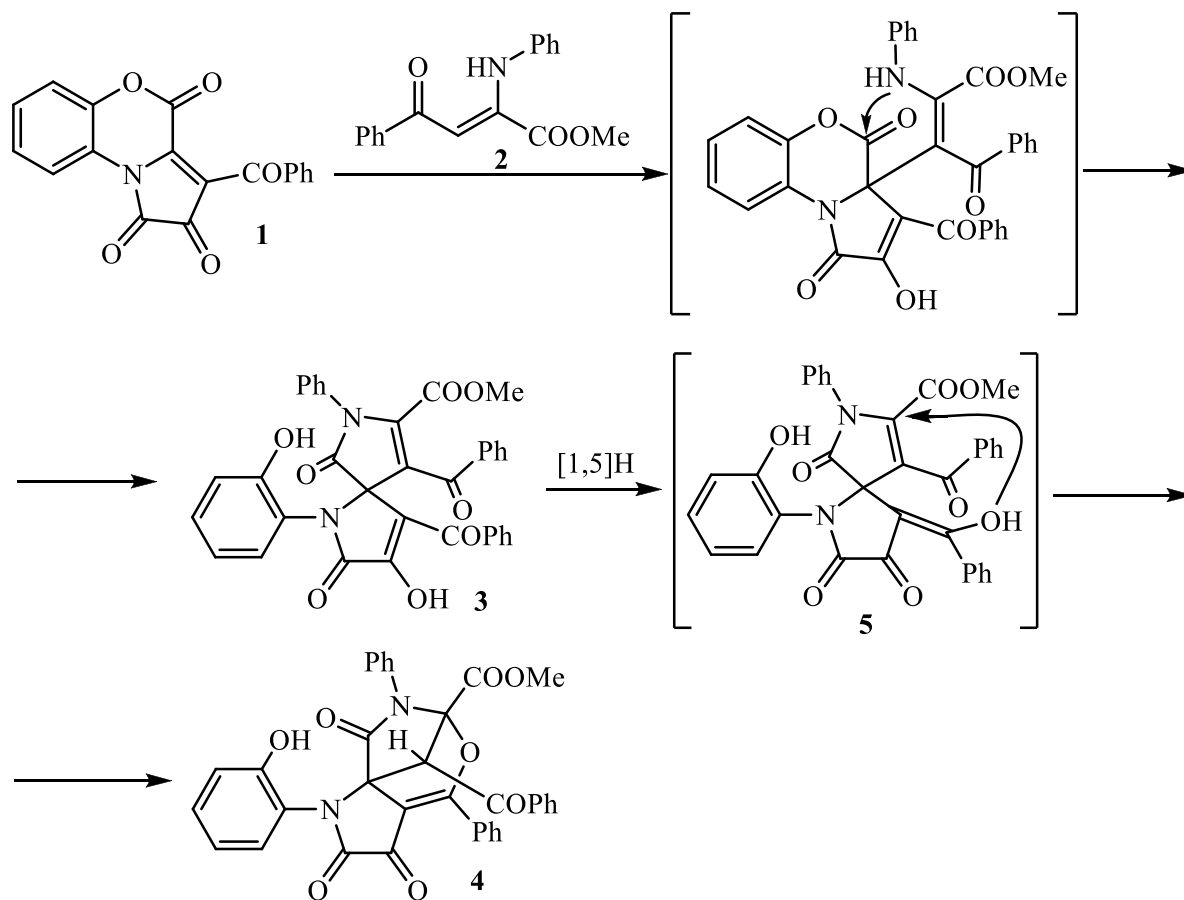
Замещенные 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, в том числе аннелированные по стороне [*a*] азагетероциклами (гетерено[*a*]пиррол-2,3-дионы), склонны к реакциям с бинуклеофильными реагентами; в ходе этих реакций образуется широкий спектр конденсированных гетероциклов и спиро-*бис*-гетероциклических систем (см. обзоры [1, 2]).

Ранее показано, что 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные 1,4-бензоксазиновым фрагментом – 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы, реагируют с ациклическими енаминокетонами и β-енаминоэфирами, как с 1,3-CH,NH-бинуклеофилами, по схеме с последовательной атакой группой β-CH и группой NH енаминофрагмента енаминокетонов и β-енаминоэфиров атомов углерода в положении 3а и 4 пирролобензоксазинтрионов соответственно. Реакции сопровождаются расщеплением оксазинового цикла пирролобензоксазинтрионов по связи C⁴-O⁵ и приводят к образованию замещенных 3-ароил-4-гидрокси-1-*o*-гидроксифенил-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(2'-оксо-2',3'-дигидро-1'*H*-пирролов) и замещенных алкил 3-ароил-4-гидрокси-1-*o*-гидроксифенил-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(2'-оксо-2',3'-дигидро-1'*H*-пиррол-4'-карбоксилатов) [3, 4].

В продолжение работ по исследованию реакций гетерено[*a*]пиррол-2,3-дионов с бинуклеофилами было изучено взаимодействие 3-бензоил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (**1**) с потенциальным 1,3-CH,NH бинуклеофилом – α-енаминоэфиром – метил 4-фенил-2-анилино-4-оксо-2-бутеноатом (**2**).

При взаимодействии пирролобензоксазинтриона **1** с α-енаминоэфиром **2**, взятыми в соотношении 1:1, при кипячении в абсолютном бензоле в течение 25 мин (до исчезновения темно-фиолетовой окраски исходного пирролобензоксазинтриона) с высоким выходом получен метил 4,9-

дибензоил-3-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-2,6-диоксо-7-фенил-1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-8-карбоксилат (**3**), циклизующийся при попытках перекристаллизации из этилацетата в метил 11-бензоил-2-*o*-гидроксифенил-3,4,10-триоксо-6,9-дифенил-7-окса-2,9-диазатрицикло[6.2.1.0^{1,5}]ундец-5-ен-8-карбоксилат (**4**), строение которого доказано РСА [5].



По-видимому, на первой стадии взаимодействия по схеме близкой к описанной [3, 4] происходит присоединение активированной группы β -СН енаминофрагмента α -енаминоэфира (**2**) к атому углерода в положении 3а пирролобензоксазинтриона (**1**) с последующими (*Z*) \rightarrow (*E*) изомеризацией и замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки свободной аминогруппой боковой цепи лактонной карбонильной группы бензоксазинонового цикла пирролобензоксазинтриона **1** и его раскрытия по связи С⁴-О⁵ с образованием замещенного пиррол-2-спиро-3'-пиррола **3**.

Спиропродукт **3** при попытках перекристаллизации из этилацетата претерпевает внутримолекулярную циклизацию вследствие присоединения енольной группы ОН таутомерной гидроксиметиленовой формы **5** к атому углерода в положении 5' соседнего пиррольного цикла с образованием мостикового соединения **4**. Вероятно, введение электроноакцепторной метоксикарбонильной группы в положение 8 1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-8-карбоксилата (**3**) увеличивает электрофильность атома углерода в положении 8 (по сравнению с полученными ранее пиррол-2-спиро-3'-пирролами [3, 4] и индол-3-спиро-2'-пирролами [6]) и благоприятствует внутримолекулярному нуклеофильному присоединению енольной группы ОН с образованием мостикового соединения **4**.

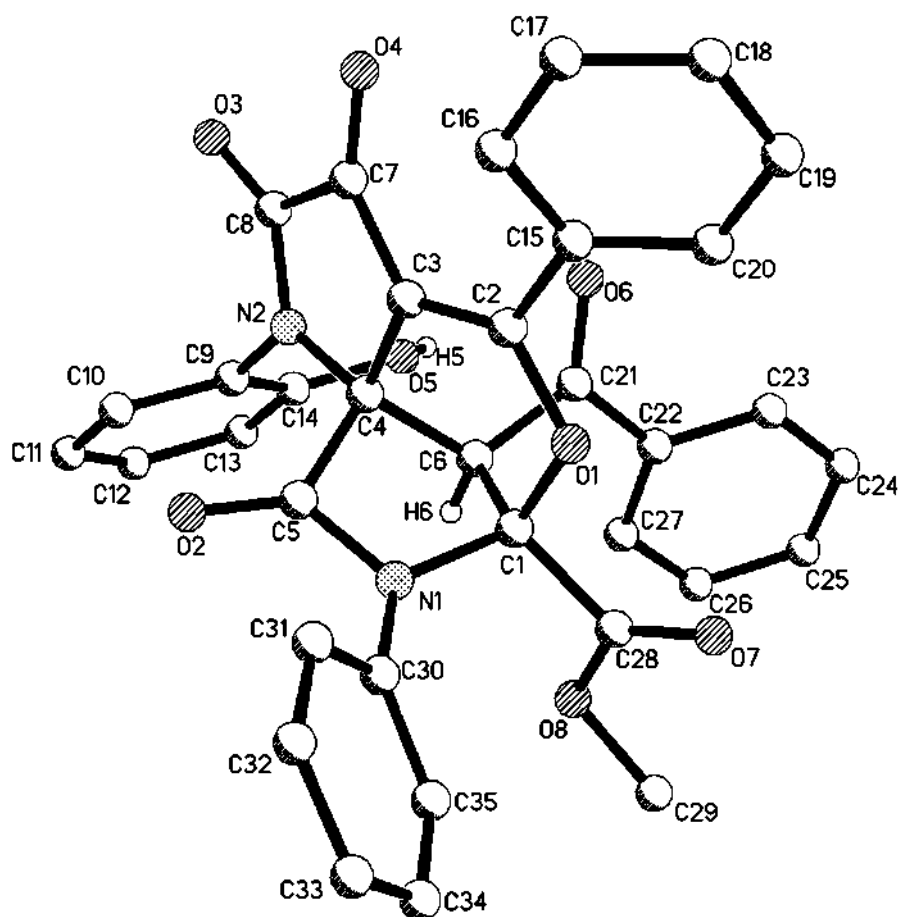


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 4.

Общий вид молекулы соединения **4** приведен на рисунке. Все двойные связи в молекуле локализованные. Длины связей и валентные углы имеют обычные для соответствующих атомов значения. В кристалле молекулы сгруппированы в centrosymmetric димерные ассоциаты посредством межмолекулярных водородных связей типа O5-H5...O3 (-x+1,-y,-z+1) с параметрами: $r(\text{O5-H5})$ 0.880 Å, $r(\text{H5...O3})$ 1.846 Å, $r(\text{O5...O3})$ 2.704 Å, $\angle(\text{O5-H5...O3})$ 164.68°.

Метил 11-бензоил-2-*o*-гидроксифенил-3,4,10-триоксо-6,9-дифенил-7-окса-2,9-дiazатрицикло[6.2.1.0^{1,5}]ундец-5-ен-8-карбоксилат (4). Раствор 1.0 ммоль соединения **1** и 1.0 ммоль енамина **2** в 10 мл абсолютного бензола кипятили 25 мин (до обесцвечивания), охлаждали, образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровывали, растворяли в этилацетате и кипятили 30 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 80%, т.пл. 201-203°C (из этилацетата). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3227 ш (ОН), 1776 (COOMe), 1751 (C³=O), 1721 (C⁴=O, C¹⁰=O), 1707 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.22 с (3H, OMe), 5.29 с (1H, C¹¹H), 6.94-7.98 гр.с (19H, 3Ph+C₆H₄), 10.01 с (1H, OH фенол.). Найдено, %: C 69.89; H 4.07; N 4.70. C₃₅H₂₄N₂O₈. Вычислено, %: C 69.92; H 4.03; N 4.66.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4. Кристаллы C₃₅H₂₄N₂O₈ принадлежат к триклинной сингонии: $a = 11.162(2)$, $b = 11.521(2)$, $c = 12.389(3)$ Å, $\alpha = 103.37(3)$, $\beta = 103.64(3)$, $\gamma = 98.03(3)^\circ$, $V = 1474.2(5)$ Å³, $M = 600.56$, $d_{\text{выч.}} = 1.353$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа *P*-1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -4, геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении ($2\theta \leq 50.2^\circ$). Всего измерено 5232 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0289$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.097$ mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [7] с последующей серией расчетов

карт электронной плотности. Атомы водорода при атомах O5 и C6 объективно локализованы из разностного синтеза электронной плотности. Остальные атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [8] завершено при $R_1 = 0.0498$ по 2631 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $GOOF = 0.986$.

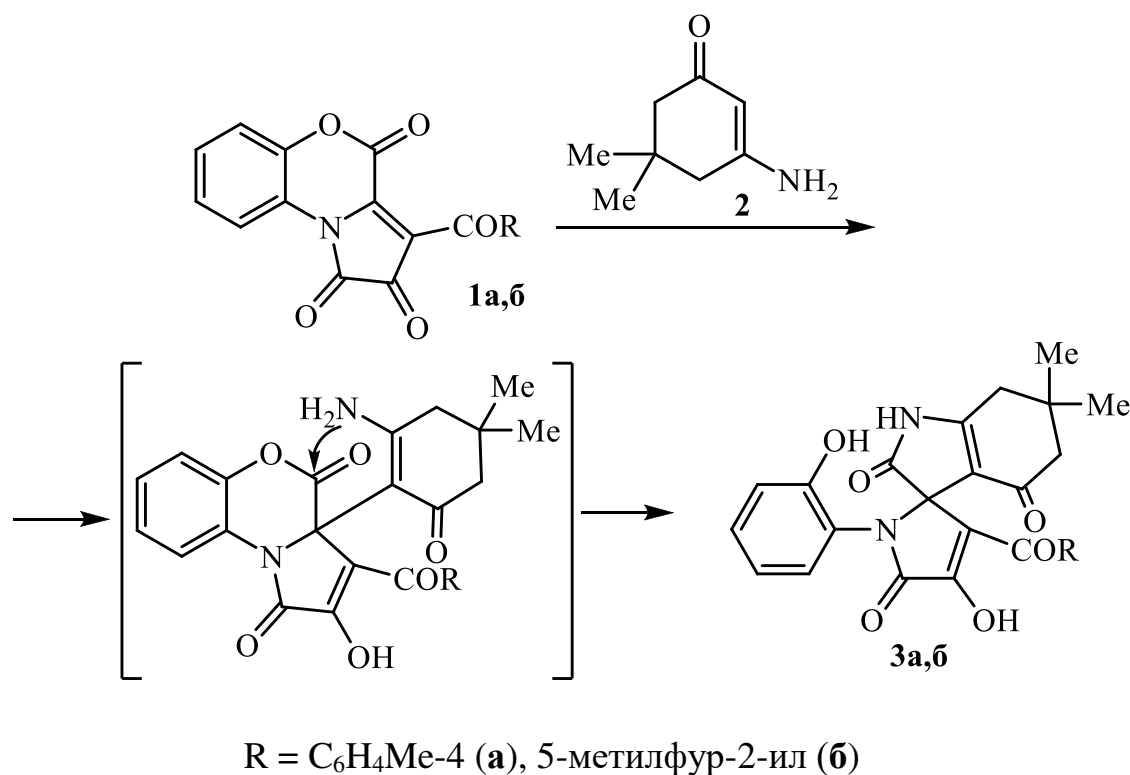
Описанная реакция представляет собой первый пример внутримолекулярной циклизации 1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-8-карбоксилатов с региоселективным построением малодоступной функционализированной мостиковой гетероциклической системы 7-окса-2,9-дiazатрицикло[6.2.1.0^{1,5}]ундекана.

Список литературы

1. Масливец А.Н., Машевская И.В. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы*. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, **2005**, 126.
2. Машевская И.В., Масливец А.Н. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные с различными гетероциклами стороной [a], и их бензо[b]аналоги: синтез, химические свойства, практическое применение*. Пермь: Изд-во ПГСХА, **2003**, 140.
3. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 710.
4. Рачёва Н.Л., Белова М.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 587.
5. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 1197.
6. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. **2008**, 44, 848.
7. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
8. Sheldrick G. M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

4'-Гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион и 4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-3'-(5-метил-2-фурил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион

При взаимодействии 3-ацил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов **1a,б** с имином димедона (**2**) в абсолютном ацетонитриле при кипячении в течение 5 мин образуются 4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)- и 5-метил-2-фурил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионы (**3a,б**), структура которых подтверждена данными РСА [1].



По-видимому, образование соединений **3a,б** происходит в результате последовательного присоединения групп β-СН и NH₂ енаминофрагмента соединения **2** к атомам углерода в положениях 3а и 4 соединений **1a,б** с последующим расщеплением оксазинового цикла по связи C⁴-O⁵.

Общий вид молекул соединений **3a,б** представлен на рис. 1, 2.

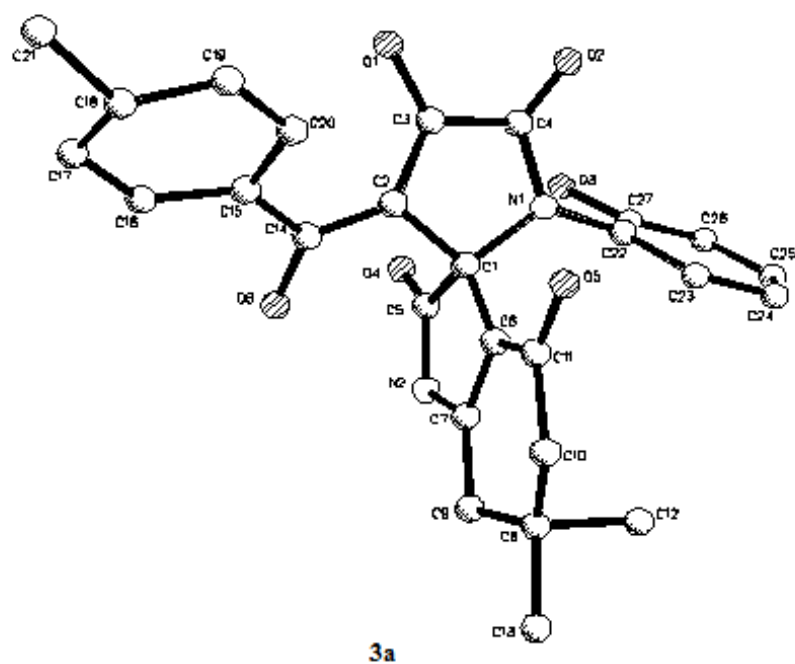


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 3а.

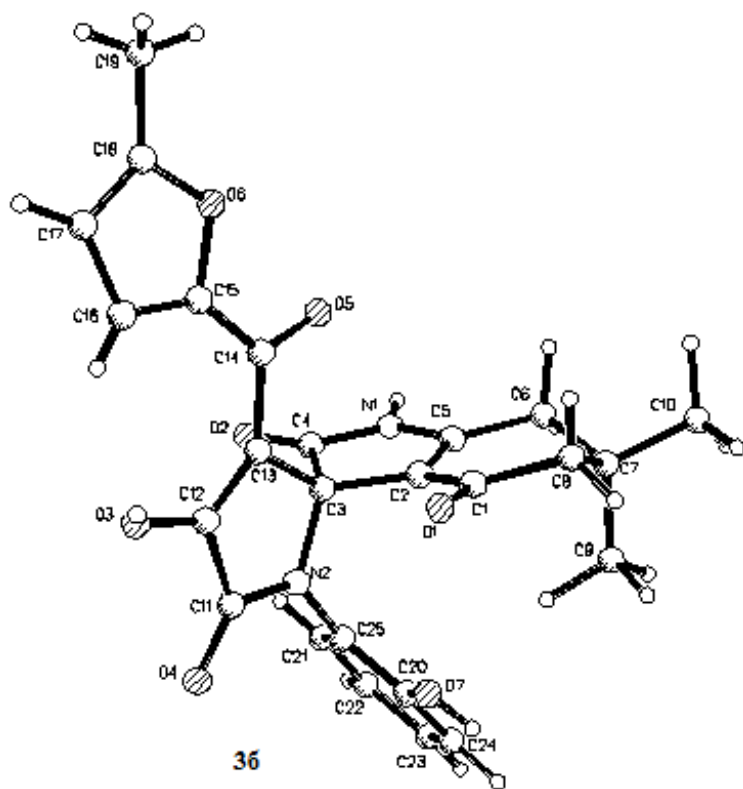


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения 3б.

Установлено, что строение молекул соединений **3а,б** очень близко, существенное отличие заключается в расположении ароильного и гетероильного фрагментов. 5-Метилфуроильный фрагмент соединения **3б** является плоским и копланарен с плоскостью пиррольного цикла. Толуоильный фрагмент соединения **3а** не является плоским – торсионный угол O6C14C15C16 равен -25° , ориентация толуоильной группы относительно пиррольного цикла характеризуется торсионным углом -23° . Плоскость фенольного фрагмента соединения **3а** образует с плоскостью пиррольного цикла двугранный угол 101° , а шестичленный цикл имеет конформацию «ванна».

Все двойные связи в гетероциклических фрагментах локализованы без заметного участия их в сопряжении. Заметно удлинены связи в карбонильных группах C1=O1 и C14=O5. Оба эти атома кислорода участвуют в достаточно прочных межмолекулярных водородных связях.

4'-Гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион (3а). Раствор 1 ммоль соединения **1а** и раствор 1 ммоль имина димедона (**2**) в 10 мл абсолютного ацетонитрила кипятят 5 мин, охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход, 87%, т.пл. 228-230°C (из ацетонитрила). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3590 (ОН_{фенол}), 3400 ш (NH,ОН_{енол}), 1750 (C⁵=O), 1710 (C²_(индол)=O), 1700 (C⁴=O), 1650 (COC₆H₄Me). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.73 с (3H, Me), 0.85 с (3H, Me), 1.97 с (2H, C⁷H₂), 2.05 с (2H, C⁵H₂), 6.72-7.60 м (8H, 2C₆H₄), 9.24 с (1H,ОН_{фенол}), 10.79 с (1H, NH), 11.90 уш. с. (1H, ОН_{енол}). Найдено, %: С 68.66, Н 5.11, N 5.87. C₂₇H₂₄N₂O₆. Вычислено, %: С 68.63, Н 5.12, N 5.93.

4'-Гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-3'-(5-метил-2-фуроил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион (3б). Синтезирован аналогично. Выход, 88%, т.пл. 197-199°C (из ацетона).

ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3400 ($\text{OH}_{\text{фенол}}$), 3180ш ($\text{NH}, \text{OH}_{\text{енол}}$), 1770 ($\text{C}^5=\text{O}$), 1740 ($\text{C}^2=\text{O}$), 1720 ($\text{C}^4=\text{O}$), 1640 (CONH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 0.70 с (3H, Me), 0.92 с (3H, Me), 1.96 с (2H, C^7H_2), 2.17 с (2H, C^5H_2), 2.33 с (3H, $\text{Me}_{\text{фурил}}$), 6.38-7.57 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_4+\text{C}_4\text{H}_2\text{фурил}$), 9.34 с (1H, $\text{OH}_{\text{фенол}}$), 10.84 с (1H, NH), 12.51 уш.с (1H, $\text{OH}_{\text{енол}}$). Найдено, %: C 64.97, H 4.78, N 5.97. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 64.93, H 4.80, N 6.06.

Рентгеноструктурное исследование соединений 3а, б. Наборы экспериментальных отражений кристаллов соединений **3а, б** получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION»). Основные кристаллографические характеристики и условия эксперимента приведены в таблице. Все расчеты проведены по программам [2, 3]. Структура кристалла соединения **3б** уточнена в полноматричном анизотропном приближении. Атомы водорода метильных групп заданы геометрически, а остальные – объективно локализованы из разностных синтезов электронной плотности. Структура соединения **3а** из-за недостаточности экспериментальных отражений вследствие плохого качества кристаллов в анизотропном приближении не уточнена и атомы водорода не локализованы.

Таблица. Кристаллографические данные и условия эксперимента для кристаллов соединений **3а,б**.

Параметр	3а	3б
<i>M</i>	527.56	520.52
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i>	19.577(2) Å	9.577(2) Å
<i>b</i>	13.978(3) Å	12.603(3) Å
<i>c</i>	20.829(4) Å	21.876(4) Å
α	90.00°	90.00°
β	90.00°	96.80(3)°

γ	90.00°	90.00°
V	5639(2) Å ³	2621.8(1) Å ³
$d_{\text{выч.}}$	1.243 г/см ³	1.319 г/см ³
Z	8	4
$F(000)$	2232	1096
μ	0.090 мм ⁻¹	0.097 мм ⁻¹
$\Theta_{\text{макс.}}$	23.08	25.08
Число измеренных отражений	3959	4176
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	758	1253
Число уточняемых параметров	155	419
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	0.1276	0.0472
R -фактор (все отраж.)	0.4472	0.2728
$GOOF$	0.999	0.817

Список литературы

1. Машевская И.В., Дувалов А.В., Толмачева И.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2004**, 40, 1405.
2. Sheldrick G.M. *SHELX-86, Programme for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, UK, 1986.
3. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

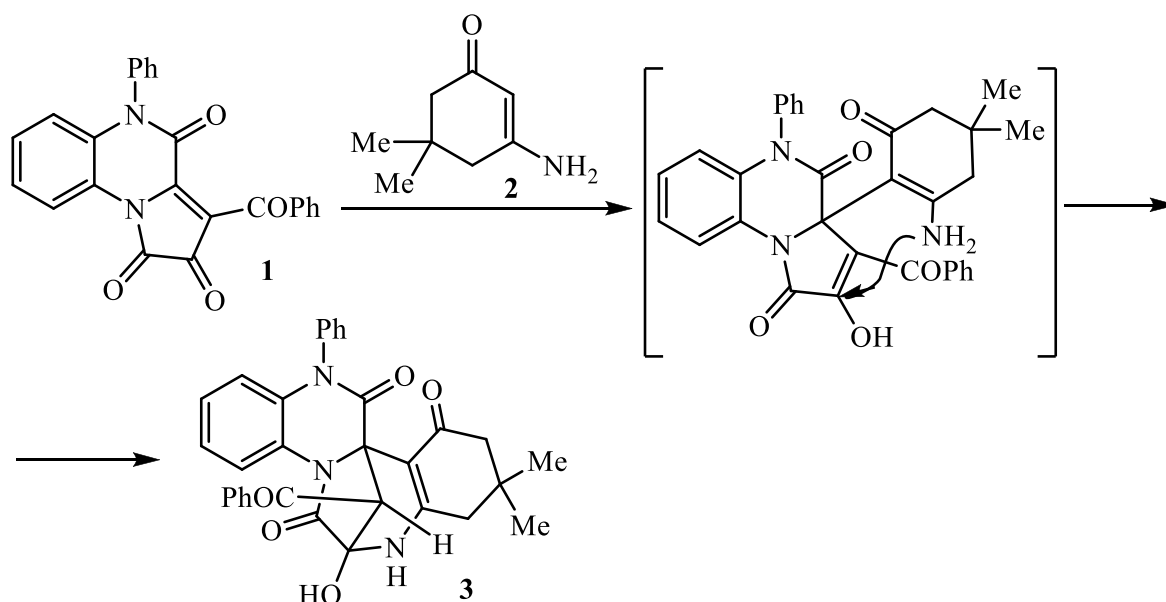
24-Фенил-12-гидрокси-17,17-диметил-3-фенил-13*H*-12,15,22-триазапентацикло[10.7.1.0^{1,10}.0^{4,9}.0^{14,19}]эйкоза-4,6,8,14(19)-тетраен-2,11,15-трион

Аннелирование пирролдионового цикла хиноксалиновым фрагментом приводит к образованию устойчивой поликарбонильной гетероциклической системы пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-триона, что позволяет производить на ее основе нуклеофильную «надстройку» новых гетероциклов. При взаимодействии с бинуклеофильными реагентами реализуются два основных направления первоначального присоединения – к атомам C^{3a} и C^1 – вторичная атака обычно направлена на ароильную или лактамную карбонильную группу [1].

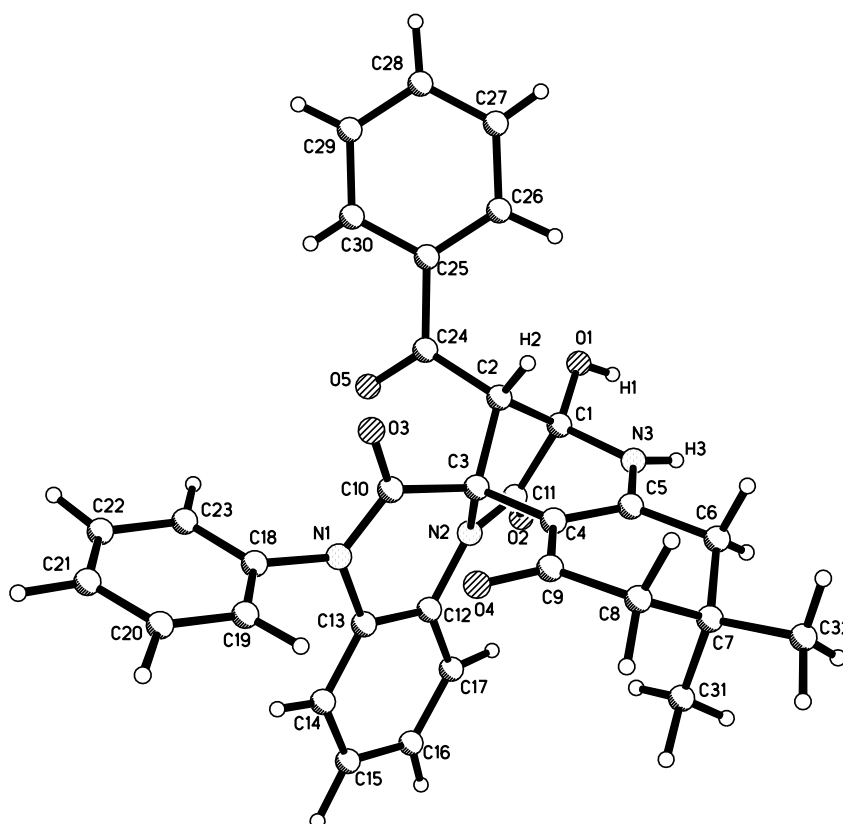
При изучении взаимодействия пирролохиноксалинтрионов с имином димедона неожиданно было обнаружено иное направление атаки свободной аминогруппы присоединенного нуклеофильного фрагмента, которое для конденсированного хиноксалинового (5-фенилхиноксалинового) гетероцикла ранее было абсолютно не характерно, хотя теоретически возможно, а именно, участие в реакции на второй стадии взаимодействия кетонной карбонильной группы $C^2=O$.

Реакцией 3-бензоил-5-фенилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-триона (**1**) с 3-амино-5,5-диметилциклогексен-2-оном (**2**) в соотношении 1:1 в среде абсолютного ацетонитрила при кипячении в течение 5 мин (синтез Машевской И.В.) получен 24-фенил-12-гидрокси-17,17-диметил-3-фенил-13*H*-12,15,22-триазапентацикло[10.7.1.0^{1,10}.0^{4,9}.0^{14,19}]эйкоза-4,6,8,14(19)-тетраен-2,11,15-трион (**3**), структура которого подтверждена РСА.

По-видимому, образование соединения **3** происходит в результате последовательного присоединения групп β -СН и NH_2 енаминового фрагмента соединения **2** к атомам углерода в положениях 3а и 2 пирролохиноксалинтриона **1**.



Строение молекулы соединения **3** согласно данным РСА представлено на рис. 1. Последовательность конфигураций трех асимметричных центров в молекуле соединения **3** наглядно видна.



*Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **3**.*

Структурные фрагменты, содержащие эти атомы углерода, имеют заторможенную конформацию относительно связей C1-C2 и C2-C3. Пиразиновое, пиперидиновое и пиррольное кольцо имеют конформацию «конверта». Перегибы по линиям N2...C10 и C1...C3 составляют 32.9, 64.1 и 44.0° соответственно. Циклогексаноновое кольца также имеет конформацию «конверта», перегиб по линии C6...C8 составляет 45.5°. Фенильный заместитель при атоме C2 расположен в *псевдо*-экваториальной позиции пиперидинового кольца (соответственно в *псевдо*-аксиальной пиррольного). Молекула стерически напряжена внутримолекулярными контактами O4...C10 2.66Å и O5...C10 2.86 Å. Заметно сильное влияние водородной связи в сторону увеличения связи C9=O4 (1.242 Å). Длины связей трех остальных карбонильных групп находятся в пределах 1.207-1.222 Å.

В кристалле молекулы связаны достаточно прочной межмолекулярной водородной связью O1-H1...O4, образуя бесконечную цепочку вдоль винтовой оси второго порядка (рис. 2). Параметры водородной связи: $r(\text{O1}...\text{O4}) = 2.674(4)$ Å, $r(\text{H1}...\text{O4}) = 1.91(6)$ Å, $\text{угол}(\text{O1-H1}...\text{O4}) = 167(6)^\circ$.

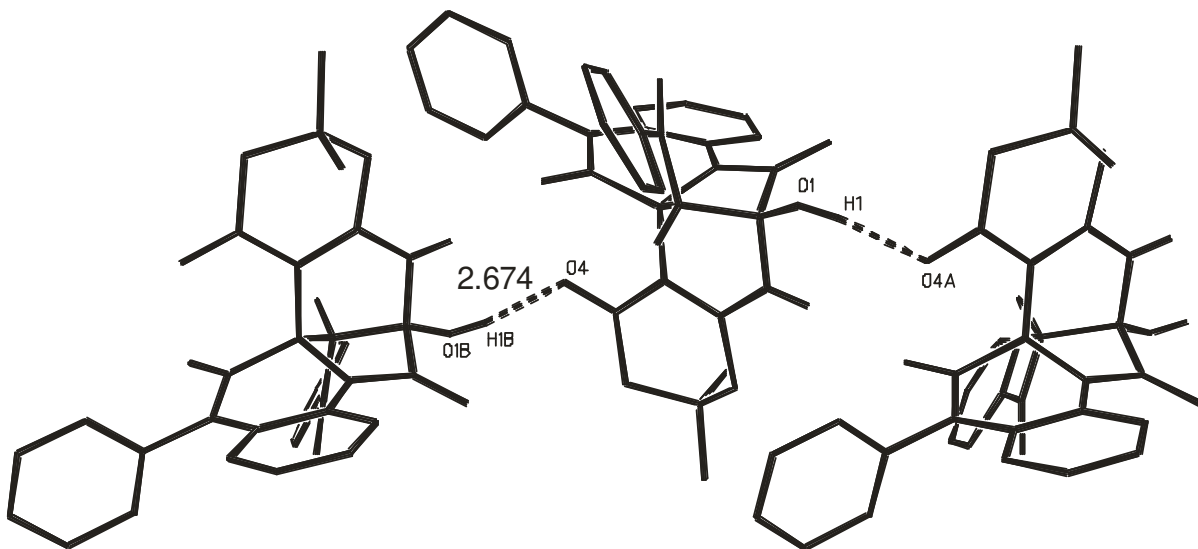


Рис. 2. Общий вид молекул соединения 3 в кристалле.

12-Гидрокси-17,17-диметил-3,24-дифенил-13*H*-12,15,22-триаза-пентацикло[10.7.1.0^{1,10}.0^{4,9}.0^{14,19}]эйкоза-4,6,8,14(19)-тетраен-2,11,15-трион

(3). Раствор 1 ммоль соединения (1) и 1 ммоль 3-амино-5,5-диметилциклогексен-2-онона (2) в 10 мл абсолютного ацетонитрила кипятят 5 мин, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 79%, т.пл. 247-249°C (из ацетонитрила). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3330 (ОН), 3190 ш ($\text{NH}_{\text{индол}}$), 1730 ш ($\text{C}^3=\text{O}$, $\text{C}^4=\text{O}$), 1690 ($\text{C}^2_{(\text{хин.})}=\text{O}$), 1650 (COPh). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.77 с (3H, Me), 1.01 с (3H, Me), 1.89, 2.95 д.д, (2H, CH_2), 2.29, 2.47 д. д (2H, CH_2), 4.46 с (1H, CH), 6.23-8.01 м (15H, $\text{C}_6\text{H}_4+2\text{Ph}+\text{OH}$), 8.94 с (1H, NH). Найдено, %: C 72.05, H 5.08, N 7.85. $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 72.03, H 5.10, N 7.87.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы моноклинные: $a = 10.930(2)$, $b = 14.067(3)$, $c = 17.920(4)$ Å, $\beta = 94.70(3)^\circ$, $V = 2746.0(10)$ Å³, $M = 533.57$, $d_{\text{выч.}} = 1.291$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2(1)/с. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении ($2\Theta \leq 52.14^\circ$). Всего измерено 5578 отражения, из которых 5408 независимых [$R(\text{int})$ 0.0911]. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.088 mm^{-1}). Структура определена прямым методом по программе SIR92 с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и уточнялись по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 завершено при R_1 0.0358 по 1301 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$.

Список литературы

1. Машевская И.В., Масливец А.Н, ХТС. 2006, 3.

1-(3-Нитробензоиламино)-6,6-диметил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-[3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-5'-оксо-2',5'-дигидро-1'*H*-пиррол]

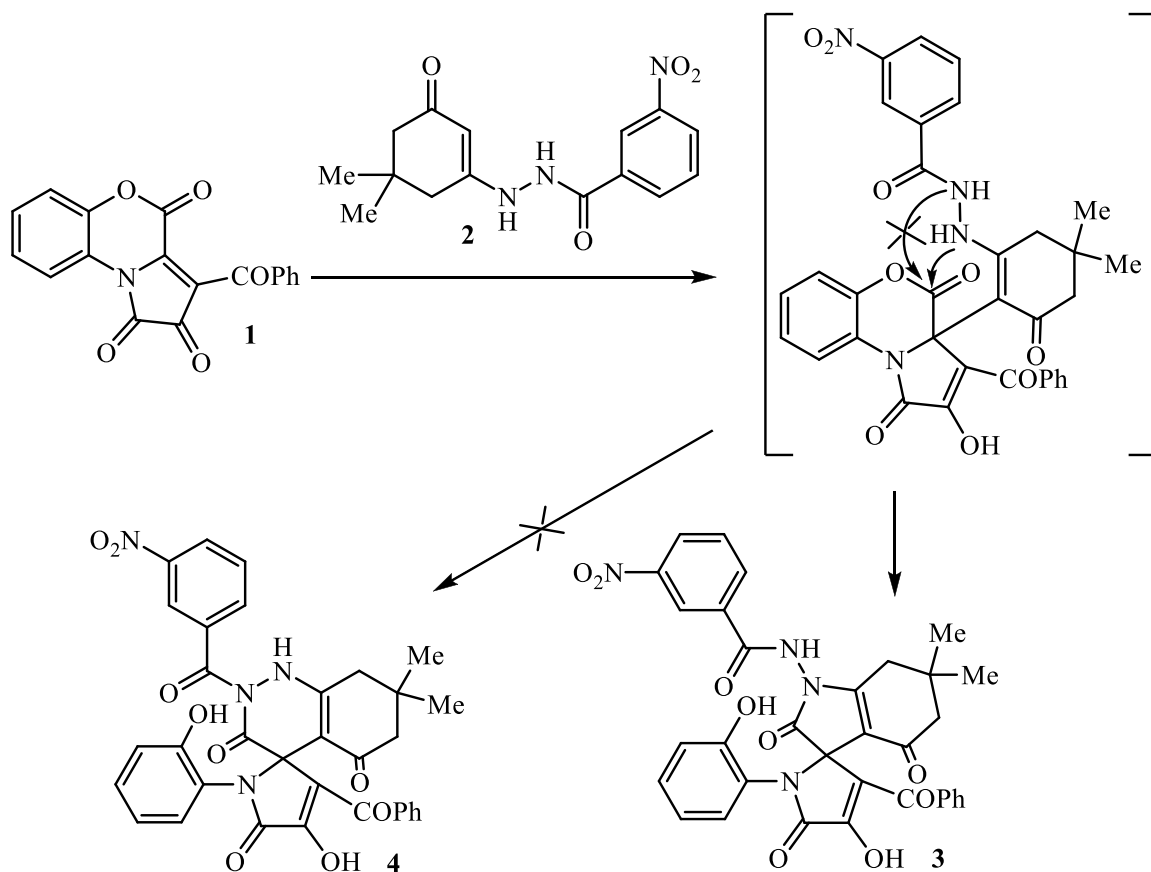
Нуклеофильные превращения 1*H*-пиррол-2,3-дионов, в том числе аннелированных по стороне [*a*] различными гетероциклами, под действием OH и NH моонуклеофильных и NH,NH, NH,OH, NH,SH бинуклеофильных реагентов – удобный метод синтеза карбонильных производных пяти- и шестичленных азагетероциклов, ансамблей азагетероциклов и конденсированных гетероциклических систем, в том числе проявляющих биологическую активность [1, 2].

Ранее показано, что 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные 1,4-бензоксазиновым фрагментом – 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы, реагируют с замещенными алкил 3-аминопроп-2-еноатами (β -енаминоэфирами), как с 1,3-CH,NH-бинуклеофилами, по схеме присоединения активированной группы β -CH енаминофрагмента β -енаминоэфиров к атому углерода в положении 3а пирролобензоксазинтрионов с последующим замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки свободной аминогруппой боковой цепи β -енаминоэфиров лактонной карбонильной группы бензоксазинового цикла пирролобензоксазинтрионов и его раскрытия по связи C⁴-O⁵, с образованием замещенных алкил 3-ароил-4-гидрокси-1-*o*-гидроксифенил-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-4-карбоксилатов) [3].

В продолжение исследований нуклеофильных взаимодействий гетерено[*a*]пиррол-2,3-дионов, изучена реакция 3-бензоил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (**1**) с циклическим енгидразинокетонном – N'-(5,5-диметил-3-оксо-1-циклогексен-1-ил)-3-нитробензогидразидом (**2**).

Пирролобензоксазинтрион **1** взаимодействует с замещенным 3-(2-бензоилгидразином)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-оном (**2**) в соотношении 1:1

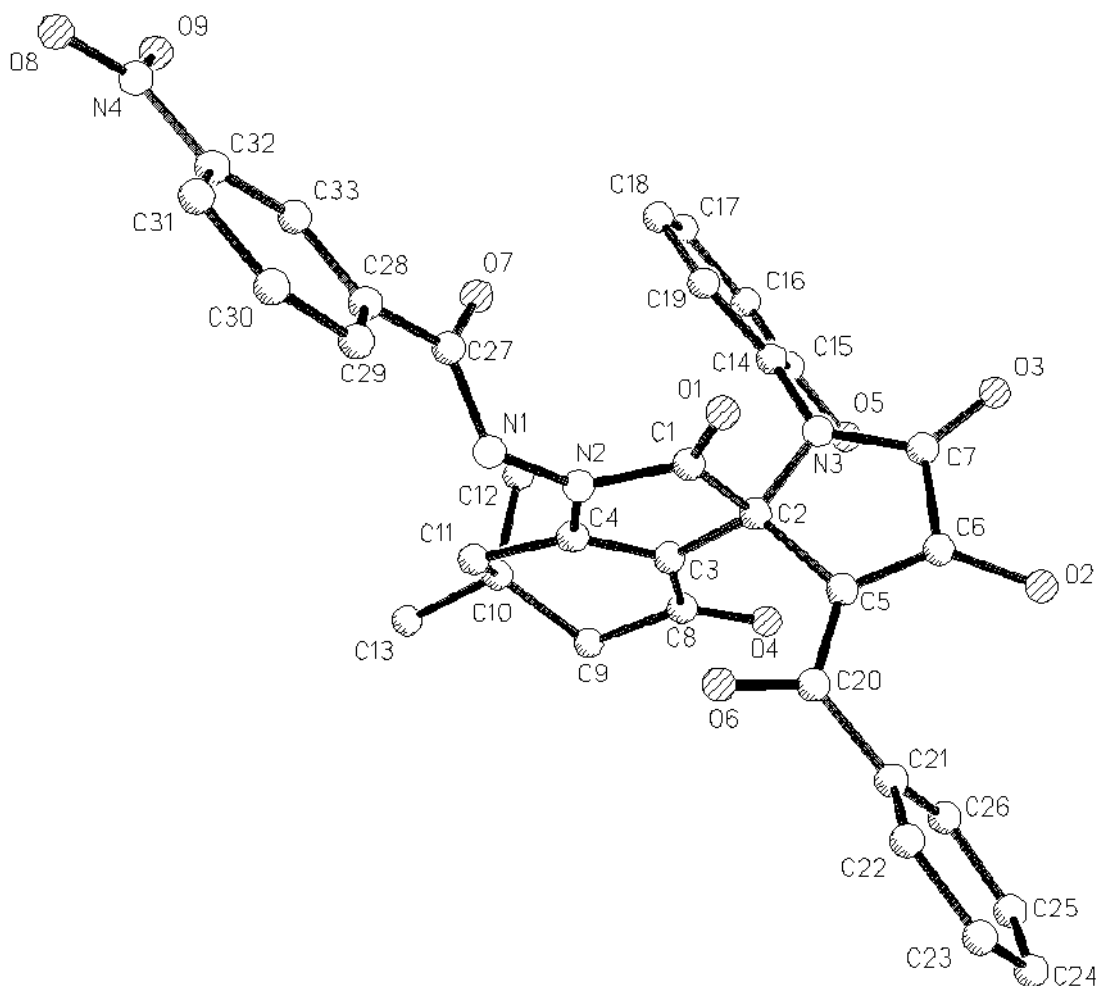
при кипячении в абсолютном *m*-ксилоле в течение 10 мин с образованием 1-(3-нитробензоиламино)-6,6-диметил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-[3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-5'-оксо-2',5'-дигидро-1'*H*-пиррола] (**3**), структура которого подтверждена РСА [4, 5].



По-видимому, на первой стадии взаимодействия происходит последовательная атака группами β -CH и NH енаминофрагмента циклического енгидразинокетона **2** соответственно атомов углерода в положении 3а, как описано для реакций этих соединений с моноклеофилами [1, 2], и лактонной карбонильной группы бензоксазинонового цикла пирролобензоксазинтриона **1** с промежуточным расщеплением этого цикла по связи C^4-O^5 . Замыкание ожидаемого пиридазинонового цикла и образование соединения **4** не происходит, по-видимому, вследствие меньшей нуклеофильности группы NH

бензоиламидного фрагмента по сравнению с группой NH енаминофрагмента в циклическом енгидразинокетоне **2**.

Общий вид молекулы соединения **3** без атомов водорода изображен на рисунке.



*Рисунок. Общий вид молекулы соединения **3**.*

Рентгеноструктурное исследование проведено для соединения **3**, кристаллизующегося с молекулой метанола в соотношении 1: 1.5. Одна молекула метанола расположена в общей позиции. Атом кислорода второй молекулы метанола находится в центре симметрии, а атом углерода, соответственно, статистически разупорядочен по двум позициям. При этом молекула подвержена большим тепловым колебаниям.

Все длины связей и валентные углы находятся в пределах общепринятых для соответствующих атомов значениях. Плоскости бензольных колец гидроксифенильного и бензоильного заместителей копланарны (178.1°) и образуют с плоскостью пиррольного кольца двугранные углы близкие к 60° (62.6 и 61.2°). Бензоильный фрагмент неплоский. Торсионный угол O6C20C21C22 равен -40.9° . Выход атома кислорода из плоскости бензольного кольца составляет 0.83 \AA , а из плоскости пиррольного кольца – 0.58 \AA . Ориентация бензоиламинного заместителя характеризуется торсионными углами C1N2N1C27 84.8 N2N1C27O7 13.3 и N1C27C28C29 25.1° . Перегиб по линии C9...C11 составляет 45.3° в сторону гидроксифенильного заместителя при N3. В молекуле атом кислорода гидроксифенильного фрагмента, по-видимому, образует внутримолекулярную вилочную водородную связь с атомами кислорода O4 и азота N3. Молекула метанола, находящаяся в общей кристаллографической позиции, связывает основные молекулы водородными связями типа O10-H10...O6 и O2-H2...O10 в бесконечную цепочку вдоль направления a ячейки. В этой же цепочке и сами молекулы связаны водородной связью N1-H1...O3, однако, судя по расстоянию, она относительно слаба. Параметры водородных связей приведены в таблице.

Таблица. Параметры водородных связей в молекуле соединения 3.

D-H	r(D-H) Å	r(H..A) Å	<DHA°	r(D..A) Å	A
O5-H5	1.016	2.036	133.97	2.838	O4
O5-H5	1.016	2.138	124.94	2.844	N3
N1-H1	0.836	2.084	176.29	2.918	O3
					[x+1,y,z]
O10-H10	1.076	1.687	170.64	2.754	O6
O2-H2	1.019	1.644	144.06	2.540	O10
					[x-1,y,z]

6,6-Диметил-1-(3-нитробензоиламино)-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-[3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-5'-оксо-2',5'-дигидро-1'*H*-пиррол] (3). Раствор 1.0 ммоль соединения **1** и 1.0 ммоль циклического енгидразина **2** в 10 мл абсолютного *m*-ксилола кипятили 10 минут, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 87%, т.пл. 230-232°C (из метанола). ИК спектр (вазелиновое масло), cm^{-1} : 3377 ш, 3214 ш (NH, OH), 1771, 1698 ($\text{C}^2=\text{O}$, $\text{C}^5=\text{O}$), 1655, 1620, 1605 (COPh , $\text{C}^4=\text{O}$, $\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m$), 1524 («амид II»). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 0.80 с (3H, Me), 0.86 с (3H, Me), 2.03, 2.14 д.д (2H, C^7H_2 , $J = 15.9$ Гц), 2.26, 2.42 д.д (2H, C^5H_2 , $J = 18.5$ Гц), 6.76-8.51 гр.с (13H, Ph + $2\text{C}_6\text{H}_4$), 9.35 с (1H, OH фенол.), 12.03 с (1H, NH), 12.40 уш.с (1H, OH енол.). Найдено, %: C 62.57; H 4.01; N 9.50. $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_9$. Вычислено, %: C 63.66; H 4.21; N 9.00.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_9 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}$ принадлежат к триклинной сингонии: $a = 8.828(2)$, $b = 10.513(2)$, $c = 17.940(4)$ Å, $\alpha = 91.30(3)$, $\beta = 94.61(3)$, $\gamma = 99.16(3)^\circ$, $V = 1637.4(6)$ Å³, $M = 670.64$, $d_{\text{выч.}} = 1.360$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа P-1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре KM-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($2\theta \leq 50.18^\circ$). Всего измерено 5824 независимых отражений [$R(\text{int})=0.0373$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu=0.102$ mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [6] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода гидроксильных и аминной групп, а также молекулы метанола в общей кристаллографической позиции, локализованы из разностного синтеза электронной плотности. Остальные атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное уточнение МНК по программе SHELXL-97 [7] завершено при $R1 = 0.0552$ и $wR2 = 1462$ по 2368 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $\text{GooF} = 0.911$.

Список литературы

1. Масливец А.Н., Машевская И.В. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы*. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, **2005**, 126.
2. Машевская И.В., Масливец А.Н. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные с различными гетероциклами стороной [a], и их бензо[b]аналоги: синтез, химические свойства, практическое применение*. Пермь: Изд-во ПГСХА, **2003**, 140.
3. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 710.
4. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 848.
5. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 943.
6. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., A. Gualardi *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
7. Sheldrick G. M. *Shelx97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Gottingen, Germany. **1998**, 2332.

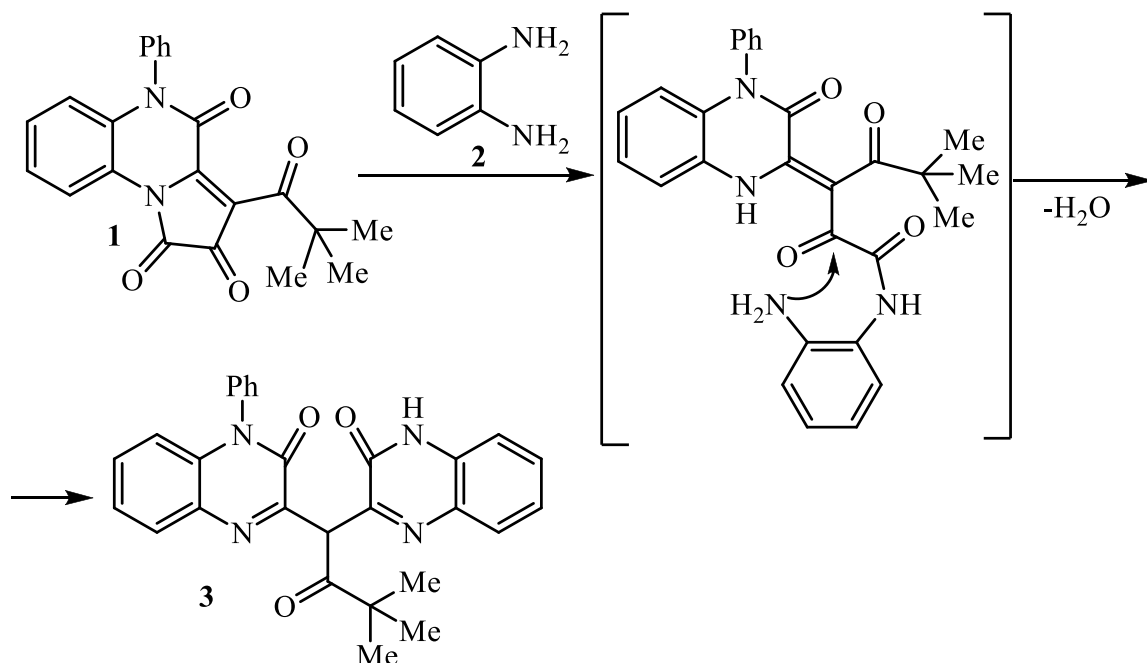
3-[3,3-Диметил-2-оксо-1-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)бутил]-1-фенилхиноксалин-2(1*H*)-он

3-Ароил- и 3-гетероилзамещенные пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионы показали себя удобными реагентами для получения труднодоступных поликарбонильных производных азгетероциклов и конденсированных гетероциклических систем. Для них характерны реакции гетероциклизации («надстройка» новых гетероциклов при сохранении первоначальной гетероциклической системы) под действием бинуклеофильных реагентов [1-5]. Введение объемной *трет*-бутильной группы в ацильный фрагмент в положении 3 пирролохиноксалинтриона могло кардинальным образом изменить направление взаимодействия этих соединений с бинуклеофильными реагентами.

Известно, что 4-алкоксалил- и 4-ароилзамещенные моноциклические 1*H*-пиррол-2,3-дионы взаимодействуют с *o*-фенилендиамином по схеме с последовательной нуклеофильной атакой атома углерода в положении 5 и карбонильной группы ацильного заместителя в положении 4 пирролдионов и образованием замещенных пирроло[2,3-*b*][1,4]бензодиазепин-2,3-дионов [6, 7]. 4-Ароил- и 4-гетероилзамещенные 1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные с хиноксалиновым фрагментом – 3-ароил- и 3-гетероилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-(5*H*)-трионы, взаимодействуют с *o*-фенилендиамином по аналогичной схеме с образованием 8-арил- и 8-гетарил-9,14-дигидрохиноксалино[1',2':1,2]пирроло[2,3-*b*][1,5]бензодиазепин-6,7,15(16*H*)-трионов [1, 2]. В продолжение исследований нуклеофильных превращений 4-ацилзамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, было изучено взаимодействие 3-пивалоилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-триона (1) с *o*-фенилендиамином (2).

При взаимодействии пирролохиноксалинтриона 1 с *o*-фенилендиамином (2), взятыми в соотношении 1:1, при кипячении в среде абсолютного бензола в течение 15 мин происходит образование с высоким

выходом бесцветного кристаллического вещества, структуру которого по данным ИК и ЯМР спектров не удалось определить однозначно, в связи с чем возникла необходимость ее изучения методом РСА. Рентгеноструктурное исследование кристаллов соединения **3** показало, что оно представляет собой 3-[3,3-диметил-2-оксо-1-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)бутил]-1-фенилхиноксалин-2(1*H*)-он (**3**) [8].



Образование соединения **3** происходит, по-видимому, в результате последовательной атаки аминогруппами *o*-фенилендиамин (**2**) атомов углерода в положении 1 и 2 пирролохиноксалинтриона **1** с промежуточным расщеплением связи $\text{C}^1\text{-N}^{10}$.

Реализация иного, чем описано для реакций 3-ароил- и 3-гетероилзамещенных пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-(5*H*)-трионов [1, 2], направления взаимодействия 3-пивалоилзамещенного пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-(5*H*)-триона (**1**) с *o*-фенилендиамином (**2**), вероятно, обусловлено стерическими затруднениями нуклеофильной атаки карбонильной группы пивалоильного заместителя, создаваемыми объемной *трет*-бутильной группой, а также, возможно, иным распределением

электронной плотности в 3-пивалоилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-(5*H*)-трионе (**1**) вследствие сильного электронодонорного действия этой группы.

Следует отметить, что описанная реакция представляет собой пример образования ранее малодоступных *бис*-хиноксалиновых гетероциклических систем с функциональными заместителями в обоих хиноксалиновых фрагментах.

Общий вид молекулы соединения **3** изображен на рис. 1.

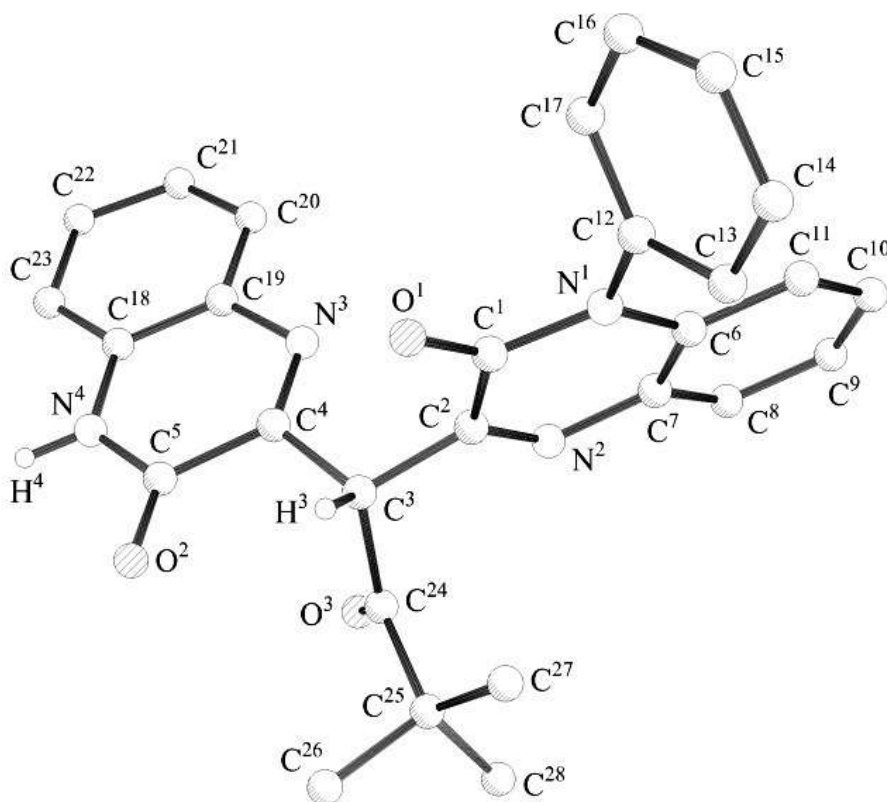


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **3**.

Все длины связей и валентные углы в молекуле находятся в пределах общепринятых для соответствующих атомов значений. Одинаковы межатомные расстояния в двух хиноксалиновых фрагментах с локализованными двойными связями C2=N2 1.295 и C4=N3 1.303 Å. Плоскости хиноксалиновых групп расположены в скрещенной конформации относительно связей C2-C3 и C4-C3 и образуют между собой двугранный угол 75.5°. В кристалле молекулы существуют в виде прочно связанных

межмолекулярными водородными связями типа N4-H4...O2 центросимметричных димерных ассоциатов (см. рис. 2).

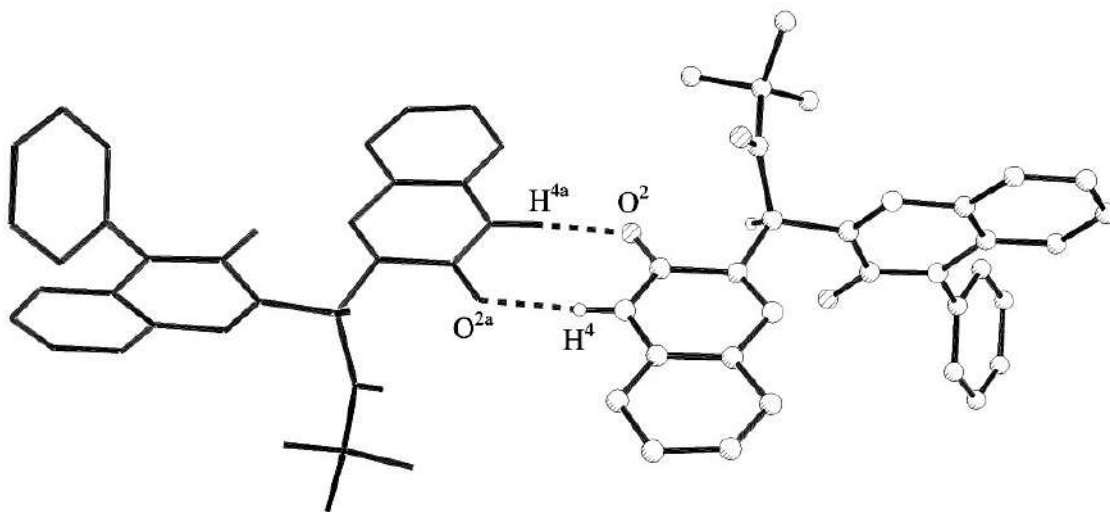


Рис. 2. Димерный ассоциат соединения 3.

Параметры водородной связи: N4...O2 2.79 Å, H4...O2 1.86 Å, угол при атоме водорода 174°. Участием в образовании водородной связи, вероятно, обусловлено удлинение связи карбонильной группы C5=O2 до 1.233 Å. Также удлинена и связь карбонильной группы C1=O1 до 1.239 Å, в то время как в карбонильной группе C24=O3 она имеет обычное для карбонильных групп значение 1.199 Å. Возможно, что и атом O1 образует водородную связь с кристаллизационной молекулой воды. Расстояние O1...O29 равно 3.17 Å, что велико для сильной водородной связи, однако точность локализации атома кислорода кристаллизационной воды невысока вследствие больших тепловых колебаний и малого числа экспериментальных отражений.

3-(3,3-Диметил-2-оксо-1-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)бутил)-1-фенилхиноксалин-2(1H)-он (3). К 3.4 ммоль соединения (1) в 40 мл абсолютного бензола прилили раствор 3.4 ммоль *o*-фенилендиамин (2) в 30 мл абсолютного бензола, кипятили 15 мин (до исчезновения темно-фиолетовой окраски исходного пирролохиноксалинтриона 1). Охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 92%, т.пл. 198-200°C

(ацетонитрил). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1665 ($\text{C}=\text{O}$, $t\text{-BuCO}$), 3150 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.22 с (9H, CMe_3), 6.44 с (1H), 6.64 д (1H, H^8 , J 7.4 Гц), 7.29-7.73 гр. с (12H, $\text{Ph}+\text{H}^{5-7}+\text{H}^{5'-8'}$), 12.57 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C : 26.88 (3Me), 44.44 ($\underline{\text{CMe}}_3$), 54.00 (CH), 115.25-135.37 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 153.00 ($\text{C}^{3'}=\text{O}$), 153.69 ($\text{C}^2=\text{O}$), 157.61 (C^3), 157.87 ($\text{C}^{2'}$), 209.52 ($t\text{-BuCO}$). Найдено, %: 72.41; H 5.28; N 12.00. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: 72.40; H 5.21; N 12.06.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ принадлежат к триклинной сингонии: $a = 13.640(3)$, $b = 11.573(2)$, $c = 8.540(2)$ Å, $\alpha = 73.94(3)$, $\beta = 88.96(3)$, $\gamma = 83.97(3)^\circ$, $V = 1288.1(5)$ Å³, $M = 482.53$, $d_{\text{выч.}} = 1.244$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P1$. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($2\Theta \leq 50.2^\circ$). Кристаллы слабо отражающие. Из измеренных 4226 независимых отражений только 1071 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$ [$R_{\text{int}} = 0.0787$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.085$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [9] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода (за исключением атомов водорода кристаллизационной молекулы воды, которые не определены) заданы геометрически и уточнялись МНК только их позиционные параметры. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [10] завершено при $R_1 = 0.0840$, $wR_2 = 0.2026$ по отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$, $GOOF = 0.800$.

Список литературы

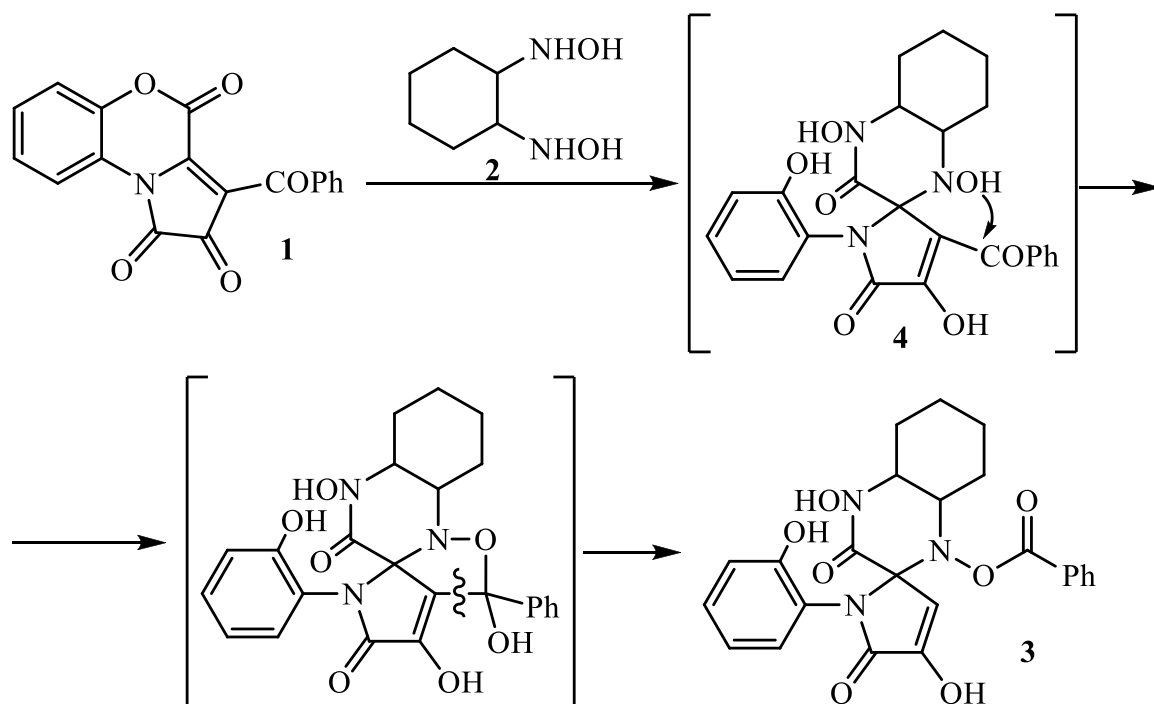
1. Толмачева И.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 303.

2. Масливец А.Н., Машевская И.В., Кольцова С.В., Дувалов А.В., Фешин В.П. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 775.
3. Машевская И.В., Кольцова С.В., Дувалов А.В., Масливец А.Н. *ХГС*. **2000**, 1281.
4. Масливец А.Н., Боздырева К.С. *ХГС*. **2002**, 1735.
5. Bozdyreva Ks.S., Maslivets A.N., Aliev Z.G. *Mendeleev Commun.* **2005**, 163.
6. Terpetschnig E., Ott W., Kollenz G., Peters K., Peters E.-M., Von Schnering H.G. *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 367.
7. Масливец А.Н., Смирнова Л.И., Иваненко О.И., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*. **1995**, 31, 610.
8. Боздырева К.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 612.
9. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
10. Sheldrick G. M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

4'-Гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-3',4,5-триоксотриоксооктагидро-1'*H*-спиро[пирролиден-2,2'-хиноксалин]-1'-ил бензоат

При изучении нуклеофильных превращений 3-ароил-2,4-дигидро-1'*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием бинуклеофильных реагентов представлялось интересным вовлечь их в реакцию с 1,2-дигидроксиламины, поскольку взаимодействие последних с поликарбонильными соединениями и енонами является удобным методом синтеза функциональнoзамещенных производных N-оксидов(гидрокси) пиразина [1] и 1,4-дiazепина [2].

При взаимодействии 3-бензоилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (**1**) с 1,2-ди(гидроксиамино)циклогексаном (**2**), взятым в соотношении 1:1 и проводимом путем кратковременного кипячения в абсолютном ацетонитриле в течении 3 мин, получен 4'-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-3',4,5-триоксооктагидро-1'*H*-спиро[пирролиден-2,2'-хиноксалин]-1'-ил бензоат **3**, идентифицированный по данным РСА [3].



На первой стадии реакции происходит последовательная нуклеофильная атака группами NH реагента **2** атомов углерода в положениях 3а и 4 пирролобензоксазинтриона **1** с раскрытием оксазинового цикла по связи C⁴-O⁵ и образованием продукта первоначальной рециклизации **4**. Соединение **4** в ходе реакции претерпевает перегруппировку в соединение **3**, вероятно, вследствие внутримолекулярного присоединения группы OH в положении 1' к атому углерода бензоильной группы с образованием промежуточного изоксазолидина и последующего разрыва связи C⁴-C⁵ в нем [4].

Общий вид молекулы соединения **3** показан на рисунке.

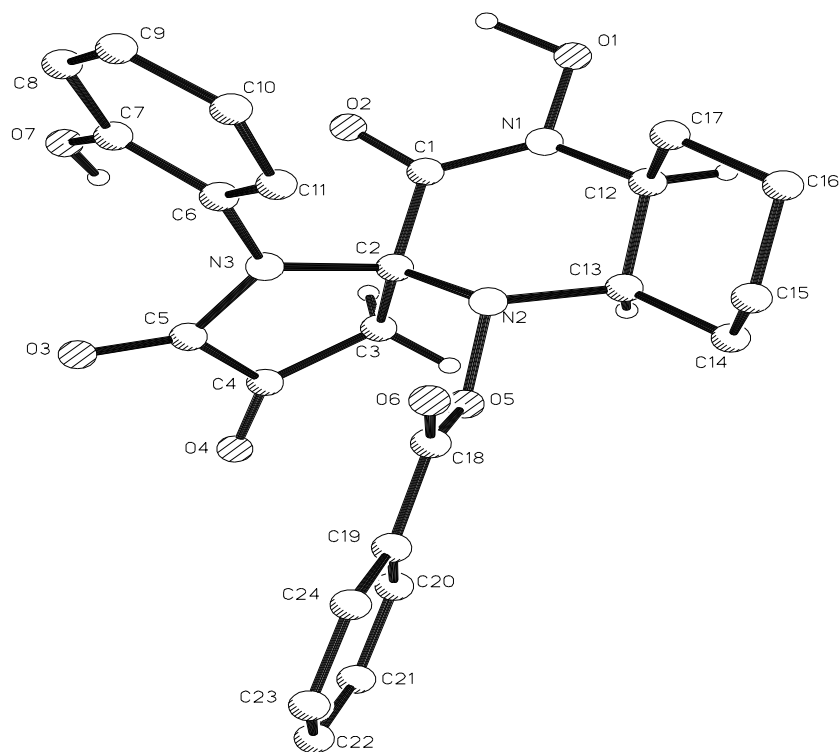


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 3.

Все длины связей находятся в пределах обычных для соответствующих атомов значений. Пиразиновое кольцо имеет конформацию слабо искаженного «конверта». Перегиб по линии N2...C12 составляет 53.2°, а отклонение атома углерода C13 от средней плоскости остальных пяти атомов 0.71 Å. Конфигурация атома азота N1 практически плоская (сумма валентных

углов 359.4°), стабилизированная внутримолекулярной водородной связью O1-H1...O2, равной $2.635(5)$ Å. Атом азота N2 пирамидальный. Сумма валентных углов при нем равна 320.7° . Плоский бензоильный заместитель при N2 имеет бисектральную ориентацию относительно пиразинового цикла, при этом связь C18=O6 расположена в направлении неподеленной электронной пары атома азота. Молекулы, размноженные плоскостью скользящего отражения n , связаны межмолекулярной водородной связью типа O1-H1...O4 [$2.872(6)$ Å], таким образом гидроксильная группа O1-H1 образует вилочную водородную связь, участвуя во внутри- и межмолекулярных связях. Параметры водородной связи O1-H1...O2: $r(\text{D-H})$ $1.06(7)$ Å, $r(\text{H...A})$ $2.17(6)$ Å, $r(\text{D...A})$ $2.635(5)$ Å, $\angle(\text{DHA})$ $104(4)^\circ$. Молекула ацетона связана с основной молекулой водородной связью O7-H7...O8 ($2.887(7)$ Å). Иных укороченных межмолекулярных контактов в кристалле нет.

4'-Гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-3',4,5-триоксооктагидро-1'-H-спиро[пирролиден-2,2'-хиноксалин]-1'-ил бензоат (3). Раствор 1 ммоль 1,2-бис(дигидроксиламино)циклогексана (2) в 30 мл сухого ацетонитрила добавили по каплям к раствору 1 ммоль пирролобензоксазинтриона 1 в 30 мл сухого ацетонитрила, кипятили 3 мин, охладили, образовавшийся осадок отфильтровали, перекристаллизовывали из ацетона. Выход 78%, т. разл. $210-212^\circ\text{C}$. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3410, 3320 ш (ОН), 1780 (CON), 1760 (OCO), 1740 ($\text{C}^3=\text{O}$), 1690 (COC_6H_4). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.27 т (2H, CH_2), 1.51, 2.03 д.д (2H, CH_2 , АВ-система, $J = 15.3$ Гц), 1.74 м (4H, 2CH_2), 3.65 т (1H, CH), 3.75 м (1H, CH), 3.10, 3.66 д.д (2H, CH_2 , АВ-система, $J = 15.3$ Гц), 7.35 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5+\text{C}_6\text{H}_4$), 8.83 с (1H, $\text{OH}_{\text{фенол}}$), 10.54 с (1H, OH).

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_7 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 13.706(3)$, $b = 11.437(2)$, $c = 17.046(3)$ Å, $\beta = 108.50(3)$, γ $104.32(3)^\circ$, $V = 2589.0(9)$ Å³, $M = 523.53$, $d_{\text{выч.}} = 1.343$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P2(1)/n$. Набор

экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($2\Theta \leq 160.48^\circ$). Всего измерено 5027 независимых отражений ($R_{int} = 0.0688$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.834 \text{ mm}^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [5] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода карбоксильных групп объективно выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Остальные атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (не водородных атомов) уточнение МНК по программе SHELX-97 [6] завершено при $R_1 = 0.0872$ по 19384 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $GOOF = 0.919$.

Список литературы

1. Mazhukin D.G., Tikhonov A.Ya., Volodarsky L.B., Evlapiyeva N.P., Vetchinov V.P. and Mamatyuk V.I. *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 983.
2. Butakov V.V., Khlestkin V.K. and Mazhukin D.G., *Mendeleev Commun.* **2005**, 15, 162.
3. Машевская И.В., Алиев З.Г., Мажукин Д.Г., Попов С.А., Тихонов А.Я., Масливец А.Н. *ЖОрХ.* **2008**, 44, 1202.
4. Grigor'eva L.N., Tikhonov A.Ya., Martin V.V., Volodarsky L.B., *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1990**, 765 [*Chem. Heterocycl. Compd.* (Engl. Transl.), **1990**, 26, 637].
5. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., A. Gualardi *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
6. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis.* University of Göttingen, Germany. **1997**.

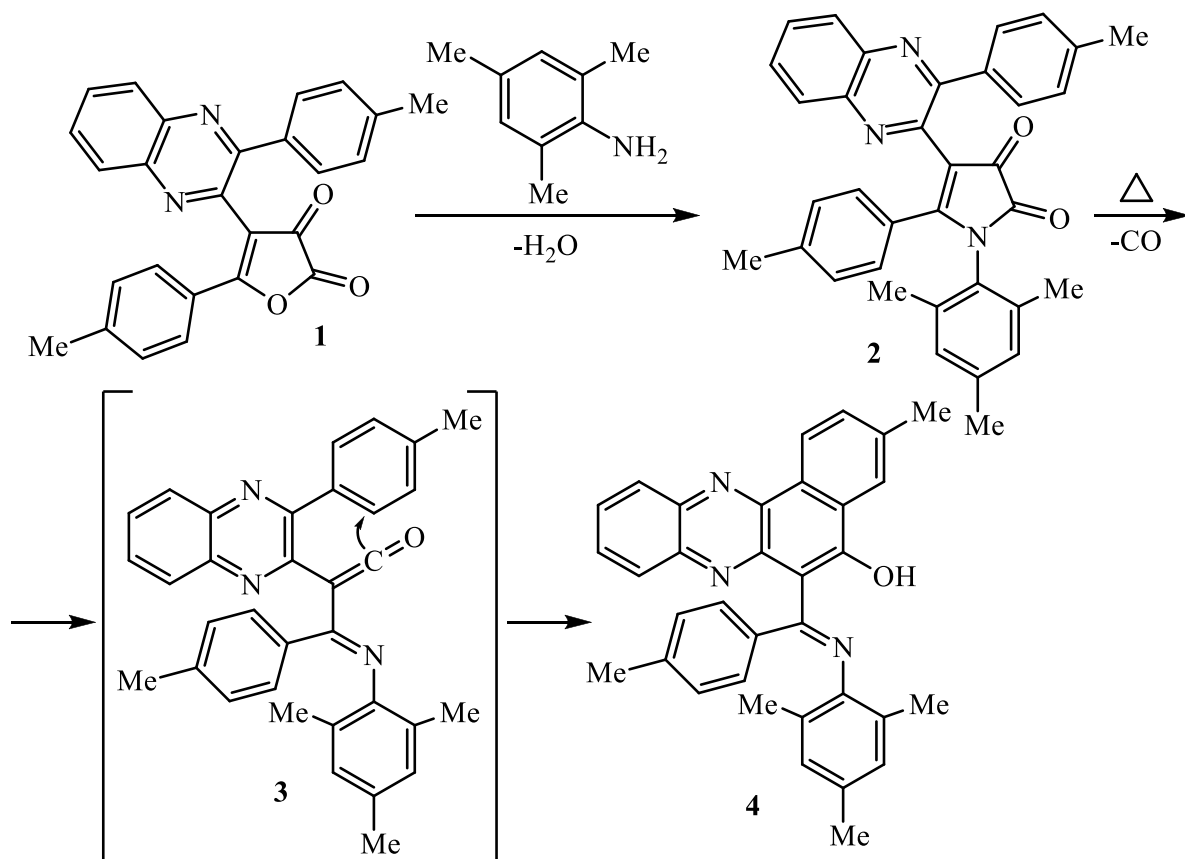
6-[Мезитилимино(4-метилфенил)метил]-2-метилбензо[*a*]феназин-5-ол

Термическое декарбонилирование N-арилзамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, вне зависимости от структуры заместителя в положении 4 пирролдионного цикла, приводит к генерированию N-арилзамещенных имидоилкетенов, которые стабилизируются путем внутримолекулярного СН-ацилирования кетеновым фрагментом *орто*-положения N-арильного цикла с образованием 4-хинолонов [1-3]. Термическое декарбонилирование 4-незамещенного N-мезитил-1*H*-пиррол-2,3-диона приводит к генерированию N-мезитилзамещенного имидоилкетена, у которого оба *орто*-положения N-арильного цикла заняты. Стабилизация такого кетена протекает также внутримолекулярно, но по иной схеме – с СН-ацилированием *орто*-метильной группы N-мезитильного заместителя и образованием 6,8-диметил-1,4-дигидрохинолина [4].

При взаимодействии 5-(4-метилфенил)-4-[3-(4-метилфенил)хиноксалин-2-ил]-фуран-2,3-диона (**1**) с мезитиламином получен 1-мезитил-5-(4-метилфенил)-4-[3-(4-метилфенил)хиноксалин-2-ил]-1*H*-пиррол-2,3-дион (**2**), выдерживание которого в среде инертного апротонного растворителя (даутерма А) при 185-187°C в течение 1 ч приводит к генерированию несимметричного ди(имидоил)кетена **3**, стабилизирующегося путем внутримолекулярной циклизации нового типа с образованием 6-[мезитилимино(4-метилфенил)метил]-2-метилбензо[*a*]феназин-5-ола (**4**), структура которого подтверждена РСА [5].

По-видимому, образующийся при термическом декарбонилировании пирролдиона **2** несимметричный ди(имидоил)кетен **3** стабилизируется путем внутримолекулярного СН-ацилирования кетеновым фрагментом *орто*-положения *n*-толильного заместителя в хиноксалиновом фрагменте. Указанная реакция представляет собой первый случай генерирования кетена, содержащего два различных имидоильных фрагмента, напрямую сопряженных с кетеновым фрагментом [несимметричного

ди(имидоил)кетена] термическим декарбонилированием замещенного 1*H*-пиррол-2,3-диона, а также первым примером реализации нового типа внутримолекулярной циклизации имидоилкетенов, в которых имидоильный фрагмент является частью гетероцикла.



Общий вид молекулы соединения **4** показан на рисунке.

Бензофеназиновый фрагмент молекулы **4** плоский, а длины связей в нем свидетельствуют о наличии общей сопряженной системы. Молекула **4** стабилизирована внутримолекулярной водородной связью длиной 2.48 Å между группой OH в положении 5 и атомом азота мезитилиминогруппы, параметры связи O-H...N: $r(\text{O-H})$ 0.82Å, $r(\text{H...N})$ 1.74 Å, угол при H 148.3°.

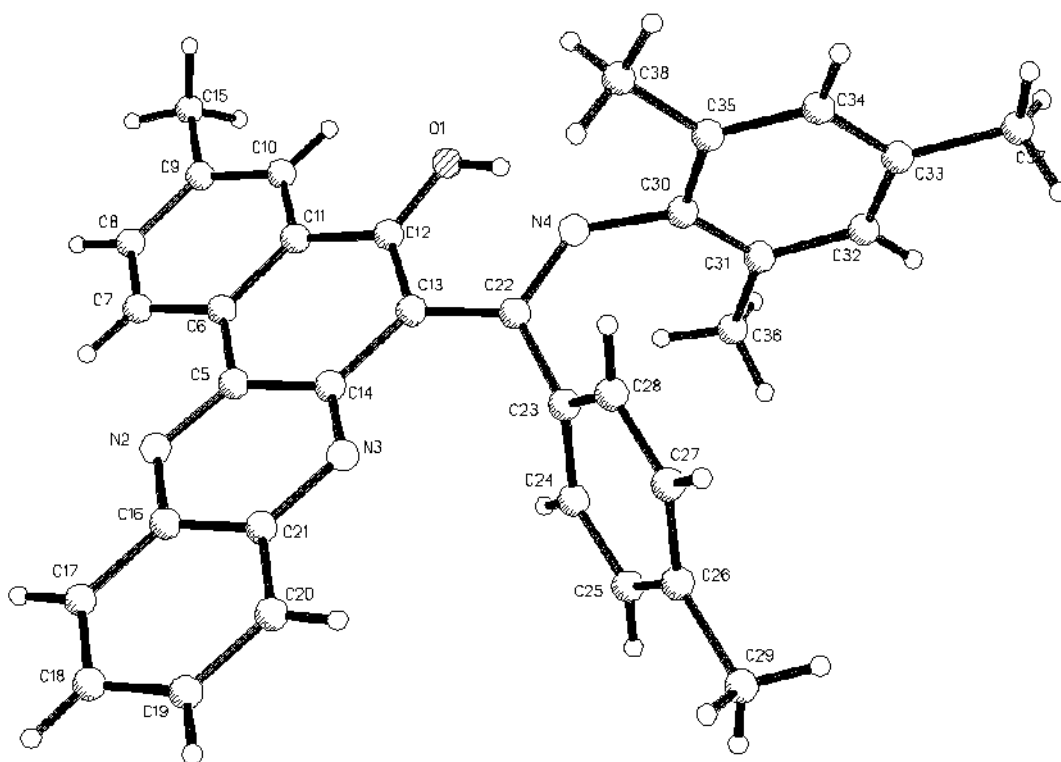


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 4.

6-[Мезитилимино(4-метилфенил)метил]-2-метилбензо[а]феназин-5-ол (4). Раствор 1 ммоль пирролдиона **2** в 5 мл абсолютного даутерма А выдерживали при температуре 185-187°C 1 ч, растворитель удаляли. Остаток хроматографировали на колонке (1×30 см) с силикагелем 100-150 нм, элюент – бензол, собирая первую желтую фракцию. Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из циклогексана. Выход 61%, т.пл. 275-276°C (циклогексан). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3400 ш (ОН). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.15 с (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.28с (3H, Me), 2.30 с (3H, Me), 6.85-8.20 гр. с (13H, 2C₆H₄+C₆H₃+C₆H₂), 10,22 с (1H, OH). Найдено, %: C 82.58, H 5.86, N 8.45. C₃₄H₂₉N₃O. Вычислено, %: C 82.40, H 5.90, N 8.48.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4.

Кристалл выращен из циклогексана, C₃₄H₂₉N₃O. Кристаллы триклинные: $a = 8.165(2)$, $b = 12.691(3)$, $c = 13.211(3)$ Å, $\alpha = 96.63(3)$, $\beta = 98.35(3)$, $\gamma = 100.88(3)^\circ$, $V = 1315.6(5)$ Å³, $M = 495.6$, $d_{\text{выч.}} = 1.251$ г/см³, $Z = 2$,

пространственная группа $P-1$. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном CuK_α -излучении в интервале углов $3.42 < 2\Theta < 80.22$. Всего измерено 5446 независимых отражений. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.593\text{мм}^{-1}$). Структура определена прямым статистическим методом с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически после достижения уточнением МНК в анизотропном приближение R -фактора 0.0995. Окончательное уточнение привело к значению $R_1 = 0.0569$. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [6].

Список литературы

1. Масливец А.Н, Красных О.П., Смирнова Л.И, Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*. **1989**, 25, 1045.
2. Fulloon B., El-Nabi H.A.A., Kollenz G., Wentrup C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6547.
3. Rao V.V.R., Wentrup C. *J.Chem.Soc., Perkin Trans.I.* **2002**, 1232.
4. Rao V.V.R., Fulloon B.E., Bernhardt P.V., Koch R., Wentrup C. *J. Org. Chem.* **1998**, 17, 5779.
5. Лисовенко Н.Ю., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2010**, 46, 941.
6. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

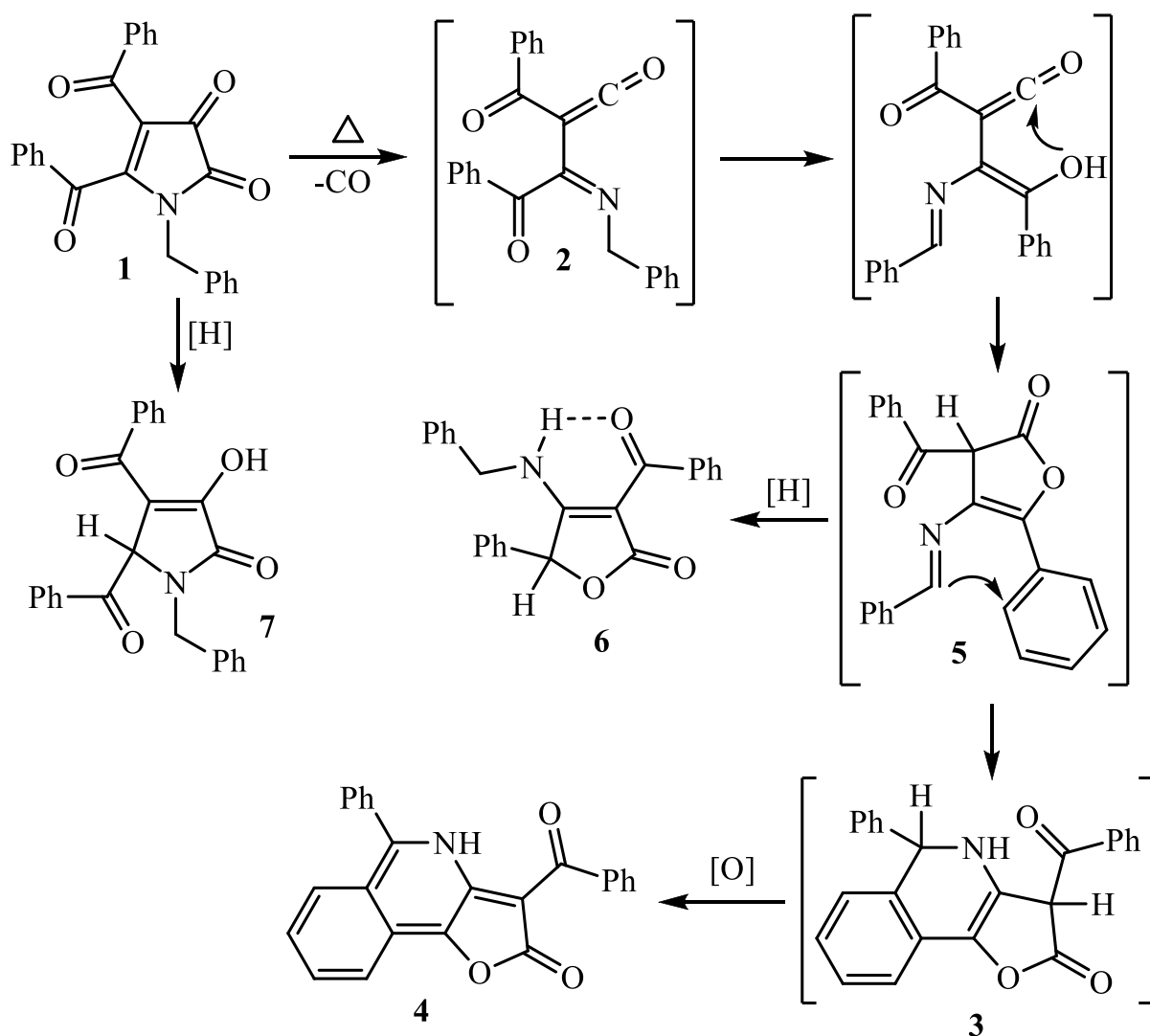
4-Бензиламино-3-бензоил-5-фенил-5*H*-фуран-2-он

Структурные особенности ацил(имидоил)кетенов дают основание ожидать проявления у них разнообразной реакционной способности и делают эти неустойчивые соединения весьма привлекательными для изучения [1-3].

Сообщалось о том, что генерируемый путем термического декарбонилирования 1-бензил-4,5-дibenзоил-1*H*-пиррол-2,3-диона (**1**) при 247-250°C бензоил[*N*-бензил(фенилглиоксиимидоил)]кетен (**2**) внутримолекулярно циклизуется с образованием 3-бензоил-5-фенил-4,5-дигидро-3*H*-фуро[3,2-*c*]изохинолин-2-она (**3**), окисляющегося в условиях термолиза до 3-бензоил-5-фенил-4*H*-фуро[3,2-*c*]изохинолин-2-она (**4**) [4]. В качестве вероятной была предложена схема, включающая в себя 1,5-прототропный сдвиг в молекуле имидоилкетена **2** с последующей внутримолекулярной циклизацией до 4-бензилиденамино-3-бензоил-5-фенил-3*H*-фуран-2-она (**5**). Поскольку оставался нерешенным вопрос, какой реагент выступает в качестве окислителя, мы исследовали термолиз пирролдиона **1** при разных температурах, что позволило расширить приведенную ранее схему.

Термолиз соединения **1** при 233-236°C в даутерме А приводит к образованию, наряду с фуроизохинолином **4**, двух минорных продуктов - 4-бензиламино-3-бензоил-5-фенил-5*H*-фуран-2-она (**6**) и 1-бензил-4,5-дibenзоил-3-гидрокси-5*H*-пиррол-2-она (**7**). По-видимому, соединения **6** и **7** являются продуктами восстановления соответственно иминофуранона **5** и исходного пирролдиона **1**.

Образование фуранона **6** подтверждает протекание [1,5]-прототропной миграции в молекуле ацил(имидоил)кетена **2** и последующей внутримолекулярной циклизации с участием кетенового фрагмента и енольной группы ОН.

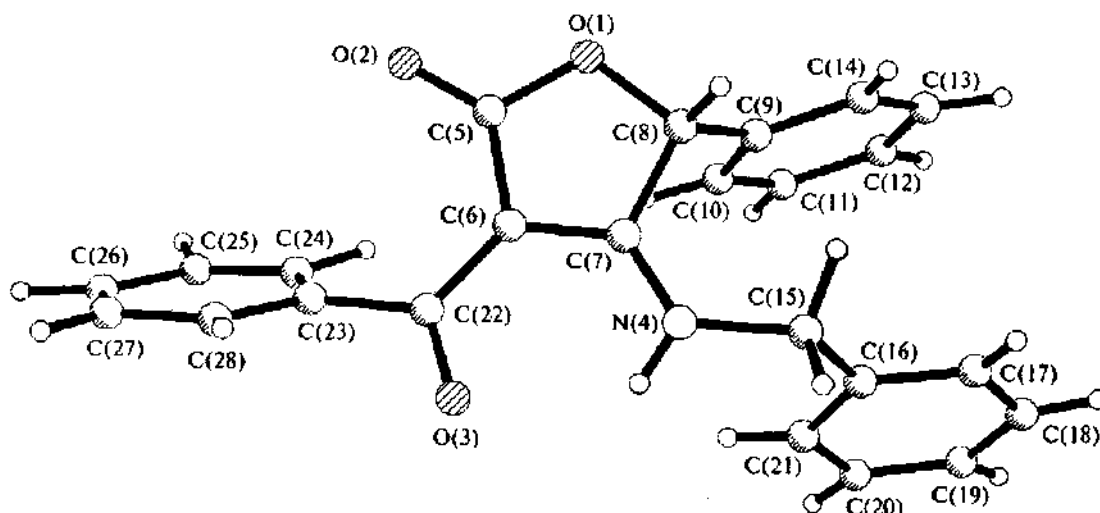


Циклизация иминов с образованием гидрированной системы изохинолина типа циклизации соединений **5** в соединения **3** требует, как правило, присутствия кислотных катализаторов. В данном случае, вероятно, достаточной является совокупность благоприятных стерических факторов и высокая температура реакции.

Таким образом, в реакциях, протекающих при термоллизе 4,5-диароил-1-бензилпиррол-2,3-диона **1** окислителями выступают само исходное соединение **1** и промежуточно образующийся иминофуранон **5**.

Для идентификации соединения **6** был использован рентгеноструктурный анализ [5].

Общий вид молекулы **6** показан на рисунке.



*Рисунок. Общий вид молекулы соединения **6**.*

Все длины связей и валентные углы в молекуле находятся в пределах общепринятых для соответствующих связей значений и комментариев не требуют. Обращает лишь внимание заметно удлиненное для двойной связи расстояние C6=C7 в фурановом кольце, равное 1.383 Å. Однако по данным Кембриджского банка структурных данных (рассматривались работы с $R \leq 0.06$) в производных фуранона данная связь находится в широком интервале значений: 1.291-1.399 Å.

Ориентация бензольного и бензиламинного заместителей относительно фуранового кольца в основном определяет внутримолекулярная водородная связь N4-H4...O3 длиной 2.77 Å [$r(\text{O} \cdots \text{H}) = 2.16$ Å], торсионный угол C15N4C7C6 равен 179.4°, C7C6C22O3 – 7.7°.

Некоторый разворот бензоильного фрагмента по связи C6-C22, видимо, обусловлен упаковкой молекул в кристалле. Фенильное кольцо и два атома водорода при атоме углерода C15 находятся по разные стороны от плоскости фуранового кольца, и торсионный угол C7N4C15C16 равен -94.5°. Плоскость фенильного заместителя при атоме C8 ортогональна плоскости пятичленного цикла, имеет относительно него строго бисектральную ориентацию и *цис*-

ориентирована фенильному заместителю бензиламинной группы. Кроме внутримолекулярной водородной связи, те же атомы кислорода и азота образуют в кристалле и межмолекулярную водородную связь длиной 2.90 Å с молекулой, связанной центром симметрии. Таким образом, можно утверждать, что в кристаллическом состоянии молекулы существуют в виде centrosymmetrical водородносвязанных димерных ассоциатов.

3-Бензоил-5-фенил-4*H*-фуоро[3,2-с]изохинолин-2-он (4) , 4-бензиламино-3-бензоил-5-фенил-5*H*-фуран-2-он (6) и 1-бензил-4,5-дибензоил-3-гидрокси-5*H*-пиррол-2-он (7). Раствор 1.98 г (0.005 моля) соединения **1** в 5 мл даутерма А [6] выдерживали 25 мин при 233-236°C, охладили, выпавший красный осадок соединения **4** отфильтровали; выход 22%, т.пл. 281-283°C (с разл., из диоксана) [3]. В маточный раствор добавили 30 мл гексана, выпавший смолистый осадок отфильтровали. Методом дробной перекристаллизации из смеси CHCl₃-гексан (1:1) выделили соединения **6** и **7**. Выход соединения **6** 5%, т.пл. 207-209°C. Масс-спектр, m/z : 369 [M]⁺. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3260 (NH), 1720 (C²=O), 1620 (C³C=O). Выход **7** 5%, т.пл. 201-203°C (с разл.). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3110 (OH), 1685 (C²=O), 1630 (PhCO). Масс-спектр, m/z : 397 [M]⁺. Найдено, %: C 74.97; H 5.03; N 3.48. C₂₅H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 75.55; H 4.82; N 3.52.

Рентгеноструктурное исследование соединения 6. Кристаллы соединения **6** принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 13.727(3)$, $b = 12.281(2)$, $c = 12.071(2)$ Å, $\beta = 104.43(3)^\circ$, $V = 1971.4(6)$ Å³, $M = 368.39$, $d_{\text{выч}} = 1.241$ г/см⁻³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом Θ - 2Θ -сканирования на монохроматизированном CuK α -излучении в интервале углов $3^\circ < \Theta < 80^\circ$. Всего измерено 4314 независимых рефлексов. Поправки

на поглощение не вводили ($\mu = 0.660 \text{ мм}^{-1}$). Структура определена прямым статистическим методом с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода объективно локализованы из разностного синтеза, рассчитанного после уточнения неводородных атомов в изотропном приближении. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК завершено при $R = 0.045$ по 1611 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. Все расчеты проведены на РС/АТ по комплексу программ SHELX-86 [7] и SHELX-93 [8].

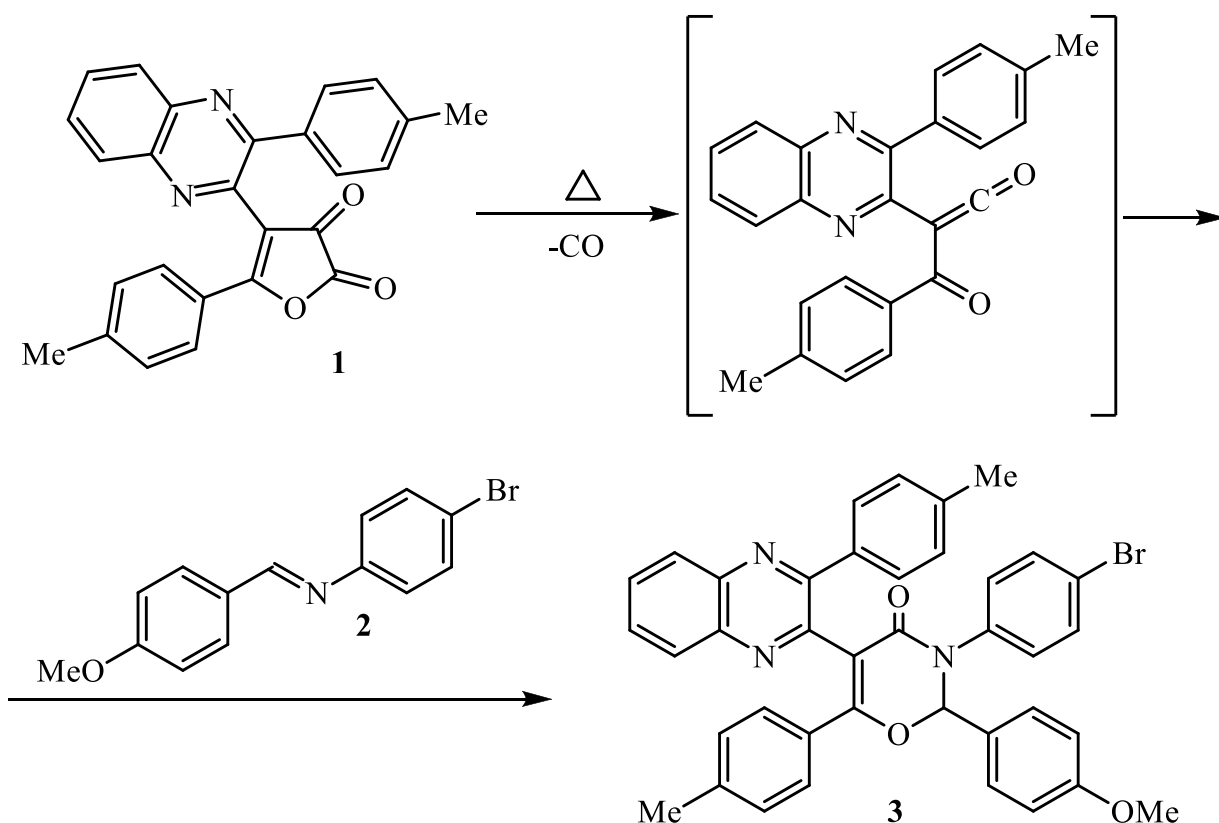
Список литературы

1. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1999**, 614.
2. Briehl H., Lukosch A., and Wentrup C., *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2772.
3. Масливец А.Н., Красных О.П., Смирнова Л.И., Андрейчиков Ю.С., *ЖОрХ.* **1989**, 25, 1045.
4. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О., *Изв. АН. Сер. хим.* **1997**, 563.
5. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Степанов О.С., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН, Сер. хим.* **1999**, 2050.
6. Физер Л., Физер М. *Реагенты для органического синтеза*. Т.1, Мир, Москва, **1970**, 448.
7. Sheldrick G.M. *SHELX-86, Programm for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, UK, **1986**.
8. Sheldrick G.M. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 593.

2-(3-*n*-Бромфенил-2-*n*-метоксифенил-4-оксо-6-*n*-толил-3,4-дигидро-2*H*-1,3-оксазин-5-ил)-3-*n*-толилхиноксалин

Замещенные 5-арил-4-хиноксалинил-фуран-2,3-дионы при термоллизе подвергаются декарбонилированию и генерируют 3-арил-2-хиноксалинил(ароил)кетены, которые легко вступают в реакции [4+2]-циклоприсоединения с карбонильными соединениями, в частности с альдегидами и кетонами [1, 2].

Выдерживание фурандиона (**1**) в среде инертного апротонного высококипящего растворителя (абсолютного *n*-ксилола) при температуре 138-140°C в течении 20 минут в присутствии *N*-*n*-бромбензилиден-*n*-анизидина (**2**), приводит к образованию с хорошим выходами 2-(2-*n*-бромфенил-3-*n*-метоксифенил-6-фенил-3,4-дигидро-2*H*-1,3-оксазин-5-ил)-3-*n*-толилхиноксалина (**3**), идентифицированного по данным РСА [3].



Образование соединения **3** происходит, по-видимому, вследствие термолитического декарбонилирования фурандиона **1** с образованием ароил-(имидоил)кетена, участвующего в реакции [4+2]-циклоприсоединения ароилкетеновым фрагментом к C=N-связи имина **2**.

Общий вид молекулы соединения **3** представлен на рисунке.

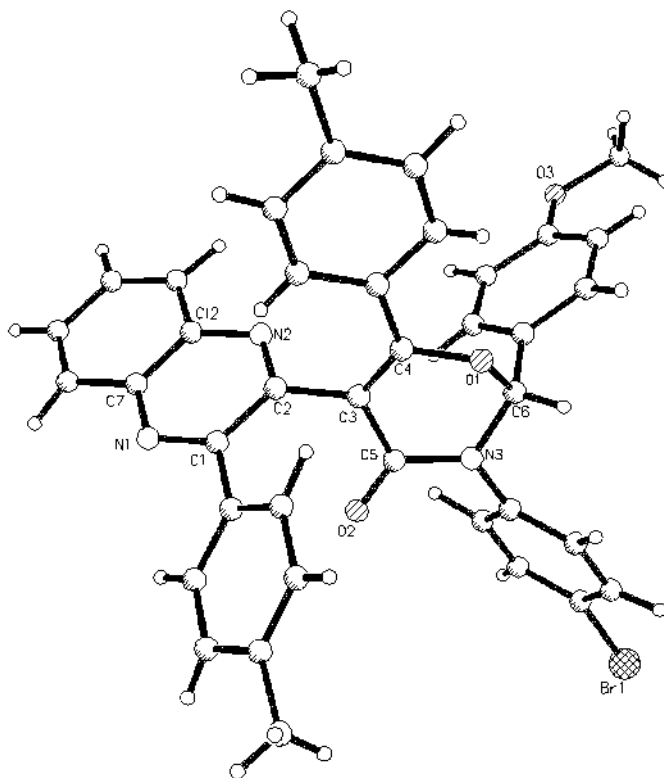


Рисунок. Общий вид молекулы соединения **3**.

В молекуле соединения **3** все двойные связи локализованы, без заметного влияния делокализации. Ориентации заместителей при хиноксалиновом фрагменте характеризуются торсионными углами C2C1C13C18 37.4° для толильной группы и C1C2C3C4 для оксазинового кольца, которое имеет форму искаженного конверта, причем перегиб по линии O1...N3 составляет 39°, а отклонение атома C6 от средней плоскости остальных пяти атомов равно 0.52 Å. В кристаллах отсутствуют водородные связи и иные межмолекулярные контакты.

2-(3-*n*-Бромфенил-2-*n*-метоксифенил-4-оксо-6-*n*-толил-3,4-дигидро-2*H*-1,3-оксазин-5-ил)-3-*n*-толилхиноксалин (3**)** [1]. Раствор 0.001 моль соединения **1** и 0.0011 моль *N-n*-бромбензилиден-*n*-анизида (**2**) в 5 мл

абсолютного *n*-ксилола выдерживали 20 минут при 138-140°C, охлаждали, образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровывали. Выход 86%, т.пл 180-182°C. ИК спектр (вазелиновое масло), см⁻¹: 1652 ш (CO). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.19 с (3H, Me), 2.33 с (3H, CH₃), 3.77 с (3H, OMe), 6.82-8.10 гр.с. (21H, 5C₆H₄+C²H). Найдено, %: C 70.07; H 4.49; Br 11.97; N 6.31. C₃₉H₃₀BrN₃O₃. Вычислено, %: C 70.06; H 4.52; Br 11.95; N 6.28.

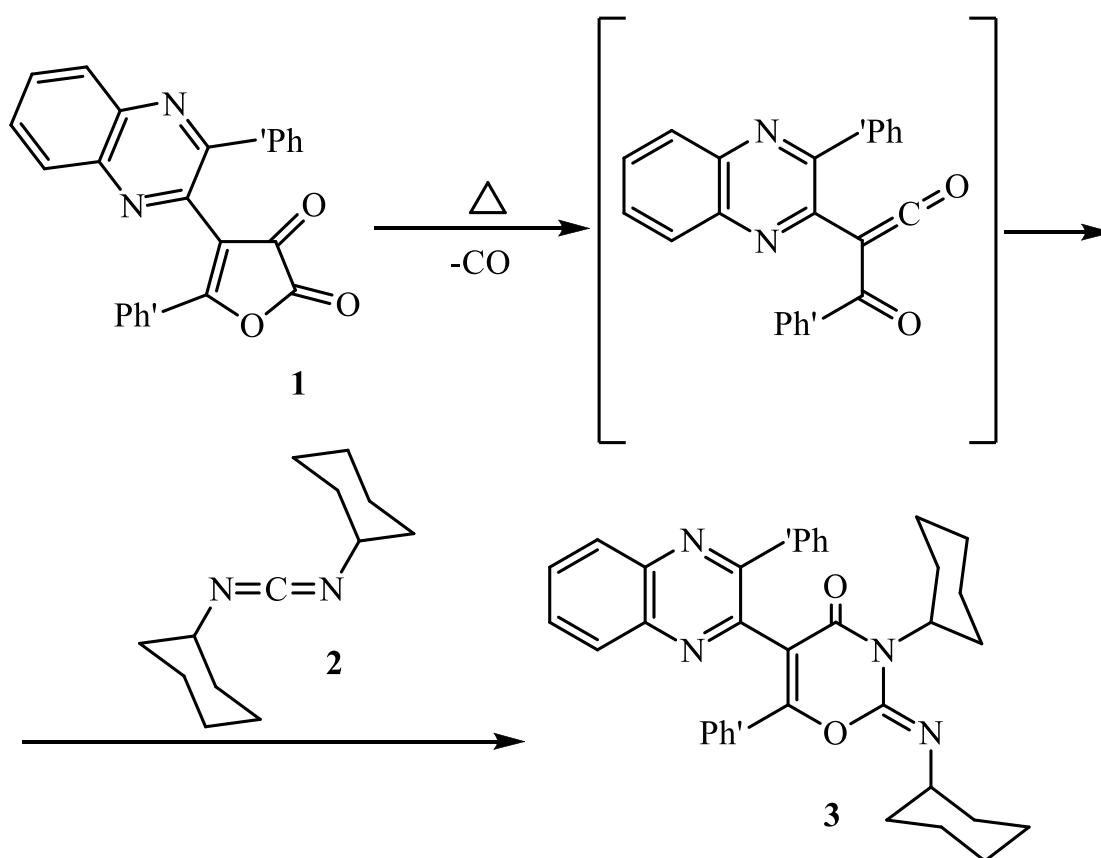
Рентгеноструктурное исследование соединения 3. $a = 22.330(4)$, $b = 12.014(2)$, $c = 12.012(2)$ Å, $\alpha = 90(1)$, $\beta = 93.20(3)$, $\gamma = 90$, $V = 3217.5(10)$ Å³, $M = 668.57$, $d_{\text{выч.}} = 1.380$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P-2_1/c$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кругном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении. Максимальное значение 2Θ равно 50°, что соответствует 89.6% возможного числа отражений. Всего измерено 5253 ($R_{\text{int}} = 0.0192$) независимых отражений, из которых 3063 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.079$ mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [4] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное уточнение МНК по программе SHELXL-97 [5] завершено при $R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1804$ по 3695 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0.1455$, $wR_2 = 0.2314$ – по всем отражениям $GOOF = 0.905$.

Список литературы

1. Лисовенко Н.Ю., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ХГС*. **2003**, 140.
2. Лисовенко Н.Ю., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ЖОрХ*. **2004**, 40, 1094.
3. Лисовенко Н.Ю., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ЖОрХ*. **2007**, 43, 111.
4. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
5. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

2-(4-Оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-циклогексилимино-3,4-дигидро-2H-1,3-оксазин-5-ил)-3-фенилхиноксалин

При взаимодействии фурандиона **1** с дициклогексилкарбодиимидом, проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде инертного апротонного растворителя (*n*-ксилола) при температуре 138-140°C в течении 20 минут, образуется 2-(4-оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-циклогексилимино-3,4-дигидро-2H-1,3-оксазин-5-ил)-3-фенилхиноксалин (**3**) [1].



Образование соединения **3** происходит, по-видимому, вследствие термолитического декарбонилирования фурандиона **1** с образованием ароил-(имидоил)кетена, участвующего в реакции [4+2]-циклоприсоединения ароилкетеновым фрагментом $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ в качестве диена к $\text{C}=\text{N}$ связи дициклогексилкарбодиимида.

Структура соединения **3** подтверждена РСА, общий вид молекулы приведен на рисунке.

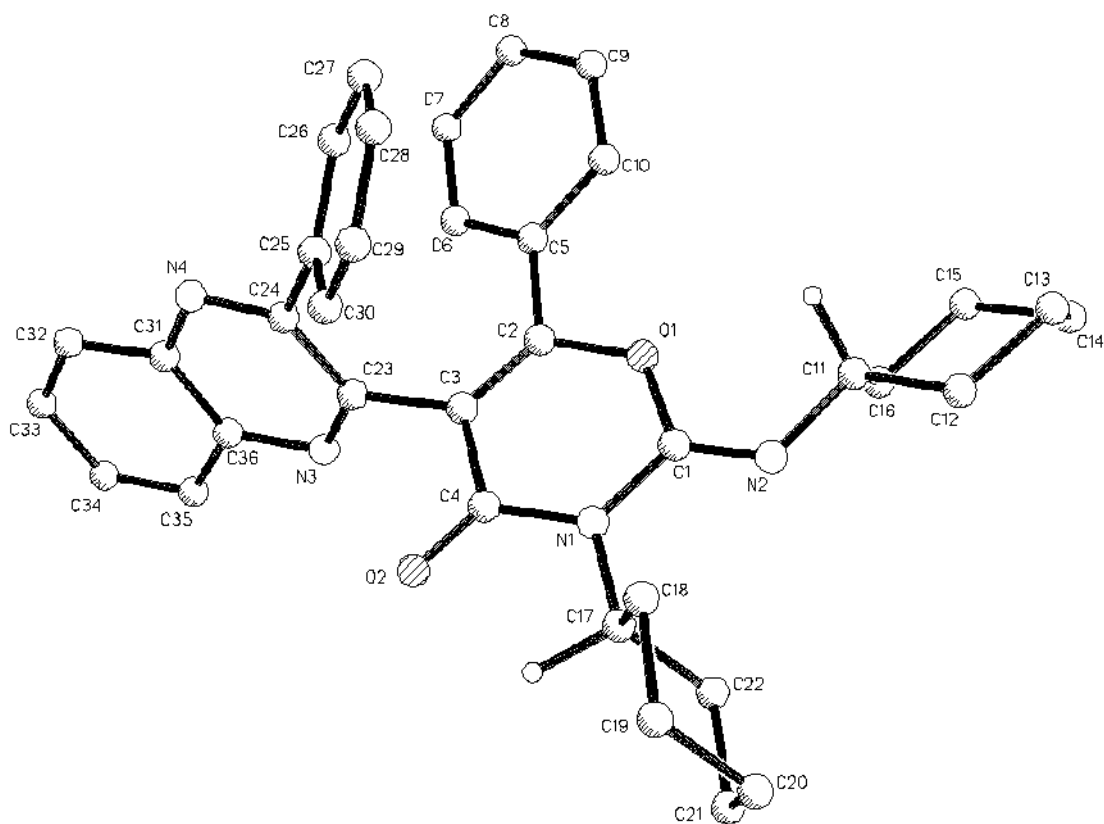


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 3.

Все двойные связи локализованы, без заметного влияния делокализации. Все длины связей имеют обычные для соответствующих атомов значения. Ориентация заместителей при хиноксалиновом фрагменте характеризуется торсионными углами $C23C24C25C30$ -67.1° для фенильной группы и $C24C23C3C2$ -72.2° для оксазинового кольца. Оксазиновое кольцо плоское. В кристалле отсутствуют водородные связи или иные укороченные контакты.

2-(4-Оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-циклогексилимино-3,4-дигидро-2H-1,3-оксазин-5-ил)-3-фенилхиноксалин (3). Раствор 0.001 моль соединения **1** и 0.001 моль дициклогексилкарбодиимида в 10 мл *n*-ксилола выдерживали 20 минут при температуре $138-140^\circ\text{C}$, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 70%, т.пл. $168-170^\circ\text{C}$. ИК

спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 1675 (CO). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.06-2.40 гр.с. (20H, 10CH₂), 3.70 м (1H, CH), 4.56 м (1H, CH), 7.02-8.14 гр.с. (14H, 2Ph+ C₆H₄). Найдено, %: C 77.70; H 6.47; N 10.05. C₃₆H₃₆N₄O₂. Вычислено, %: C 77.67; H 6.52; N 10.06.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. $a = 21.438(4)$, $b = 11.733(2)$, $c = 23.921(5)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 6017(2)$ Å³, $M = 556.69$, $d_{\text{выч.}} = 1.229$ г/см³, $Z = 8$, пространственная группа P_{bca} . Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении. Всего измерено 5490 ($R_{\text{int}} = 0.0561$) независимых отражений, из которых 3063 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.606$ mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [2] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное уточнение МНК по программе SHELX-97 [3] завершено при $R_1 = 0.0561$, $wR_2 = 0.1804$ по 3695 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $GOOF = 0.694$.

Список литературы

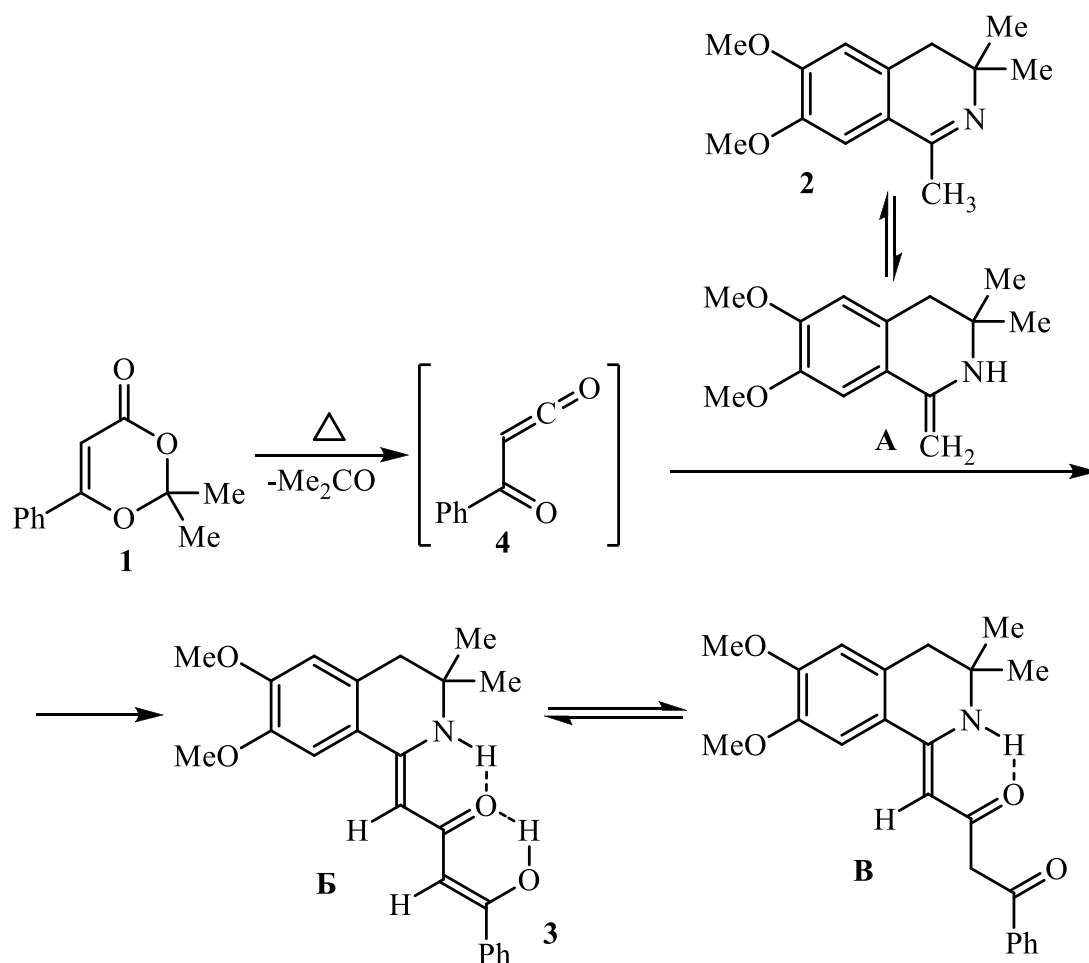
1. Лисовенко Н.Ю., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ЖОрХ*. **2007**, 43, 111.
2. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
3. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

(1*Z*,3*Z*)-4-Гидрокси-1-(3,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-илиден)-4-фенилбут-3-ен-2-он

5-Арилфуран-2,3-дионы при нагревании претерпевают термическое декарбонилирование с образованием ароилкетенов, участвующих в межмолекулярных реакциях циклоприсоединения с активными диенофилами [1, 2] и ацилирующих слабые нуклеофилы с образованием ароилацетильных производных [1, 3]. В то же время, сами фурандионы могут ацилировать нуклеофильные реагенты при температуре, ниже требуемой для генерирования ароилкетенов, с образованием ароилпирувоильных производных [1, 4]. Описано взаимодействие 5-арилфуран-2,3-дионов с 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами, протекающее с образованием продуктов β-СН-ацилирования фурандионами таутомерной енаминоформы изохинолинов – (2*Z*,5*Z*)-1-арил-3-гидрокси-5-(3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-илиден)-пент-2-ен-1,4-дионов, структура которых подтверждена РСА [6]. Известно, что 6-арил-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-оны [6] – продукты реакции [4+2]-циклоприсоединения ароилкетенов к карбонильной группе ацетона – могут при нагревании претерпевать ретро-реакцию Дильса-Альдера и служить «источником» ароилкетенов [7]. В продолжение исследований взаимодействия диоксогетероциклов и гетерокумуленов на их основе с енаминами класса изохинолина было изучено взаимодействие бензоилкетена, генерированного разложением 6-фенил-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-она, с 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами.

При взаимодействии 6-фенил-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-она (**1**) с 3,3-диметил-6,7-диметокси-1-метил-3,4-дигидроизохинолином (**2**) в соотношении 1:1, проводимом путём кипячения в абсолютном толуоле в течение 60 мин при хроматографическом контроле за ходом реакции с хорошим выходом получен (1*Z*,3*Z*)-4-гидрокси-1-(3,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-илиден)-4-фенилбут-3-ен-2-он (**3**),

структура которого подтверждена данными РСА [8].



По-видимому, при описываемом взаимодействии происходит ацилирование группы β -СН таутомерной енаминоформы **A** изохинолина **2** бензоилкетеном (**4**), генерируемыми при термическом элиминировании молекулы ацетона из 6-фенил-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-она (**1**).

Общий вид молекулы соединения **3** показан на рисунке.

В элементарной ячейке кристалла находятся две кристаллографически независимые молекулы соединения **3** и одна молекула толуола. Все длины связей и валентные углы в двух кристаллографически независимых молекулах равны в пределах погрешностей определения и совпадают с аналогичными связями в близкой по строению молекуле (2*Z*,5*Z*)-3-гидрокси-5-(8,8-диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксино[2,3-*g*]изохинолин-6(7*H*)-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-диона [5].

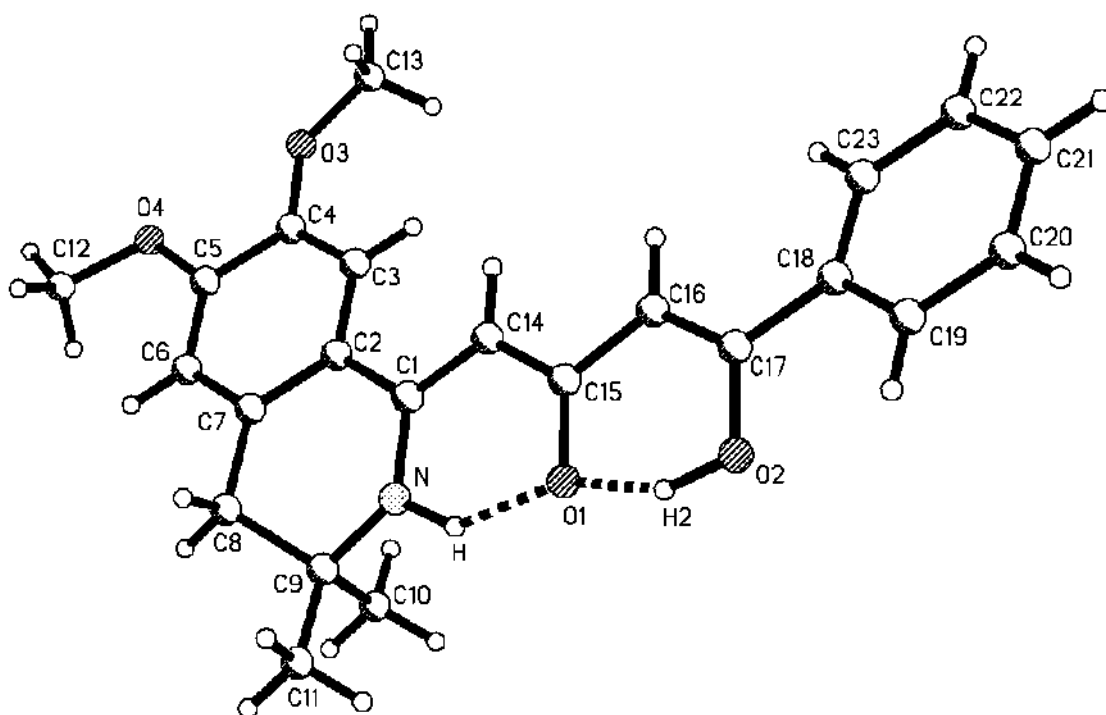


Рисунок. Общий вид молекулы соединения 3.

Молекула соединения **3** стабилизирована двумя прочными внутримолекулярными водородными связями O2-H2...O1 и N-H...O1. Ниже приведены параметры этих водородных связей для двух кристаллографически независимых молекул.

D-H...A	r(D-H) Å	r(H...A) Å	<DHA°	r(D...A) Å
O2-H2...O1	1.089	1.458	153.99	2.483
	1.208	1.368	148.40	2.478
N-H...O1	1.043	1.720	140.86	2.613
	0.992	1.786	140.93	2.632

Как видим, эти внутримолекулярные водородные связи практически одинаковы. Кроме того, карбонильная связь C15=O1 равна 1.292 Å в обеих молекулах и значительно удлинена. Таким образом, в кристаллическом состоянии соединение существует в кетоенольной форме **Б**.

По данным ЯМР ^1H спектроскопии соединение **3** в растворе $\text{DMSO-}d_6$ существует в виде смеси кетоенольной формы **Б** и дикетонной формы **В** в соотношении $\sim 9:1$.

(1Z,3Z)-4-Гидрокси-1-(3,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден)-4-фенилбут-3-ен-2-он (3). Раствор 2.0 ммоль 2,2-диметил-6-фенил-4H-1,3-диоксин-4-она (**1**) и 2.0 ммоль изохинолина **2** в 20 мл абсолютного толуола кипятили 60 мин, охлаждали, образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровывали. Выход 87%, т.пл. 142-143°C (разл., этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), cm^{-1} : 3385 ш (NH в ВВС, OH в ВВС), 1589 ш (CO в ВВС). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (форма **Б**): 1.28 с (6H, 2Me), 2.84 с (2H, C^4H_2), 3.84 с (3H, OMe), 3.86 с (3H, OMe), 5.74 с (1H, $\text{C}'\text{H}$), 6.23 с (1H, C^3H), 6.91 с (1H, CH аром.), 7.33 с (1H, CH аром.), 7.46-7.48 гр.с (3H, Ph), 7.79-7.81 гр.с (2H, Ph), 10.47 с (1H, NH), 16.06 с (1H, OH); (форма **В**): 1.20 с (6H, 2Me), 2.78 с (2H, C^4H_2), 3.82 с (3H, OMe), 3.83 с (3H, OMe), 4.07 с (2H, C^3H_2), 5.82 с (1H, $\text{C}'\text{H}$), 6.89 с (1H, CH аром.), 7.27 с (1H, CH аром.), 7.61-7.63 гр.с (3H, Ph), 8.01-8.03 гр.с (2H, Ph), 10.97 с (1H, NH). Найдено, %: C 72.68; H 6.84; N 3.67. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 72.80; H 6.64; N 3.69.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Желтые кристаллы $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ принадлежат к триклинной сингонии: $a = 11.444(2)$, $b = 12.919(2)$, $c = 17.669(2)$ Å, $\alpha = 76.56(1)$, $\beta = 87.32(1)$, $\gamma = 70.62(1)$, $V = 2395.5(6)$ Å³, $M = 425.51$, $d_{\text{выч.}} = 1.180$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P-1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении. Максимальное значение 2Θ равно 50°, что соответствует 89.6% возможного числа отражений. Всего измерено 7578 ($R_{\text{int}} = 0.0192$) независимых отражений, из которых 3695 оказались с $I \geq$

$2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.079 \text{ mm}^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [9] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода, кроме H и H2, заданы геометрически. Атомы водорода H и H2 объективно локализованы из разностного синтеза электронной плотности. Молекула толуола, из-за большого разброса в длинах связей, уточнена с фиксированной геометрией. Полноматричное анизотропное уточнение МНК по программе SHELX-97 [10] завершено при $R_1 = 0.0671$, $wR_2 = 0.1804$ по 3695 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0.1455$, $wR_2 = 0.2314$ – по всем отражениям. $GOOF = 1.022$.

Список литературы

5. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов А.П., Колленц Г., Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шуров С.Н. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*. Пермь, изд-во Перм. ун-та. **1994**, 5.
6. Некрасов Д.Д., Шуров С.Н. *ХГС*. **2005**, 1245.
7. Новиков А.А., Востров Е.С., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2005**, 41, 1255.
8. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Милютин А.В. *ЖОрХ*. **1979**, 15, 847.
9. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 743.
10. Андрейчиков Ю.С., Гейн Л.Ф., Плахина Г.Д. *ЖОрХ*. **1980**, 16, 2336.
11. Востров Е.С., Новиков А.А., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ЖОрХ*. **2007**, 43, 232.
12. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 1531.
13. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
14. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Göttingen, Germany. **1997**.

2-(3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-2,4-ди(этоксикарбонил)-6-фенил-1*H*-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,3,5-трион

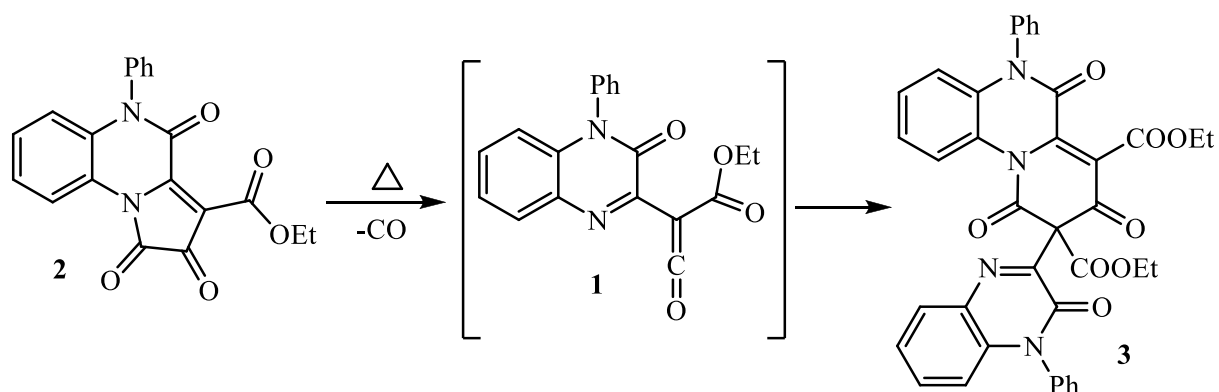
Существуют два пути стабилизации ацил(имидоил)кетенов, в которых имидоильный фрагмент является частью гетероциклической системы. Алкоксикарбонил(2-оксо-1,2-дигидро-3-хиноксалинил)кетены внутри-молекулярно циклизуются вследствие ацилирования кетеновым фрагментом гидроксигруппы таутомерной гидроксиминовой формы [1]. Ароил(2-оксо-2*H*-1,4-бензоксазин-3-ил)кетены и ароил(3-арил-2-хиноксалинил)кетены, в отсутствие партнеров по взаимодействию участвуют в реакциях [4+2]-циклодимеризации [2-4], причем роль диена играет имидоилкетеновый фрагмент одной молекулы кетена, а роль диенофила связь C=C кетенового фрагмента другой молекулы, а в первоначально образующихся [4+2]-циклоаддуктах происходит [1,3]-миграция ароильной группы.

Для алкоксикарбонил (2-оксо-1-фенил-хиноксалин-3-ил)кетена **1**, генерируемого термическим декарбонилированием соединения **2**, структурно невозможна внутримолекулярная циклизация описанного выше [2] типа и имеются альтернативные возможности участия в межмолекулярных реакциях циклоприсоединения как алкоксикарбонилкетеновым, так и имидоилкетеновым фрагментами.

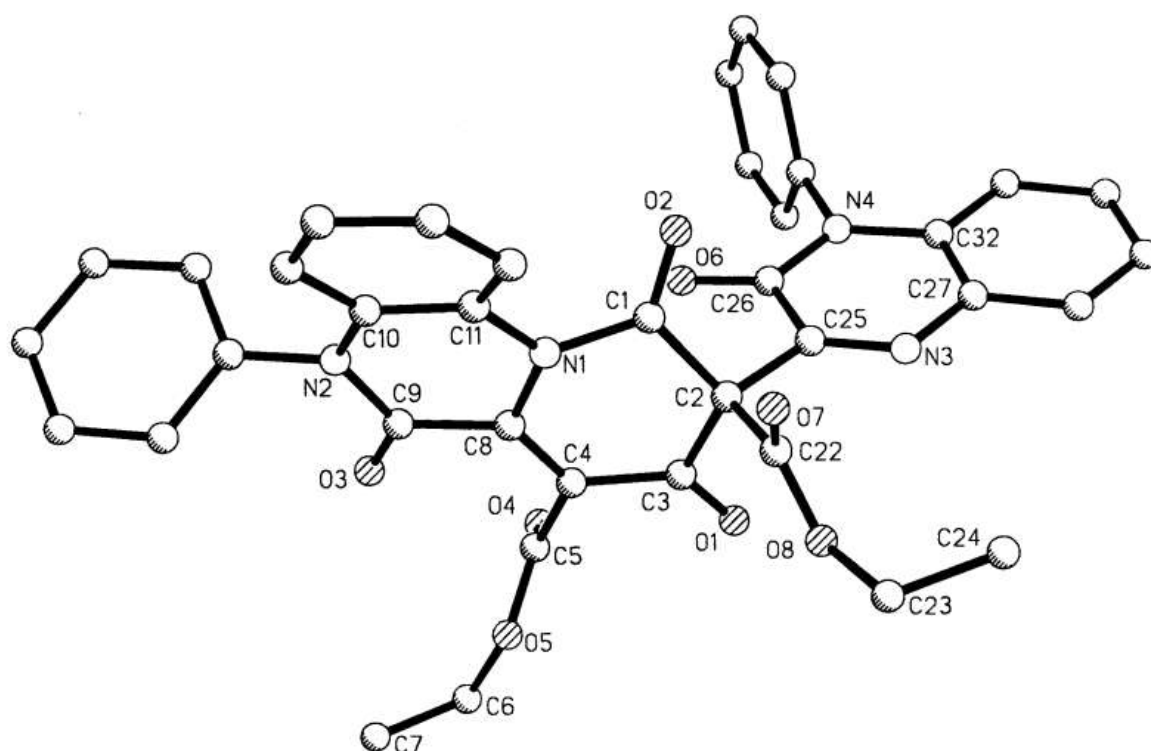
При выдерживании раствора пирролохиноксалинтриона **2** в даутерме А при температуре 185-187°C в течение 5 мин образуется 2-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-2,4-ди(этоксикарбонил)-6-фенил-1*H*-пиридо-[1,2-*a*]хиноксалин-1,3,5-трион (**3**), структура которого идентифицирована на основании данных РСА [5].

По-видимому, образующийся при термическом декарбонилировании пирролохиноксалинтриона **2** кетен **1** стабилизируется путем участия в реакции [4+2]-циклодимеризации аналогично описанному ранее [2-4]. В образующемся циклоаддукте **3** не происходит описанного в работах [2-4] для ароильных аналогов [1,3]ацилотропного сдвига этоксикарбонильной группы,

возможно, вследствие её меньшей устойчивости по сравнению с легко мигрирующими ароильными группами.



Общий вид молекулы соединения **3** представлен на рисунке.



*Рисунок. Общий вид молекулы соединения **3**.*

Трициклический фрагмент молекулы имеет заметные отклонения от плоского строения. Пиразиновое кольцо имеет конформацию *ванна*. Перегибы по линиям C8...C11 и C9...C10 составляют 19.8 и 13.2°, соответственно, а отклонения атомов N1 и N2 от плоскости 4-х атомов

углерода - 0.24 и 0.15 Å. Фенильный заместитель при атоме N2 имеет строго биссектральную ориентацию. Пиридиновый цикл также не плоский и имеет конформацию *конверт*. Перегиб по линии N1...C2 составляет 28.6°. Выход атома C1 из плоскости остальных пяти атомов кольца составляет 0.37 Å в сторону хиноксалинового заместителя при атоме C2. Ориентации этоксикарбонильных групп характеризуются торсионными углами C3C4C5O4 72.7 и C3C2C22O7 144.9°. Хиноксалиновая группа при C2 плоская. Торсионный угол C3C2C25N3 равен 112.6°, а плоскость фенильного заместителя при атоме N4 ортогональна плоскости хиноксалина. Двойные связи C4=C8 и N3=C25 (1.350(3) и 1.273(3) Å соответственно) локализованные, без заметного участия их в сопряжении.

В отличие от молекулы бензола, кристаллизованная молекула воды статически разупорядочена по двум кристаллографическим позициям. Поскольку обе эти позиции находятся вблизи центра инверсии с координатами 0.5 0 0, молекула воды, фактически, статически разупорядочена по четырем позициям с весом ¼ по вершинам квадрата со стороной 1.70 Å. В кристалле отсутствуют водородные связи и иные укороченные контакты.

2-(3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-2,4-ди(этоксикарбонил)-6-фенил-1*H*-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,3,5-трион (3). Раствор 1.66 ммоль соединения **2** в 4 мл даутерма А выдерживают 5 мин при температуре 185-187°C, охлаждают, образовавшийся осадок соединения **3** отфильтровывают. Выход 40%, т.пл. 209-211°C (с разл., из бензола). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1720 (COOC₂H₅), 1645 (CO). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.24 т (3H, CH₃); 1.42 т (3H, CH₃), 4.17 к (2H, CH₂, *J* = 7.0 Гц), 4.50 к (2H, CH₂, *J* = 7.0 Гц), 6.40-8.30 гр.с (18H, 2C₆H₅+2C₆H₄). Масс-спектр, *m/z* (I,%): 668 [M]⁺. Найдено, %: C 68.31; H, 4.25; N, 8.41. C₃₈H₂₈N₄O₈. Вычислено, %: C, 68.26; H, 4.22; N, 8.38.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Кристаллы для рентгеноструктурного исследования были получены дополнительной

перекристаллизацией соединения **3** из водного бензола. Желтые, хорошо ограненные кристаллы $C_{38}H_{28}N_4O_8 \cdot C_6H_6 \cdot H_2O$, триклинные: $a = 13.556(3)$, $b = 17.452(3)$, $c = 9.224(2)$ Å, $\alpha = 95.70(3)$, $\beta = 104.29(3)$, $\gamma = 100.28(3)^\circ$, $V = 2061.5(7)$ Å³, $M = 764.77$, $d_{\text{выч}} = 1.232$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа P1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ -сканирования на монохроматизированном CuK_α -излучении в интервале углов $2.6 < \Theta < 80.3^\circ$. Структура определена прямым статистическим методом с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически, и уточнялись только позиционные параметры. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК завершено при $R = 0.0612$ по 5041 отражению с $I \geq 2\sigma(I)$ из общего массива 8498 отражений. $GOOF = 1.065$. Поправки на поглощение не вводились ($\mu = 0.719$ мм⁻¹). Все расчеты проводились по комплексу программ SHELX-97 [6].

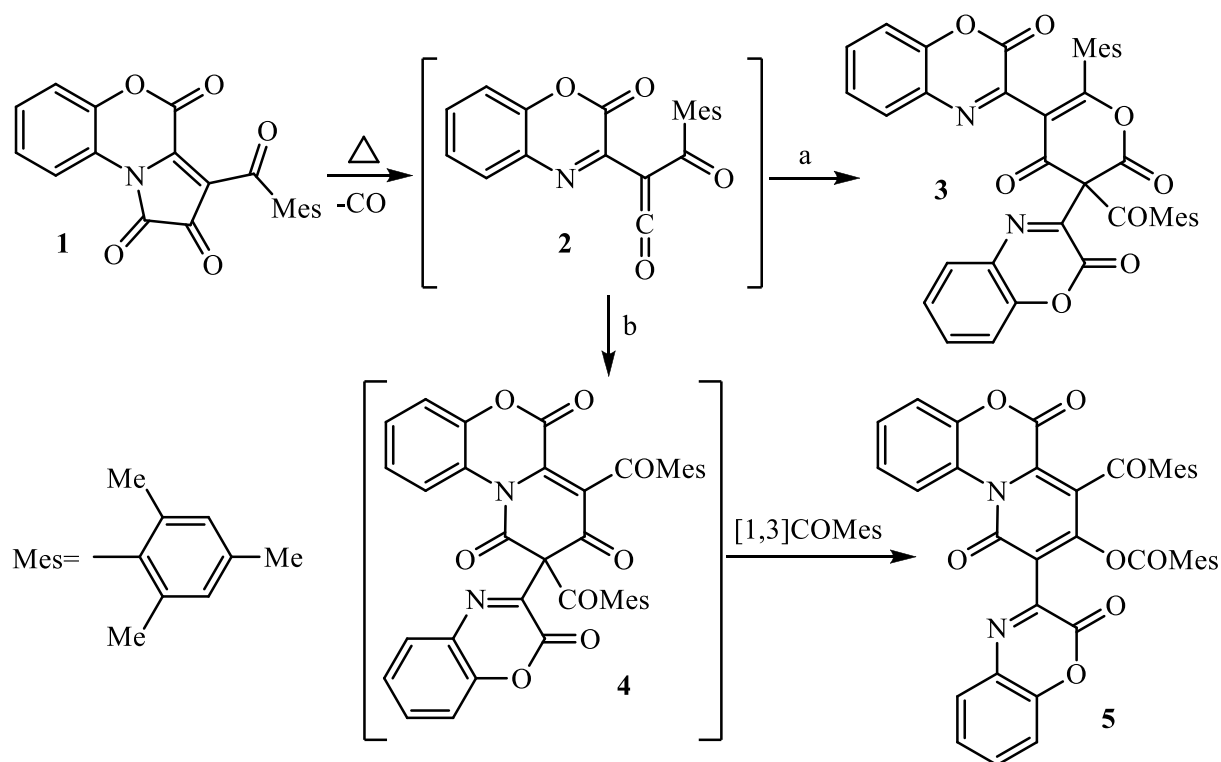
Список литературы

1. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Головнина О.В., Красных О.П., Атовмян Л.О. *Изв. АН, Сер. хим.* **2001**, 1255.
2. Масливец А.Н., Лисовенко Н.Ю., Красных О.П., Тарасова О.П., Алиев З.Г., Атовмян Л.О. *Изв. АН, Сер. хим.* **2002**, 785.
3. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН, Сер. хим.* **1999**, 2154.
4. Лисовенко Н.Ю., Красных О.П., Алиев З.Г., Востров Е.С., Тарасова О.П., Масливец А.Н. *ХГС.* **2001**, 1429.
5. Масливец А.Н., Алиев З.Г., Красных О.П., Головнина О.В., Атовмян Л.О. *ХГС.* **2004**, 10, 1501.
6. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis.* University of Göttingen, Germany. **1997**.

2-(2-Оксо-2*H*-1,4-бензоксазин-3-ил)-4-(2,4,6-триметилбензоил)-3-(2,4,6-триметил-бензоилокси)пиридо[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,5-дион

Ацил(имидоил)кетены содержат ацильную и имидоильную группы, сопряженные с кетеновой связью $C=C$, что позволяет им вступать в различные реакции [4+2]-циклоприсоединения как в качестве диенофила какой-либо из кратных связей, так и в качестве диена ацилкетеновым или имидоилкетеновым фрагментами. Однако для известных типов ацил(имидоил)кетенов более предпочтительными являются внутримолекулярные превращения. Внутримолекулярная циклизация *N*-бензилимидоил(ароил)кетенов, генерируемых при термическом декарбонилировании 4,5-диароил-1-бензилпиррол-2,3-дионов сопровождается процессами окисления-восстановления и приводит к образованию замещенных фуран-2-онов и фуроизохинолинонов [1]. *N*-Арилимидоил(ацил)кетены внутримолекулярно циклизуются в замещенные 4-хинолоны, причем направление реакции не меняется при введении заместителя в одно из *орто*-положений ароматического кольца при имидоильном атоме азота, в том числе при введении заместителя, способного принимать участие в реакциях циклоприсоединения [2].

Ароил-(2-оксо-2*H*-1,4-бензоксазин-3-ил)кетены, генерируемые при термическом декарбонилировании 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов [3], являются представителями *N*-арилимидоил(ацил)кетенов, в которых ароматический заместитель при имидоильном атоме азота в результате вовлечения его в конденсированную систему фиксирован таким образом, что описанная выше циклизация с образованием 4-хинолонов становится невозможной. При выдерживании раствора 3-(2,4,6-триметилбензоил)пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (1) [4] в даутерме А при 158-160 °С было получено высокоплавкое кристаллическое вещество, являющееся согласно данным элементного анализа и массспектрометрии димером 2-оксо-2*H*-1,4-бензоксазин-3-ил-(2,4,6-триметилбензоил)кетена (2).



На основании литературных данных относительно димеризации ацил- и имидоилкетенов можно предположить протекание [4+2]-циклодимеризации, в ходе которой одна молекула выступает в качестве диенофила связью C=C кетенового фрагмента, другая – в качестве диена ацилкетеновым (путь *a*) [5] или имидоилкетеновым (путь *b*) [6] фрагментами. В результате возможно образование замещенных пиран-2,4-диона **3** или пиридо[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,3,5-триона **4** соответственно. По спектральным данным трудно однозначно сделать выбор структуры димера. Рентгеноструктурный анализ кристаллов продукта, выращенных в *n*-ксилоле, позволил идентифицировать продукт реакции как 2-(2-оксо-2*H*-1,4-бензоксазин-3-ил)-4-(2,4,6-триметилбензоил)-3-(2,4,6-триметилбензоилокси)пиридо[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,5-дион (**5**) [7].

По-видимому, кетен **2** принимает участие в [4+2]-циклодимеризации в качестве диена имидоилкетеновым фрагментом (путь *b*), причем в образующемся димере **4** происходит [1,3]-ацилотропная перегруппировка [8] с образованием соединения **5**.

Строение молекулы соединения **5** изображено на рисунке 1.

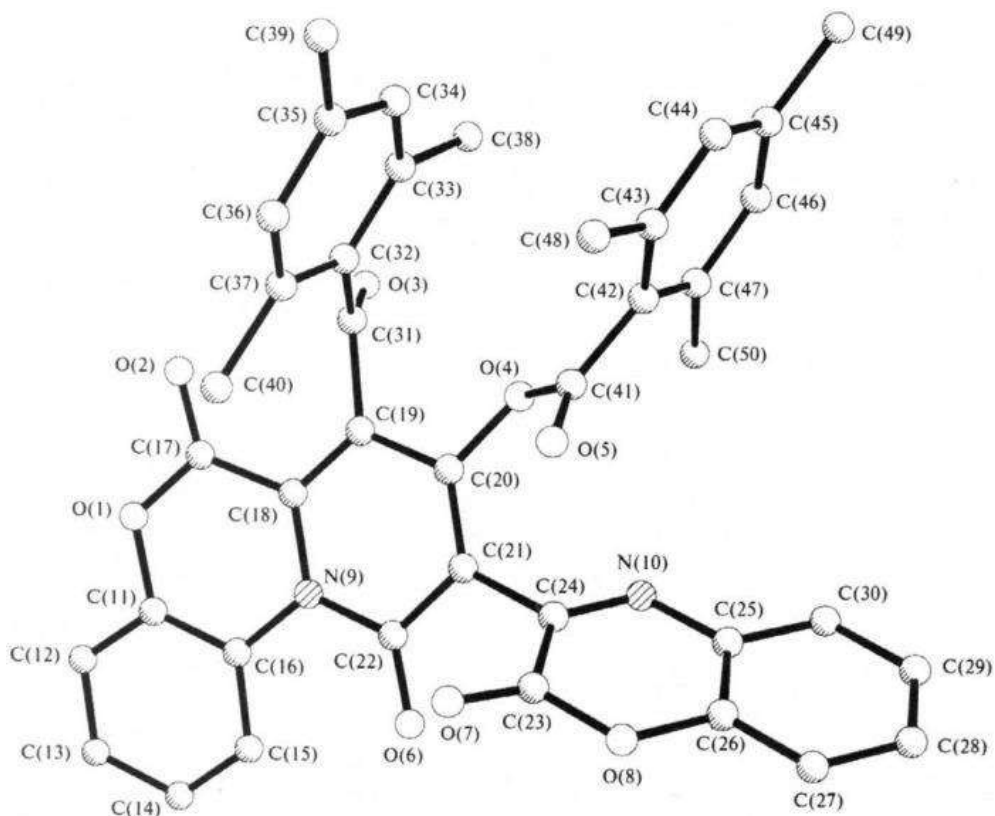


Рисунок 1. Общий вид молекулы соединения 5.

Расстояния C18-C19 1.352, C20-C21 1.349 и N10-C24 1.273 Å соответствуют двойным связям. Остальные связи также имеют обычные для соответствующих связей значения. Таким образом, молекула существует в форме с локализованными двойными связями без заметного сопряжения между составляющими ее группами. Оксазиновое кольцо трициклического пиридобензоксазинового фрагмента не плоское. Перегиб по линии O1...N9 составляет 171.5°. Вместе с тем в молекуле, вероятно, существует внутримолекулярная водородная связь C15-H15...O6. Расстояние C15...O6 равно 2.65 Å, а H15...O6 – 2.0 Å. Угол при атоме водорода составляет 124°. Видимо этим объясняется некоторое удлинение связи C22=O6 1.240 Å по сравнению с остальными четырьмя связями в карбонильных группах, находящихся в пределах 1.185-1.214 Å. О существовании водородной связи C15-H15...O6 свидетельствует также слабополюное положение (9.05 м.д.)

сигнала данного атома водорода в спектрах ЯМР ^1H . Плоская бензоксазиновая группа при атоме C21 образует со средней плоскостью трициклического фрагмента угол 120° , а торсионный угол C22C21C24C23 равен -62.7° . Карбонильные группы C31=O3 и C41=O5 не копланарны с плоскостями соответствующих триметилбензольных групп – угол O3C31C32C33 равен -31.0° , а O5C41C42C43 -39° . Ориентация триметилбензоильной группы относительно пиридобензоксазинового фрагмента характеризуется торсионным углом C18C19C31C32 114° , а триметилбензоилоксигруппы – C19C20O4C41 -51° . При этом атомы кислорода O3 и O5 *транс*-ориентированы относительно плоскости, проведенной через атомы C31, C19, C20 и O4. Плоскости триметилбензольных групп параллельны друг другу.

В кристалле отсутствуют укороченные межмолекулярные контакты. Упаковка молекул такова, что образуются каналы вдоль направления «с» кристалла, в которых располагаются молекулы *n*-ксилола (рисунок 2).

2-(2-Оксо-2*H*-1,4-бензоксазин-3-ил)-4-(2,4,6-триметилбензоил)-3-(2,4,6-триметилбензоилокси)пиридо[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,5-дион (5).
 Раствор 1.44 г (0.04 моль) соединения **1** в 10 мл даутерма А выдерживали при $158-160^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, охладили, образовавшийся осадок отфильтровали. Выход 0.5 г (36%), т.пл. $272-274^\circ\text{C}$ (с разл., из MeCN). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1740 (COO), 1655 ($\text{C}^{\text{I}}=\text{O}$, COC_6H_2), 1598 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.): 2.15 с (12H, 4 *o*-CH₃), 2.29 с (6H, 2 *p*-CH₃), 7.19 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_4+\text{C}_6\text{H}_3+2\text{C}_6\text{H}_2$); 9.05 м (1H, C^{10}H). Масс-спектр, m/z : 666 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 72.19; H 4.46; N 4.29. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 72.06; H 4.54; N 4.20.

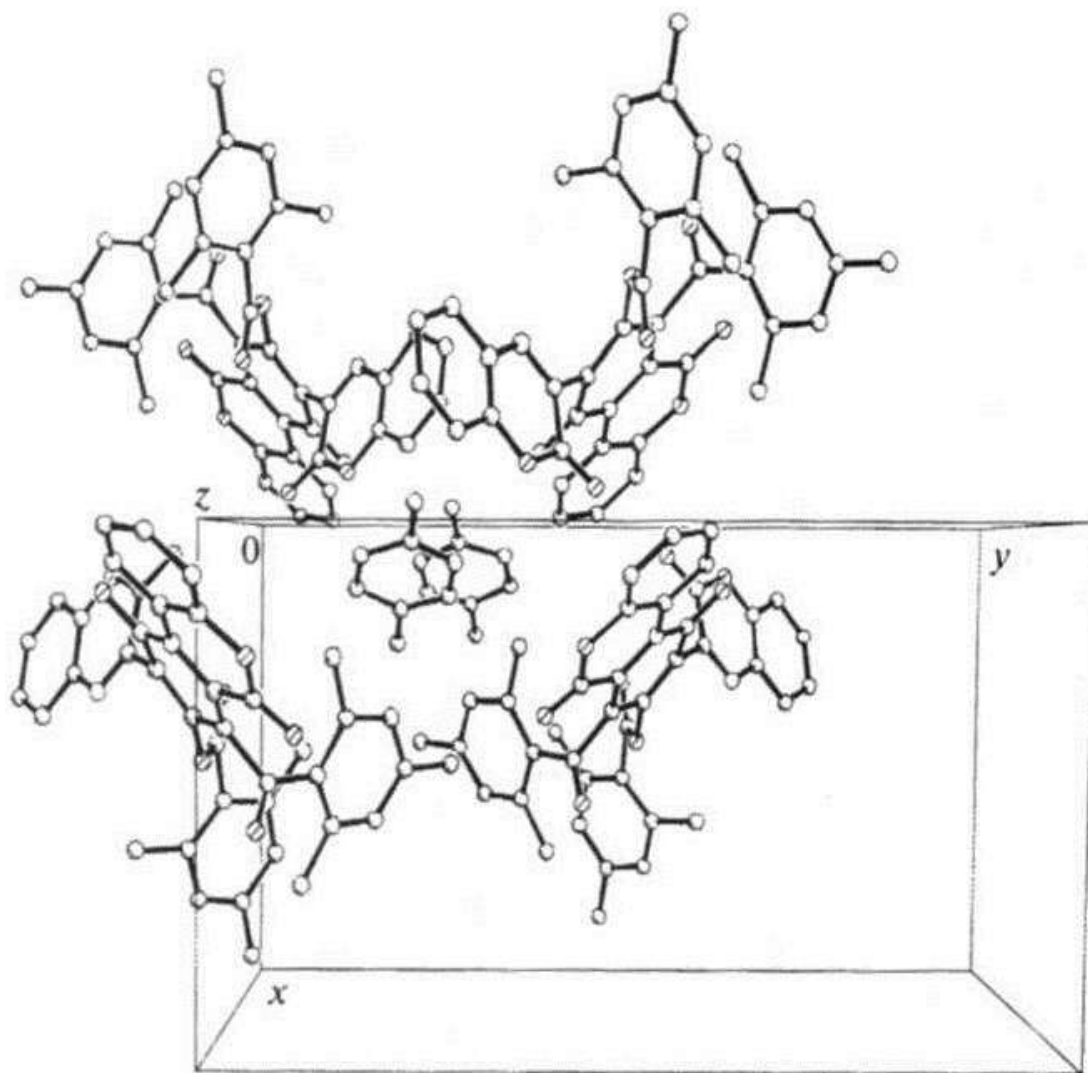


Рисунок 2. Фрагмент кристаллической решетки соединения **5**.

Рентгеноструктурное исследование соединения 5. Кристаллы для рентгеноструктурного исследования были получены перекристаллизацией соединения **5** из *n*-ксилола. Идентичность образцов, перекристаллизованных из MeCN и *n*-ксилола, определяли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент – бензол : эфир (5 : 1). Соединение **5** кристаллизуется с *n*-ксилолом в эквимольном соотношении. Кристаллы $C_{40}H_{30}N_2O_8 \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 11.452(2)$, $b = 20.516(4)$, $c = 16.701(3)$ Å, $\beta = 94.42(3)^\circ$, $V = 3912.2(12)$ Å³, $M = 772.82$, $d_{\text{выч}} = 1.312$ г/см⁻³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA DIFFRACTION») с χ -геометрией методом Θ – 2Θ -сканирования на

монокроматизированном CuK_α -излучении в интервале углов $3.4 < \Theta < 80.2^\circ$. Всего измерено 8358 независимых рефлексов. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.728 \text{ мм}^{-1}$). Структура определена прямым статистическим методом с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически, и уточнялись только позиционные параметры. Тепловые параметры фиксировались в 1.2 (1.5 для метильных групп) раза большими, чем соответствующие атомы углерода. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК завершено при $R = 0.042$ по 1746 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. Все расчеты проведены на PC/AT по комплексу программ SHELX86 [9] и SHELX93 [10].

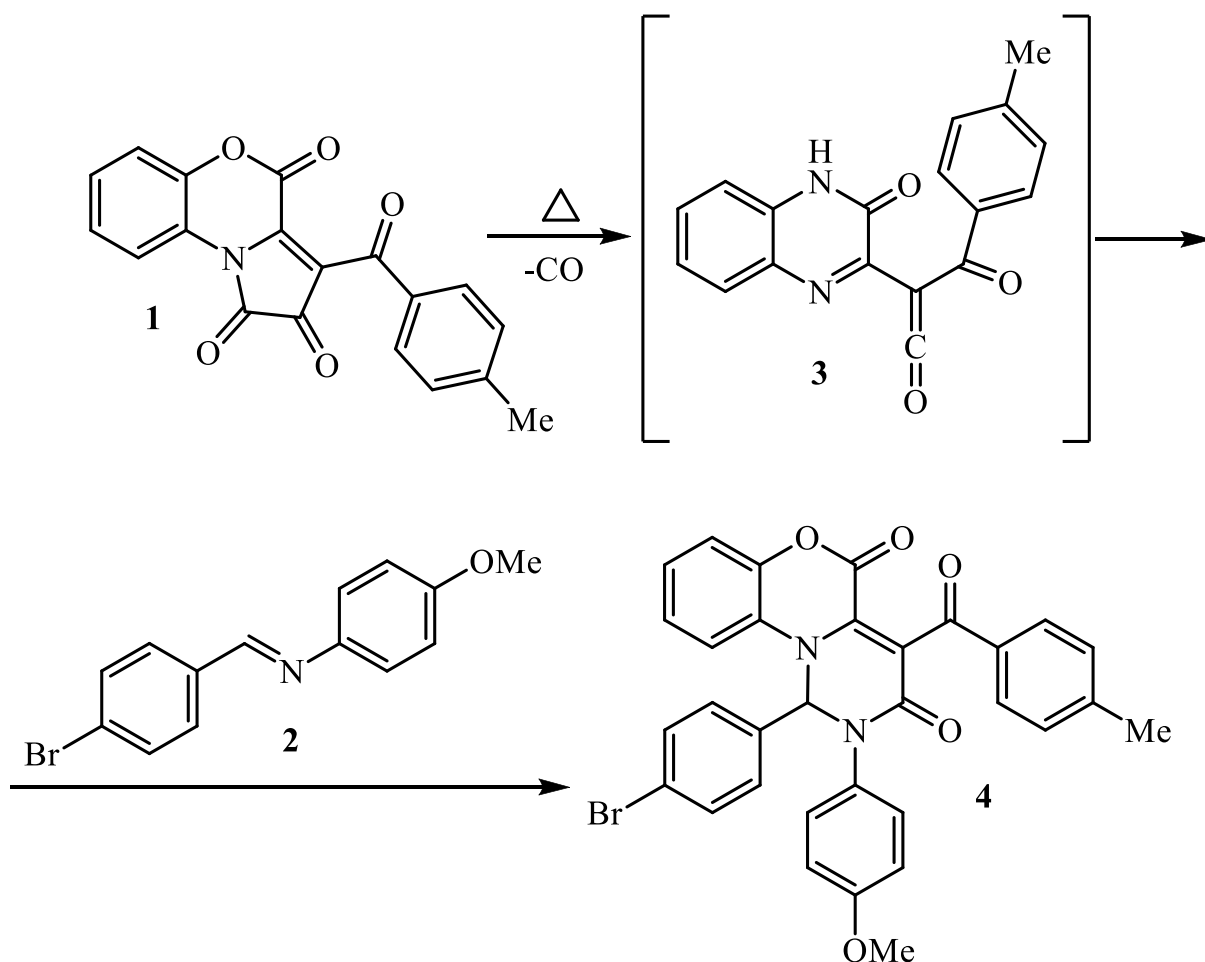
Список литературы

1. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Степанов О.С., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1997**, 563.
2. Масливец А.Н., Красных О.П., Смирнова Л.И., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ.* **1989**, 25, 1045.
3. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Красных О.П., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, 1633.
4. Масливец А.Н., Машевская И.В., Красных О.П., Шуров С.Н., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ.* **1992**, 28, 2545.
5. Wentrup C., Heilmayer W., and Kollenz G. *Synthesis*, **1994**.
6. Maujean A., Marcy G., and Chuch J. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 519.
7. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1999**, 11, 2154.
8. Kappe C.O., Evans R.A., Colin H., Kennard L., and Wentrup C., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 4234.
9. Sheldrick G.M. *SHELX86. Programm for Crystal Structure Determination.* University of Cambridge, UK, **1986**.
10. Sheldrick G.M. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 593.

1-*n*-Бромфенил-2-*n*-метоксифенил-4-*n*-толуоилпиримидино[4,3-*c*][1,4]бензоксазин-3,5-дион

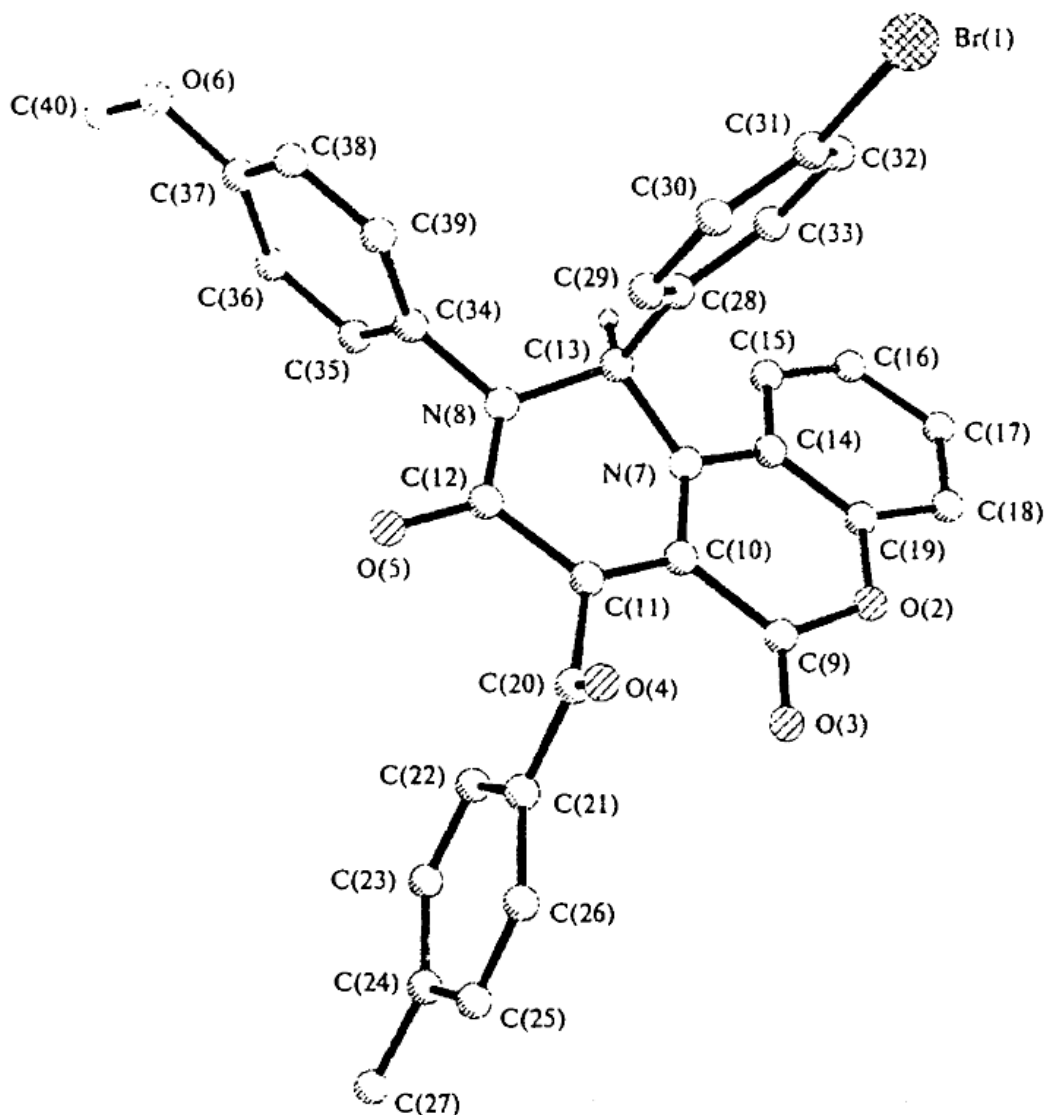
Декарбонилирование 3-ацилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов позволяет генерировать замещенные ацил(имидоил)кетены, не имеющие структурных возможностей для внутримолекулярных циклизаций и способные участвовать в межмолекулярных процессах [1].

Термолиз 3-*n*-толуоилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (1) при 156-159°C в присутствии *n*-бромбензилиден-*n*-анизидина (2) приводит к образованию 1-*n*-бромфенил-2-*n*-метоксифенил-4-*n*-толуоилпиримидино[4,3-*c*][1,4]бензоксазин-3,5-диона (4), структура которого установлена по данным РСА [2].



Соединение **4** образуется, по-видимому, вследствие термолитического декарбонилирования пирролбензоксазинтриона **1** с образованием ароил(имидоил)кетена **3**, участвующего в реакции [4+2]-циклоприсоединения имидоилкетеновым фрагментом к C=N-связи имина **2**.

Общий вид молекулы соединения **4** представлен на рисунке.



*Рисунок. Общий вид молекулы соединения **4**.*

Все длины связей и валентные углы в молекуле находятся в интервалах значений, общепринятых для соответствующих связей, и комментариев не требуют. Пиримидиновый цикл имеет конформацию искаженной ванны. Выходы атомов C11 и C13 из плоскости остальных четырех атомов цикла

составляют 0.51 и 0.07 Å соответственно. Перегиб по линии N7...N8 равен 36.6°, а по линии C10...C12 – 6.4°. *n*-Бромфенильный заместитель при атоме C13 имеет аксиальную ориентацию относительно гетероцикла, а его плоскость образует с плоскостью N7N8C13 угол 112.2°. Торсионный угол C29C28C13N8 равен 20.9°. Плоский метоксифенильный фрагмент молекул (торсионный угол C38C37O6C4 – 177.7°) ортогонален плоскости C13N8C12 и биссектрально ориентирован относительно ее. Ориентация толуоильной группы (торсионный угол O4C20C21C22 – 166.8°) относительно гетероцикла характеризуются следующими торсионными углами: C10C11C20C21 – 89.8°, C11C20C21C22 – 10.5°. Оксазиновый цикл имеет конформацию сильно уплощенной ванны. Отклонения гетероатомов от плоскости четырех атомов углерода составляют 0.14 и 0.12 Å для атомов O2 и N7 соответственно, а углы перегиба 11.9° и 10.2°. Межмолекулярные водородные связи и укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

1-*n*-Бромфенил-2-*n*-метоксифенил-4-*n*-толуоилпиримидино[4,3-*c*][1,4]бензоксазин-3,5-дион (4). Раствор 0.005 молей соединения **1** и 0.01 ммоль соединения **2** в 17 мл даутерма А выдержали при температуре 156–159°C в течение 10 мин, охладили, соединение **4** отфильтровали. Выход 48%, т.пл. 279–280°C (с разл., из MeCN). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1760 (C⁵=O), 1665 (CO), 1645 (C³=O). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 2.55 с (3 H, CH₃), 3.77 с (3H, OCH₃), 7.88 м (17H, 4C₆H₄+C¹H). Найдено, %: C 64.38; H, 3.71; Br, 13.53; N, 4.58. C₃₂H₂₃BrN₂O₅. Вычислено, %: C 64.55; H, 3.89; Br, 13.42; N, 4.70.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4. Хорошо ограниченные кристаллы ромбической сингонии: $a = 6.342(1)$, $b = 21.608(4)$, $c = 18.812(4)$ Å, $V = 2578.0(8)$ Å³, $M = 593.43$, $d_{\text{выч}} = 1.534$ г/см⁻³, $Z = 2$, пространственная группа $P2_12_12_1$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA

DIFFRACTION») с χ -геометрией методом Θ - 2Θ -сканирования на монохроматизированном CuK_α -излучении в интервале углов $3 < \Theta < 80^\circ$. Всего измерен 3071 независимый рефлекс. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 2.569 \text{ мм}^{-1}$). Структура определена прямым статистическим методом с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода объективно локализованы из разностного синтеза, рассчитанного после уточнения неводородных атомов в изотропном приближении. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК завершено при $R = 0.036$ по 1493 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. Коэффициенты тепловых колебаний водорода не уточняли, а зафиксировали в 1.2 (для метильных групп в 1.5) раза большими, чем у соответствующих неводородных атомов. Все расчеты выполнены на РС/АТ по программам SHELX-86 [3] и SHELX-93 [4].

Список литературы

1. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Красных О.П., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, 1633.
2. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. *Изв. АН, Сер. хим.* **1999**, 614.
3. Sheldrick G.M. *SHELX86. Programs for Crystal Structure Analysis*. University of Cambridge, UK. **1986**.
4. Sheldrick G.M. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 593.

Содержание

Введение	3
4,5-Дифенил- <i>Z</i> -2-этоксикарбонил-2,3-пиррол-3-он.....	5
(<i>Z</i>)-2-{8,8-Диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксино[2,3- <i>g</i>]изохинолин-6(7 <i>H</i>)-илиден}-1-(3-фенил-1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)этанон.....	8
3(<i>Z</i>)-Бензоилметилен-6-нитро-3,4-дигидро-2 <i>H</i> -1,4-бензоксазин-2-он и 6-нитро-3(<i>Z</i>)-(2-фенил-2-хлорвинил)-2 <i>H</i> -1,4-бензоксазин-2-он	12
4-Этоксикарбонил-3,5-дигидро-2 <i>H</i> -пирано[2,3- <i>b</i>]хиноксалин-2,3-дион.....	19
Этил (1-бензил-3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-2-фенил-2,5-дигидро-1 <i>H</i> -пиррол-2-ил)ацетат.....	23
Метил 1-(4-толил)-4-(4-толилоксамоил)-5-(4-этоксифенил)пиразол-3-карбоксилат	26
<i>N</i> -(4-Метоксифенил)амид 2-(1-бензил-3-бензоил-5-фенил-1 <i>H</i> -пиразол-4-ил)-2-оксоуксусной кислоты	31
6,6-Диметил-2,4-диоксо-1-циклогексил-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1 <i>H</i> -индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1 <i>H</i> -пиррол)	35
6,6-Диметил-1-(4-метоксифенил)-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1 <i>H</i> -индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-5-оксо-4-фениламино-2,5-дигидрофуран)	38
6,6-Диметил-1-(4-метоксифенил)-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1 <i>H</i> -индол-3-спиро-2'-(3-бензоил-5-оксо-4-фениламино-2,5-дигидрофуран)	41
(2 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i>)-3-Гидрокси-5-(8,8-диметил-2,3,8,9-тетрагидро[1,4]диоксино[2,3- <i>g</i>]изохинолин-6(7 <i>H</i>)-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион.....	45
(<i>Z</i>)-3-[1-Бензил-5-гидрокси-2,3-диоксо-5-(4-метилфенил)-2,3,4,5-тетрагидро-1 <i>H</i> -пиррол-4-илиден]-2 <i>H</i> -1,4-бензоксазин-2-он	50
<i>N</i> -[2,4-Дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4 <i>H</i> -хиноксалин-2-ил)-2-фенилпиррол-1-ил]бензамид.....	54
Этил 3-бензоил-4-гидрокси-1- <i>o</i> -гидроксифенил-5-оксо-2,3-дигидро-1 <i>H</i> -пирроло-2-спиро-3'-(5-метил-2-оксо-2,3-дигидро-1 <i>H</i> -пирроло-4-карбоксилат)	59

Метил 11-бензоил-2- <i>o</i> -гидроксифенил-3,4,10-триоксо-6,9-дифенил-7-окса-2,9-дiazатрицикло[6.2.1.0 ^{1,5}]ундец-5-ен-8-карбоксилат.....	64
4'-Гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-трион и 4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-3'-(5-метил-2-фурил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-трион	69
24-Фенил-12-гидрокси-17,17-диметил-3-фенил-13 <i>H</i> -12,15,22-триазапентацикло[10.7.1.0 ^{1,10} .0 ^{4,9} .0 ^{14,19}]эйкоза-4,6,8,14(19)-тетраен-2,11,15-трион ..	74
1-(3-Нитробензоиламино)-6,6-диметил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1 <i>H</i> -индол-3-спиро-2'-[3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-5'-оксо-2',5'-дигидро-1' <i>H</i> -пиррол]	78
3-[3,3-Диметил-2-оксо-1-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)бутил]-1-фенилхиноксалин-2(1 <i>H</i>)-он.....	84
4'-Гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-3',4,5-триоксотриоксооктагидро-1' <i>H</i> -спиро[пирролиден-2,2'-хиноксалин]-1'-ил бензоат	90
6-[Мезитилимино(4-метилфенил)метил]-2-метилбензо[<i>a</i>]феназин-5-ол	94
4-Бензиламино-3-бензоил-5-фенил-5 <i>H</i> -фуран-2-он	98
2-(3- <i>n</i> -Бромфенил-2- <i>n</i> -метоксифенил-4-оксо-6- <i>n</i> -толил-3,4-дигидро-2 <i>H</i> -1,3-оксазин-5-ил)-3- <i>n</i> -толилхиноксалин	103
2-(4-Оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-циклогексимино-3,4-дигидро-2 <i>H</i> -1,3-оксазин-5-ил)-3-фенилхиноксалин.....	106
(1 <i>Z</i> ,3 <i>Z</i>)-4-Гидрокси-1-(3,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин-1(2 <i>H</i>)-илиден)-4-фенилбут-3-ен-2-он	109
2-(3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-2,4-ди(этоксикарбонил)-6-фенил-1 <i>H</i> -пиридо[1,2- <i>a</i>]хиноксалин-1,3,5-трион.....	114
2-(2-Оксо-2 <i>H</i> -1,4-бензоксазин-3-ил)-4-(2,4,6-триметилбензоил)-3-(2,4,6-триметил-бензоилокси)пиридо[2,1- <i>c</i>][1,4]бензоксазин-1,5-дион	118
1- <i>n</i> -Бромфенил-2- <i>n</i> -метоксифенил-4- <i>n</i> -толуоилпиримидино[4,3- <i>c</i>][1,4]-бензоксазин-3,5-дион	124
Содержание	128

Научное издание

Зайнутдин Гасанович Алиев
Андрей Николаевич Масливец
Ирина Владимировна Машевская
Павел Сергеевич Силайчев

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИОКСОГЕТЕРОЦИКЛОВ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

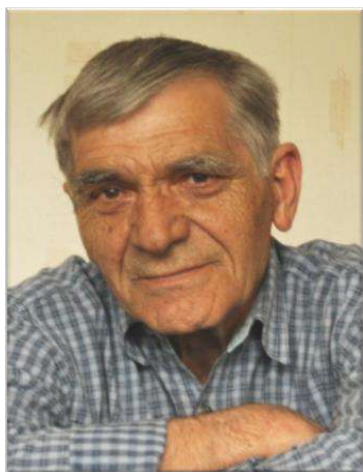
Монография

Издается в авторской редакции

Подписано в печать 20.06.12. Формат 60х84/16.
Усл. печ. л. 7,55. Тираж 100 экз. Заказ .

Редакционно-издательский отдел Пермского государственного
национального исследовательского университета
614990, Пермь, ул. Букирева, 15

Типография Пермского государственного национального
исследовательского университета
614990, Пермь, ул. Букирева, 15



**К. ф.-м. н., с.н.с.
Института проблем
химической физики
РАН З.Г.Алиев**



**Д.х.н., профессор
кафедры органической
химии ПГНИУ
А.Н. Масливец**



**Д.х.н., профессор
кафедры органической
химии ПГНИУ
И.В. Машевская**



**К.х.н., докторант
кафедры органической
химии ПГНИУ
П.С. Силайчев**