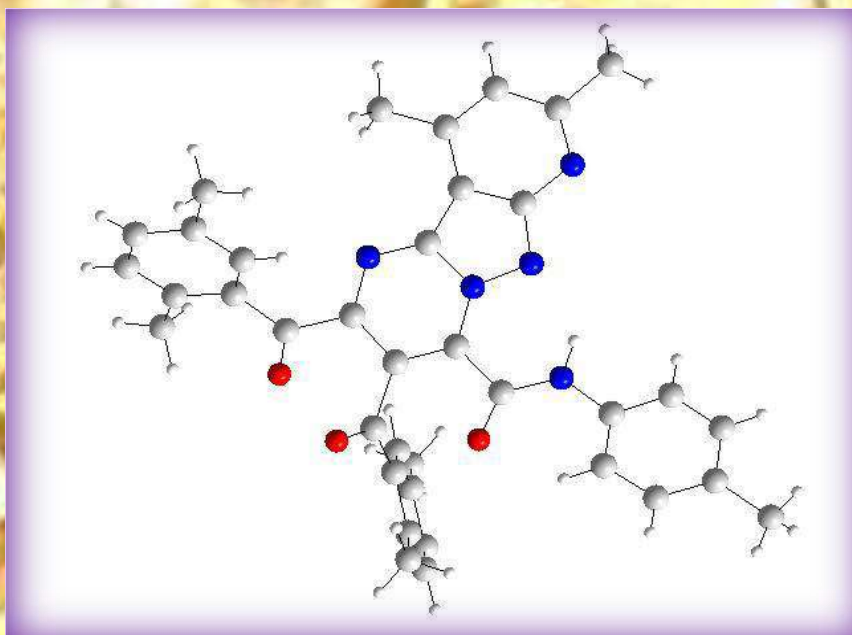


**А.Н. Масливец, Е.Е. Степанова,
М.В. Дмитриев, В.В. Коновалова**

**Исследование диоксогетероциклов
методом рентгеноструктурного анализа
(часть 2)**



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

**А. Н. Масливец, Е. Е. Степанова,
М. В. Дмитриев, В. В. Коновалова**

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИОКСОГЕТЕРОЦИКЛОВ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Часть 2

Монография



Пермь 2014

УДК 547.7
ББК 24.23
И 88

Авторы: А.Н. Масливец, Е.Е. Степанова, М.В. Дмитриев, В.В. Коновалова

Исследование диоксогетероциклов методом рентгено-
И 88 структурного анализа: монография. Ч. 2 / А.Н. Масливец,
Е.Е. Степанова, М.В. Дмитриев, В.В. Коновалова; Перм. гос.
нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2014. – 155 с.: ил.

ISBN 978-5-7944-2434-8 (Ч. 2)
ISBN 978-5-7944-1864-4

В монографии представлены результаты исследований, проводимых на кафедре органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, Института технической химии УрО РАН, Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН и Института проблем химической физики РАН в Черноголовке в последние годы.

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

УДК 547.7
ББК 24.23

Печатается по решению кафедры органической химии
Пермского государственного национального исследовательского университета

Рецензенты: д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой общей и органической химии
ПГФА **В.Л. Гейн**; д-р хим. наук, проф., зав. отделом органического
синтеза, зав. лабораторией синтеза активных реагентов ИТХ УрО РАН
Ю.В. Шкляев

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ,
Министерства образования Пермского края (конкурс МИГ) и Российского фонда
фундаментальных исследований (проекты 12-03-00696, 13-03-96009, 14-03-31765)*

ISBN 978-5-7944-2434-8 (Ч. 2)
ISBN 978-5-7944-1864-4

© Масливец А.Н., Степанова Е.Е.,
Дмитриев М.В., Коновалова В.В., 2014
© Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 2014

Введение

На основе карбонильных производных ненасыщенных гетероциклов разработаны удобные методы синтеза различных классов органических соединений. Необычные химические свойства пятичленных диоксогетероциклов, не характерные для других оксопроизводных, увеличение препаративных возможностей нуклеофильных и перициклических превращений при введении функциональных заместителей в положения 4 и 5, легкость термического декарбонилирования и высокая практическая ценность производных этих соединений делают их одними из самых интересных представителей класса оксопроизводных гетероциклов и привлекают внимание известных коллективов мирового уровня к изучению методов синтеза и химических трансформаций.

Пятичленные диоксогетероциклы имеют в своем составе как минимум три электрофильных центра, что создает возможность реализации довольно большого количества направлений их взаимодействия с моно- и в особенности с бинуклеофильными реагентами с образованием разнообразных спиро-бис-гетероциклических, мостиковых или конденсированных гетероциклических систем. Аналогично, всегда имеется возможность реализации различных путей протекания перициклических процессов и стабилизации ароил-, диароил и ароил(имидоил)кетенов, образующихся из диоксогетероциклов в результате термолитического хелетропного элиминирования оксида углерода (II). ИК и ЯМР спектры возможных альтернативных продуктов реакций часто оказываются весьма схожими. Наличие в ИК спектрах полос поглощения нескольких карбонильных групп в достаточно узком диапазоне частот характерно для большинства образующихся соединений и весьма затрудняет их интерпретацию. Поскольку часто изменения в процессе реакций не касаются групп, содержащих протоны, спектроскопия ЯМР ^1H также не позволяет однозначно выбрать одну из предполагаемых структур. В некоторых случаях затруднен анализ и гетероядерных корреляций HSQC и HMBC, так как продукты реакций содержат слишком мало протонов, сильно удаленных друг от друга. Вследствие этого для определения структуры образующихся соединений применения спектральных

методов зачастую оказывается не достаточным, и требуется использование рентгеноструктурного анализа.

В монографии представлены результаты исследования методом РСА продуктов нуклеофильных, перециклических и термолитических превращений фуран- и пиррол-2,3-дионов, в том числе аннелированных гетероциклическими фрагментами по стороне [e]. Материал структурирован по принципу усложнения структуры реагента. Приведены нуклеофильные превращения диоксогетероциклов под действием СН- и NH- моно-нуклеофилов, 1,2-NH,NH-бинуклеофилов, циклических 1,3-СН,ОН-бинуклеофилов, ациклических 1,3-СН,NH-бинуклеофилов (енаминокетонов и енаминоэфиров), циклических 1,3-СН,NH-бинуклеофилов (моно- и би-циклических енаминокетонов, енаминов спиранового ряда), 1,3-NH,NH-бинуклеофилов, 1,3-NH,SH-бинуклеофилов, 1,4-NH,NH-бинуклеофилов, 1,6-NH,NH-бинуклеофилов; реакции [4+2]-циклоприсоединения с участием диоксогетероциклов в роли электронодефицитного гетеродиена; превращения гетерокумуленов, сгенерированных на основе диоксогетероциклов, под действием диенофилов и енаминов класса изохинолина.

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.

Выращивание монокристаллов для РСА

Важным в рентгеноструктурном анализе является приготовление качественных монокристаллов.

Несмотря на то, что многие вещества могут быть выделены из реакционной смеси в кристаллическом состоянии, эти кристаллы не всегда подходят для РСА. Обычно для выращивания подходящих монокристаллов используют один из следующих методов:

1. *Медленное охлаждение насыщенного раствора.* Сосуд с теплым раствором (не содержащим мелкодисперсных частиц) медленно охлаждается в течение нескольких дней в сосуде Дьюара с теплой водой [1].
2. *Медленное испарение единственного растворителя.* Навеску образца растворяют при комнатной температуре в подходящем растворителе. Сосуд с раствором (не содержащим мелкодисперсных частиц) оставляют стоять неплотно закрытым, чтобы растворитель мог постепенно испаряться.
3. *Медленное испарение смеси растворителей.* Навеску образца растворяют при комнатной температуре в смеси легко летучего растворителя, в котором образец хорошо растворим, и высоко кипящего растворителя, в котором образец хуже растворим. Сосуд с раствором (не содержащим мелкодисперсных частиц) неплотно закрывают, чтобы легко летучий растворитель мог медленно испаряться.
4. *Медленная жидкостная диффузия.* Навеску образца растворяют при комнатной температуре в растворителе, в котором образец хорошо растворим. Раствор (не содержащий мелкодисперсных частиц) помещают в пробирку (желательно узкую). Осторожно по стенке пробирки прибавляют растворитель, в котором образец плохо растворим (осадитель). Второй растворитель должен иметь меньшую плотность, чем первый, а также должен смешиваться с первым растворителем. Плотнo закрывают сосуд. Оставляют на 24 ч, не взбалтывая. При этом растворители медленно смешиваются за счет диффузии. Подходящим соотношением растворитель/осадитель является

- 1:4 или 1:5. Если за 24 ч не образуется кристаллов, то следует повторить процедуру с более концентрированным раствором [1].
5. *Медленная газовая диффузия.* Навеску образца растворяют при комнатной температуре в высоко кипящем растворителе, в котором образец хорошо растворим. Сосуд с раствором (не содержащим мелкодисперсных частиц) помещают в ёмкость, на дне которой налит легко летучий растворитель, в котором образец не растворим. Плотнo закрывают систему. При этом легко летучий растворитель диффундирует в раствор с высоко кипящим растворителем и вызывает медленную кристаллизацию образца [1].
6. *Конвекционные методы.* Выращивание кристаллов в аппарате Хоупа [2].
7. *Диффузия реагирующих растворов.* Кристаллы соединений, выпадающих в осадок при реакции двух растворов могут быть получены надслаиванием раствора одного реагента над раствором другого реагента. Для предотвращения слишком быстрого образования кристаллов на границе раздела можно использовать слой из чистого растворителя. Не следует взбалтывать растворы до полного прохождения реакции [1].
8. *Использование затравок.* Если образующиеся кристаллы слишком мелкие, то их можно использовать как затравки для кристаллообразования (например, в методе 1 или 2). Затравочные кристаллы следует собрать в пипетку с небольшим количеством маточного раствора (если дать им пересохнуть, то они потеряют свою эффективность) и поместить в насыщенный раствор [1].

Качество выращенных кристаллов можно определить только с помощью микроскопа.

Слудет помнить, что кристаллы многих веществ разрушаются при высушивании из-за улетучивания растворителя, участвующего в образовании кристаллической решетки (т.н. кристаллы-сольваты). Поэтому рекомендуется хранить кристаллы, выращенные для РСА, в маточном растворе.

Качество и время рентгеноструктурного эксперимента напрямую зависят от качества исследуемого образца. Наиболее значимые факторы:

- Размер кристаллов (чем больше кристалл, тем меньше время эксперимента, но в больших кристаллах накапливаются дефекты). Наиболее подходящие кристаллы для РСА должны иметь размеры в наибольшем направлении 0.3–0.7 мм.

- Форма и сингония кристаллов. Идеальной формой кристаллов для РСА является сфера (размеры кристалла в трех измерениях должны как можно меньше отличаться друг от друга), пластинчатые и игольчатые кристаллы осложняют проведение эксперимента. Увеличение числа элементов симметрии в кристаллах сокращает время сбора дифракционных данных.

- Наличие атомов тяжелых элементов (атомы галогенов, серы). Введение тяжелых атомов позволяет использовать для анализа более мелкие кристаллы, а также сократить его время. В то же время, использование галогенсодержащих растворителей (хлороформ, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан) не рекомендуется, поскольку они весьма склонны к разупорядочению, оказывающему большое относительное (негативное) влияние на качество эксперимента в целом.

- Устойчивость на воздухе. Если растворитель выветривается во время эксперимента с поверхности кристалла, то это сильно осложняет работу.

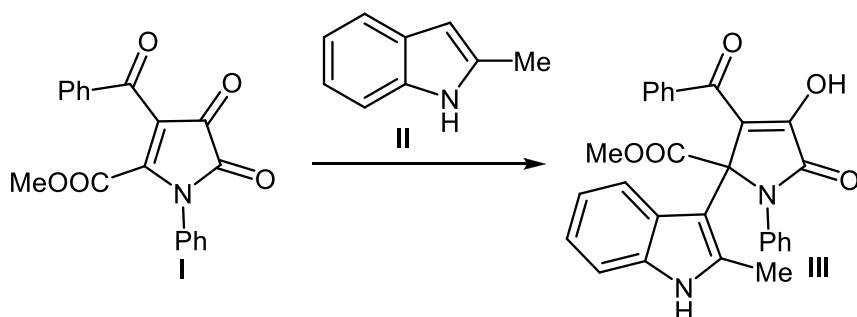
Список литературы

1. Jones P.G. Chemistry in Britain, 1981, 17, 222.
2. Hope H. J. Appl. Cryst., 1971, 4, 333.

Метил 3-бензоил-4-гидрокси-2-(2-метил-1*H*-индол-3-ил)-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат

Ранее описаны спиро-бисгетероциклизации 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ациклических, карбоциклических и гетероциклических енаминов, протекающие с первоначальным присоединением группы β -СН енаминофрагмента енаминов к атому С⁵ пирролдионов и последующей внутримолекулярной циклизации вследствие атаки аминогруппой енаминофрагмента енаминов сложноэфирной карбонильной группы в положении 5 пирролдионов [1–3]. С целью подтверждения вышеописанной схемы выбраны гетероциклические енамины с фиксированным (*E*)-расположением групп β -СН и NH енаминофрагмента, что исключает для них возможность внутримолекулярной циклизации описанного выше типа.

При взаимодействии 1-фенил-4-бензоил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диона **I** с 2-метилиндолом **II** в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в среде абсолютного бензола в течение 2 мин (до исчезновения интенсивной красной окраски исходного пирролдиона) получен метил 3-бензоил-4-гидрокси-2-(2-метил-1*H*-индол-3-ил)-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [4].



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

Описанная реакция подтверждает сделанное ранее предположение о том, что спиро-бисгетероциклизации 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием енаминов протекают с первоначальным присоединением группы β -СН енаминофрагмента енаминов к атому С⁵ пирролдионов.

Общий вид молекулы **III** изображен на рисунке 1, кристаллическая упаковка и схема образования водородных связей – на рисунке 2. Все длины связей в молекуле находятся в пределах обычных для соответствующих атомов значений.

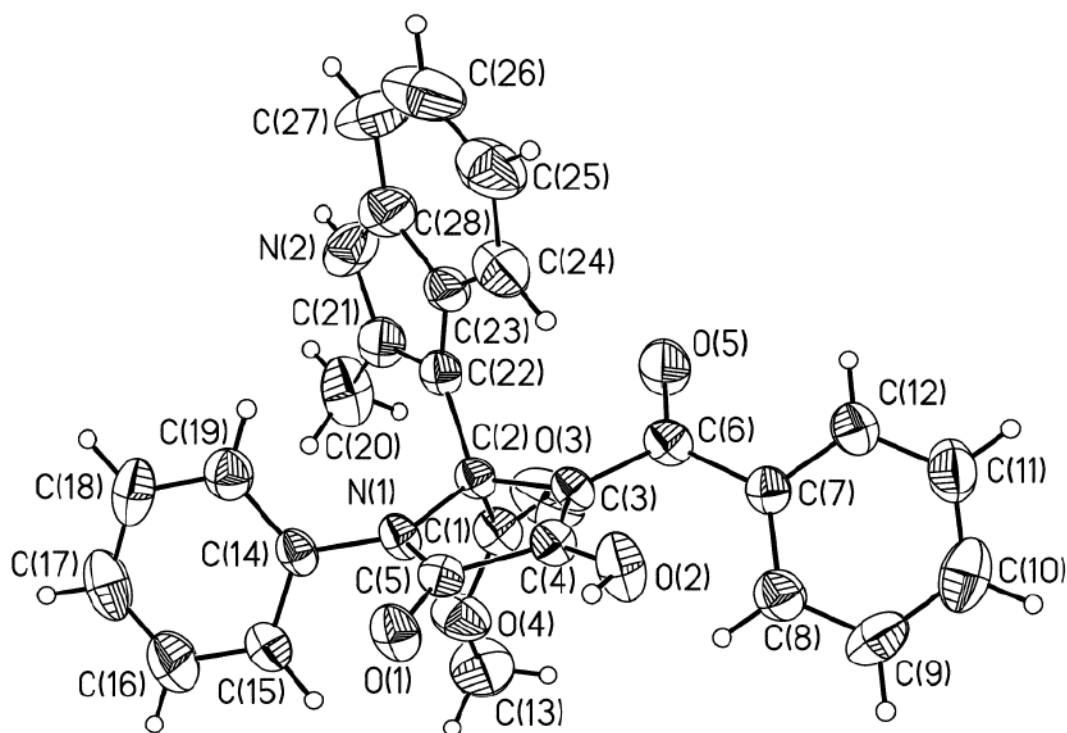


Рис. 1. Общий вид молекулы метил 3-бензоил-4-гидрокси-2-(2-метил-1*H*-индол-3-ил)-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилата **III**

Согласно данным РСА, соединение **III** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе симметрии. Длины связей и валентные углы в молекуле близки к стандартным. Дигидропиррольный фрагмент молекулы плоский в пределах 0.016 Å. Фенильный и бензоильный заместители развёрнуты под значительными углами к плоскости дигидропиррольного фрагмента и в сопряжении с данным гетероциклом не участвуют. В кристалле молекулы посредством контактов полярных группировок выкладываются в полимерные цепи (рисунок 2), при этом

реализуются 2 типа контактов: сильная водородная связь «димерного» типа между карбоксильными группами и более слабое взаимодействие между индолильным циклом и карбонил бензоильной группы $C=O \cdots H-N$ ($-x$, $-y$, $-z$). По всей видимости, именно это взаимодействие определяет конформацию бензоильного фрагмента, в котором карбонил выведен как из плоскости дигидропиррольного цикла, так и из плоскости фенильного заместителя.

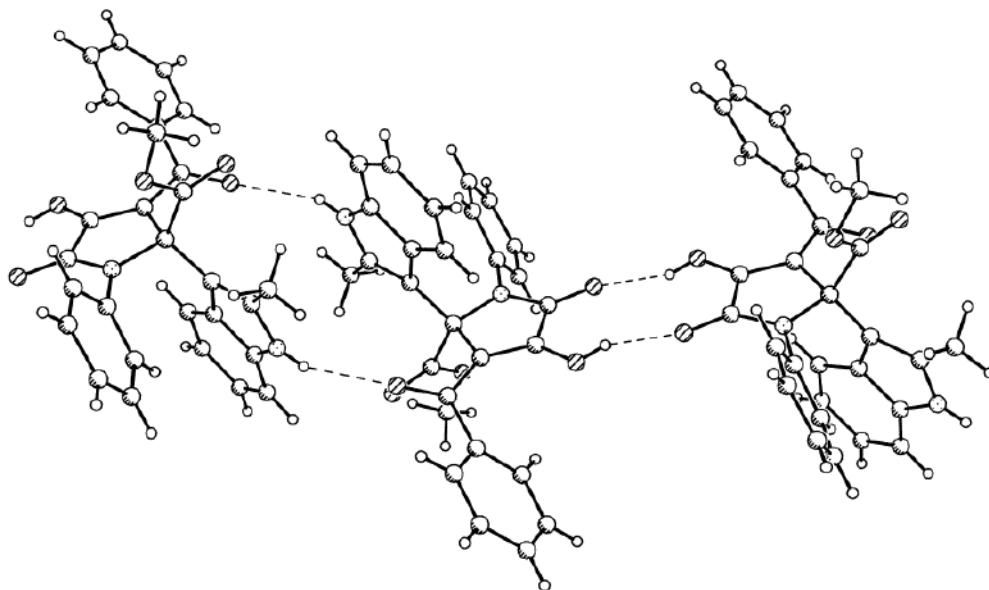


Рис. 2. Взаимодействие полярных групп в кристалле

Метил 3-бензоил-4-гидрокси-2-(2-метил-1*H*-индол-3-ил)-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат III. Раствор 1 ммоль соединения **I** и 1 ммоль 2-метилиндола **II** в 10 мл абсолютного бензола кипятили 2 мин, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 89%, т.пл. 217–218°C (разл., *m*-ксилол–этилацетат, 1:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3436 (NH), 3147 ш (OH), 1764 (COOMe), 1692 ($C^2=O$), 1671 (COPh). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.97 с (3H, $\text{Me}_{\text{индол}}$), 3.52 с (3H, COOMe), 6.89–7.56 гр.с (14H, 2Ph + C_6H_4), 11.00 с (1H, NH), 11.92 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 72.11; H 4.73; N 6.02. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 72.09; H 4.75; N 6.01.

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Кристаллографические данные: моноклинная система, a 15.5819(16), b 9.5948(11), c 17.2380(13)

\AA , β 115.312(9) $^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, Z 4, $d_{\text{расч.}}$ 1.330 г/см $^{-3}$. Измеряли интенсивности 11290 отражений, из них 4585 независимых (R_{int} 0.0658), в том числе 1760 с $I > 2\sigma(I)$. Полнота набора данных для углов $\theta < 26.0^\circ$ 96.5%. Поглощение не учитывали ввиду его малой величины (μ 0.092 мм $^{-1}$). Структуру расшифровывали прямым методом и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропно-изотропном (для атомов Н) приближении по комплексу программ SHELXTL-97 [5]. Положение атомов Н рассчитывали геометрически (модель *наездника*), за исключением атомов групп NH и OH, позиции которых уточнены независимо в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости составили: wR_2 0.0751, R_1 0.0427 для 2926 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.1193, R_1 0.1594 для всех отражений при факторе добротности S 1.001. Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности 0.324 и -0.286 \AA^{-3} соответственно. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 982524) и доступен по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (или CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

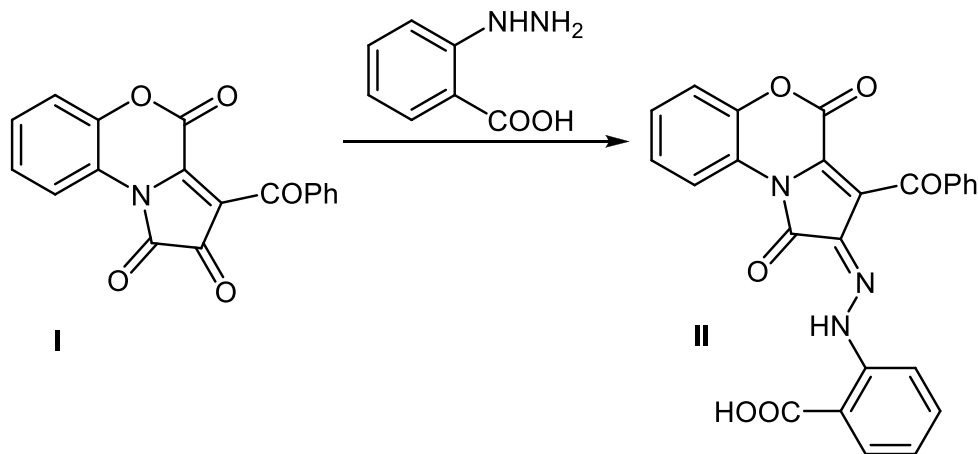
Список литературы

1. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. ЖОрХ, 2004, 40, 1840.
2. Денисламова Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 389.
3. Денисламова Е.С., Бубнов Н.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 915.
4. Денисламова Е.С., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, 50, 232.
5. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

(Z)-2-{2-(3-Бензоил-1,4-диоксо-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-2(4*H*)-илиден)гидразинил}бензойная кислота

Ранее показано, что при взаимодействии 4-ацилзамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных стороной [*e*] с различными гетероциклами (гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов), как с моонуклеофильными, так и с бинуклеофильными реагентами реализуются только два направления первоначального нуклеофильного присоединения – по атому углерода в положении 1 или 3а гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов [1].

Нами при взаимодействии 3-бензоил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4] бензоксазин-1,2,4-триона **I** с 2-гидразинилбензойной кислотой в соотношении 1:1 при кипячении в среде абсолютного ацетонитрила в течение 2 мин (контроль методом ТСХ), получена (Z)-2-{2-(3-бензоил-1,4-диоксо-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-2(4*H*)-илиден)гидразинил}бензойная кислота **II**, структура которой подтверждена РСА [2, 3].



Соединение **II** – высокоплавкое кристаллическое вещество темно-малинового цвета, растворимое в ДМФА и ДМСО, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в воде и алканах.

Несмотря на то, что возможность осуществления иного, кроме вышеописанных [1], направления нуклеофильной атаки 4-ацилзамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных стороной [*e*] с различными гетероциклами,

была теоретически предсказана около 20 лет назад [4], продукты его реализации выделены впервые.

Структура соединения **II** исследована РСА. Общий вид молекулы в кристаллической упаковке представлен на рисунке 3.

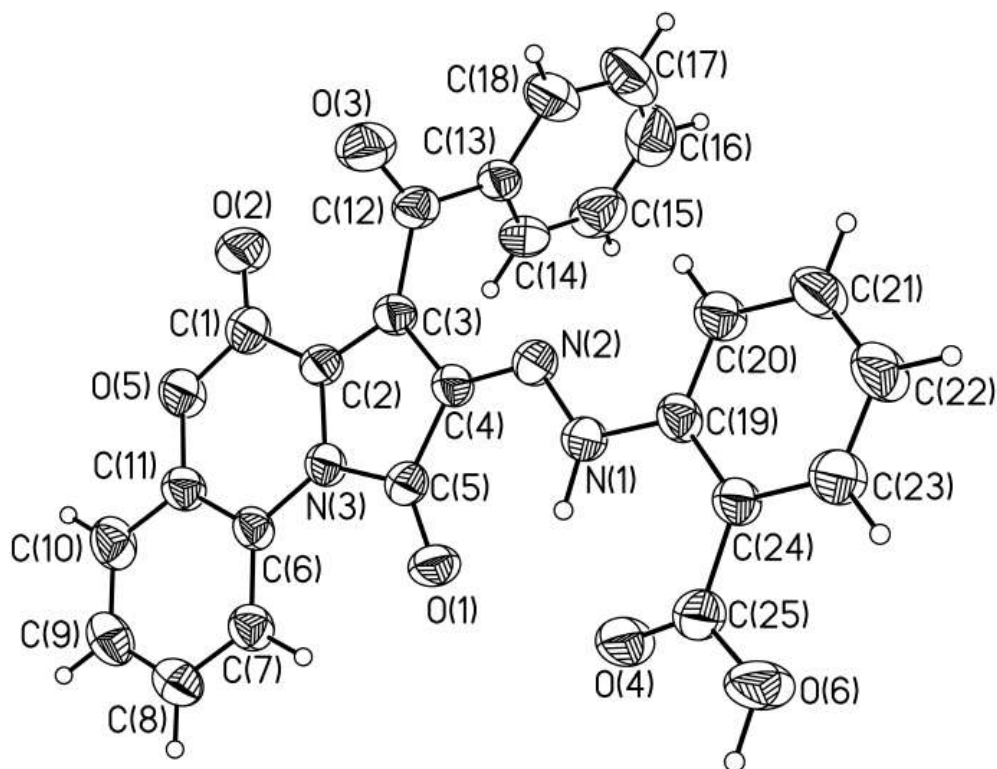


Рис. 3. Структура соединения **II** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов

Соединение **II** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе триклинной сингонии в виде сольвата с ДМФА (1:1). Длины связей и валентные углы не демонстрируют существенного отклонения от нормы. Длины связей C^1-C^2 , C^3-C^4 и C^4-C^5 гетероцикла находятся в пределах 1.45(2) Å, что типично для одинарных связей цепей сопряжения, а не для классических ароматических связей. Таким образом, полученную гетероциклическую систему следует рассматривать как гетерополиеновую, а не гетероароматическую структуру.

Фрагмент молекулы, включающий в себя гетероцикл, гидразонную группировку и фенильный заместитель с карбоксильной группой, является плоским. Максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости не пре-

вышает 0.250 Å (для кислорода O⁴ карбоксильной группы). Такая плоская структура обусловлена наличием трёхцентровой ВВС между N¹–H¹ группой гидразонного фрагмента с одной стороны и кислородами карбонила гетероцикла O¹ и O⁴ с другой (см. таблицу 1). В кристаллической упаковке плоские фрагменты молекул образуют стопки с межплоскостным расстоянием порядка 3.3 Å, что позволяет говорить о существовании между ними значимых π-π взаимодействий.

Бензоильный фрагмент молекулы выведен из плоскости гетероцикла. Торсионный угол C⁴C³C¹²C¹³, характеризующий вывод фенила из плоскости гетероцикла, составляет 73.1(2)°, двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями O³C¹²C¹³C³ и C¹³C¹⁴C¹⁵C¹⁶C¹⁷C¹⁸, характеризующий разворот фенила относительно карбонильного фрагмента в бензоильной группе, составляет 29.4(2)°. При этом фенильное кольцо оказывается сближенным с полярными группировками молекулы соседней молекулы [–x, 2–y, 1–z] настолько, что возникает укороченный контакт H^{14A}...O¹ с *d* 2.540 Å. К сожалению, дать оценку природы данного контакта на основе имеющихся структурных данных не представляется возможным.

Молекулярную упаковку в целом можно охарактеризовать как слоевую, в которой плоские фрагменты молекул сориентированы приблизительно параллельно плоскости [15 15 16], а бензоильные фрагменты выведены из данной плоскости. При этом молекулы сольвата заполняют пустоты кристаллической упаковки и удерживаются в кристалле посредством межмолекулярных водородных связей между карбонилем ДМФА и карбоксильными группами молекул гетероцикла.

Таблица 1

Параметры МВС и ВВС типа DН·А в кристаллической упаковке соединения II

D–H	<i>d</i> (D–H), Å.	<i>d</i> (H...A), Å	угол DНA	<i>d</i> (D...A), Å	A
N ¹ –H ¹	0.956(14)	1.912(14)	135(1)	2.678(2)	O ⁴
N ¹ –H ¹	0.956(14)	2.117(14)	125(1)	2.778(2)	O ¹
O ⁶ –H ⁶	0.98(2)	1.60(2)	163(1)	2.548(2)	O ^{1S} [–x, –y+2, –z+1]

(Z)-2-{2-(3-Бензоил-1,4-диоксо-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-2(4*H*)-илиден)гидразинил}бензойная кислота II. К раствору 1.0 ммоль соединения **I** в 30 мл абсолютного ацетонитрила добавляли раствор 1.0 ммоль гидрохлорида 2-гидразинилбензойной кислоты в 30 мл смеси абсолютного ацетонитрила и ДМСО, 10:1, кипятили 2 мин (контроль методом ТСХ, элюенты – бензол–этилацетат, 5:1, этилацетат; проявляли парами йода), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 47%, т.пл. 275–277°C (ацетонитрил). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3300 ш, 3200 (ОН, NH), 1732 (C=O), 1669 (COO), 1636 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 7.23–8.12 гр.с (12H, Ph + C₆H₄ + H⁶⁻⁸), 8.63 д (1H, H⁹, *J* 8.0 Гц), 10.24 с (1H, N⁵H), 13.70 с (1H, COOH), 14.87 с (1H, NH). Найдено, %: С 66.21; Н 3.29; N 9.24. C₂₅H₁₅N₃O₆. Вычислено, %: С 66.23; Н 3.33; N 9.27.

Рентгеноструктурный анализ соединения II выполнен на автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur S (Oxford Diffraction). Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений для структурной единицы брутто-формулы C₂₈H₂₂N₄O₇ измерены методом ω -2 θ -сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении в интервале углов $2.64 < \theta < 28.28^\circ$ с шагом сканирования 1° при T 295(2)K. Кристаллы триклинные: *a* 8.463(2), *b* 11.609(3), *c* 12.8717(19) Å, α 83.952(16), β 76.505(17), γ 85.75(2)°, *V* 1221.3(5) Å³, *M* 526.50, *d*_{выч.} 1.432 г/см³, *Z* 2, пространственная группа P-1. Всего измерено 7184 отражений, из них 5783 независимых (*R*_{int} 0.0304), 2438 с *I* > 2σ(*I*). Завершённость эксперимента для угла θ 26.00° 96.6%. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.105 мм⁻¹). Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по *F*² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода полярных групп ОН и NH решены прямым методом и уточнены независимо, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX 97 [5]. Окончательные результаты уточнения: *R*₁ 0.0394, *wR*₂ 0.0585 для отражений с *I* >

$2\sigma(I)$, R_1 0.1167, wR_2 0.0625 (для всех отражений), S 1.003. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.178 и $-0.173 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$.

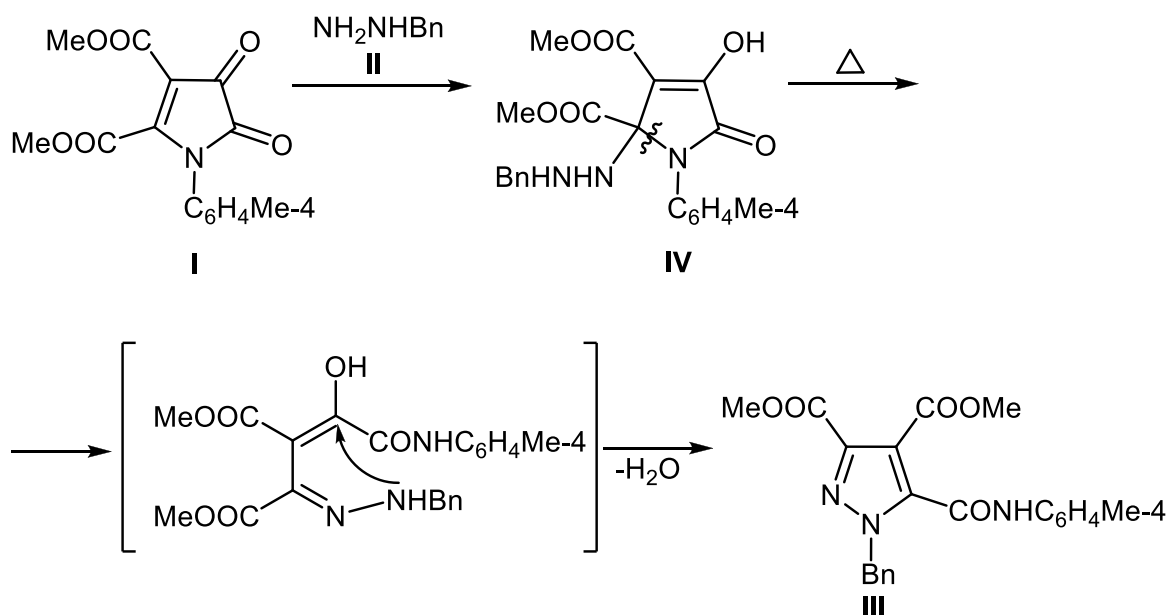
Список литературы

1. Машевская И.В., Масливец А.Н. ХГС, 2006, 3.
2. Куслина Л.В., Машевская И.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 149.
3. Машевская И.В., Сучкова Н.В., Куслина Л.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, 50, 437.
4. Масливец А.Н., Машевская И.В., Смирнова Л.И., Красных О.П., Шуров С.Н., Андрейчиков Ю.С. ЖОрХ, 1992, 28, 2545.
5. Sheldrick G.M. Acta. Crystallogr., 2008, A64, 112.

**Диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-
1*H*-пиразол-3,4-дикарбоксилат**

Как известно, 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы и 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с замещенными гидразинами с образованием замещенных 1,5-диарил-4-(*N*-арилоксамоил)-3-метоксикарбонил-1*H*-пиразолов [1, 2] и 5-арил-3-ароил-4-(*N*-арилоксамоил)-1*H*-пиразолов [3, 4] соответственно. В обоих случаях в ходе реакции происходит последовательная нуклеофильная атака первичной и вторичной аминогруппами гидразинового атома углерода в положении 5 и кетонной карбонильной группы ароильного заместителя в положении 4 пирролдионов с последующим расщеплением пирролдионного цикла по связи N^1-C^5 . Реакции 4,5-бис(алкоксикарбонил)замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов с производными гидразина не описаны.

При взаимодействии 1-(4-метилфенил)-4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-диона **I** с эквимолекулярным количеством бензилгидразина **II** при кипячении в смеси абсолютных бензола и 1,4-диоксана, 2:1, в течение 20 мин (контроль методом ТСХ) с хорошим выходом получен диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-1*H*-пиразол-3,4-дикарбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [5].



Соединение **III** – бесцветное кристаллическое вещество, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде.

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, вследствие присоединения первичной аминогруппы бенzilгидразина к атому C^5 пирролдиона **I** с образованием промежуточного продукта присоединения **IV**, расщепления пирролдионного цикла по связи N^I-C^5 с последующей нуклеофильной атакой вторичной аминогруппой бенzilгидразина кетонной карбонильной группы арилкарбамоильного фрагмента и отщеплением молекулы воды.

Наблюдаемая реакция представляет собой пример рециклизации пирролдионов под действием монозамещенного гидразина, т.е. расщепления пирролдионного цикла с замыканием пиразольного цикла, протекающая по ранее неописанной схеме.

Стереометрия соединения **III** исследована с привлечением РСА. Общий вид молекулы **III** и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведена на рисунке 4.

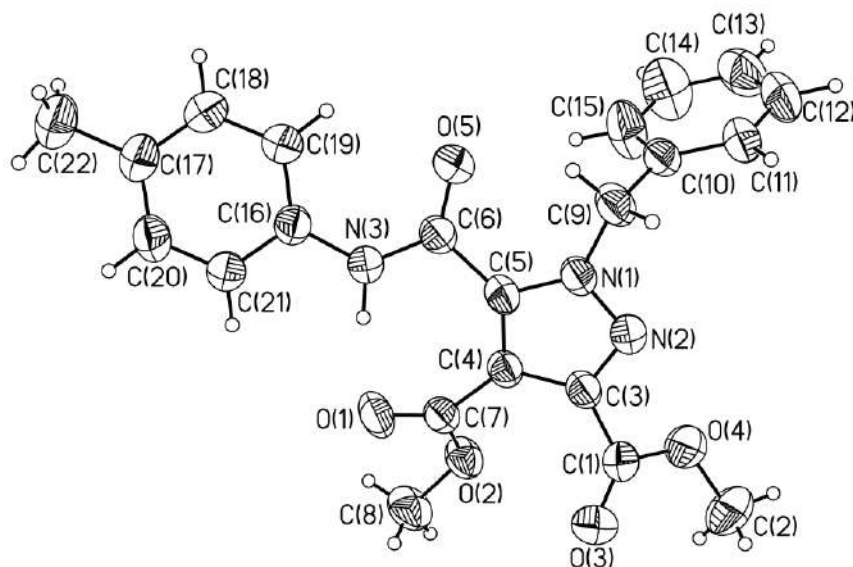


Рис. 4. Общий вид молекулы диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилата **III** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности

Согласно данным РСА, соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Длины связей молекулы близки к стандартным. Конформация определяется наличием внутримолекулярной водородной связи $N^3H \cdots O^I$ длиной 2.731(2) Å. Полярные метоксикарбонильные и амидная группы развёрнуты относительно плоскости пиразольного цикла [торсионные углы $C^4C^5C^6N^3$ 25.3(2), $O^IC^7C^4C^5$ –30.4(2), $C^4C^3C^1O^3$ –35.9(2)°]. Стереометрия молекулярной укладки определяется вандер-ваальсовыми контактами без существенного вклада специфических контактов (π - π взаимодействий, межмолекулярных водородных связей и т.п.).

Диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат III. К раствору 1.0 ммоль соединения **I** в 20 мл абсолютного бензола добавляли раствор 1.0 ммоль бензилгидразина в 10 мл абсолютного 1,4-диоксана, кипятили 20 мин (контроль методом ТСХ, элюент – бензол–этилацетат, 5:1), упаривали, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 73%, т.пл. 208–210°C (этанол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3344 (NH), 1751 (C^3 –COOMe), 1700 (C^4 –COOMe), 1662 (CONH), 1562 («амид II»). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 3.70 с (3H, OMe), 3.85 с (3H, OMe), 5.49 с (2H, CH₂), 7.18 д (2H), 7.27–7.36 гр.с (5H, C₆H₅), 7.51 д (2H), 10.80 с (1H, NH). Найдено, %: C 64.82; H 5.26; N 10.26. C₂₂H₂₁N₃O₅. Вычислено, %: C 64.86; H 5.20; N 10.31.

Рентгеноструктурный анализ соединения III проведён на рентгеновском дифрактометре Xcalibur-3 с CCD детектором [λ (MoK α) 0.71073, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°, T 295(2) K]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL-97 [6]. Поправки на поглощение не вводили. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. Атомы водорода локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели *наездника*. Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения РСА: кристаллы триклинные, пространственная группа P-1, *a*

7.9450(7), b 11.2170(13), c 11.7450(10) Å, α 85.548(8), β 84.326(7), γ 76.264(9)°, V 1010.20(17) Å³, Z 2. C₂₂H₂₁N₃O₅. μ 0.096 мм⁻¹. На углах $2.63 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 5950 отражений, из них 4848 независимых (R_{int} 0.0168), в том числе 2291 с $I > 2\sigma(I)$, комплектность для θ 26.00° 98.4%. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0384, wR_2 0.0850 [$I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0922, wR_2 0.0905 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.006. Глобальные экстремумы остаточной пространственной электронной плотности 0.211 и -0.163 еÅ⁻³.

Результаты рентгеноструктурного исследования зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 855435). Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Список литературы

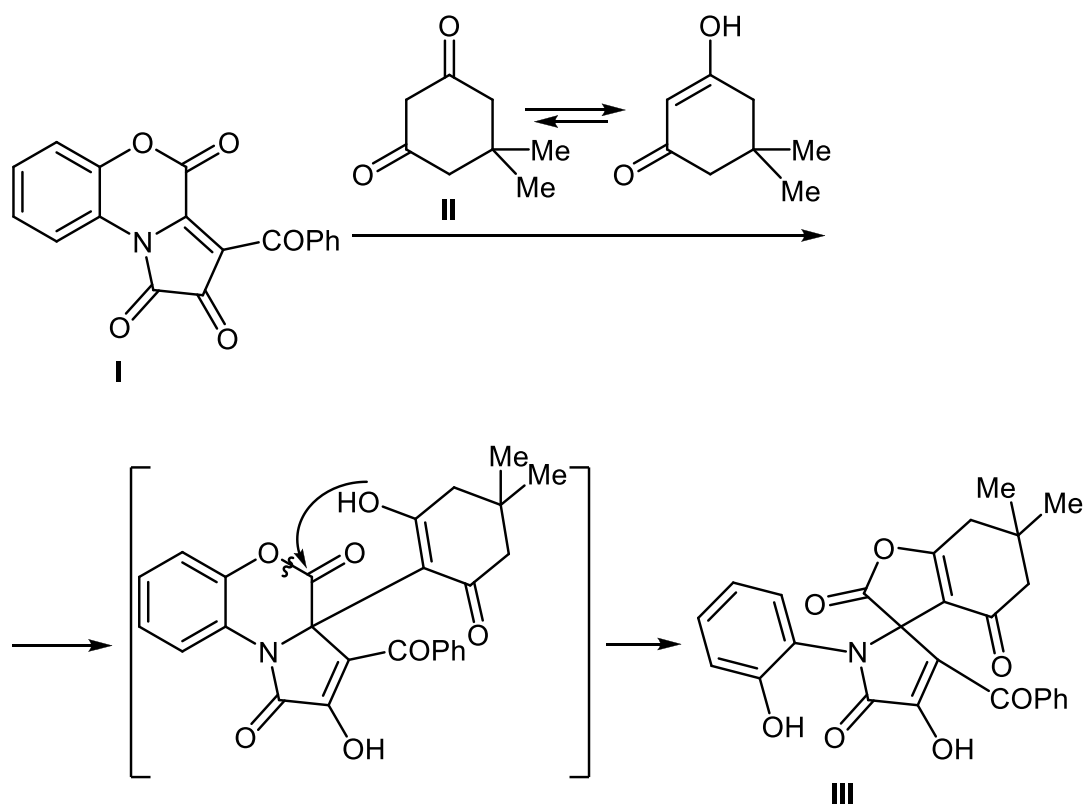
1. Масливец А.Н., Попова Т.М., Андрейчиков Ю.С. ХГС, 1991.1566.
2. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Горковец Т.М., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. Изв. АН. Сер. хим., 1999. 610.
3. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 1540.
4. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 1276.
5. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 114.
6. Sheldrick G.M. Acta. Crystallogr., 2008, A64, 112.

3'-Бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[1-бензофуран-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*,5*H*)-трион

Нуклеофильные гетероциклизации и рециклизации 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных гетероцилическими системами по стороне [e], под действием бинуклеофильных реагентов – удобный путь синтеза разнообразных пяти-, шести- и семичленных азагетероциклов, конденсированных, мостиковых и спиро-бисгетероциклических систем [1, 2].

Ранее описанные рециклизации 3-ацилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием 1,4-NH,NH- [3, 4], 1,4-SH,NH- [5] и 1,3-CH,NH- бинуклеофилов [6] проходят аналогично вследствие последовательной атаки двумя нуклеофильными центрами реагентов атомов углерода в положении 3*a* и карбонильной группы в положении 4 пирролобензоксазинтрионов, причем реакции в случае NH,NH- и SH,NH-бинуклеофилов сопровождаются раскрытием оксазинонового и пирролонового циклов по связям C⁴–O⁵ и N¹⁰–C^{3*a*}. В продолжение изучения нуклеофильных рециклизаций пирролобензоксазинтрионов нами исследовано их взаимодействие с 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом (димедоном). Димедон в растворе существует в енольной форме с расположением групп β-CH и OH енольного фрагмента по одну сторону от двойной связи и может участвовать в нуклеофильных превращениях в качестве 1,3-CH,OH-бинуклеофила.

Реакция 3-бензоилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона **I** с димедоном **II** в соотношении 1:1 в кипящем абсолютном бензоле в течение 50 мин (до исчезновения темно-фиолетовой окраски исходного пирролобензоксазинтриона) привела к 3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[1-бензофуран-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*,5*H*)-триону **III**, структура которого подтверждена РСА [7].

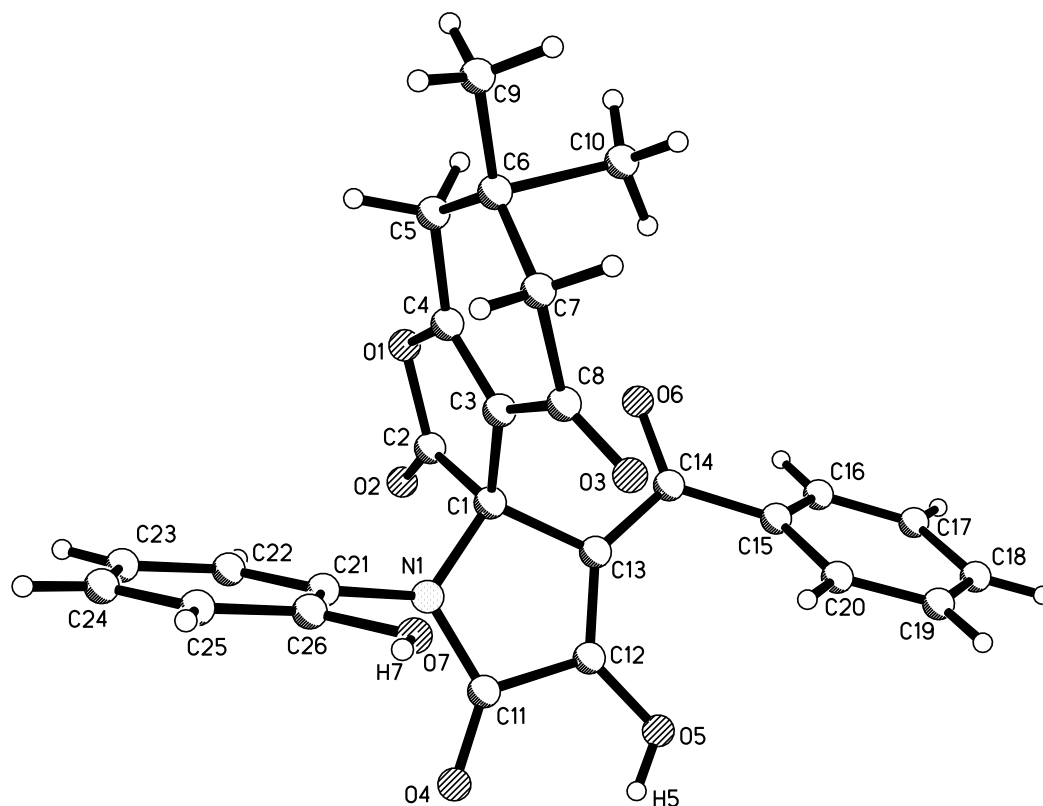


Соединение **III** – светло-желтое кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, легкорастворимое в ДМФА и ДМСО, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде, дающее положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного и фенольного гидроксильных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

По-видимому, на первой стадии взаимодействия происходит присоединение активированной группы β -СН енольного фрагмента енольной формы димедона к атому углерода в положении 3а пирролобензоксазинтриона **I** с последующим замыканием фуранового цикла путем внутримолекулярной атаки группой ОН енольного фрагмента енольной формы димедона лактонной карбонильной группы бензоксазинонового цикла соединения **I** и его раскрытия по связи C^4-O^5 .

Молекулярное строение соединения **III** подтверждено РСА. Из-за малого числа экспериментальных отражений (<30%) точность определения межатомных расстояний в молекуле не превышает 0.01\AA , тем не менее все длины связей

очень хорошо согласуются с обычными для соответствующих атомов значениями [8]. Геометрия молекулы соединения **III** представлена на рисунке 5.



*Рис. 5. Молекулярная структура соединения **III***

Все двойные связи локализованные, 2-гидроксифенильный фрагмент развернут по связи N^1-C^{21} , образуя с плоскостью пирролонового кольца двугранный угол 73.4° . Таким образом ослабляется внутримолекулярное стерическое напряжение между атомами O^7 и O^4 . Бензоильный фрагмент неплоский (торсионный угол $O^6C^{14}C^{15}C^{16}$ равен -38.4°), а отклонение атома O^6 от плоскости фенильного кольца составляет 0.71 \AA . Ориентация бензоильного заместителя относительно пиррольного цикла характеризуется торсионным углом $C^1C^{13}C^{14}O^6$ -14.4° . В кристалле молекулы, размноженные центрами симметрии с координатами $0,0,0$ и $0,0,1/2$, связаны очень прочной МВС $O^5-H^5 \cdots O^{4'}$ (2.58 \AA) и менее прочной связью $O^7-H^7 \cdots O^{3'}$ (2.74 \AA). В результате этих водородных связей мо-

лекулы соединения **III** в кристалле образуют зигзагообразную бесконечную цепь вдоль оси *c* ячейки.

3'-Бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[1-бензофуран-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*,5*H*)-трион III. Раствор 1.0 ммоль соединения **I** и 1.0 ммоль димедона **II** в 10 мл абсолютного бензола кипятили 50 мин, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 94%, т.пл. 208–210°C (этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3380 ш (ОН), 1830 ($\text{C}^{2'}=\text{O}$), 1753 ($\text{C}^5=\text{O}$), 1698, 1613 ($\text{C}^{4'}=\text{O}$, COPh). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 0.66 с (3H, Me), 0.89 с (3H, Me), 2.06 д.д (2H, $\text{C}^{7'}\text{H}_2$, J_1 53.2 Гц, J_2 16.1 Гц), 2.52 д.д (2H, $\text{C}^{5'}\text{H}_2$, J_1 70.0 Гц, J_2 18.3 Гц), 6.78–7.71 гр.с (9H, Ph + C_6H_4), 10.12 с (1H, $\text{OH}_{\text{фенол.}}$), 11.80 уш.с (1H, $\text{OH}_{\text{енол.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 191.54 ($\text{C}^{4'}=\text{O}$), 188.78 (COPh), 174.28, 171.26, 165.93, 154.01 ($\text{C}^{2'}=\text{O}$, $\text{C}^{7a'}$, $\text{C}^5=\text{O}$, C^4OH), 136.93–111.73 (C^{Ar}), 67.26 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 50.24 ($\text{C}^{5'}$), 35.86 ($\text{C}^{7'}$), 33.40 ($\text{C}^{6'}$), 27.91 (Me), 26.57 (Me). Найдено, %: C 67.90; H 4.65; N 3.08. $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 67.97; H 4.61; N 3.05.

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Светло-желтые хорошо ограненные призмовидные кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: a 12.998(2), b 9.671(2), c 9.759(3) Å, α 84.19(3), β 89.73(3), γ 76.45(3)°, V 1186.2(4) Å³, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_7$. M 459.44, $d_{\text{выч.}}$ 1.286 г/см³, Z 2, пространственная группа $P-1$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении. $2\theta_{\text{макс.}}$ 50.1° (85.4%). Всего измерено 3597 (R_{int} 0.0411) независимых отражений, из которых лишь 1123 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$. Качество кристаллов не позволило получить большее число значимых экспериментальных отражений. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.094 мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [9] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97

[10] завершено при R_1 0.0818 и wR_2 0.2349 по 1123 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $GOOF$ 0.865.

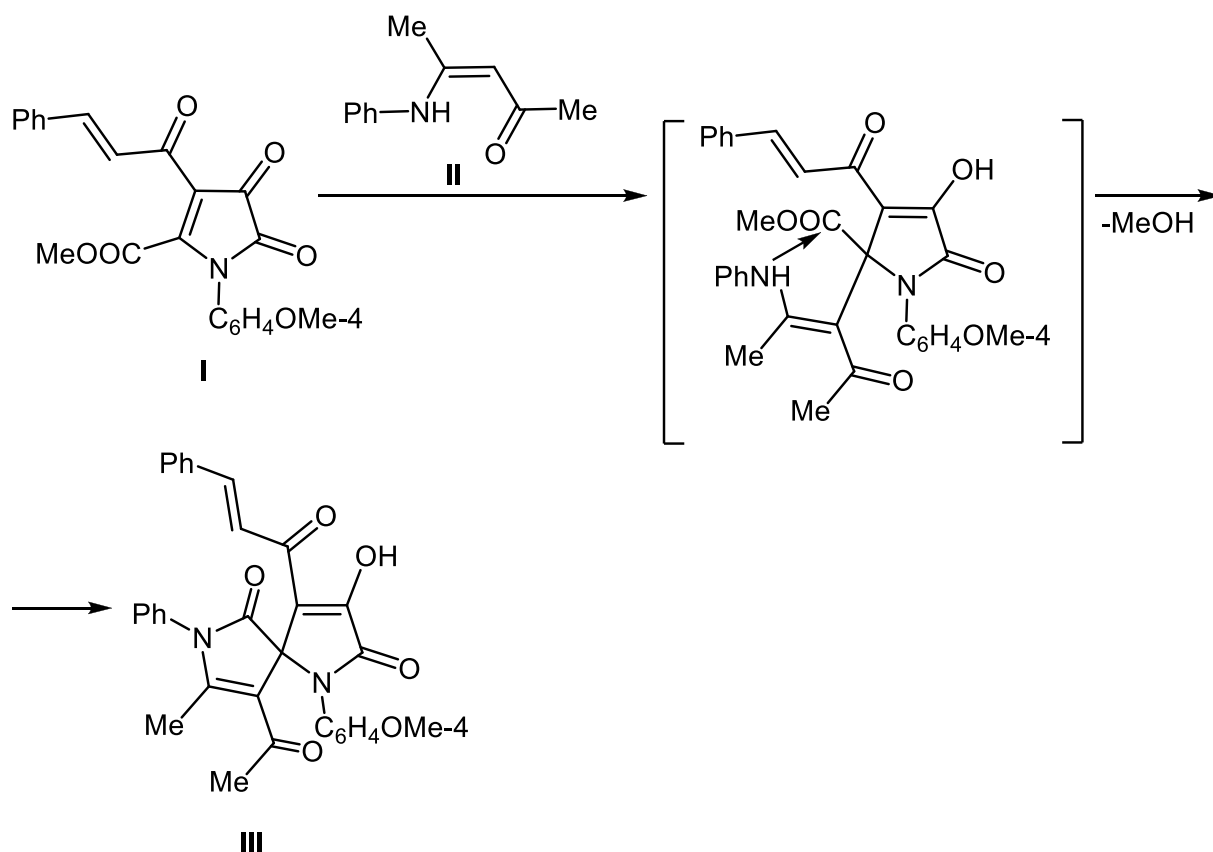
Список литературы

1. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 2005, 63.
2. 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. гос. ун-та, 1994, 91.
3. Масливец А.Н., Машевская И.В., Андрейчиков Ю.С. ЖОрХ, 1995, 31, 616.
4. Толмачева И.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2001, 37, 630.
5. Машевская И.В., Кольцова С.В., Масливец А.Н. ХГС, 2001, 705.
6. Рачёва Н.Л., Шуров С.Н., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2007, 43, 103.
7. Тутынина Н.М., Рачёва Н.Л., Масливец В.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 101.
8. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen G., Taylor R. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1987, S1.
9. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. J. Appl. Cryst., 1993, 26, 343.
10. Sheldrick G.M. Shelx 97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Göttingen, Germany. 1998, 2332.

**9-Ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-
дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-дион**

Описано взаимодействие 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон с карбоциклическими енаминами – (Z)-3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами – приводящее к образованию продуктов атаки группами β-СН и NH енаминофрагмента реагентов атомов углерода в положении 5 пирролдионон и метоксикарбонильной группы – 1'-арил-4'-гидрокси-6,6-диметил-3'-циннамоил-6,7-дигидроspиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионон [1]. Ациклические енаминокетоны в отличие от циклических енаминокетонс существуют в виде *E*-изомеров с внутримолекулярной водородной связью, что должно препятствовать участию их в реакциях в качестве бинуклеофилов. Тем не менее описано взаимодействие метил 1-арил-3-бензоил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов с 4-анилинопент-3-ен-2-онами и 3-(4-толуидино)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-онон приводящее к образованию 1-арил-3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(1-арил-4-ацетил-5-метил-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирролов) и 1-арил-3-бензоил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидропиррол-2-спиро-3'-(1-арил-4-бензоил-2-оксо-5-фенил-2,3-дигидропирролов) [2]. Реакции 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон с ациклическими енаминокетонами ранее не описаны.

При кипячении эквимолекулярных количеств реагентов (I, II) в абсолютном толуоле в течение 3 ч (до исчезновения ярко-красной окраски пирролдионон), с хорошим выходом образуется 9-ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-diazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-дион III, структура которого подтверждена РСА [3].



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

В спектре ЯМР ^1H соединения **III**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглет метильной группы в положении 8 при 2.13 м.д., синглет метильной группы ацетильного заместителя при 2.14 м.д., дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя при 7.65 и 7.63 м.д. с КССВ, характерной для *транс*-замещенных алкенов ($J_{\text{транс}}$ 15.8 Гц) [4], и уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы при 12.81 м.д.

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, в результате первоначального присоединения активированной группы β -СН енаминового фрагмента енаминокетона **II** к атому углерода в положении 5 пирролдиона **I** и последующего внутримолекулярного замыкания пирролонового цикла вследствие

нуклеофильного присоединения вторичной аминогруппой к карбонильной группе метоксикарбонильного заместителя и отщепления метанола по схеме, аналогичной ранее описанной [2].

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

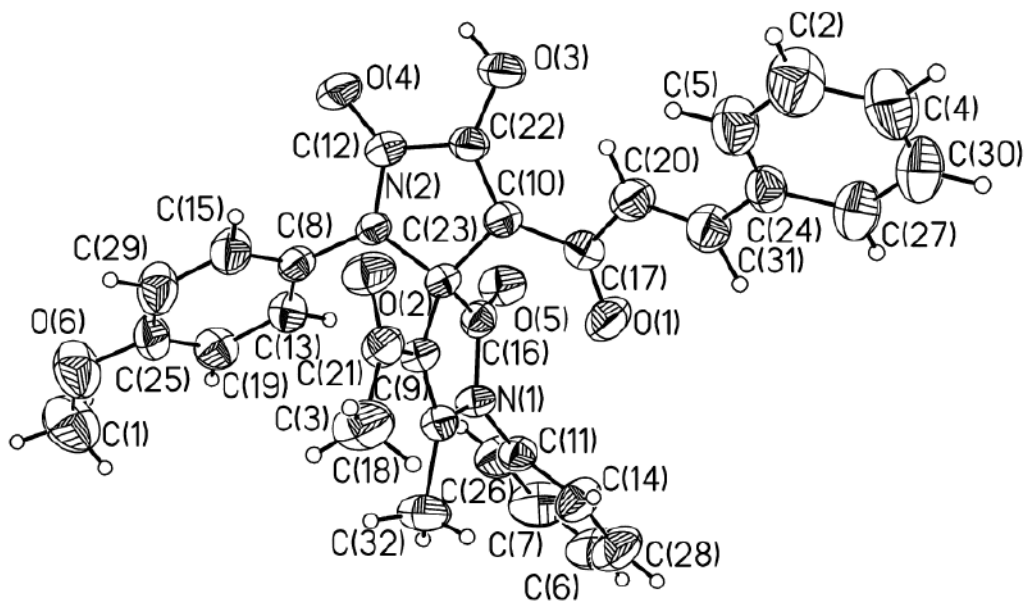


Рис. 6. Общий вид молекулы 9-ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-диазастиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-диона **III** в тепловых эллипсоидах 50% вероятности

Соединение кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе и характеризуется близкими к стандартным длинам связей и валентными углами. Азациклы плоские в пределах 0.01 \AA , угол между плоскостями азациклов 88.5° . Молекулярная кристаллическая упаковка характеризуется наличием межмолекулярных водородных связей $\text{O}^3\text{--H}^3\cdots\text{O}^2$ $[-x, -y+1, -z]$ [$\text{O}^3\text{--H}^3$ $0.85(2)$, $\text{O}^3\text{--O}^2$ $2.713(2) \text{ \AA}$, угол $\text{O}^3\text{H}^3\text{O}^2$ $147(1)^\circ$]. При этом наблюдаемый укороченный контакт соседней карбонильной группы с протоном фенильного кольца $\text{O}^4\cdots\text{H}^7\text{--C}^7$ $[-1/2+x, 1.5-y, -1/2+z]$ 2.638 \AA , по всей видимости, является вынужденным. Вопрос об участии данной кетогруппы во внутримолекулярной водородной связи дискуссионен вследствие слишком малого наблюдаемого угла $\text{O}^3\text{--H}^3\cdots\text{O}^4$ $[107(1)^\circ]$ и требует дополнительных исследований.

9-Ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-дион III. К раствору 1.0 ммоль соединения I в 15 мл абсолютного толуола добавляли 1.0 ммоль енаминокетона II в 5 мл абсолютного толуола, кипятили 3 ч, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из этилацетата. Выход 84%, т.пл. 222–223°C (этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3313 (ОН), 1746 ($\text{C}^6=\text{O}$), 1713 ($\text{C}^2=\text{O}$), 1671 ($\text{C}^9-\text{C}=\text{O}$), 1642 ($\text{C}^4-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 2.13 с (3H, Me), 2.14 с (3H, COMe), 3.79 с (3H, OMe), 7.01–7.71 гр.с (14H, 2Ph + C_6H_4) 7.65 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, J 15.8 Гц), 7.73 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, J 15.8 Гц), 12.81 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 71.81; Н 4.93; N 5.22. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 71.90; Н 4.90; N 5.24.

Рентгеноструктурный анализ соединения III проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur-3 с CCD детектором [$\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°]. Для анализа использовали обломок светло-жёлтого призматического кристалла размером 0.25×0.20×0.15 мм. Поправку на поглощение не вводили из-за её малости (μ 0.092 мм^{-1}). На углах рассеяния $2.70 < \theta < 28.29^\circ$ собрано 16326 отражений, из них 6549 независимых (R_{int} 0.0357), 2608 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 28.29^\circ$ 98%. Кристалл моноклинный, пространственная группа $P2_1/n$, a 9.8107(10), b 12.6792(11), c 21.876(2) Å, β 98.400(9)°. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [5]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода за исключением водорода группы ОН локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнен независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0383 [для $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1144 (для всех отражений), wR_2 0.0587 [для $I > 2\sigma(I)$], wR_2 0.0621 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.004. Результаты PCA зарегистрированы

в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 900794). Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Список литературы

1. Силайчев П.С., Филимонов В.О., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 563.
2. Банникова Ю.Н., Халтурина В.В., Седегова Е.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2007, 43, 148-149.
3. Силайчев П.С., Филимонов В.О., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 1334.
4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: изд-во МГУ, 1979, 131.
5. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. A., 2008, 64, 112.

**Диметил (1S*,8S*,5R*)-4-ацетил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-фенил-2,6-
диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоксилат**

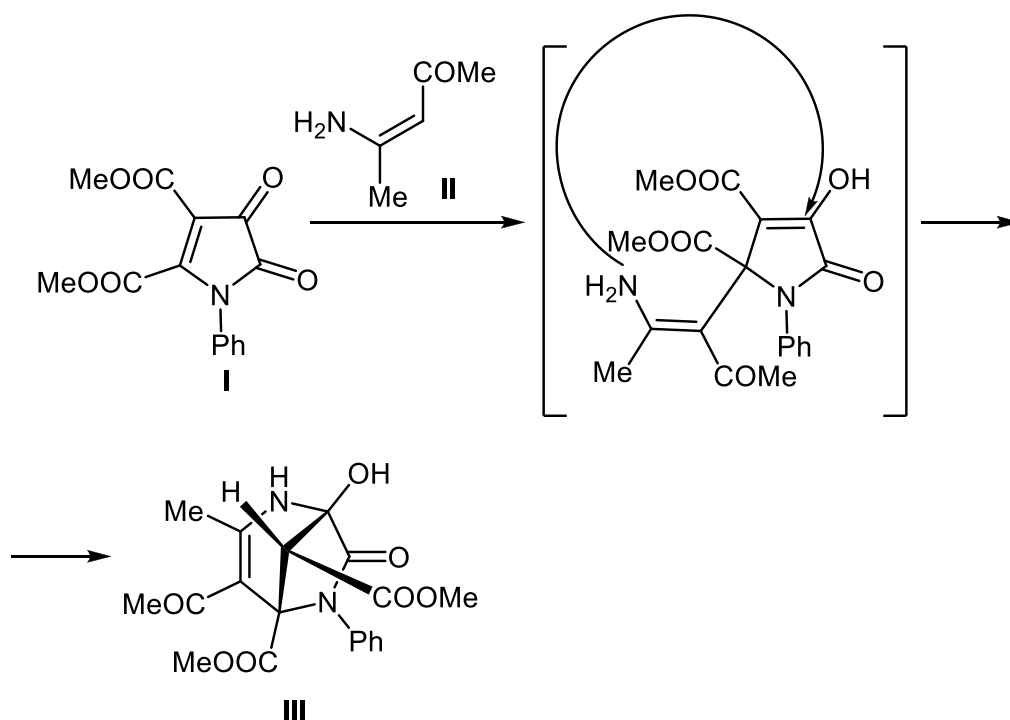
Нуклеофильные спиро-гетероциклизации и рециклизации моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием бинуклеофильных реагентов – удобный путь синтеза разнообразных пяти-, шести- и семичленных азагетероциклов, конденсированных, мостиковых и спиро-бисгетероциклических систем [1, 2].

Описаны взаимодействия 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с ациклическими енаминоэфирами (этил 3-(бензиламино)бут-2-еноатом и этил 3-(бензиламино)-3-фенилакрилатом) и карбоциклическими енаминокетонами (3-ариламино-5,5-диметил-2-циклогекс-2-ен-1-онами), протекающие по общей схеме с участием атома в положении 5 и сложноэфирной группы в положении 5 пирролдионов с образованием соответствующих 1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,8-диенов и спиро[индол-3,2'-пирролов] [3, 4]. Реакции этих 1*H*-пиррол-2,3-дионов с ациклическими енаминокетонами не описаны.

При взаимодействии 4,5-диметоксикарбонил-1-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона **I** [5] с 4-аминопент-3-ен-2-оном **II** в соотношении 1:1, проводимом путем выдерживания раствора реагентов в абсолютном бензоле при комнатной температуре в течение 8 ч (до исчезновения ярко-красной окраски исходного пирролдиона) с хорошим выходом получен диметил (1S*,8S*,5R*)-4-ацетил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-фенил-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [6].

Соединение **III** – бесцветное кристаллическое вещество с невысокой температурой плавления, плавящееся с разложением, легкорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде.

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, вследствие последовательного нуклеофильного присоединения группы β-СН и аминогруппы енаминофрагмента ациклического енамина **II** соответственно к атомам углерода в положениях 5 и 3 пирролдиона **I**.



Описанная реакция представляет собой первый пример [3+3]-нуклеофильного присоединения ациклических енаминов к моноциклическим 1*H*-пиррол-2,3-дионом, а также удобного метода синтеза малодоступной мостиковой гетероциклической системы 2,6-диазабицикло[3.2.1]октана.

Для подтверждения структуры полученного соединения **III** и установления особенностей его пространственного строения было проведено рентгеноструктурное исследование. Общий вид молекулы соединения **III** которого показан на рисунке 7.

Согласно данным РСА, соединение кристаллизуется в centrosymmetricной пространственной группе симметрии моноклинной системы. Общая геометрия молекулы определяется конформационно жёстким бициклическим скелетом, валентные углы и связи которого близки к стандартным для подобных систем. Азот амидного фрагмента N², несущий фенильный заместитель, за счёт эффектов π -сопряжения существенно уплощён, его отклонение от плоскости, проведённой через атомы заместителей C⁷, C⁹ и C¹¹ составляет 0.239 Å вместо ожидаемой величины 0.3–0.5 Å. Атомы фенильного заместителя, особенно C¹, C³, C⁵, характеризуются значительной анизотропией тепловых эллипсоидов, что объясняется либрационными движениями заместителя относительно связи C–

N. Карбоксиметильные группы при C^7 и C^{10} находятся в *gauche*-конформации, причём карбонильные группы расположены по одну сторону относительно среднеквадратичной плоскости $C^{18}C^{19}C^{10}C^7$. Такой, кажущийся невыгодным, полярный контакт несущих отрицательный заряд карбонильных групп, вероятно, может быть объяснён выигрышем в энергии при взаимодействии данных групп с атомом азота N^2 . Молекулярная упаковка характеризуется развитой системой МВС и полярных контактов типа $O\cdots O$ и $N\cdots O$ между карбоксальными, амидными и гидроксильным фрагментом. Особенно примечательна парная МВС $N^1H^1\cdots O^1$ $[-x, -y, -z]$, объединяющая молекулы в димеры посредством относительно редкой 10-атомной цепи (а не обычной 8-атомной цепи, реализуемой, например, в амидах и димерах карбоновых кислот).

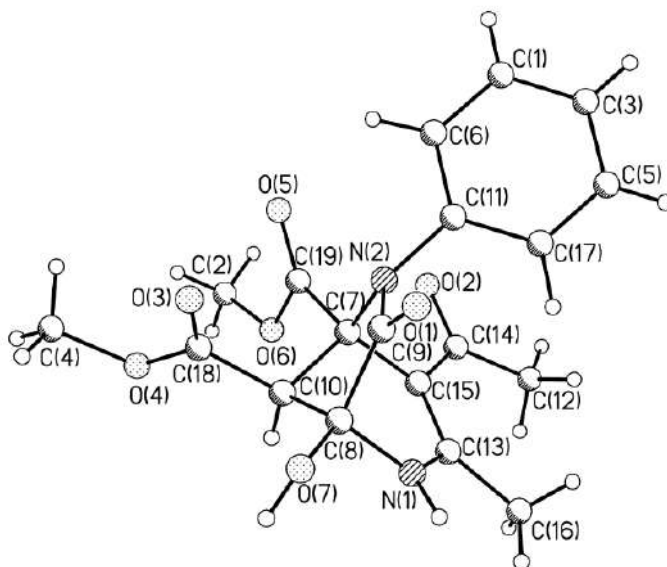


Рис. 7. Шаростержневая модель молекулы соединения **III** согласно данным РСА

Диметил (1*S**,8*S**,5*R**)-4-ацетил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-фенил-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоксилат **III**. К раствору 1.0 ммоль соединения **I** в 15 мл абсолютного бензола добавляли раствор 1.0 ммоль енамина **II** в 10 мл абсолютного бензола и выдерживали при комнатной температуре 8 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этилацетатом, перекристаллизовывали из ацетона. Выход 81%, т.пл. 157–158°C. ИК спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 3406 (ОН), 3173 (NH), 1757 (COOMe), 1738 (COOMe), 1715 ($C^7=O$, COMe). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.18 с (3H,

Me), 2.37 с (3H, Me), 3.16 с (1H, C⁸H), 3.41 с (3H, OMe), 3.61 с (1H, OMe), 7.12–7.28 гр.с (5H, Ph), 7.81 с (1H, NH), 8.49 с (1H, OH). Найдено, %: С 58.71; Н 5.16; N 7.14. C₁₉H₂₀N₂O₇. Вычислено, %: С 58.76; Н 5.19; N 7.21.

Рентгеноструктурное исследование. Для анализа соединения **III** (C₁₉H₂₀N₂O₇) использован бесцветный кристалл размером 0.25×0.18×0.09 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа P2₁/n, *a* 11.4312(6), *b* 13.9379(9), *c* 12.5218(12) Å, β 105.980(7)°, *V* 1918.0(2) Å³, *M* 388.37, *d*_{расч.} 1.345 г/см³, *Z* 4. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur S (Oxford Diffraction) методом ω-2θ-сканирования на монохроматизированном MoK_α-излучении в интервале углов 2.83 < θ < 28.28°. Всего измерено 7729 отражений, из них 4452 независимых (*R*_{int} 0.0216), 2228 с *I* > 2σ(*I*). Завершённость эксперимента для угла θ 26.00° 96.2%. Поправку на поглощение не вводили (μ 0.104 мм⁻¹). Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по *F*² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Часть атомов водорода помещена в геометрически рассчитанные положения и включена в уточнение в модели *наездника* с тепловыми параметрами, зависимиыми от родительских атомов, часть решена и уточнена независимо в изотропном приближении. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX 97 [7]. Окончательные результаты уточнения: *R*₁ 0.0392, *wR*₂ 0.0829 для отражений с *I* > 2σ(*I*), *R*₁ 0.0898, *wR*₂ 0.0895 (для всех отражений), *S* 1.006. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.186 и – 0.165 еÅ⁻³.

Список литературы

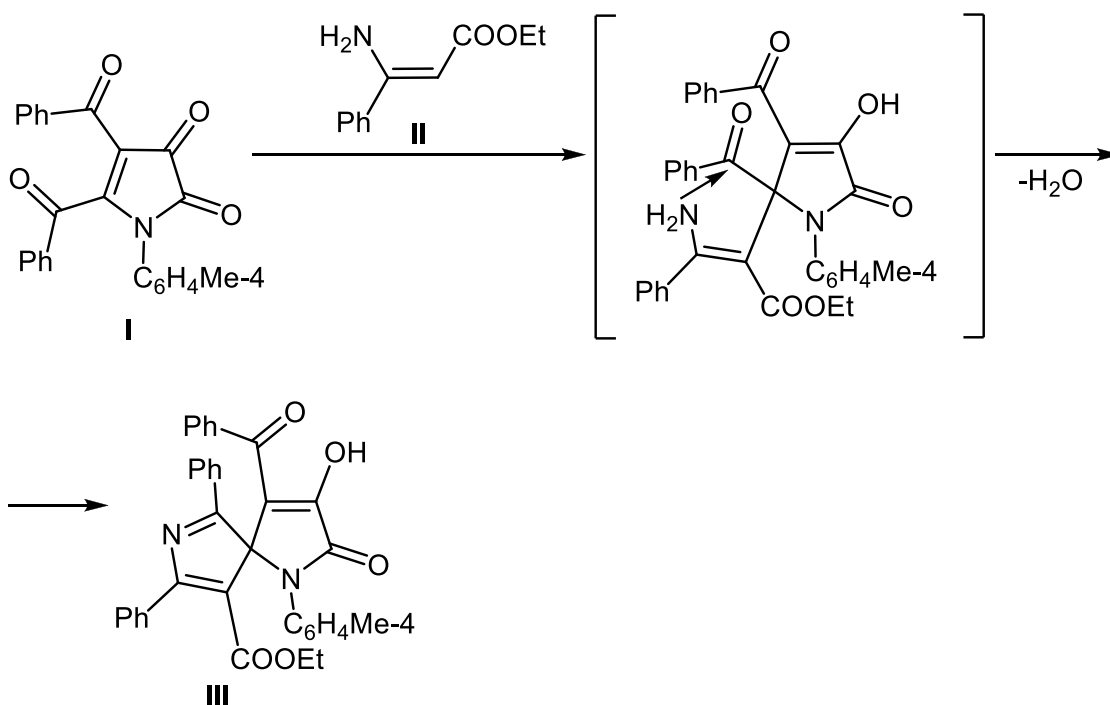
1. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 2005, 42.
2. Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Вестник Пермского университета, сер. Химия, 2011, 4(4), 32.
3. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н., ЖОрХ,

- 2012, 48, 1445.
4. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н., ЖОрХ, 2011, 47, 1682.
 5. Mohri K., Kanie A., Horiguchi Y., Isobe K., Heterocycles, 1999, 51, 2377.
 6. Силайчев П.С., Железнова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, в печати.
 7. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. A., 2008, 64, 112.

**Этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-толил)-6,8-дифенил-1,7-
дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоксилат**

Описаны рециклизации 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ариламинов [1] и замещенных гидразинов [2, 3], протекающие по аналогичной схеме, включающей в себя последовательную нуклеофильную атаку атома углерода в положении 5 и атома углерода карбонильной группы ароильного заместителя в положении 4 1*H*-пиррол-2,3-дионов, и приводящие к образованию 1,5-диарил-5-гидрокси-4-(2-арил-1-ариламино-2-оксоэтилиден) пирролидин-2,3-дионов и *N*-ариламидов 2-(5-арил-3-ароил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксоуксусных кислот соответственно. Данные о реакциях этих пиррол-2,3-дионов с 1,3-бинуклеофилами в литературе отсутствуют.

При кипячении раствора 4,5-дibenзоил-1-(4-толил)- 1*H*-пиррол-2,3-диона **I** [4] и этил 3-амино-3-фенилпроп-2-еноата **II** в соотношении 1:1 в абсолютном бензоле в течение 2 ч (контроль методом ТСХ) с хорошим выходом получен этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-толил)-6,8-дифенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [5].



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

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, вследствие присоединения группы β -СН енаминового фрагмента ациклического енамина **II** к атому углерода в положении 5 моноциклического 1*H*-пиррол-2,3-диона **I** и последующей внутримолекулярной циклизации вследствие присоединения первичной аминогруппы ациклического енамина **II** к кетонной карбонильной группе ароильного заместителя в положении 5 1*H*-пиррол-2,3-дионового цикла и отщепления воды.

Описанная реакция представляет собой первый пример прямой спиро-гетероциклизации 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием енаминов, проходящей по ранее не наблюдавшейся схеме, а также синтеза малодоступной спиро-бисгетероциклической системы – 1,7-диаза-спиро[4.4]нона-3,6,8-триена.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 8.

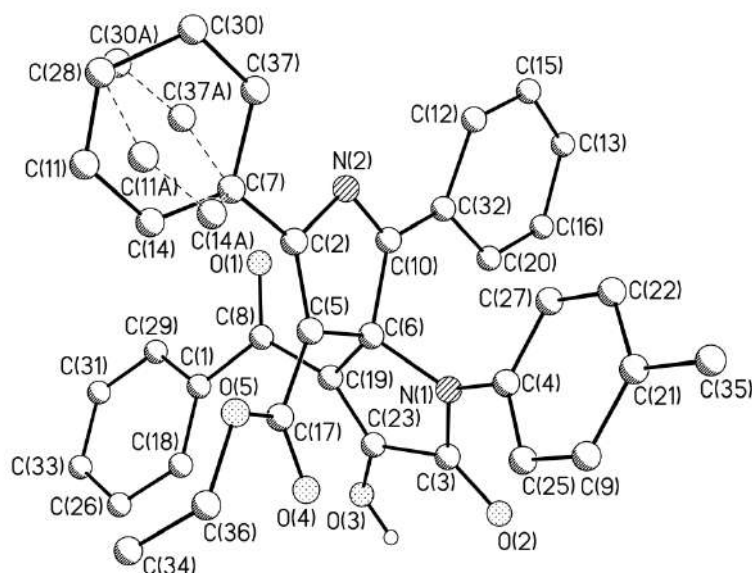


Рис. 8. Молекулярная структура этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-толил)-6,8-дифенил-1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоксилата **III** по данным РСА в виде шаростержневой модели

Соединение **III** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе моноклинной сингонии в виде сольвата с бензолом в соотношении 1:1. Соединение **III** является спиробициклическим, причём один из циклов можно рассматривать как производное 3*H*-пиррола, второй – 3-пирролина. Длины связей и валентные углы соединения **III** не демонстрируют значительных отклонений от нормы. Валентные углы при спиро-углеродном атоме C⁶ лежат в диапазоне 100–115°, что объясняется искажениями, вносимыми пятичленными циклами. Стерическая нагруженность молекулы приводит к тому, что плоскости всех арильных заместителей в той или иной мере оказываются развёрнуты относительно плоскостей пирролидиновых циклов. Кроме того, структура демонстрирует серьёзную разупорядоченность позиций заместителей при 3*H*-пиррольном цикле. Так, атомы обоих фенильных заместителей разупорядочены в 2 позиции с коэффициентами заселённости 0.5. При этом заместитель при C² (см. рисунок 8) разупорядочен вращением цикла по оси C²–C²⁸ на угол ~66°, а разупорядочение заместителя при C¹⁰ может быть описано как либрация относительно связи C²⁰–C³² (на рисунке 8 данное разупорядочение не приводится для упрощения восприятия структуры в целом). Вследствие близости координат ряда атомов компонент разупорядочения, введен ряд ограничений на их анизотропные тепловые параметры (введение команд ISOR 0.01 C16 C36 O5 C34 C34a, EADP C16 C16a, EADP C36 C36a, EADP O5 O5a в файл .ins программы уточнения XL).

В пирролиновом цикле атом водорода закономерно локализуется при O³ [C²³–O³ 1.3396(13) Å], а не при атоме O² [O²–C³ 1.2203(13) Å] (см. рисунок 8), образуя межмолекулярную водородную связь с атомом O⁴ (–*x*+1/2, –*y*+1/2, –*z*) этоксикарбонильной группы [O³–H³ 0.87(2), O⁴…H³ 1.90(2), O⁴…O³ 2.720(2) Å].

Сольват располагается в частной позиции и также испытывает разупорядоченность в две позиции, причём в молекулярной упаковке расположение компонентов разупорядочения, по всей видимости, согласовано с разупорядоченностью заместителей, иначе возникают экстремально короткие межмолекулярные контакты C…H, H…H и C…C.

Этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-толил)-6,8-дифенил-1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоксилат III. Раствор 1.0 ммоль соединения **I** и 1.0 ммоль енамина **II** в 20 мл абсолютного бензола кипятили 2 ч (контроль методом ТСХ, элюент – бензол–этилацетат, 5:1), удаляли половину объема растворителя, разбавляли в два раза петролейным эфиром (т.кип 40–70°C), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, и перекристаллизовывали из бензола. Выход 71%, т.пл. 196–197°C (бензол–этилацетат, 1:1). ИК спектр (вазелиновое масло), см⁻¹: 3265 (ОН), 1719 (COOEt), 1669 (C²=O), 1640 (C⁴–C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 1.14 т (3H, OCH₂CH₃), 2.21 с (3H, Me), 4.14 м (2H, CH₂CH₃), 6.89–8.00 гр.с (19H, 3Ph, C₆H₄), 12.73 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 13.67 (CH₂CH₃), 20.44 (Me), 60.11 (OCH₂), 81.69 (C⁵), 124.83–137.65, 161.73 (C⁶), 161.96 (COOEt), 165.77 (C²), 177.72 (C³), 187.90 (COPh). Найдено, %: C 75.99; H 4.91; N 4.89. C₃₆H₂₈N₂O₅. Вычислено, %: C 76.04; H 4.96; N 4.93.

Рентгеноструктурное исследование соединения III проведено на автоматическом рентгеновском дифрактометре Xcalibur S по стандартной процедуре [$\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ 0.71073 Å, T 150(2) K, ω -сканирование с шагом 1° и расстоянием кристалл-детектор 50 мм]. Светло-жёлтый кристалл размером 0.25×0.20×0.15 мм. В интервале углов $2.89 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 11776 отражений, из них 7396 независимых (R_{int} 0.022), 4357 с $I > 2\sigma(I)$. Поправку на поглощение не вводили. Кристалл моноклинный, пространственная группа C2/c, a 33.5487(13), b 9.1118(6), c 20.6818(14) Å, β 93.674(4)°. Решение и уточнение структуры проведено с использованием программного пакета SHELXTL [7] полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода при C–H связях помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели *наездника*, протоны групп O–H уточнены независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0369, wR_2 0.0701 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0781, wR_2 0.0754 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.004 и комплектности отражений 96.9% (для $\theta < 26.0^\circ$).

Максимум и минимум остаточной электронной плотности 0.204 и $-0.207 \text{ e} \text{Å}^{-3}$.

Полный набор кристаллографических данных соединения депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 939281) и доступен по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (или CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Список литературы

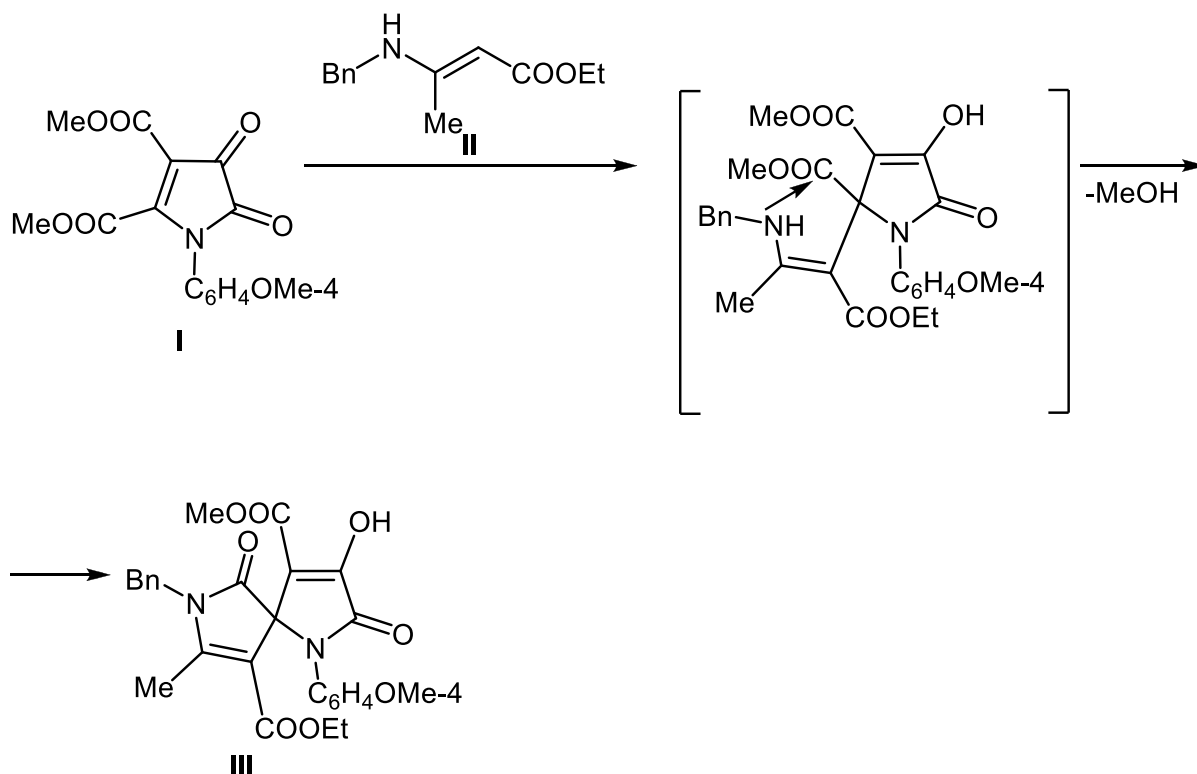
1. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 1101.
2. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 1276.
3. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 1540.
4. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 259.
5. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 876.
6. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1572.
7. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилат

Замещенные 1*H*-пиррол-2,3-дионы (5-фенил-4-этоксикарбонил-, 4-изопропоксалил-5-фенил- и 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы) реагируют с карбоциклическими енаминами с образованием спиро[акридин-9,3'-пирролов] [1, 2], спиро[фуран-2,3'-индолов] [3], спиро[индол-3,2'-пирролов] или спиро[фуран-2,3'-индолов] [4] в зависимости от структуры заместителей в положениях 4 и 5 пирролдионов.

Рециклизации 4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием енаминов мало изучены. Описано взаимодействие 1-арил-4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов с карбоциклическими енаминами, протекающее по схеме присоединения группы β -СН енаминов к атому С⁵ пирролдионов с последующей внутримолекулярной циклизацией с участием аминогруппы енаминов и метоксикарбонильного заместителя в положении 5 пирролдионов [5, 6]. Реакции этих пирролдионов с ациклическими енаминами не описаны. Такие енамины в отличие от карбоциклических енаминов существуют в форме *Z*-изомеров с внутримолекулярной водородной связью Н-хелатного типа, что препятствует их участию в реакциях в качестве бинуклеофилов, в связи с чем можно было ожидать реализации иных направлений взаимодействия.

При взаимодействии 1-(4-метилфенил)-4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-диона **I** с этил 3-(бензиламино)бут-2-еноатом **II** в соотношении 1:1 при кипячении в абсолютном толуоле в течение 3 ч с хорошим выходом получен 4-метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]-нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [7].



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

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, в результате первоначального присоединения активированной группы $\beta\text{-CH}$ енаминофрагмента соединения **II** к атому углерода в положении 5 пирролдиона **I** и последующего внутримолекулярного замыкания пирролонового цикла вследствие нуклеофильной атаки аминогруппой енаминофрагмента карбонильной группы сложноэфирного заместителя в положении 5 пирролдиона и отщепления метанола, по схеме аналогичной ранее описанной [4–6]. При этом, существование реагента в неблагоприятной форме *Z*-изомера сказывается на скорости реакции, заметно увеличивая время, необходимое для ее завершения. Данная реакция является еще одним примером прямой спиро-бис-гетероциклизации моноциклических пирролдионов под действием енаминов и построения малодоступной гетероциклической системы 1,7-

диазаспиро[4.4]нона-3,8-диена с возможностью варьирования заместителей в нескольких положениях.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 9.

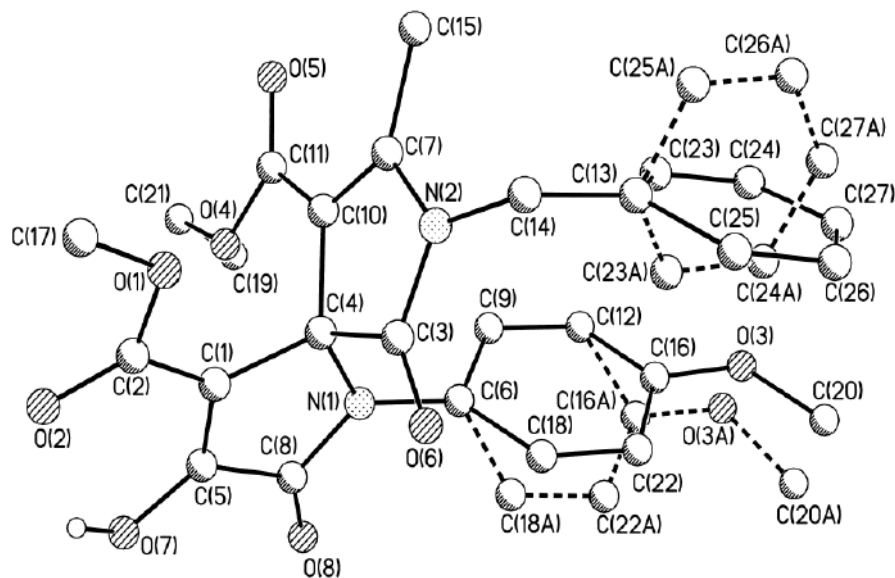


Рис. 9. Общий вид молекулы **III** по данным РСА в виде, шаростержневой модели (атомы водорода не приводятся для облегчения восприятия)

Согласно данным РСА, пирролиновые циклы спиро-системы плоские (для одного отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости не превышает 0.01 Å, для второго – 0.02 Å) и развернуты друг относительно друга под углом 89.4°. Распределение длин связей в циклах можно признать обычным для сопряженных диеновых систем. Длины связей C–COOR составляют ~1.45 Å, что указывает на вовлечение электронов их карбонильных групп в систему сопряженных связей гетероциклических колец. Гидроксильная группа участвует в образовании ВВС с карбонильной группой метоксикарбонильного заместителя ($O^7-H \cdots O^2$). В кристалле молекулы упакованы слоями параллельно плоскости [001] с чередованием зон гетероциклических и ароматических фрагментов. Фенильное кольцо бензильного заместителя и метоксифенильный заместитель демонстрируют разупорядоченность в две позиции с коэффициентами заселённости 0.5 (вторая компонента разупорядочения обозначена на рисунке 9 дополнительным индексом «A»). Сделать заключение о природе разупорядочения представляется затруднительным, однако для

молекулы (и в пределах мономолекулярного слоя) согласованность позиций разупорядочения должна сохраняться – в противном случае возникает ряд недопустимо тесных межатомных контактов $C_{Ar}-H\cdots C_{Ar}$ (до ~ 1.9 Å) и $C_{Ar}\cdots C_{Ar}$ (до ~ 2.5 Å). Избежать возникновения подобных неблагоприятных контактов можно, если допустить, что в кристаллической упаковке в пределах мономолекулярного слоя существует чередование молекул с различными компонентами разупорядочения, вероятно, способными к согласованному изменению под действием тепловых колебаний.

4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилат III. Раствор 1.0 ммоль пирролдиона I и 1.0 ммоль енаминоэфира II в 20 мл абсолютного толуола кипятили 3 ч (контроль методом ТСХ, элюенты – бензол–этилацетат, 5:1, этилацетат; проявляли парами йода и нагреванием), охлаждали. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. Выход 77%, т.пл. 174–175°C (толуол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3174 (ОН), 1738 ($C^6=O$), 1721 ($C^2=O$), 1698 (COOEt), 1640 (COOMe). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.13 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 2.26 с (3H, Me), 3.65 с (3H, COOMe), 3.78 с (3H, OMe), 4.07 к (2H, OCH_2 , J 7.0 Гц), 4.70 д (1H, CH_2Ph , J 16.4 Гц), 4.87 д (1H, CH_2Ph , J 16.4 Гц), 6.85–7.27 гр.с (9H, Ph + C_6H_4), 12.32 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 63.98; Н 5.14; N 5.50. $C_{27}H_{26}N_2O_8$. Вычислено, %: С 64.03; Н 5.17; N 5.53.

Рентгеноструктурный анализ соединения III. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений для вещества брутто-формулы $C_{27}H_{26}N_2O_8$ измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 (Oxford Diffraction) методом $\omega/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении в интервале углов $2.79 < \theta < 26.37^\circ$. Кристаллы триклинные: a 8.8556(13), b 11.4626(12), c 13.0462(11) Å, α 94.294(8), β 93.286(8), γ 109.262(7)°, V 1241.9(2) Å³, M 506.50, $d_{в\gamma\gamma}$ 1.354 г/см³, Z 2, пространственная группа $P-1$. Всего измерено 7707 отражений, из них 5033 независимых (R_{int} 0.0235), 2195 с $I > 2\sigma(I)$. Завершённость эксперимента для

угла θ 26.37° 99.3%. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.101 mm^{-1}). Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода группы ОН решены прямым методом и уточнены независимо, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX 97 [8]. Окончательные результаты уточнения: R_1 0.0396, wR_2 0.0866 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, R_1 0.1018, wR_2 0.0925 (для всех отражений), S 1.001. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.157 и $-0.157 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Результаты структурных исследований депонированы в Кембриджской базе структурных данных, CCDC 901415. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Список литературы

1. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 1125.
2. Силайчев П.С., Дмитриев М.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 1173.
3. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 130.
4. Денисламова Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 396.
5. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1570.
6. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1682.
7. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 1445.
8. Sheldrick G.M. Acta. Crystallogr., 2008, A64, 112.

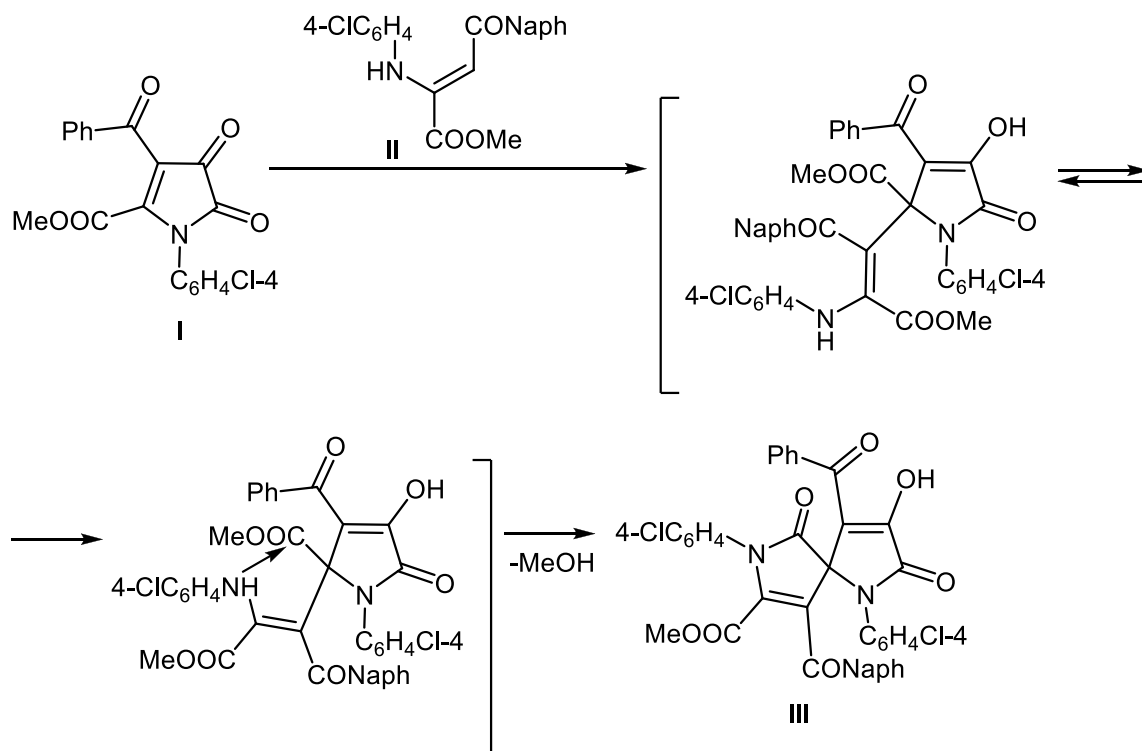
Метил 4-бензоил-3-гидрокси-9-(2-нафтоил)-2,6-диоксо-1,7-ди(4-хлорфенил)-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8-карбоксилат

Взаимодействие моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионон с бинуклеофильными реагентами приводит к образованию разнообразных пяти-, шести- и семичленных азагетероциклов, конденсированных, мостиковых и спиро-бисгетероциклических систем [1, 2].

Ранее нами показано, что 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с карбоциклическими енаминокетонами, существующими в форме (*E*)-изомеров с расположением групп β-СН и NH енаминофрагмента по одну сторону от двойной связи, как с 1,3-СН,NH-бинуклеофилами, по схеме с первоначальной атакой группой β-СН енаминофрагмента атома углерода в положении 5 пирролдионон и последующим присоединением аминогруппы енаминофрагмента к атому углерода в положении 3 пирролдионон или к сложноэфирной карбонильной группе – заместителю в положении 5 пирролдионон и образованием соответственно мостиковой гетероциклической системы 8,11-дiazатрицикло[7.2.1.0^{2,7}]додец-2(7)-ена [3] или спиро-бисгетероциклической системы спиро[индол-3,2'-пиррола] [3–5].

Ациклические α-енаминоэфиры существуют в форме (*Z*)-изомеров с внутримолекулярной водородной связью между группой NH и кетонной карбонильной группой [6] и расположением групп β-СН и NH енаминофрагмента по разные стороны от двойной связи, что препятствует их участию в реакциях в качестве бинуклеофилов.

Нами при взаимодействии 4-бензоил-5-метоксикарбонил-1-(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2,3-дионон **I** с метил 4-(2-нафтил)-4-оксо-2-(4-хлорфенил)амино-2-бутеноатом **II** в соотношении 1:1 при кипячении в среде абсолютного *m*-ксилола в течение 6.5 ч (контроль методом ТСХ) получен метил 4-бензоил-3-гидрокси-9-(2-нафтоил)-2,6-диоксо-1,7-ди(4-хлорфенил)-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8-карбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [7].



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

Образование соединения **III** происходит, вероятно, вследствие первоначального присоединения группы β -СН енаминофрагмента соединения **II** к атому углерода в положении 5 пирролдиона **I** с последующим замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки аминогруппой енаминофрагмента сложноэфирной карбонильной группы – заместителя в положении 5 пирролдионов и отщепления метанола. Таким образом, можно сделать вывод о том, что геометрическое строение молекулы ациклического енаминоэфира **II** не препятствует ее взаимодействию с пирролдионом **I**, а только несколько увеличивает время реакции. По-видимому, после первоначального присоединения группы β -СН енаминофрагмента енаминоэфира **II** к соединению **I** происходит (Z)-(E) изомеризация енаминофрагмента.

Представленная реакция представляет собой способ построения

функционализированной гетероциклической системы 1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диена.

Общий вид молекулы соединения **III** изображен на рисунке 10. Кристаллы, полученные из этилацетата, являются сольватами состава 1:1. В кристаллической упаковке молекула этилацетата связана с молекулой соединения межмолекулярной водородной связью через гидроксил дигидропирролдионового цикла. Иные значимо укороченные межмолекулярные контакты в кристаллической упаковке отсутствуют. Пирролиновые циклы при спиро-узле соединения плоские в пределах 0.03 Å и развёрнуты друг относительно друга под углом 87.3°. Длины связей и валентные углы типичны для подобного рода систем. В частности, в системе сопряжённых связей гетероциклического спиро-фрагмента не происходит сильного выравнивания их геометрии и сохраняется чёткое различие по длинам кратных и одинарных связей. С учётом наличия в структуре тяжёлых атомов Cl и связанной с этим большой погрешности определения координат атомов водорода, возможный вопрос о локализации «кислого» протона при кислороде O³ бензоила или O¹ пирролинового цикла однозначно решается в пользу пирролинового цикла, на что указывает, в частности, длина связи O¹–C¹⁸ 1.328(2) Å, характерная для групп OH.

Метил 4-бензоил-3-гидрокси-9-(2-нафтоил)-2,6-диоксо-1,7-ди(4-хлор-фенил)-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8-карбоксилат III. Раствор 1 ммоль соединения **I** и 1 ммоль енамина **II** в 10 мл абсолютного *m*-ксилола кипятили 6.5 ч (контроль методом ТСХ, элюент – этилацетат; проявляли парами йода), охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 56%, т.пл. 242–243°C (этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3130 ш (OH), 1743 (COOMe), 1731, 1708, 1668 (C²=O, C⁶=O), 1640, 1627 (COPh, COC₁₀H₇). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.68 с (3H, OMe), 7.23–7.94 гр.с (20H, Ph + 2C₆H₄ + C₁₀H₇), 12.59 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 66.62; H 3.47; Cl 10.05; N 3.96. C₃₉H₂₄Cl₂N₂O₇. Вычислено, %: C 66.58; H 3.44; Cl 10.08; N 3.98.

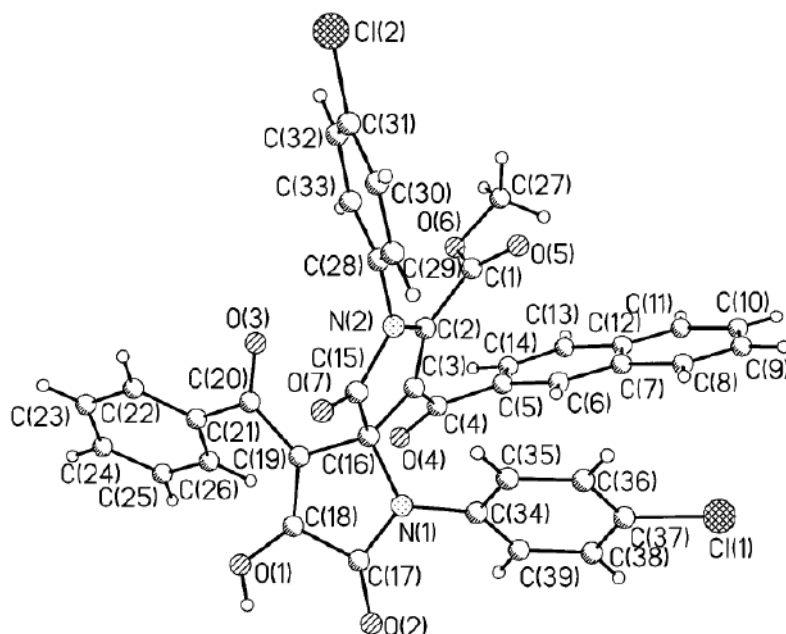


Рис. 10. Общий вид молекулы метил 4-бензоил-3-гидрокси-9-(2-нафтоил)-2,6-диоксо-1,7-ди(4-хлорфенил)-1,7-дiazаспиرو[4.4]нон-3,8-диен-8-карбоксилата **III**

Рентгеноструктурное исследование соединения III. PCA выполняли на автоматическом монокристалльном дифрактометре Xcalibur 3 [Т 295(2) К, Мо- K_{α} -излучение, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование в области $2.78 < \theta < 28.29^{\circ}$]. Для анализа соединения использован бесцветный кристалл размером $0.21 \times 0.20 \times 0.15$ мм, поправку на поглощение не вводили (μ 0.226 мм⁻¹). Решение и уточнение структур проведено с использованием пакета программ SHELX-97 [8]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода выявлены по пикам пространственной электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении в модели наездника. Атом водорода группы ОН включён в уточнение независимо в изотропном приближении. По данным PCA, кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a 12.9448(15), b 13.0128(12), c 13.0875(7) Å, α 69.596(7), β 85.033(7), γ 70.966(9) $^{\circ}$, V 1952.4(3) Å³, $d_{\text{выч.}}$ 1.347 г/см³. В интервале индексов $-17 < h < 17$, $-17 < k < 17$, $-14 < l < 17$ собрано 13723 отражений, из них независимых 9061 (R_{int} 0.0305), в том числе 3403 с $I > 2\sigma(I)$. Полнота набора для $\theta < 26.00^{\circ}$ 96.1%. Окончательные параметры уточнения: S 1.000, R_1 0.0391,

wR_2 0.0495 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1252, wR_2 0.0529 (по всем отражениям). Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.262 и $-0.247 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Результаты структурных исследований депонированы в Кембриджской базе структурных данных, CCDC 1011421. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Список литературы

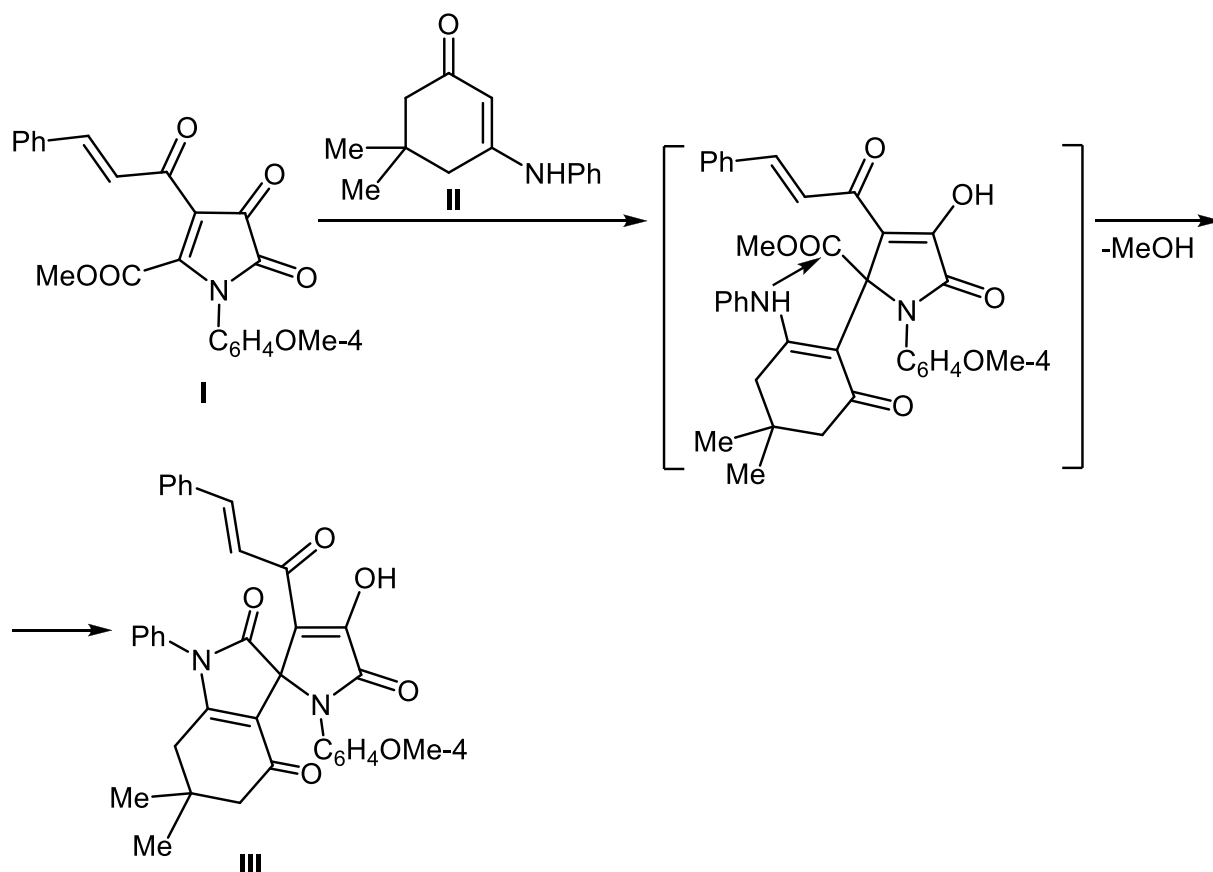
1. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 2005, 42.
2. Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Вестник Пермского университета, сер. Химия, 2011, 4(4), 32.
3. Денисламова Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 396.
4. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. ЖОрХ, 2004, 40, 1840.
5. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. ЖОрХ, 2007, 43, 1339.
6. Курковская Л.Н., Шапетько Н.Н., Андрейчиков Ю.С., Сараева Р.Ф. ЖСХ, 1972, 16, 139.
7. Денисламова Е.С., Дубовцев А.Ю., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, 50, 1034.
8. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

4'-Гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1*H'*,5*H*)-трион

Как известно, направление взаимодействия 1*H*-пиррол-2,3-дионов с карбоциклическими енаминами определяется структурой заместителей в пирролдионовом цикле. При взаимодействии 1-алкил-5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с *N*-арилзамещенными енаминами происходит последовательное присоединение групп *орто*-СН арильного заместителя и β-СН енаминофрагмента енаминов к атому С³ пирролдиононов [1, 2]. 1-Арил-4-изопропоксалил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с присоединением групп NH и β-СН енаминофрагмента енаминов к атомам С² и С³ пирролдиононов, расщеплением пирролдионного цикла и последующей циклизацией [3]. При взаимодействии 1-арил-4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-диононов с енаминами происходит последовательное присоединение групп β-СН и группы NH енаминофрагмента к атому С⁵ и карбонильной группе метоксикарбонильного заместителя в положении 5 пирролдиононов [4]. При взаимодействии 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диононов с енаминами реализуются три направления взаимодействия – последовательное присоединение групп β-СН и NH енаминофрагмента к атомам С⁵ и С³ пирролдиона или к атому С⁵ и COOMe группе, а в качестве минорного пути – присоединение групп NH и β-СН енаминофрагмента к атомам С² и С³ пирролдиононов с расщеплением пирролдионного цикла и последующей циклизацией [5].

С целью исследования влияния введения циннамоильного фрагмента в положение 4 1*H*-пиррол-2,3-диононов на их реакционную способность нами изучено взаимодействие 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-диононов с карбоциклическими енаминами.

При кипячении пирролдиона **I** и енамина **II** в соотношении 1:1 в среде абсолютного толуола в течение 20 мин (до исчезновения окраски исходного пирролдиона), с хорошим выходом получен 4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1*H'*,5*H*)-трион **III**, структура которого подтверждена РСА [6].



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

В спектре ЯМР ^1H соединения **III** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют два синглета протонов двух неэквивалентных метильных групп при 0.57 и 0.93 м.д., четыре дублета протонов метиленовых групп ($^2J_{\text{HH}}$ 16.1–18.4 Гц) в области 1.99–2.39 м.д. и дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя при 7.62 и 7.71 м.д. с КССВ, характерной для *транс*-замещенных алкенов [7] ($J_{\text{транс}}$ 15.7 Гц), а также уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы при 13.34 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **III** кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей, метильных и метиленовых групп и этиленового фрагмента присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп $\text{C}^4=\text{O}$ циклогексенонового фрагмента (190.58 м.д.) и циннамоильного за-

местителя (182.39 м.д.), лактамных карбонильных групп $C^2=O$ (164.87 м.д.) и $C^{5'}=O$ (165.73 м.д.), атомов $C^{3'}$ (118.20 м.д.), $C^{4'}$ (174.60 м.д.) и спироглеродного атома (68.63 м.д.), а также атомов C^{3a} (109.80 м.д.) и C^{7a} (137.24 м.д.). Химические сдвиги атомов углерода гетероциклической системы 6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррола] хорошо согласуются с таковыми метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метилфенил)-1-фенил-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5', 6,7-октагидроспиро-[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилата [$C^{4'}=O$ (190.56 м.д.), $C^2=O$ (161.99 м.д.), $C^{5'}=O$ (165.04 м.д.), $C^{3'}$ (107.94 м.д.), $C^{4'}$ (174.45 м.д.), $C^{спиро}$ (68.31 м.д.), C^{3a} (109.52 м.д.), C^{7a} (138.03 м.д.)] [4]. Заметный сдвиг сигнала атома $C^{3'}$ (на 10.26 м.д.) может быть объяснен большими акцепторными свойствами циннамоильного заместителя по сравнению с метоксикарбонильной группой.

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, в результате первоначального присоединения активированной группы β -СН енаминового фрагмента циклического енамина **II** к атому углерода в положении 5 пирролдиона **I** и последующего внутримолекулярного формирования индолонового фрагмента вследствие нуклеофильного присоединения вторичной аминогруппы к карбонильной группе метоксикарбонильного заместителя и отщепления метанола, по схеме, аналогичной ранее описанной [4, 5]. Возможной внутримолекулярной циклизации вследствие взаимодействия енольной гидроксигруппы с активированной двойной связью циннамоильного заместителя в условиях реакции не наблюдается.

Согласно данным РСА, соединение **III** (см. рисунок 11) кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе в виде сольвата с толуолом, 1:1. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинам длинами связей и валентными углами. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством МВС $O^1-H^1 \cdots O^4$ $[-x, -y, -z]$ [O^1-H^1 0.92(2), O^1-O^4 2.593(2) Å, угол $O^1-H^1-O^4$ 148(1)°].

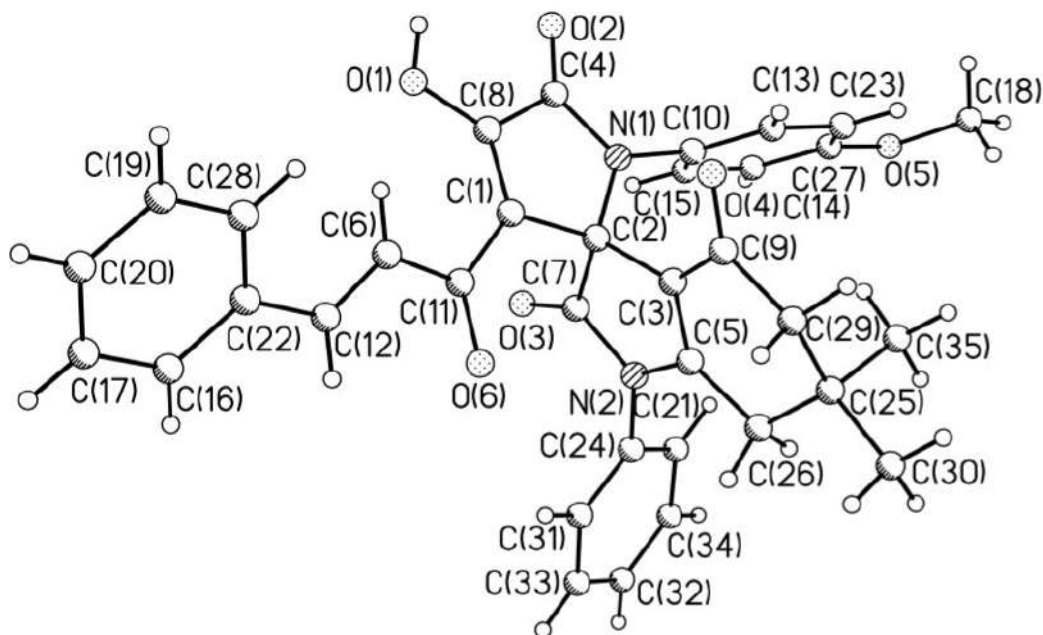


Рис. 11. Молекулярная структура 4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1H,1H',5H)-триона **III**

4'-Гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1H,1H',5H)-трион III. К раствору 1.0 ммоль соединения **I** в 15 мл абсолютного толуола добавляли 1.0 ммоль енамина **II**, кипятили 20 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из толуола. Выход 75%, т.пл. 242–243°C (толуол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3181 (ОН), 1761 (C²=O), 1723 (C⁵=O), 1669 (C⁴=O), 1644 (C³'–C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.57 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 1.99 д (1H, C⁷H₂, *J* 16.1 Гц), 2.10 д (1H, C⁵H₂, *J* 18.4 Гц), 2.13 д (1H, C⁷H₂, *J* 16.1 Гц), 2.39 д (1H, C⁵H₂, *J* 18.4 Гц), 3.76 с (3H, OMe), 6.99–7.71 гр.с (14H, 2Ph + C₆H₄), 7.62 д (1H, COCH=CHPh, *J* 15.7 Гц), 7.71 д (1H, COCH=CHPh, *J* 15.7 Гц), 13.34 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 26.44 (Me), 27.98 (Me), 33.78 (C⁶), 35.85 (C⁷), 50.43 (C⁵), 55.34 (OMe), 68.63 (C³), 109.80 (C^{3a}), 114.59 (C^o в C₆H₄OMe-4), 118.20 (C^{3'}), 123.86 (COCH=CHPh), 125.25–134.39, 137.24 (C^{7a}), 142.23 (COCH=CHPh), 159.05 (COMe), 164.87 (C²), 165.73 (C^{5'}) 174.60 (C^{4'}), 182.39 (C^{3'}CO), 190.58 (C⁴). Найдено, %: C 73.18; H 5.21; N 4.85. C₃₅H₃₀N₂O₆. Вычислено, %: C 73.16; H 5.26; N 4.88.

Рентгеноструктурный анализ соединения III проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur-3 с CCD детектором [$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°]. Для анализа использовался обломок бесцветного призматического кристалла размером 0.25×0.20×0.15 мм. Поправку на поглощение не вводили из-за её малости (μ 0.082 мм⁻¹). На углах рассеяния 2.94 < θ < 33.34° собрано 19826 отражений, из них 11424 независимых (R_{int} 0.0435), 3560 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 33.34^\circ$ 81.8%, для $\theta < 26.00^\circ$ 96.6%. Кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a 10.1696(8), b 13.3383(9), c 13.5975(13) Å, α 83.622(7), β 80.102(7), γ 85.880(6)°. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [8]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0627 [для $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1751 (для всех отражений), wR_2 0.1218 [для $I > 2\sigma(I)$], wR_2 0.1320 (для всех отражений) при факторе добротности S 0.991. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 872845). Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Список литературы

1. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 1125.
2. Силайчев П.С., Дмитриев М.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 1173.
3. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 130.
4. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1682.

5. Денисламова Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 396.
6. Силайчев П.С., Филимонов В.О., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 563.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. 1979.
8. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. A., 2008, 64, 112.

Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-бис(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат

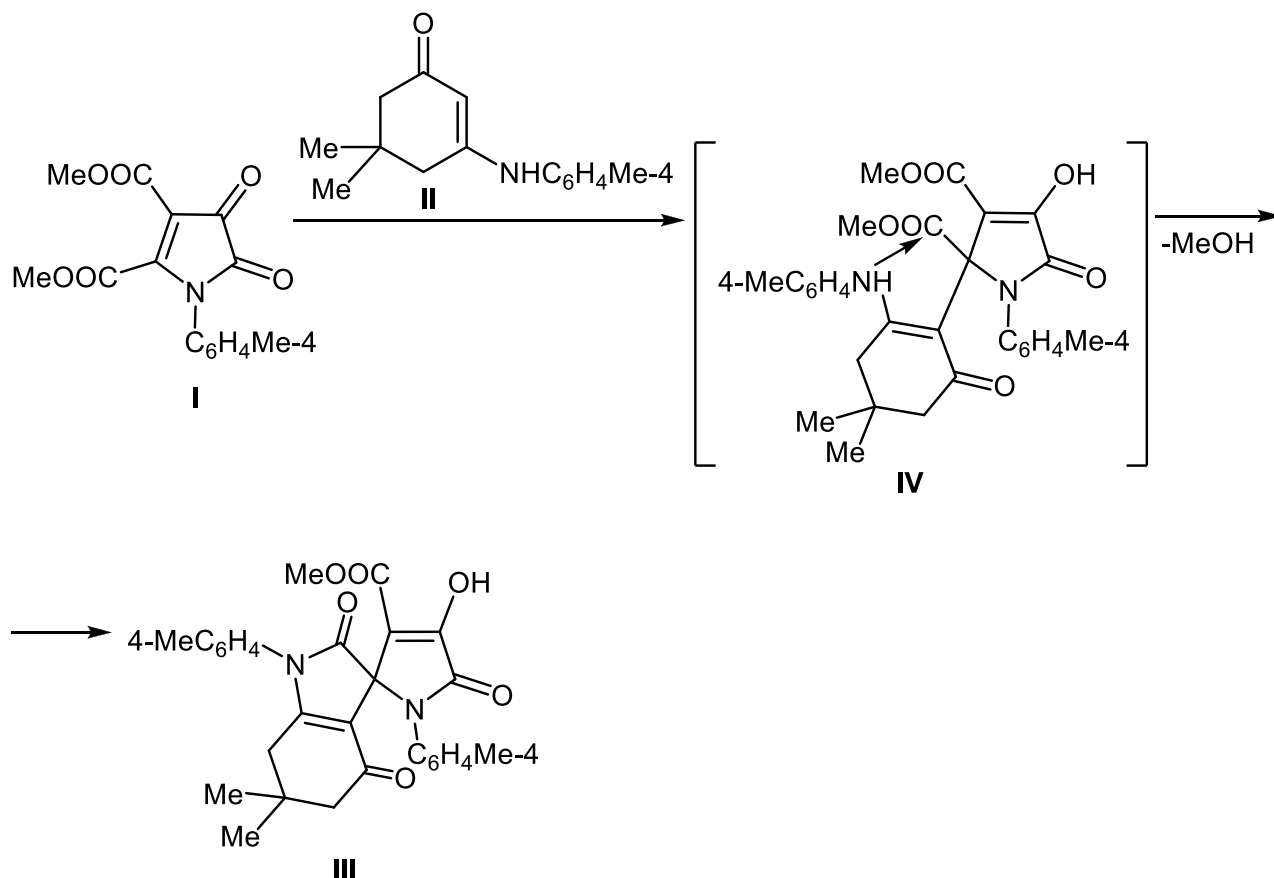
Ранее было показано, что направление взаимодействия моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дион с енаминами определяется структурой заместителей в пирролдионовом цикле [1–4].

При взаимодействии 1-алкил-5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с *N*-арилзамещенными енаминами происходит последовательное присоединение групп *орто*-СН арильного заместителя и β-СН енаминофрагмента к атому С³ пирролдионов [1, 2]. 4-Изопропоксалил-1,5-дифенил-1*H*-пиррол-2,3-дион реагирует с енаминами с присоединением групп NH и β-СН енаминофрагмента к атомам С² и С³ пирролдиона, расщеплением пирролдионного цикла и последующей циклизацией [3]. При взаимодействии 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с енаминами реализуются три направления реакции. Во-первых, протекает последовательное присоединение групп β-СН и NH енаминофрагмента к атомам С⁵ и С³ пирролдионов, во-вторых, такое же присоединение к атому С⁵ и группе COOMe в положении 5 гетероцикла. Третьим – минорным – является присоединение групп NH и β-СН енаминофрагмента к атомам С² и С³ пирролдионов с расщеплением пирролдионного цикла и последующей циклизацией [4].

С целью исследования влияния введения двух метоксикарбонильных фрагментов в положения 4 и 5 1*H*-пиррол-2,3-дионов на их реакционную способность нами изучено взаимодействие 1-арил-4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,3 СН,NH-бинуклеофилами – 3-ариламино-5,5-диметил-2-циклогекс-2-ен-1-онами. *N*-Замещенные имины димедона, существующие в енаминоформе, были выбраны в качестве СН,NH-бинуклеофилов вследствие препаративной доступности [5] и легкости варьирования заместителей у атома азота. Эти циклические енаминокетоны существуют в форме (*E*)-изомеров с расположением групп β-СН и NH

енаминофрагмента по одну сторону от двойной связи, что благоприятствует их участию в реакциях в качестве бинуклеофилов.

При взаимодействии пирролдиона **I** с енамином **II** в соотношении 1:1 при кипячении раствора реагентов в абсолютном толуоле в течение 4 ч, с хорошим выходом образуется метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-бис(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [6].



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

Образование соединения **III** происходит по схеме, близкой к описанной в работе [4], в результате первоначального присоединения активированной группы $\beta\text{-CH}$ енаминофрагмента соединения **II** к атому углерода в положении 5 пирролдиона **I** с образованием промежуточного соединения **IV** и последующего

внутримолекулярного замыкания пирролонового цикла вследствие нуклеофильной атаки аминогруппой енаминофрагмента карбонильной группы сложноэфирного заместителя в положении 5 пирролдиона и отщепления метанола.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 12.

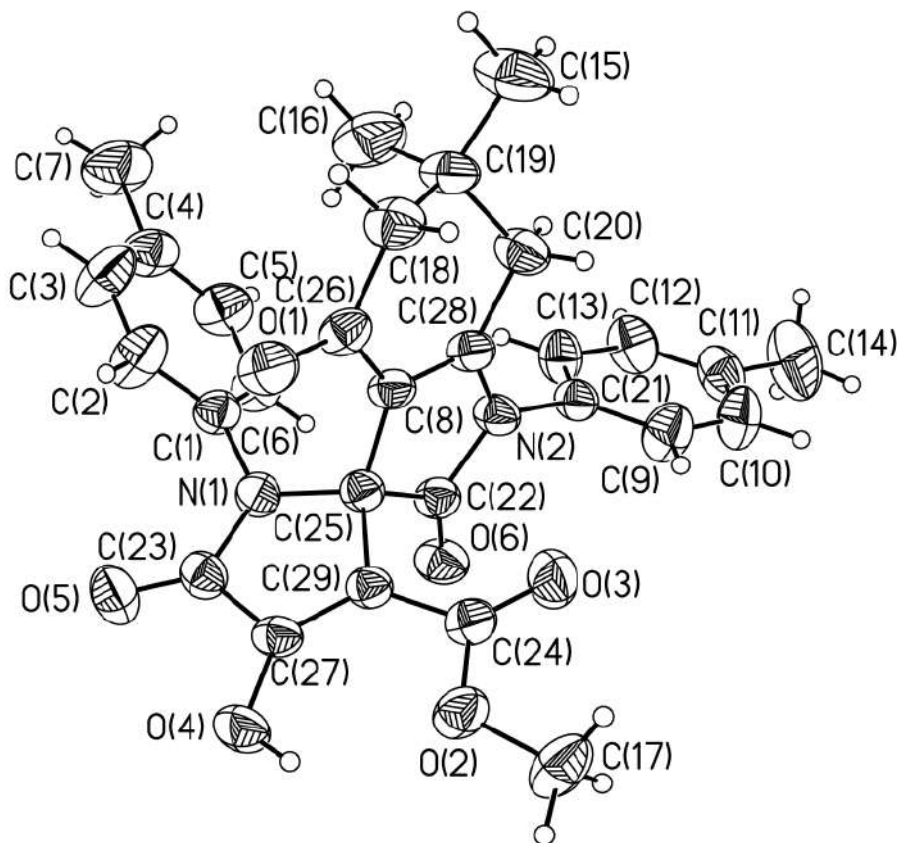


Рис. 12. Общий вид молекулы метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-бис(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилата **III** в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности, по данным РСА

Согласно данным РСА, соединение **III** (см. рисунок 12) кристаллизуется из ацетона в виде сольвата в соотношении 1:1 в центросимметричной пространственной группе симметрии. Группа ОН гидроксипирролонового фрагмента вовлечена в ВВС с метоксикарбонильной группой [O^4-H^4 86(2), $H^4 \cdots O^2$ 2.21(2), $O^4 \cdots O^2$ 2.838(2) Å, угол $O^4-H^4-O^2$ 130(1)°] и МВС с кетогруппой циклогексенонового фрагмента ($H^4 \cdots O^1$ $[-x, -y+1, -z+1]$ 2.02(2), $O^4 \cdots O^1$ $[-x, -y+1, -z+1]$ 2.743(2)Å, угол $O^4-H^4-O^2$ 140(1)°), посредством которых молекулы объединяются в димеры.

Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-бис(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат III.

Раствор 1.0 ммоль пирролдиона I и 1.0 ммоль енамина II в 20 мл абсолютного толуола кипятили 4 ч (контроль методом ТСХ, элюент – бензол–этилацетат, 5:1; проявляли парами йода), охлаждали. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. Выход 78%, т.пл. 234–236°C (толуол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3280 (ОН), 1759, 1719 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}^5=\text{O}$, COOMe), 1613 ($\text{C}^4=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 0.56 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 2.00 д (1H, C^7H_2 , J 16.2 Гц), 2.10 д (1H, C^5H_2 , J 18.0 Гц), 2.17 д (1H, C^7H_2 , J 16.2 Гц), 2.30 с (3H, Me), 2.34 д (1H, C^5H_2 , J 18.0 Гц), 2.37 с (3H, Me), 3.70 с (3H, OMe), 6.93–7.37 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.53 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 69.60; Н 5.61; N 5.66. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 69.59; Н 5.64; N 5.60.

Рентгеноструктурный анализ соединения III проведён на рентгеновском дифрактометре Xcalibur-3 с CCD детектором [$\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ 0.71073, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1° , T 295(2) K]. Для анализа использован обломок бесцветного кристалла размером 0.25×0.20×0.15 мм. Поправку на поглощение не вводили из-за её малости (μ 0.088 мм^{-1}). Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнены с помощью программы SHELXL-97 [7]. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. Атомы водорода локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели *наездника*. Основные данные структурного эксперимента: кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a 9.8911(9), b 10.9834(6), c 13.8528(10) Å, α 83.825(6), β 88.581(7), γ 88.163(6)°, $d_{\text{расч.}}$ 1.241 г/см³, V 1495.09(19) Å³, Z 2. На углах сканирования $2.82 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 8857 отражений, из них независимых 7108 (R_{int} 0.0202), 3788 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для θ 26.00° 97.2%. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0419, wR_2 0.1006 [для $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0897, wR_2 0.1082 (для всех отражений)

при $S = 1.006$, максимальный и минимальный пики пространственной электронной плотности $0.221, -0.226 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$.

Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 846265. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Список литературы

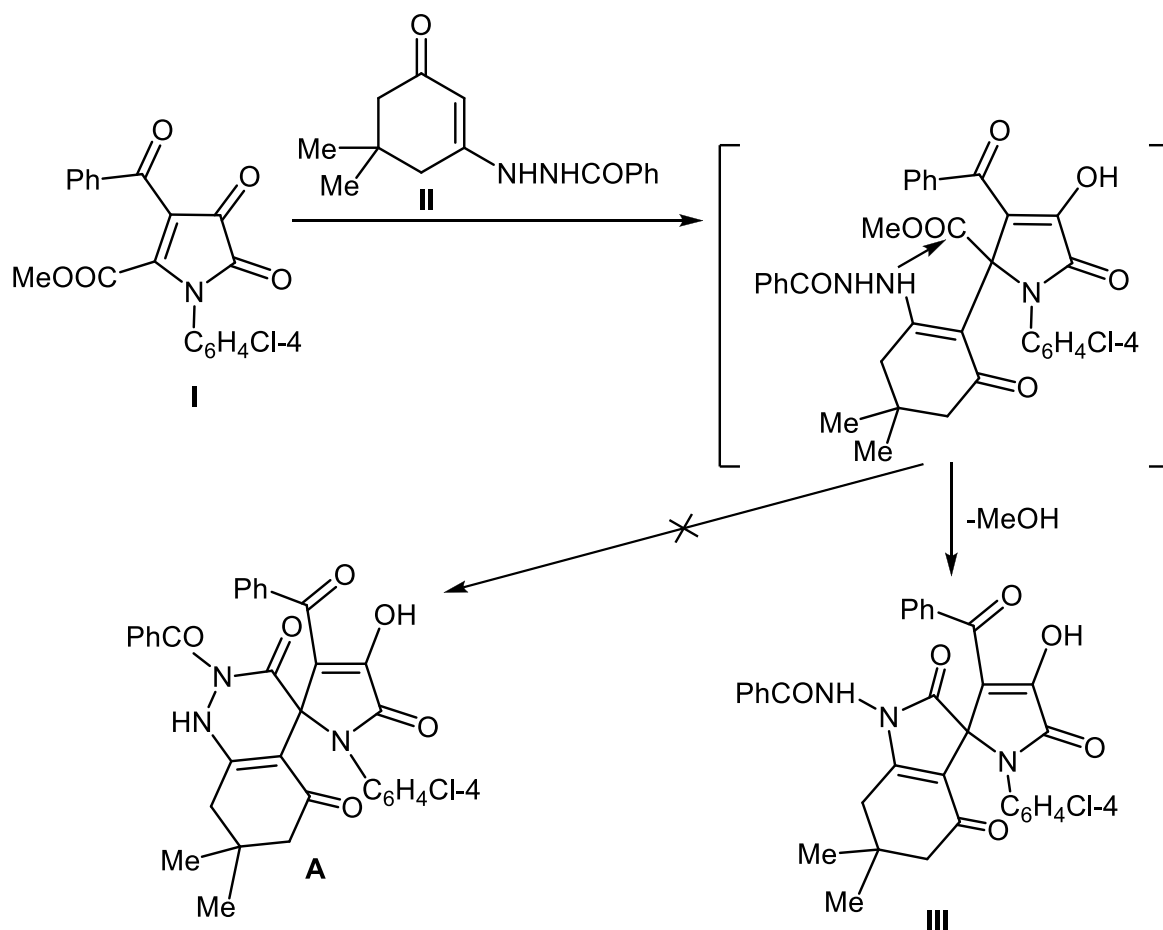
1. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2009, 45, 1125.
2. Силайчев П.С., Дмитриев М.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2010, 46, 1173.
3. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2009, 45, 130.
4. Денисламова Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2010, 46, 396.
5. Jirkovsky I. Canad. J. Chem., 1974, 52, 55.
6. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1682.
7. Sheldrick G.M. Acta. Crystallogr., 2008, A64, 112.

N-(3'-Бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-2,4,5'-триоксо-1'-(4-хлорфенил)-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-1(2*H*)-ил)бензамид

Спиро-бисгетероциклизации 5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ациклических, карбоциклических и гетероциклических енаминов приводят к образованию спиро-бисгетероциклических систем спиро[пиррол-2,3'-пиррола] [1], спиро[индол-3,2'-пиррола] [2] и спиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-*d*]пиримидина] [3]. Реакции протекают с нуклеофильным присоединением групп β-СН и NH енаминофрагмента енаминов к атому С⁵ и метоксикарбонильной группе в положении 5 пирролдионов соответственно. Реакции с енгидразинами не изучены, а использование енгидразинов вместо енаминов приводит к потенциальной возможности замыкания как пяти- так и шестичленного цикла – образования спиро-бисгетероциклических систем спиро[индол-3,2'-пиррола] или спиро[циннолин-4,2'-пиррола].

Нами при взаимодействии 4-бензоил-5-метоксикарбонил-1-(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2,3-диола **I** с циклическим енгидразином **II** в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в абсолютном 1,2-дихлорэтаноле в течение 2 ч (контроль методом ТСХ), вместо ожидаемого 2,3'-дibenзоил-4'-гидрокси-7,7-диметил-1'-(4-хлорфенил)-7,8-дигидро-1*H*-спиро[циннолин-4,2'-пиррол]-3,5,5'(1'*H*,2*H*,6*H*)-триона **A** получен N-(3'-бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-2,4,5'-триоксо-1'-(4-хлорфенил)-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-1(2*H*)-ил)бензамид **III**, структура которого подтверждена РСА [4].

Соединение **III** – светло-желтое кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, 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).



Образование соединения **III** происходит, вероятно, вследствие первоначального присоединения группы β -СН энгидразинофрагмента энгидразина **II** к атому C^5 пирролдиона **I** с последующим замыканием индольного цикла путем внутримолекулярной атаки енаминогруппой энгидразинофрагмента сложноэфирной карбонильной группы и отщепления метанола. Замыкание ожидаемого нами пиридазинонового цикла и образование соединения **A** не происходит, по-видимому, вследствие меньшей нуклеофильности группы NH бензоиламинофрагмента по сравнению с группой NH енаминофрагмента в циклическом энгидразине **II**.

Специально для рентгеноструктурного анализа медленной кристаллизацией из этанола выращены кристаллы соединения **III**. Исследованный методом РСА кристалл помимо соединения **III** содержит молекулы этанола в эквимольном соотношении – $C_{33}H_{26}ClN_3O_6 \cdot C_2H_5OH$. Низкое качество кристалла, и как следствие малое число значимых отражений,

не позволило уточнить структуру ниже R -фактора 0.0909. Атомы углерода бензольного кольца бензамидного фрагмента и этанола имеют аномально высокие значения параметров тепловых колебаний. Однако все это не ставит под сомнение достоверность определения кристаллической структуры.

Общий вид молекулы **III** изображен на рисунке 13. Все длины связей в молекуле находятся в пределах обычных для соответствующих атомов значений с локализованными двойными связями $C^3=C^4$ и $C^5=C^6$ в пиррольных циклах.

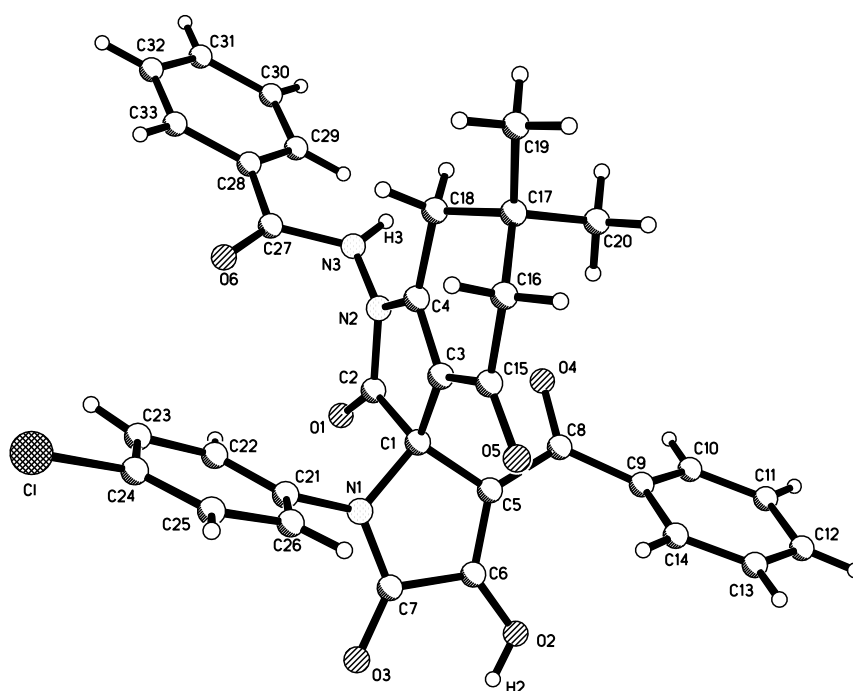


Рис. 13. Общий вид молекулы *N*-(3'-бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-2,4,5'-триоксо-1'-(4-хлорфенил)-1',4,5,5',6,7-гексагидростиро[индол-3,2'-пиррол]-1(2*H*)-ил)бензамида **III**

В кристалле молекулы соединения **III**, трансляционно связанные вдоль направления a кристаллической ячейки, образуют межмолекулярные водородные связи $N^3-H^3 \cdots O^3$ длиной 2.86 Å. Кроме того, молекулы этанола через атом кислорода O^7 связаны с двумя соседними молекулами соединения **III** водородными связями типа $O^2-H^2 \cdots O^7$ (2.54 Å) и $O^7-H^7 \cdots O^4$ (2.79 Å). Таким образом молекулы соединения **III** и этанола, связанные достаточно прочными

межмолекулярными связями, образуют бесконечную цепочку вдоль направления *a* кристаллической ячейки.

N-(3'-Бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-2,4,5'-триоксо-1'-(4-хлорфенил)-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-1(2*H*)-ил)бензамид III. Раствор 1 ммоль соединения I и 1 ммоль соединения II в 20 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана кипятили 2 ч (контроль методом ТСХ, элюент – этилацетат, проявляли парами йода), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 82%, т.пл. 227–229°C (разл., метанол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3451 ш, 3186 ш (NH, OH), 1782, (C²=O, C^{5'}=O), 1694, 1651, 1632 (C⁴=O, 2COPh), 1540 («амид II»). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.67 с (3H, Me), 0.85 с (3H, Me), 2.03 д.д (2H, C⁷H₂, *J* 33.1, 16.2 Гц), 2.37 д.д (2H, C⁵H₂, *J* 89.6, *J* 17.4 Гц), 7.33–8.06 гр.с (14H, 2Ph + C₆H₄), 11.81 с (1H, NH), 12.65 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 66.52; H 4.39; Cl 5.97; N 7.03. C₃₃H₂₆ClN₃O₆. Вычислено, %: C 66.50; H 4.40; Cl 5.95; N 7.05.

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Бледно желтого цвета, без выраженной огранки кристаллы C₃₃H₂₆ClN₃O₆·C₂H₅OH представляли собой слипшиеся конгломераты. Для исследования был отколот кристаллик размером 0.25 × 0.2 × 0.15 мм. Сингония триклинная: *a* 8.719(2), *b* 10.125(2), *c* 19.495(4) Å, α 99.18(3), β 93.95(3), γ 106.49(3)°, *V* 1617.2(6) Å³, *M* 642.09, *d*_{выч.} 1.319 г/см³, *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 в области углов 2.13 ÷ 21.24° (97.9% обратного пространства). Всего измерено 3799 отражения, из которых 3504 независимых (*R*_{int} 0.1018). В числе независимых отражений только около трети (1280) оказались с *I* ≥ 2σ(*I*). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [5] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и уточнялись по принципу *наездника*. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.171 мм⁻¹). Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по

программе SHELXL-97 [6] завершено при R_1 0.0909, wR_2 0.2431 по 1280 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и R_1 0.3086, wR_2 0.2840 по всем 3504 отражениям. GOOF 0.956. Максимальный пик на разностном синтезе электронной плотности равен $0.338 \text{ e}/\text{\AA}^3$. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре депонирован в CCDC под номером 930199, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Список литературы

1. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2005, 41, 1748.
2. Денисламова Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 389.
3. Денисламова Е.С., Бубнов Н.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 915.
4. Денисламова Е.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, 50, 1029.
5. Altomare A., Cascarno G. Giacovazzo C., Guagliardi A. J. Appl. Cryst., 1993, 26, 343.
6. Sheldrick G.M. SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Gottingen, Germany, 1998, 2332.

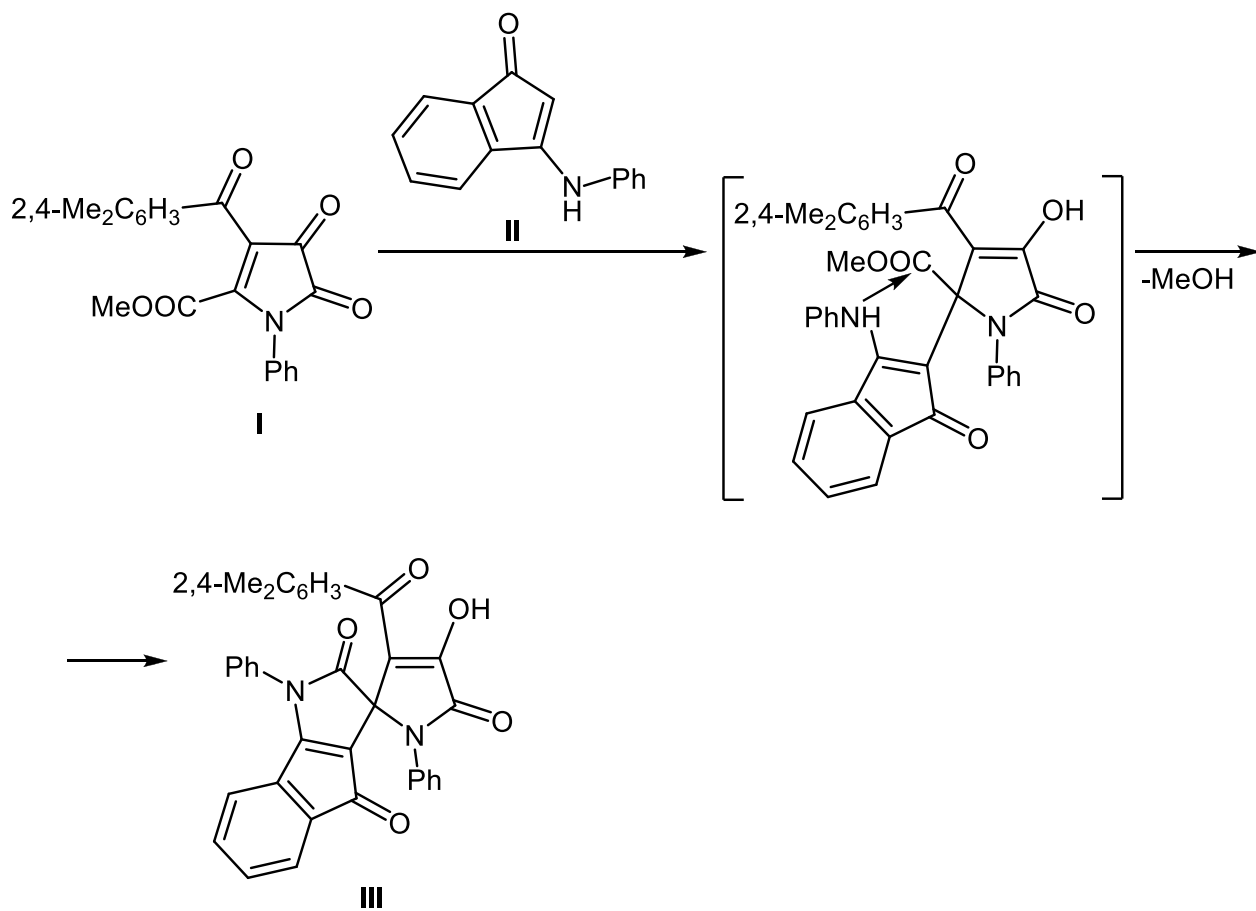
4'-Гидрокси-3'-(2,4-диметилбензоил)-1,1'-дифенил-1*H*-спиро{индено[1,2-*b*]-пиррол-3,2'-пиррол}-2,4,5'(1'*H*)-трион

Нуклеофильные гетероциклизации и рециклизации моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием бинуклеофильных реагентов – удобный путь синтеза разнообразных пяти-, шести- и семичленных азагетероциклов, конденсированных, мостиковых и спиро-бисгетероциклических систем [1, 2].

Ранее описана спиро-гетероциклизация 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием 3-ариламино-1*H*-инден-1-онов, участвующих в реакциях в соотношении 1:1 и 1:2, с образованием соответственно спиро{индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пирролов} [3] и спиро{дииндено[1,2-*b*:2',1'-*e*]пиридин-11,3'-пирролов} [4]. При взаимодействии в соотношении 1:1 происходит последовательное присоединение активированной группы *орто*-группы СН арильного заместителя и группы β-СН енаминофрагмента к атому углерода карбонильной группы в положении 3 пирролдионов [3]. При взаимодействии в соотношении 1:2 происходит конденсация карбонильной группы в положении 3 пирролдионов с двумя молекулами аминоинденонов и последующая внутримолекулярная циклизация [4]. Реакции других моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов с замещенными 1*H*-инден-1-онами ранее не изучены.

Нами при кипячении 4-(2,4-диметилбензоил)-5-метоксикарбонил-1-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона **I** с 3-(фениламино)-1*H*-инден-1-оном **II** в соотношении 1:1 в абсолютном толуоле в течение 2 ч (контроль методом ТСХ), получен 4'-гидрокси-3'-(2,4-диметилбензоил)-1,1'-дифенил-1*H*-спиро{индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол}-2,4,5'(1'*H*)-трион **III**, структура которого подтверждена РСА [5].

Соединение **III** – оранжевое кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в воде и алканах.



Образование соединения **III** происходит, по-видимому, вследствие присоединения группы β -СН енаминофрагмента инденона **II** к атому C^5 пирролдиона **I** с последующим замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки аминогруппой инденона **II** сложноэфирной карбонильной группы в положении 5 пирролдиона и отщепления метанола.

Описанная реакция представляет собой новый способ построения малодоступной гетероциклической системы спиро{индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррола}, а также пример прямой спирогетероциклизации моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием енаминокетонов.

По данным РСА, соединение **III** кристаллизуется в centrosymmetricной пространственной группе симметрии в виде сольвата с молекулой толуола, 1:1. Общий вид соединения **III** и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведены на рисунке 14.

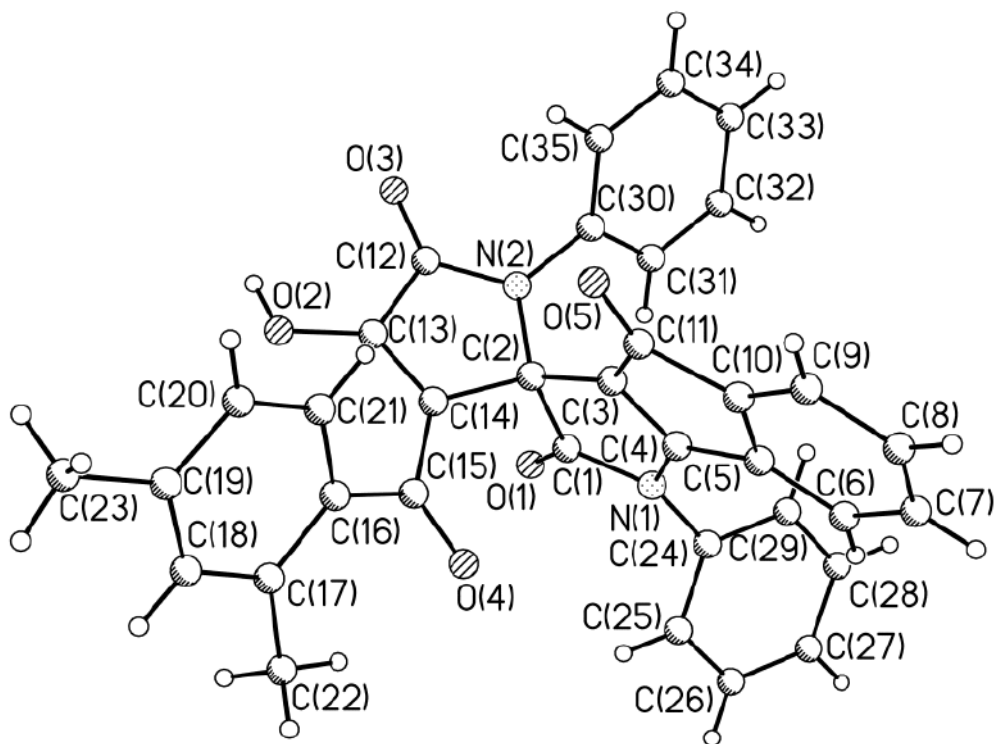


Рис. 14. Молекулярная структура 4'-гидрокси-3'-(2,4-диметилбензоил)-1,1'-дифенил-1*H*-спиро{индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол}-2,4,5'(1'*H*)-триона **III**

Длины связей и валентные углы соединения **III** близки к стандартным. Измеренный угол между плоскостями гетероциклов при спиро-узле составляет 89.3°. Наиболее существенным элементом кристаллической упаковки является образование димеров за счёт МВС $O^2-H^2 \cdots O^3$ [$-x+1, -y, -z$] [O^2-H^2 0.90(2), O^2-H^3 1.72(2), O^2-O^3 2.560(3) Å, угол $O^2H^2O^3$ 154.1(14)°]. Расположение группы OH к карбонильной группе $C^{12}=O^3$ допускает образование также ВВС, однако слишком малый наблюдаемый угол связывания $O-H \cdots O$ (104°) и большое межатомное расстояние $H \cdots O$ (2.55 Å) не позволяют утверждать о реальности существования данной ВВС в кристаллическом состоянии.

4'-Гидрокси-3'-(2,4-диметилбензоил)-1,1'-дифенил-1*H*-спиро{индено [1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол}-2,4,5'(1'*H*)-трион **III.** Раствор 1 ммоль соединения **I** и 1 ммоль соединения **II** в 10 мл абсолютного толуола кипятили 2 ч (контроль методом ТСХ, элюент – бензол–этилацетат, 5:1; проявляли парами йода), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 84%, т.пл. 255–256°C (толуол). ИК спектр (вазелиновое масло), cm^{-1} : 3120 ш (OH), 1773 ($C^2=O$),

1703 ($C^{5'}=O$), 1674 ($C^4=O$), 1611 (COC_6H_3). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.26 с (3H, Me), 2.31 с (3H, Me), 6.39 д (1H, C^8H , J 7.1 Гц), 7.08–7.69 гр.с (16H, 2Ph + $2C_6H_3$), 12.30 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 18.83 (Me), 20.86 (Me), 68.60 (C^{spiro}), 108.02 (C^{3a}), 117.39 ($C^{3'}$), 120.64–140.60 (C^{Ar}), 153.95 (C^{8b}), 165.31 ($C^{5'}=O$), 171.56 ($C^2=O$), 176.77 (C^4'), 183.84 ($C^4=O$), 190.45 ($ArCO$). Найдено, %: C 76.17; H 4.34; N 5.06. $C_{35}H_{24}N_2O_5$. Вычислено, %: C 76.10; H 4.39; N 5.09.

Рентгеноструктурное исследование соединения III проведено на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3, оборудованном CCD-детектором, по стандартной процедуре [Т 150(2) К, $\lambda(MoK_{\alpha})$ 0,71073 Å, ω -сканирование с шагом 1°]. Сбор и обработка данных проведены по стандартной процедуре [6], поправку на поглощение не вводили. Кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a 10.0516(11), b 12.6108(15), c 14.2748(9) Å, α 89.071(7), β 81.788(7), γ 69.813(10)°, μ 0.084 мм⁻¹. На углах отражений $52.79 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 9778 отражений, из них 8063 независимых (R_{int} 0.0265), 3677 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 28.29^\circ$ 96.5%. Решение и уточнение структуры осуществляли с использованием пакета программ SHELX [7]. Уточнение проведено полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода связей C–H помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами по модели *наездника*, позиции атомов водорода группы OH уточнены независимо в изотропном приближении. Окончательные результаты уточнения: R_1 0.0427, wR_2 0.1005 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1033, wR_2 0.1056 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.018. Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности 0.319 и –0.322 еÅ⁻³. Результаты рентгеноструктурных экспериментов зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 876974). Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Список литературы

1. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 2005, 63.
2. 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. гос. ун-та, 1994, 91.
3. Дмитриев М.В., Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 309.
4. Дмитриев М.В., Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1866.
5. Бубнов Н.В., Денисламова Е.С., Силайчев П.С., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 697.
6. CrysAlis CCD, Version 1.171.29.9, release 23-03-2006: Oxford Diffraction Ltd., 2006.
7. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. A., 2008, 64, 112.

**4'-Гидрокси-1,1'-ди(4-метилфенил)-3'-циннамоил-1*H*-спиро
[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-трион**

Спиросоединения занимают особое место среди природных соединений, обладающих выраженной биологической активностью [1–3]. В последние три десятилетия спиросоединения привлекают все большее внимание исследователей благодаря своей необычной и разнообразной химиотерапевтической активности, включая антинеопластическую [4]. Некоторые спиросоединения используются в качестве антибиотиков, противомикробных и противоопухолевых средств [5, 6].

Удобным методом построения спиро-бисгетероциклов является взаимодействие 4-ацил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с енаминами. Ранее было показано, что метил 1-арил-3-ацил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилаты взаимодействуют с ациклическими [7], карбоциклическими [8–10], и гетероциклическими [11–13] енаминами как с 1,3-СН,NH-бинуклеофилами по схеме, включающей нуклеофильную атаку группой β-СН енамина по С⁵ атому пирролдиона с последующим замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки группой NH енаминофрагмента сложноэфирной карбонильной группы пирролдиона и отщеплением метанола. Эти реакции ведут к образованию спирогетероциклических систем, таких как 1,7-диазаспиро[4.4]нонан [7], спиро[индол-3,2'-пиррол] [8–10], спиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-*d*]пиримидин] [11] и спиро[пирроло[2,1-*a*]изохинолин-2,2'-пиррол] [12, 13].

Также нами было показано, что 3-(ариламино)-1*H*-инден-1-оны взаимодействуют с этил 1-арил-4,5-диоксо-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-карбоксилатами как 1,5-СН,СН-бинуклеофилы по схеме, включающей нуклеофильное присоединение активированной группы *орто*-СН ариламинового фрагмента циклических енаминокетонов к атому С⁴ пирролионов с последующим закрытием 1,4-дигидропиридинового цикла путем внутримолекулярной атаки группой β-СН енаминофрагмента атома С⁴ пирролдионового цикла. По-

следняя стадия сопровождается отщеплением молекулы воды и завершается образованием замещенного спиро[индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррола] [14]. Реакции пятичленных карбоциклических енаминокетонов с метил 1-арил-3-циннамоил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатами ранее не описаны. Нами изучен другой тип спирогетероциклизации замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов при взаимодействии с этими енаминокетонами, как с 1,3-CH,NH-бинуклеофилами.

В продолжение исследования нуклеофильных превращений моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием бинуклеофилов нами исследовано взаимодействие метил 1-арил-3-циннамоил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов с 3-(ариламино)-1*H*-инден-1-онами.

При взаимодействии пирролдиона **I** с енамином **II**, проводимом путем кипячения растворов реагентов в соотношении 1:1 в абсолютном толуоле в течение 6 ч (контроль методом ТСХ), с хорошим выходом был получен 4'-гидрокси-1,1'-ди(4-метилфенил)-3'-циннамоил-1*H*-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-трион **III**, структура которого подтверждена РСА [15].

Соединение **III** – красное кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде, дающее положительную пробу на наличие енольной гидроксильной группы (вишнево-красное окрашивание) со спиртовым раствором хлорида железа (III).

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, вследствие атаки группой β-СН енаминофрагмента инденона **II** атома С⁵ пирролдиона **I**, с последующим замыканием пиррольного цикла путем внутримолекулярной атаки аминогруппой инденона **II** сложноэфирной карбонильной группы в 5 положении пирролдиона **I**, сопровождающейся отщеплением метанола. Выделить интермедиат **IV** не удалось. Возможно, скорость внутримолекулярной циклизации соединения **IV** выше скорости его образования.

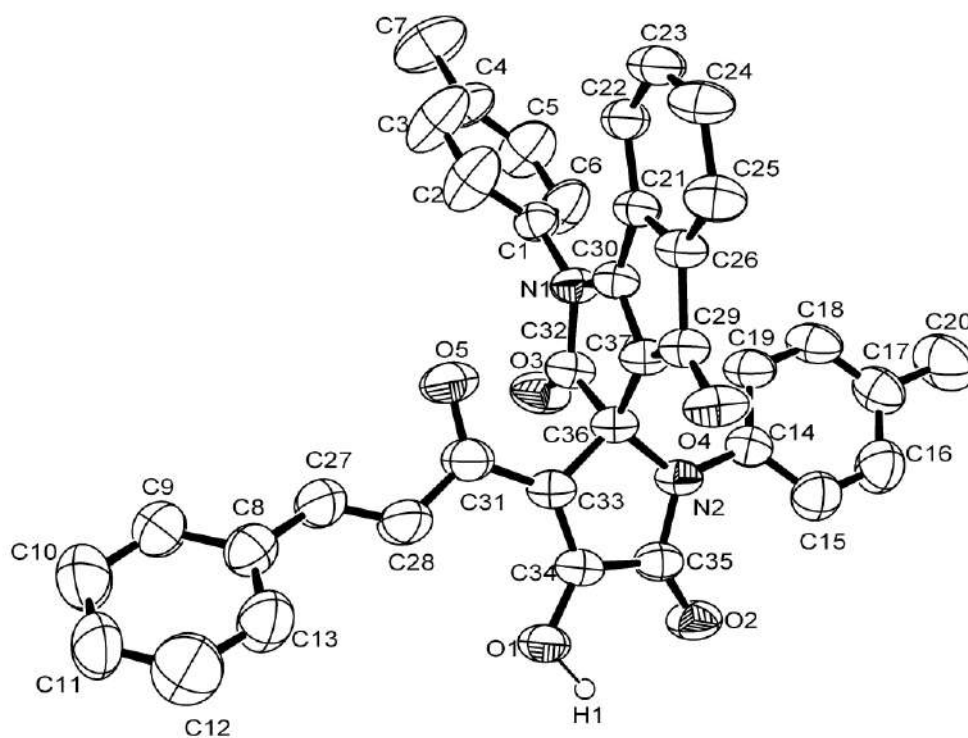
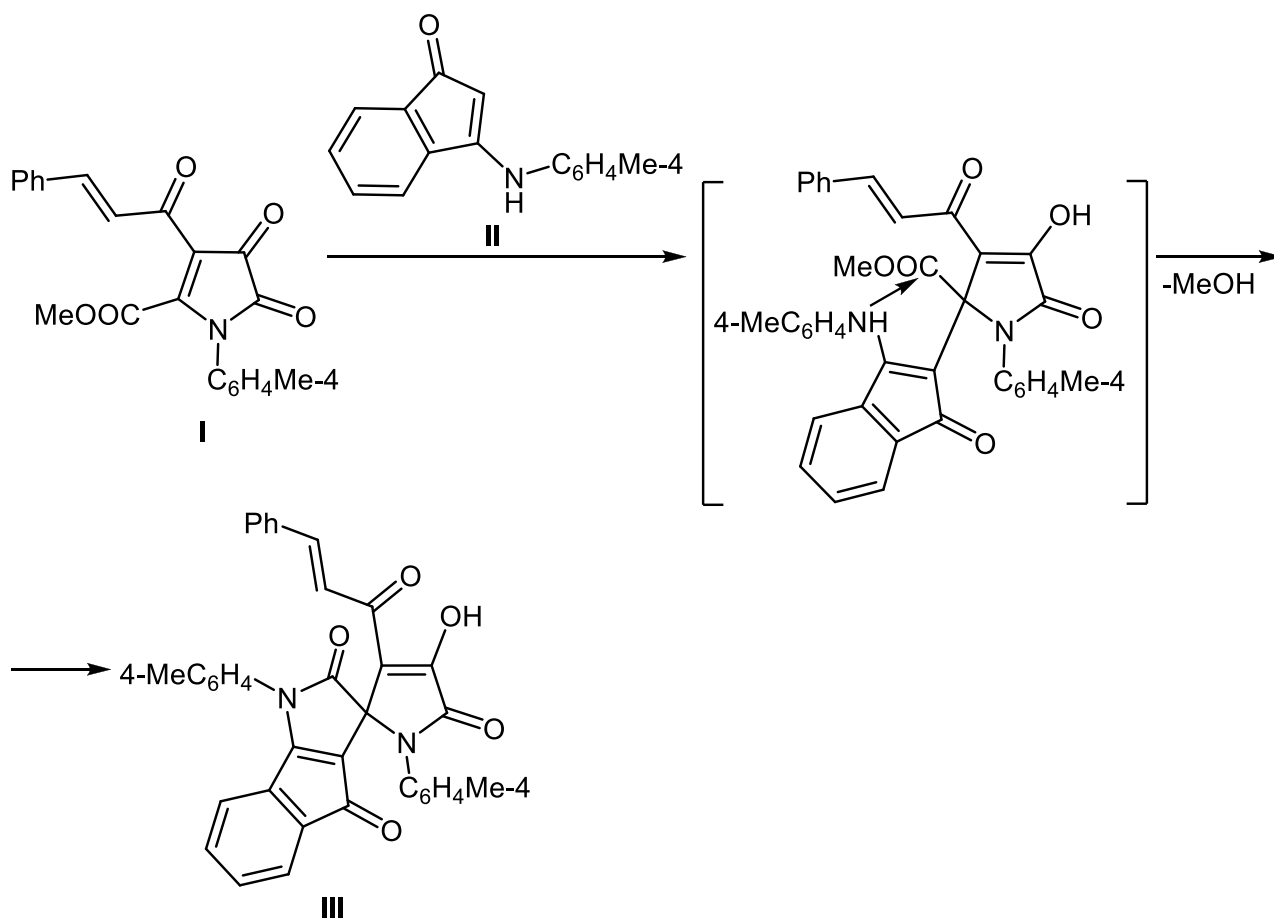


Рис. 15. Молекулярная структура 4'-гидрокси-1,1'-ди(4-метилфенил)-3'-циннамоил-1H-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'H)-триона **III**

Согласно данным РСА две кристаллографически независимые молекулы соединения **III** кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе $P2_1/n$ моноклинной сингонии в форме сольвата. Общий вид одной из кристаллографически независимых молекул показан на рисунке 16. Вторая кристаллографически независимая молекула имеет близкую геометрию, а нумерация ее атомов имеет дополнительный индекс "А". Длины связей и валентные углы соединения **III** близки к стандартным. Измеренный угол между плоскостями гетероциклов при спиро-узле составляет 89.5° . Наиболее существенным элементом кристаллической упаковки является образование димеров за счёт МВС $O^I-H^I-O^{4A}$ [O^I-H^I 1.05(3), H^I-O^{4A} 1.71(2), O^I-O^{4A} 2.644(3) Å, угол $O^IH^IO^{4A}$ $144(1)^\circ$] и $O^{IA}-H^{IA}-O^4$ [$O^{IA}-H^{IA}$ 0.71(3), $H^{IA}-O^4$ 1.98(3), $O^{IA}-O^4$ 2.622(3) Å, угол $O^{IA}H^{IA}O^4$ $151(1)^\circ$].

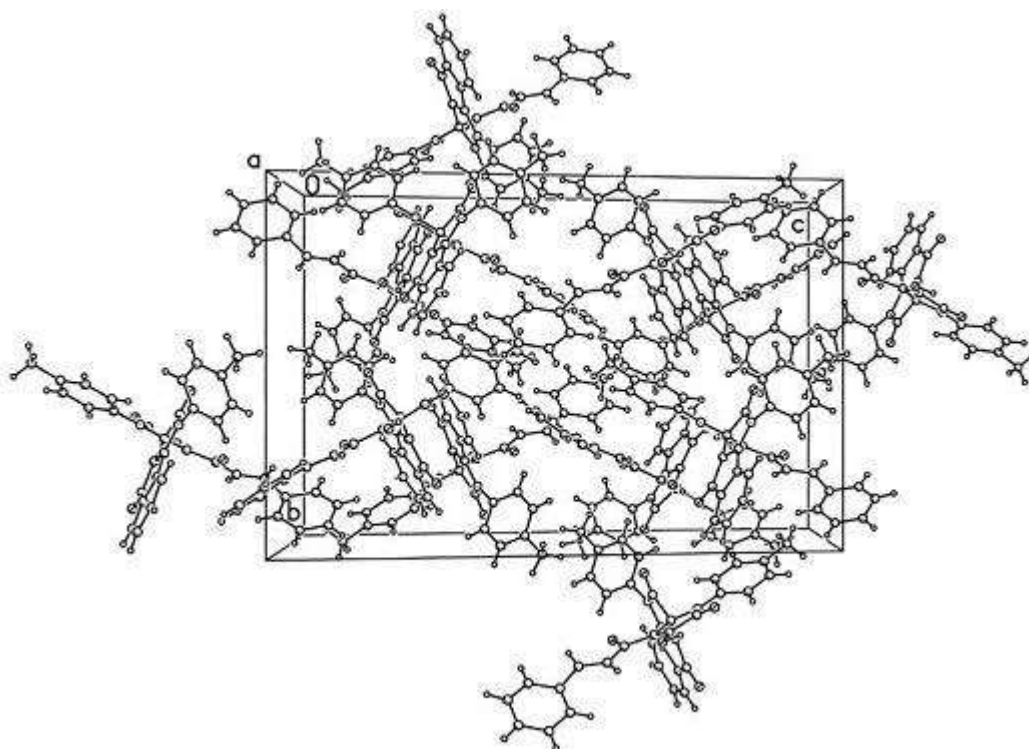


Рис. 16. Фрагмент молекулярной упаковки соединения **III**

4'-Гидрокси-1,1'-ди(4-метилфенил)-3'-циннамоил-1*H*-спиро[индено [1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-трион **III.** Раствор смеси 1.0 ммоль пирролдиона **I** и енамина **II** в 20 мл абсолютного толуола кипятили в течение 6 ч (контроль методом ТСХ, элюент – бензол–этилацетат, 5:1). Охлаждали, вы-

павший осадок соединения **III** отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. Выход 79%, т.пл. 282–283°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3174 (ОН), 1763 ($\text{C}=\text{O}$), 1727 ($\text{C}^5=\text{O}$), 1678 ($\text{C}^4=\text{O}$), 1647 ($\text{C}^3-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.43 с (3H, Me), 6.39 д (1H, H^8 , J 7.3 Гц), 7.01–7.69 гр.с (16H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.64 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, J 15.8 Гц), 7.74 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J_{\text{транс.}}$ 15.8 Гц), 13.31 с (1H, ОН).

Рентгеноструктурное исследование соединения III. РСА соединения **III** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur-3 с CCD детектором [$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, Т 295(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°]. Для исследования был использован красный кристалл размером 0.25×0.20×0.15 мм. Сингония кристалла моноклинная, пространственная группа $\text{P2}_1/\text{n}$, параметры элементарной ячейки: a 15.2533(6), b 16.6750(12), c 26.0000(19) Å, β 101.496(4)°, V 6480.4(7) Å³, Z 8, $d_{\text{выч.}}$ 1.186 г/см³. В интервале углов $2.57 < \theta < 26.40^\circ$ собрано 23715 отражений, из них независимых 13082 (R_{int} 0.0361) и 5076 с $I > 2\sigma(I)$. Полнота для $\theta < 26.0^\circ$ 98.8%. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 с использованием программы SHELXTL-97 [16] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.079 мм⁻¹). Окончательные результаты уточнения: R_1 0.0456, wR_2 0.1037 для отражений с $I > 2\sigma(I)$; R_1 0.1174, wR_2 0.1085 (для всех отражений), GOOF 1.019. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.186 и -0.240 еÅ⁻³. Атомы водорода локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели *наездника*. Протоны групп NH и ОН решены прямым методом и уточнены независимо. К разупорядоченному растворителю применяли процедуру SQUEEZE в программе PLATON [17].

Полный набор кристаллографических данных соединения депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 909605) и доступен по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (или CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

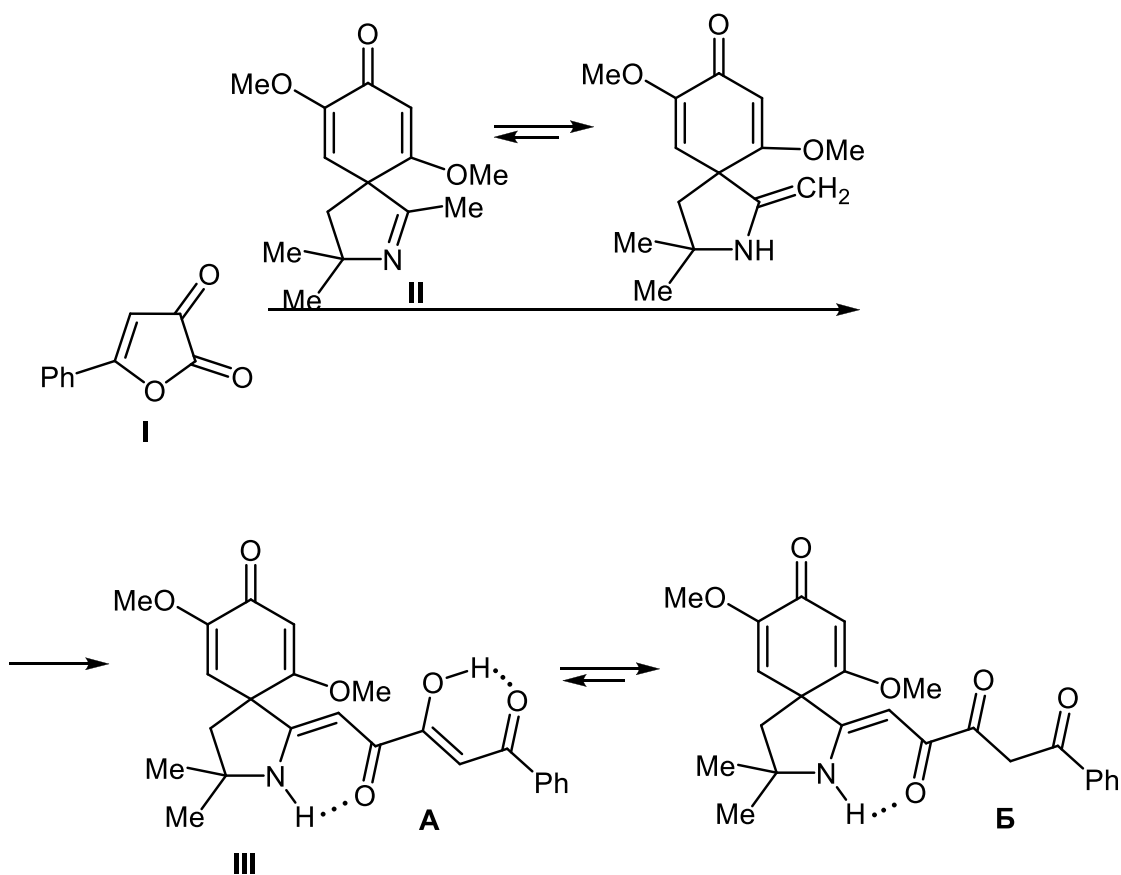
Список литературы

1. Longeon A., Guyot M., Vacelet J. *Experientia*, 1990, 46, 548.
2. Kobayashi J., Tsuda M., Agemi K., Shigemiri H., Ishibashi M., Sasaki T., Mikami Y. *Tetrahedron*, 1991, 47, 6617.
3. James D.M., Kunze H.B., Faulkner D.J. *J. Nat. Prod.*, 1991, 54, 1137.
4. Cordell G.A. Ed. *The Alkaloids: Chemistry and Biology*; Academic: San Diego, CA, USA, 1998; Volume 5.
5. Okita T., Isobe M. *Tetrahedron*, 1994, 50, 11143.
6. Kornet M.J., Tnio A.P. *J. Med. Chem.*, 1976, 19, 892.
7. Банникова Ю.Н., Сегедова Е.А., Халтурина В.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, 2007, 43, 1343.
8. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. *ЖОрХ*, 2004, 40, 1840.
9. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н., А. *ЖОрХ*, 2011, 47, 1682.
10. Силайчев П.С., Филимонов В.О., Слепухин П.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, 2012, 48, 1334.
11. Денисламова Е.С., Бубнов Н.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, 2011, 47, 915.
12. Bannikova Y.N., Maslivets A.N., Rozhkova Y.S., Shklyayev Y.V., Aliev Z.G. *Mendeleev Commun.*, 2005, 15, 158.
13. Банникова Ю.Н., Рожкова Ю.С., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, 2008, 44, 706.
14. Дмитриев М.В., Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, 2011, 47, 309.
15. Silaichev P.S., Filimonov V.O., Slepukhin P.A., Maslivets A.N. *Molecules*, 2012, 17, 13787.
16. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.*, 2008, 64, 112.
17. Spek A.L. *PLATON — A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. *J. Appl. Cryst.*, 2003, 36, 7.

(2Z,5Z)-3-Гидрокси-5-(3,3-диметил-6,9-диметокси-8-оксо-2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион

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]. Ранее на примере нескольких реакций нами была показана возможность осуществления ацилирования гетероциклических енаминов ряда 1-метил-3,4-дигидроизохинолина, 1-метил-2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-она, 2-метилен-1,3,3-триметилиндолина (основание Фишера) 5-арилфуран-2,3-дионами с образованием соответствующих ароилпирувоильных производных [5–7]. В продолжение исследований реакций 5-арилфуран-2,3-дионов со спирами ряда 2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-она нами изучено влияние стерических факторов, создаваемых дополнительно введенными группами в положении 3 и 6 спиропирролина, на направление взаимодействия 5-арилфуран-2,3-дионов с β -СН-нуклеофилами 2-азаспиранового ряда.

При взаимодействии 5-фенилфуран-2,3-диона **I** со спираном **II** в соотношении 1:1 при кипячении в абсолютном бензоле в течение 4 ч (контроль методом ТСХ) получен (2Z,5Z)-3-гидрокси-5-(3,3-диметил-6,9-диметокси-8-оксо-2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион **III**, структура которого подтверждена РСА [8].



Соединение **III** – бледно-желтое, практически бесцветное кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, легко растворимое в ДМСО и ДМФА, трудно растворимое в спиртах, эфирах, галогеналканах, нерастворимое в алканах и воде, дающее положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектре ЯМР ^1H раствора соединения **III** в CDCl_3 кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют два синглета шести протонов двух метильных групп в положении 3 пирролидинового фрагмента при 1.53 и 1.55 м.д., дублет дублетов двух протонов группы CH_2 в положении 4 пирролидинового фрагмента при 2.32 м.д., синглет протона группы C^5H при 5.73 м.д., синглет протона группы C^2H при 7.05 м.д., синглет протона группы NH при 10.75 м.д., уширенный синглет протона енольной группы OH при 15.66 м.д., относящиеся к кетоенольной форме **A** соединения **III**. Кроме того, в спектре ЯМР ^1H раствора соединения **III** в CDCl_3 имеются минорные наборы сигналов дикетонной формы **Б**: сигналы протонов ароматических колец и связанных с ними групп, два синглета шести

протонов двух метильных групп в положении 3 пирролидинового фрагмента при 1.48 и 1.50 м.д., дублет дублетов двух протонов группы CH_2 в положении 4 пирролидинового фрагмента при 2.29 м.д., синглет двух протонов группы C^2H_2 при 5.42 м.д., синглет протона группы C^5H при 5.68 м.д., синглет протона группы NH при 10.42 м.д.

Спектральные характеристики соединения **III** свидетельствуют о его существовании в растворе в ДМСО- d_6 в виде смеси кетенольной формы **A** и дикетонной формы **B** в соотношении ~5:1.

Схема образования соединения **III** заключается в ацилировании группы β -СН енаминофрагмента таутомерной енаминоформы спиропирролина **II** карбонильной группой в положении 2 5-фенилфуран-2,3-диона **I** с последующим раскрытием фурандионного цикла по связи $\text{O}^1\text{--C}^2$, как это было описано ранее для взаимодействий 5-арилфуран-2,3-диононов с такими гетероциклическими енаминами как 1-метил-3,4-дигидроизохинолины [5] и основание Фишера [6].

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 17.

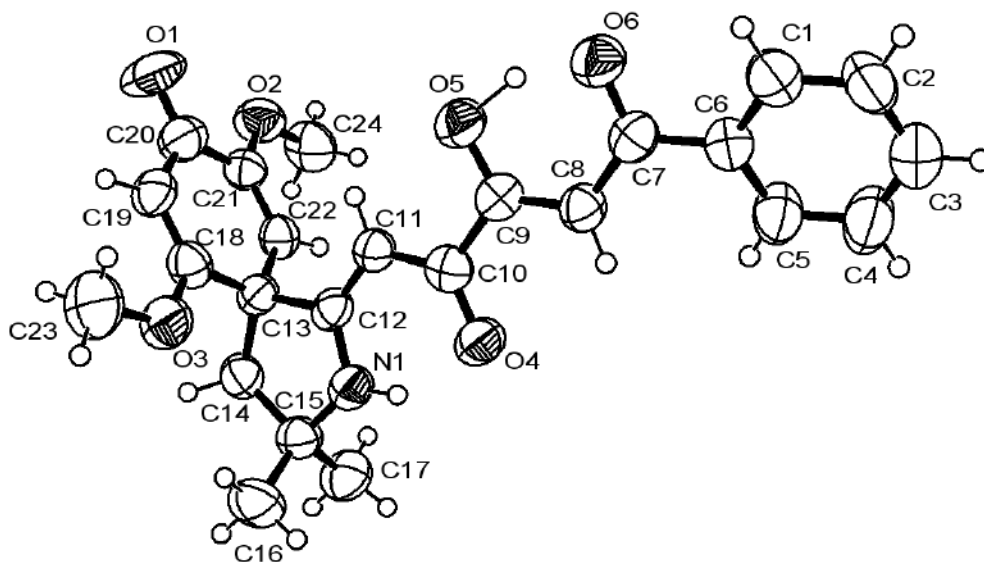


Рис. 17. Общий вид молекулы (2Z,5Z)-3-гидрокси-5-(3,3-диметил-6,9-диметокси-8-оксо-2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-диона **III** по данным РСА

Согласно данным РСА, соединение кристаллизуется в centrosymmetricной пространственной группе. Оба спиро-сочленённых цикла плоские в пределах 0.04 Å, плоскости циклов образуют угол 89.4°. Бис-еноновый фрагмент имеет s-цис-s-цис-s-цис-конфигурацию, зафиксированную посредством внутримолекулярных водородных связей. Распределение длин связей указывает на разрыв системы сопряжения двойных связей по связи C9–C10, длина которой (1.505 Å) близка к длине типичной одинарной связи. При этом общая система чередующихся двойных связей открытоцепного фрагмента распадается на 2 сопряженных еноновых фрагмента, внутри которых длины C–C связей колеблются в пределах 1.365–1.405 Å, что довольно типично для таких систем. Локализация протона и длины C–O связей открытоцепного фрагмента указывают на существование соединения в виде таутомера А. В молекулярной кристаллической упаковке присутствует укороченный контакт C4–H4...O6 [–x, –0.5+y, 1.5–z], с расстоянием H...O приблизительно на 0.3 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса (2.417 Å). В связи с тем, что данный контакт может быть как вынужденным, так и возникшим в результате специфического C–H-кислотного взаимодействия с карбонильной группой, то заключение о природе данного контакта может быть дано только с привлечением данных КМ-расчётов.

(2Z,5Z)-3-Гидрокси-5-(3,3-диметил-6,9-диметокси-8-оксо-2-азаспиро [4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион III. Раствор 1.0 ммоль 5-фенилфуран-2,3-диона I и 1.0 ммоль спиропирролина II в 20 мл абсолютного бензола кипятили 4 ч (контроль методом ТСХ, элюенты – этилацетат–бензол, 1:5, этилацетат; проявляли 0,5% раствором хлоранила в толуоле), охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 80%, т.пл. 183–184°C (разл., этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), см⁻¹: 3207 ш (ОН, NH в ВВС), 1661 (C⁸=O), 1604 ш (CO в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. форма А: 1.53 с, 1.55 с (6H, C³(Me)₂), 2.32 центр АВ-система (2H, C⁴H₂), 3.69 с (3H, OMe), 3.76 с (3H, OMe), 5.73 с (1H, C⁵H), 7.05 с (1H, C²H), 7.26 с (1H, CH), 7.36 с (1H, CH), 7.44–7.99 гр.с (5H, Ph), 10.75 с (1H, NH), 15.66 уш.с (1H, OH); форма Б: 1.48 с, 1.50 с (6H, C³(Me)₂), 2.29 центр АВ-система (2H, C⁴H₂), 3.64 с (3H, OMe),

3.72 с (3H, OMe), 5.42 с (1H, C²H₂), 5.68 с (1H, C⁵H), 7.21 с (1H, CH), 7.31 с (1H, CH), 7.42–7.96 гр.с (5H, Ph), 10.42 с (1H, NH). Найдено, %: С 67.95; Н 6.15; N 3.29. C₂₄H₂₅NO₆. Вычислено, %: С 68.07; Н 5.95; N 3.31.

Рентгеноструктурное исследование соединения III выполнено на автоматическом дифрактометре Xcalibur E с CCD-детектором. Сбор данных осуществляли по стандартной методике [ω -сканирование с шагом 1°, λ 0.71073 Å (MoK α) при T 295(2) K] [9]. Эксперимент проведен для обломка жёлтого призматического кристалла размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа P2₁/c, *a* 16.534(2), *b* 13.514(2), *c* 9.9331(12) Å, β 96.761(13)°, *V* 2204.1(6) Å³, для брутто-формулы C₂₄H₂₅NO₆ *Z* 4, $d_{\text{расч}}$ 1.276 г/см³. В интервале индексов $-16 < h < 20$, $-15 < k < 16$, $-12 < l < 12$ собрано 9774 отражений, из них независимых 4506 (R_{int} 0.0791), 1625 с $I > 2\sigma(I)$. Полнота набора на углах $2.84 < \Theta < 26.00$ 99.9%. Структура была расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена с помощью программы SHELXL-97 [10] по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами). Атомы водорода групп NH и OH включены в уточнение независимо в изотропном приближении. Введена эмпирическая поправка на поглощение (μ 0.092 мм⁻¹). Окончательные параметры уточнения: *S* 0.991, *R_I* 0.0617, *wR₂* 0.0887 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], *R_I* 0.1947, *wR₂* 0.1251 (по всем отражениям). Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.155 и –0.149 е/Å³.

Список литературы

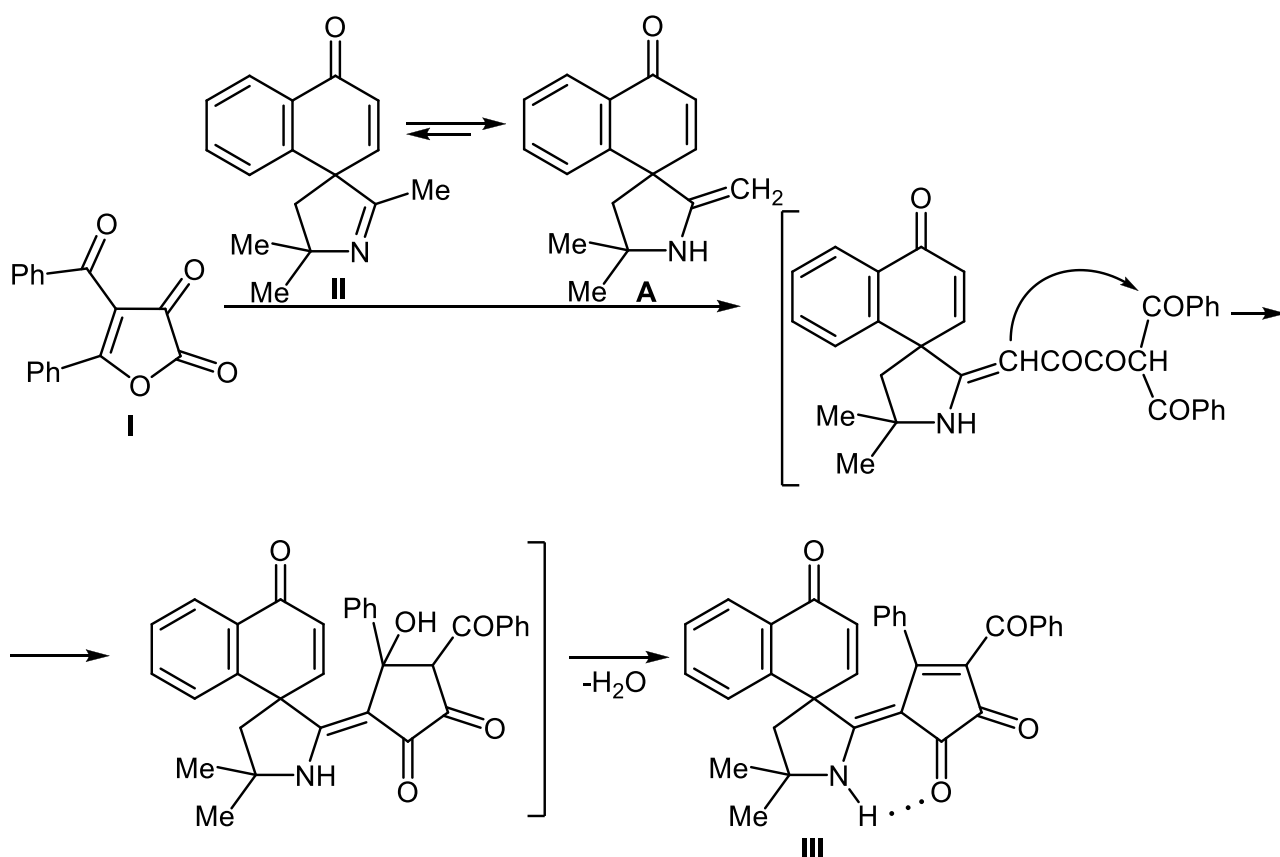
1. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов А.П., Колленц Г., Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шуров С.Н. Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов, Пермь, изд-во Перм. ун-та. 1994, 5.
2. Некрасов Д.Д., Шуров С.Н. ХГС. 2005, 1245.
3. Новиков А.А., Востров Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2005, 41, 1255.

4. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Милютин А.В. ЖОрХ. 1979, 15, 847.
5. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2009, 45, 743.
6. Халтурина В.В., Шуров С.Н., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2009, 45, 958.
7. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2011, 47, 1099.
8. Коновалова В.В., Рожкова Ю.С., Шкляев Ю.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, в печати.
9. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.32 (release 02-08-2013 CrysAlis171 .NET).
10. Sheldrick, G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

(Z)-3-Бензоил-5-(5',5'-диметил-4-оксо-4*H*-спиро[нафтаден-1,3'-пирролидин]-2'-илиден)-4-фенилциклопент-3-ен-1,2-дион

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]. Ранее нами описано взаимодействие 5-арилфуран-2,3-дионов с 1,3,3-триметил-2-азаспиро[4.5]дец-1-еном {2',5',5'-триметил-4',5'-дигидро-4*H*-спиро[нафтаден-1,3'-пиррол]-4-оном}, протекающее с образованием продуктов β-СН-ацилирования фурандионами таутомерной енаминоформы спиропирролона – (2*Z*,5*Z*)-1-арил-3-гидрокси-5-[5',5'-диметил-4-оксо-2'*H*,4*H*-спиро(нафтаден-1,3'-пирролидин)-2'-илиден]пент-2-ен-1,4-дионов [5]. В продолжение данных исследований нами предприняты попытки модификации структуры фуран-2,3-дионов с целью изменения региона направленности их взаимодействия с замещенными 1,3,3-триметил-2-азаспиро[4.5]дец-1-енами.

При взаимодействии 4-бензоил-5-фенилфуран-2,3-диола **I** с 2',5',5'-триметил-4',5'-дигидро-4*H*-спиро[нафтаден-1,3'-пиррол]-4-оном **II** в соотношении 1:1 при кипячении в абсолютном бензоле в течение 60 мин (до исчезновения ярко-желтой окраски исходного фурандиона) с хорошим выходом получен (Z)-3-бензоил-5-(5',5'-диметил-4-оксо-4*H*-спиро[нафтаден-1,3'-пирролидин]-2'-илиден)-4-фенилциклопент-3-ен-1,2-дион **III**, структура которого подтверждена РСА [6].



Соединение **III** – темно-бордовое кристаллическое вещество, легко растворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в воде и алканах.

По-видимому, при описываемом взаимодействии происходит ацилирование группы β -СН таутомерной енаминоформы **A** 2',5',5'-триметил-4',5'-дигидро-4*H*-спиро[нафтаден-1,3'-пиррол]-4-она **II** карбонильной группой в положении 2 4-бензоил-5-фенилфуран-2,3-диона **I**, раскрытие фурандионного цикла по связи O^I-C^2 и дальнейшая внутримолекулярная циклизация с отщеплением молекулы воды. Представленная реакция является примером построения стереорегулярного ансамбля из двух полифункциональных систем на основе прямой рециклизации 4-бензоил-5-фенилфуран-2,3-диона под действием замещенного 1-метил-2-азаспиро[4.5]дец-1-ена.

Следует отметить, что введение дополнительной бензоильной группы в положение 4 фурандионного цикла приводит к изменению ранее описанных взаимодействий.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 18.

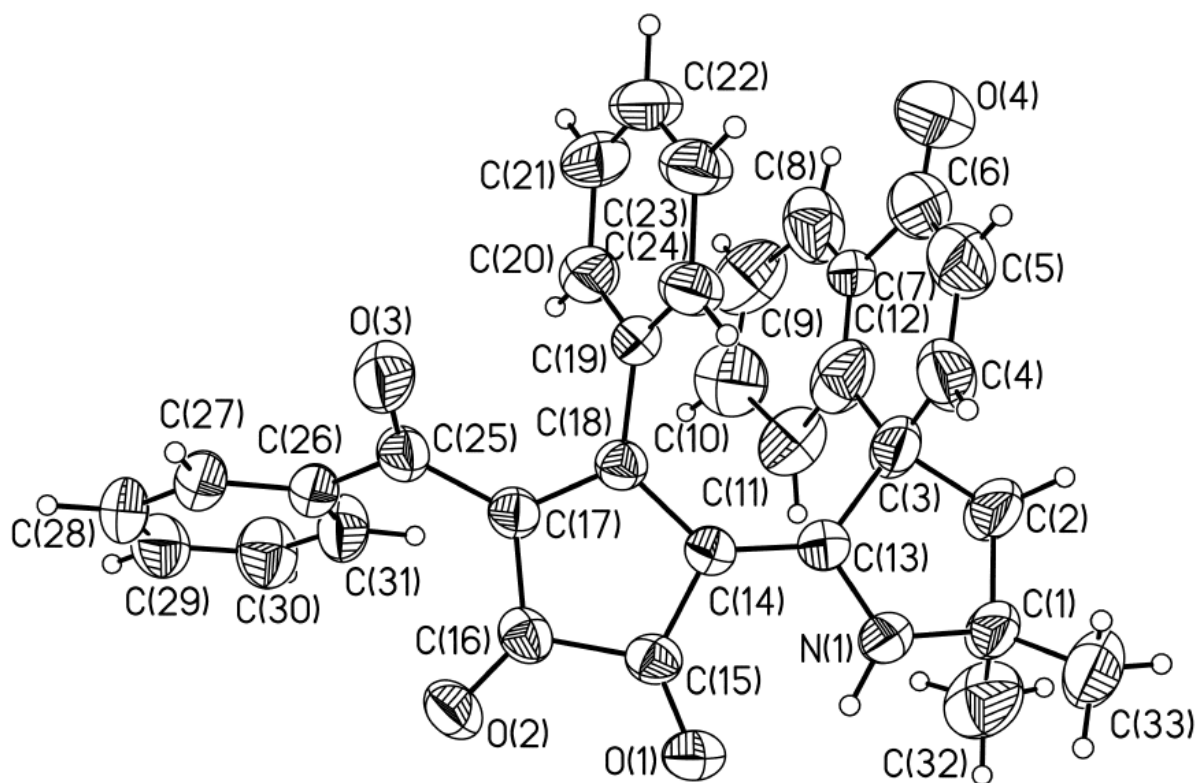


Рис. 18. Общий вид молекулы (Z)-3-бензоил-5-(5',5'-диметил-4-оксо-4H-спиро[нафтален-1,3'-пирролидин]-2'-илиден)-4-фенилциклопент-3-ен-1,2-диона **III**

Согласно данным РСА, темно-бордовые кристаллы соединения **III** кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе P-1 триклинной сингонии. Элементарная ячейка образована двумя кристаллографически независимыми молекулами с близкой геометрией. Длины связей и валентные углы молекулы близки между собой и близки к стандартным. Длины сопряжённой системы связей С–С диоксоциклопентенового фрагмента (включая длины связей с заместителями) в значительной степени выровнены (1.37–1.49 Å). При этом длина связи между двумя кетогруппами C¹⁵–C¹⁶ равна 1.55 Å, что близко к длине стандартной одинарной связи С–С и указывает на отсутствие сопряжения π-электронной плотности между данными группировками. Пиррольный фрагмент неплоский. Его ориентация относительно диоксоциклопентенового фрагмента определяется внутримолекулярной водородной связью NH⋯O.

(Z)-3-Бензоил-5-(5',5'-диметил-4-оксо-4H-спиро[нафтаден-1,3'-пирролин]-2'-илиден)-4-фенилциклопент-3-ен-1,2-дион III. Раствор 1.0 ммоль 4-бензоил-5-фенилфуран-2,3-диона **I** и 1.0 ммоль 2',5',5'-триметил-4',5'-дигидро-4H-спиро[нафтаден-1,3'-пиррол]-4-она **II** в 30 мл абсолютного бензола кипятили 60 мин, охлаждали, выпавший осадок соединения **III** отфильтровывали. Выход 89%, т.пл. 218–219°C (разл., этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), см⁻¹: 3263 ш (NH в BBC), 1689 (C²=O), 1655 ш (PhC=O, CO_{нафт.}), 1611 (C¹=O в BBC). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 1.50 с, 1.53 с (6H, 2Me), 2.21, 2.27 д. д (2H, CH₂, J 13.8 Гц), 5.88 д (1H, CH_{нафт.}), 6.89 д (1H, CH_{нафт.}), 6.95–7.81 гр.с (14H, 2Ph + C₆H₄), 10.74 с (1H, NH). Найдено, %: C 79.19; H 5.16; N 2.61. C₃₃H₂₅NO₄. Вычислено, %: C 79.34; H 5.04; N 2.80.

Рентгеноструктурное исследование соединения III выполнено для обломка чёрного призматического кристалла размером 0.25×0.20×0.15 мм на монокристалльном автоматическом дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной методике (MoK_α-излучение, T 295(2) К, ω-сканирование, шаг сканирования 1°) [7]. Поправку на поглощение не вводили из-за её малости (μ 0.086 мм⁻¹). На углах рассеяния 2.66 < θ < 28.28° собрано 24707 отражений, из них независимых 11991 (*R*_{int} 0.0255), 5591 отражений с *I* > 2σ(*I*). Сингония кристалла триклинная, *a* 9.8236(8), *b* 14.7005(10), *c* 18.8767(13) Å, α 101.190(6), β 98.939(6), γ 104.011(7)°, пространственная группа P-1. Комплектность для θ < 26.00° 97.1%. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL [8] по *F*² в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами). Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0553, *wR*₂ 0.1475 [для отражений с *I* > 2σ(*I*)], *R*₁ 0.1204, *wR*₂ 0.1630 (по всем отражениям) для *Z* 4, GOOF 1.015. Пики остаточной электронной плотности 1.063 и –0.316 еÅ⁻³.

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. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 1994, 5.
2. Некрасов Д.Д., Шуров С.Н. ХГС, 2005, 1245.
3. Новиков А.А., Востров Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2005, 41, 1255.
4. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Милютин А.В. ЖОрХ, 1979, 15, 847.
5. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1099.
6. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 1648.
7. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9 (release 23-03-2006 CrysAlis171 .NET).
8. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

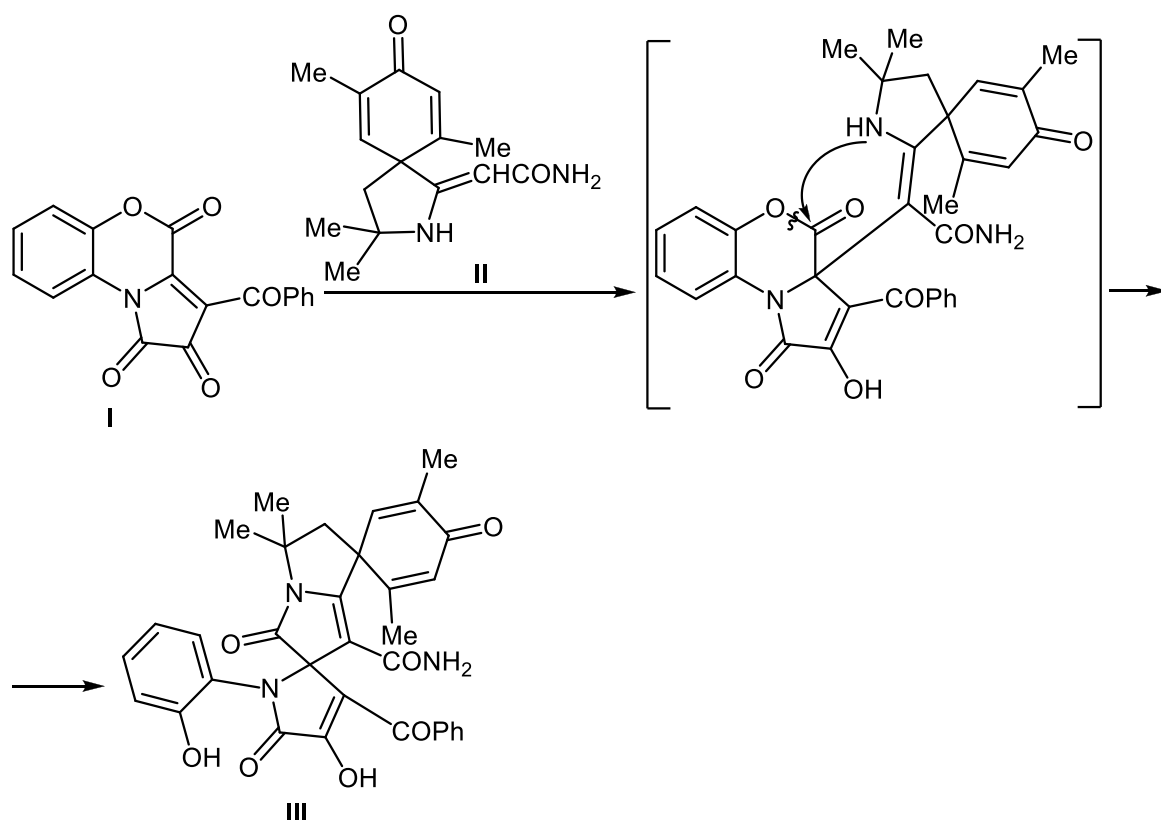
3-Бензоил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5''-метокси-2'',5'',5''-триметил-3',4'',5-триоксодиспиро[2,5-дигидро-1*H*-азол-2,2'-(2',5',6',7'-тетрагидро-3'*H*-азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(2'',5''-циклогексадиен)]-1'-карбоксамид

Аннелирование пирролдионного цикла бензоксазиноновым фрагментом приводит к образованию поликарбонильной гетероциклической системы пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона [1, 2].

В результате нуклеофильных превращений 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов, а именно их реакций с OH- и NH- моноклеофильными реагентами и NH,NH-, NH,OH-, NH,SH- бинуклеофильными реагентами получены карбонильные производные пяти- и шестичленных азагетероциклов, ансамблей азагетероциклов и конденсированных гетероциклических систем [1, 3–5].

Ранее нами описано взаимодействие 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 4',5'-дигидро-2',5',5''-триметил-4*H*-спиро[нафтаден-1,3'-пиррол]-4-оном и этил (2*Z*)-2-(3,3-диметил-8-оксо-2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)ацетатом, приводящее к образованию замещенных диспиро[азол-2,2'-(азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(дигидронафталин)]-3',4'',5-трионов [6] и мостиковых 7'-окса-2',12'-диазатетрацикло[6.5.1.0^{1,5}.0^{8,12}]-тетрадекановых систем [7, 8] соответственно. В продолжение исследований нуклеофильных превращений пирролобензоксазинтрионов с гетероциклическими енаминами класса спиропирролина, нами изучено взаимодействие 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов со спиропирролинами, содержащими дополнительную амидную группу, – замещенными амидами 2-(2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)уксусной кислоты. Эти соединения имеют три нуклеофильных центра – группу β-СН и группу NH енаминофрагмента, а также ацетамидную группу NH₂, – и направление первоначальной атаки одного из них при ацилировании могло определяющим образом сказаться на структуре образующихся веществ.

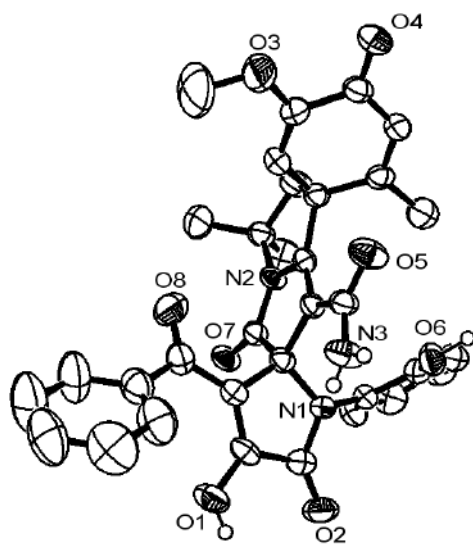
При нагревании 3-бензоилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона **I** с замещенным амидом 2-(2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден) уксусной кислоты **II** в абсолютном ацетонитриле в течение 2 мин (до исчезновения ярко-фиолетовой окраски исходного пирролобензоксазинтриона) с высоким выходом получен продукт последовательного нуклеофильного присоединения групп β -СН и NH енаминофрагмента соединения **II** к атомам углерода в положениях 3а и 4 пирролобензоксазинтриона **I** с промежуточным раскрытием бензоксазинового цикла по связи C^4-O^5 – 3-бензоил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5"-метокси-2'',5'',5''-триметил-3',4'',5-триоксодиспиро[2,5-дигидро-1*H*-азол-2,2'-(2',5',6',7'-тетрагидро-3'*H*-азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(2'',5''-циклогексадиен)]-1'-карбоксамид **III**, структура которого подтверждена данными РСА [9].



Соединение **III** – светло-желтое кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимое в спиртах, простых эфирах, галогенированных углеводородах, ароматических углеводородах, нерастворимое в алканах и воде, дающее положительную пробу на наличие енольной гидрокс-

сильной группы (вишнево-красное окрашивание) со спиртовым раствором хлорида железа (III).

Вероятно, образование соединения **III** происходит в результате последовательного нуклеофильного присоединения групп β -СН и NH енаминофрагмента соединения **II** к атомам углерода в положениях *3a* и *4* пирролобензоксазинтриона **I** с его дальнейшим раскрытием по связи C^4-O^5 , как это описано ранее для реакций пирролобензоксазинтрионов с 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами [10, 11] и спирогетероциклическими енаминами [6]. Следует отметить, что наиболее выгодным нуклеофильным реакционным центром соединения **II**, согласно квантово-химическому расчету полуэмпирическим методом AM1 (пакет Hyperchem 8.0), является ацетамидная группа NH_2 ($N^{\delta-} -0.401$), а не группы β -СН ($C^{\delta-} -0.061$) и NH ($N^{\delta-} -0.138$) енаминового фрагмента. Несмотря на это, группа NH_2 в данном взаимодействии участия не принимает.



*Рис. 19. Общий вид молекулы соединения **III***

Общий вид молекулы соединения **III** приведен на рисунке 19. Согласно данным РСА, бледно-жёлтые кристаллы соединения **III** кристаллизуются в центросимметричной пространственной группе моноклинной сингонии как сольват с молекулой ацетонитрила (1:1). Молекула имеет сложную стереометрию, поэтому на рисунке 19 обозначены только атомы азота и кислорода. Все длины связей и углы характерны для данного класса соединений. В кристаллической

упаковке присутствует система внутримолекулярных водородных связей с участием групп CONH_2 , OH и $\text{C}^3=\text{O}$, $\text{C}^4=\text{O}$.

Описанная реакция представляет собой пример региоселективного способа синтеза ранее недоступной бис-спиро-гетероциклической системы диспиро[азол-2,2'-(азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(2'',5''-циклогексадиена)], содержащей целенаправленно варьируемые функциональные заместители в нескольких положениях обоих гетероциклов.

3-Бензоил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5''-метокси-2'',5',5'-триметил-3',4'',5-триоксодиспиро[2,5-дигидро-1*H*-азол-2,2'-(2',5',6',7'-тетрагидро-3'*H*-азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(2'',5''-циклогексадиен)]-1'-карбоксамид III. Раствор 1.0 ммоль пирролобензоксазинтриона **I** и 1.0 ммоль ацетамида **II** в 20 мл абсолютного ацетонитрила кипятили 2 мин, охлаждали, выпавший осадок соединения **III** отфильтровывали. Выход 90%, т.пл. 220–222°C (этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3465, 3361 (NH_2), 3175 ш (OH), 1744, 1713 ($\text{C}^5=\text{O}$, $\text{C}^3=\text{O}$), 1662 ($\text{C}^4=\text{O}$, CONH_2), 1625 (COPh). Спектр ЯМР ^1H (300.1 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 1.38 с (3H, Me), 1.68 с, 1.91 с (6H, 2Me), 2.27, 2.72 д.д (2H, C^6H_2 , J 14.0 Гц), 3.48 с (3H, OMe), 5.20 с (1H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 5.82 уш.с (2H, NH_2), 6.03 с (1H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.90–7.89 гр.с (9H, Ph + C_6H_4), 9.92 с (1H, $\text{OH}_{\text{фенол.}}$), 12.42 уш.с (1H, $\text{OH}_{\text{енол.}}$). Найдено, %: C 66.54; H 5.02; N 6.95. $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_8$. Вычислено, %: C 66.55; H 4.91; N 7.06.

Рентгеноструктурное исследование соединения III выполнено на автоматическом дифрактометре Xcalibur-3 с CCD-детектором (Oxford-Diffraction). Сбор данных осуществляли по стандартной методике [ω -сканирование с шагом 1° , MoK_α -излучение, 295(5) K] с использованием программы CrysAlisPro [12]. Коррекцию абсорбции не проводили из-за её малости (μ 0.094 mm^{-1}). На углах рассеяния $2.86 < \theta < 26.38^\circ$ собрано 6587 отражений, 2369 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Сингония кристалла моноклинная, a 29.4226(8), b 16.8116(11), c 14.2177(13) Å, β 113.527(19)°, пространственная группа C2/c. Комплектность для $\theta < 26.38^\circ$ 99.7%. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL [13] по F^2 . Окончатель-

ные параметры уточнения: R_1 0.0531, wR_2 0.1239 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1253, wR_2 0.1288 (по всем отражениям), GOOF 1.003. Пики остаточной электронной плотности 0.248 и -0.457 \AA^{-3} .

Список литературы

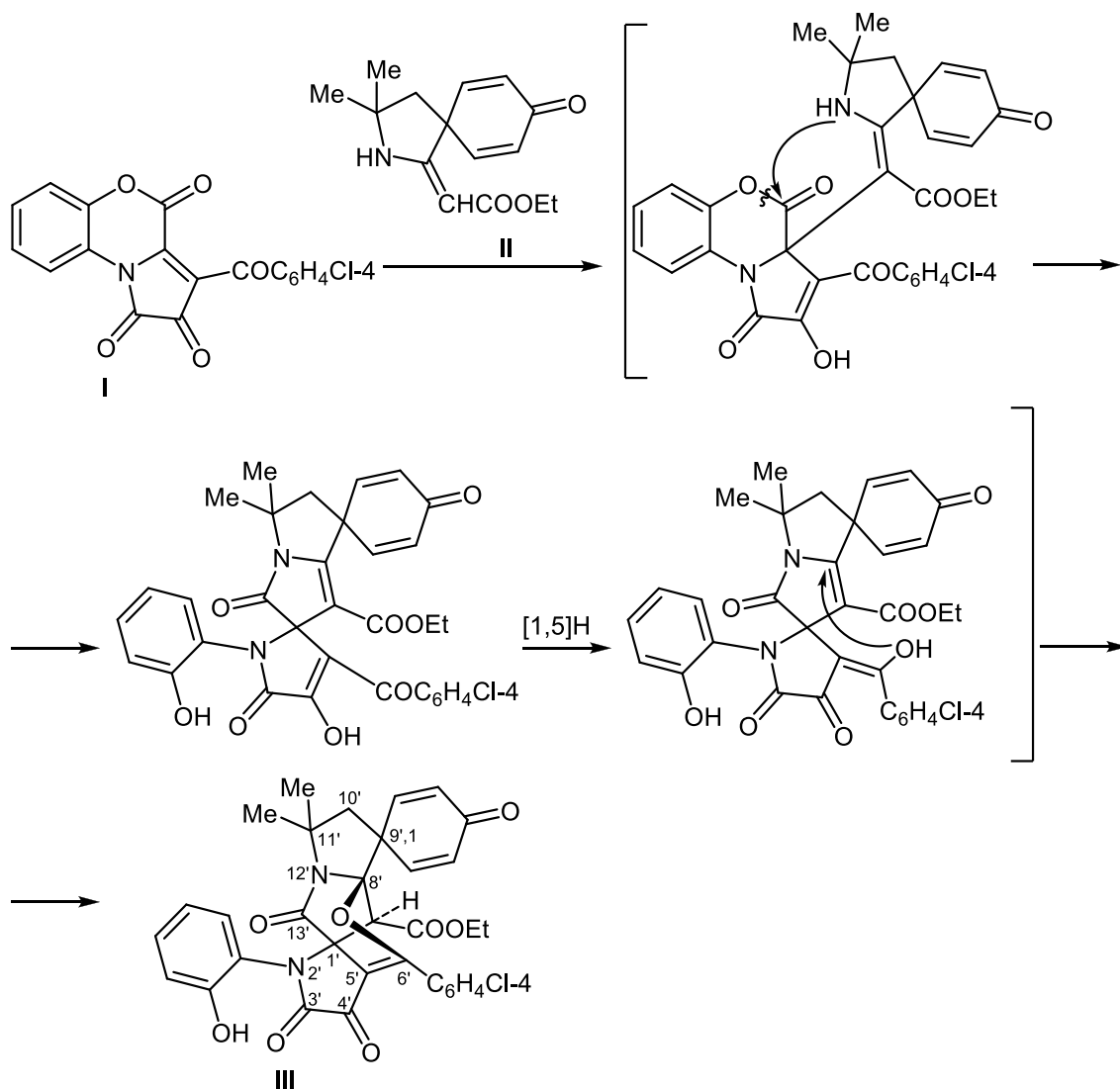
1. Машевская И.В., Масливец А.Н. ХГС, 2006, 3.
2. Масливец А.Н., Машевская И.В., Смирнова Л.И., Красных О.П., Шуров С.Н., Андрейчиков Ю.С. ЖОрХ, 1992, 28, 2545.
3. Машевская И.В., Алиев З.Г., Мажукин Д.Г., Попов С.А., Тихонов А.Я., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2008, 44, 1202.
4. Бабенышева А.В., Масливец В.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2007, 43, 1579.
5. Бабенышева А.В., Лисовская Н.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2007, 43, 634.
6. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 1257.
7. Коновалова В.В., Стряпунина О.Г., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 1515.
8. Коновалова В.В., Стряпунина О.Г., Шкляев Ю.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 276.
9. Konovalova V.V., Rozhkova Yu.S., Shklyayev Yu.V., Slepukhin P.A., Maslivets A.N. Arkivoc., 2014, (iv), 124.
10. Рачева Н.Л., Шкляев Ю.В., Рожкова Ю.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2007, 43, 1335.
11. Mashevskaya I.V., Duvalov A.V., Rozhkova Yu.S., Shklyayev Yu.V., Racheva N.L., Bozdyreva Ks.S., Maslivets A.N. Mendeleev Commun., 2004, 14, 75.
12. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9 (release 23-03-2006 CrysAlis171 .NET).
13. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

Этил (14'S*,1'R*,8'R*)-2'-(2-гидроксифенил)-11',11'-диметил-3',4,4',13'-тетраоксо-6'-(4-хлорфенил)спиро[2,5-циклогексадиен-1,9'-(7'-окса-2',12'-диазатетрацикло[6.5.1.0^{1,5}.0^{8,12}]тетрадец-5'-ен)]-14'-карбоксилат

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

Ранее нами показано, что 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные 1,4-бензоксазин-2-оновым фрагментом, — 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы реагируют со спиро-гетероциклическим енамином — 2',5',5'-триметил-4',5'-дигидро-4*H*-спиро[нафтален-1,3'-пиррол]-4-оном как 1,3-СН,НН-бинуклеофилом по схеме с последовательной атакой группами β-СН и НН енаминофрагмента таутомерной енаминоформы спиронафталенпирролона атомов углерода в положениях 3*a* и 4 пирролобензоксазинтрионов соответственно с расщеплением оксазинового цикла пирролобензоксазинтрионов по связи С⁴–О⁵ и образованием замещенных диспиро[азол-2,2'-(азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(дигидронафталинов)] [3]. В продолжение исследования данной реакции нами изучено взаимодействие этих пирролобензоксазинтрионов со спирогетероциклическим енамином, содержащим дополнительную функциональную сложноэфирную группу.

При взаимодействии 3-(4-хлорбензоил)пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона **I** с (*Z*)-этил 2-(3,3-диметил-8-оксо-2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)ацетатом **II** в соотношении 1:1 при кипячении в абсолютном бензоле в течение 5 мин (до исчезновения фиолетовой окраски исходного пирролобензоксазинтриона) с высоким выходом получен этил (14'S*,1'R*,8'R*)-2'-(2-гидроксифенил)-11',11'-диметил-3',4,4',13'-тетраоксо-6'-(4-хлорфенил)спиро[2,5-циклогексадиен-1,9'-(7'-окса-2',12'-диазатетрацикло-[6.5.1.0^{1,5}.0^{8,12}]тетрадец-5'-ен)]-14'-карбоксилат **III**, структура которого подтверждена РСА [4].



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

По-видимому, на первой стадии взаимодействия происходит присоединение активированной группы β -СН спиропирролина **II** к атому углерода в положении 3а пирролобензоксазинтриона **I** с последующим замыканием пиррольного цикла вследствие внутримолекулярной атаки аминогруппой енаминофрагмента спиропирролина **II** лактонной карбонильной группы бензоксазинонового цикла пирролобензоксазинтриона и его раскрытием по связи C^4-O^5 , как описано для реакций этих пирролобензоксазинтрионов с 1-метил-3,4-

дигидроизохинолинами [5]. На второй стадии взаимодействия происходит внутримолекулярное нуклеофильное присоединение енольной группы ОН к активированной двойной связи с образованием мостикового соединения **III**. Ранее подобная внутримолекулярная циклизация наблюдалась для продуктов взаимодействия пирролобензоксазинтрионов с α -енаминоэфирами [6].

Описанная внутримолекулярная циклизация диспиро[азол-2,2'-(азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(дигидронафталина)] приводит к региоселективному построению малодоступной функционализированной мостиковой системы 7'-окса-2',12'-диазатетрацикло[6.5.1.0^{1,5}.0^{8,12}]тетрадекана. Соединение **III** представляет собой мостиковый аналог пирролизидиновых алкалоидов, а указанная реакция – новый подход к их синтезу. Следует отметить, что производные пирролизидиновых алкалоидов обладают важными фармакологическими свойствами [7], причем наиболее заметными среди них являются оксид индицина, платифиллин и саррацин, занимающие значительное место среди лекарственных препаратов онкологического и спазмолитического направления.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 20.

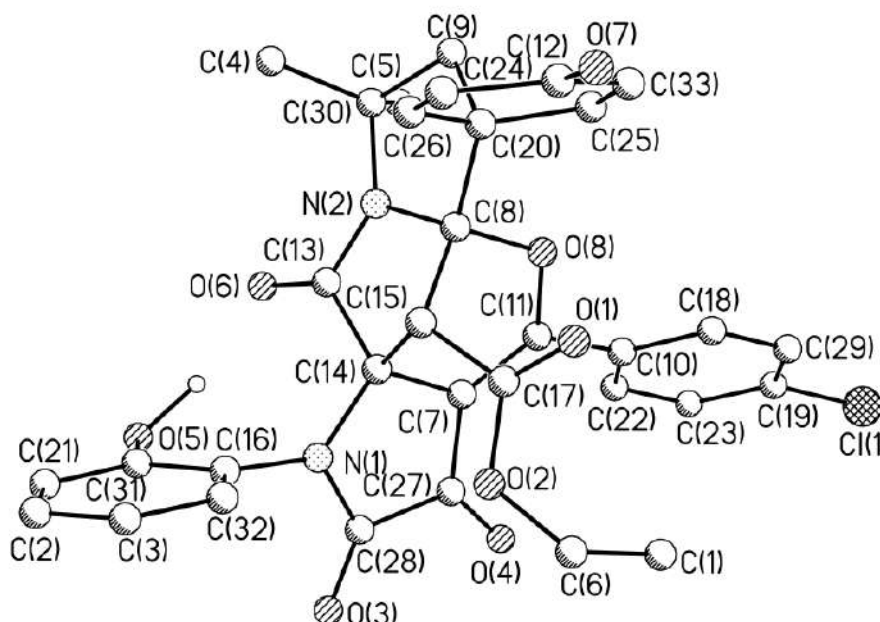


Рис. 20. Общий вид молекулы этил (14'S*,1'R*,8'R*)-2'-(2-гидроксифенил)-11',11'-диметил-3',4,4',13'-тетраоксо-6'-(4-хлорфенил)спиро[2,5-циклогексадиен-1,9'-(7'-окса-2',12'-диазатетрацикло[6.5.1.0^{1,5}.0^{8,12}]тетрадец-5'-ен)]-14'-карбоксилата **III** по данным РСА

Согласно данным РСА, светло-жёлтые кристаллы соединения **III** кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе $P-1$ триклинной сингонии в виде сольвата с разупорядоченной в две позиции молекулой этилацетата. Вследствие сложной геометрии молекулы, кристаллическая упаковка оказывается достаточно рыхлой, содержащей каналы, ориентированные вдоль оси Ob и заполненные молекулами сольвата. Ярко выраженные укороченные межмолекулярные контакты в упаковке отсутствуют. Длины связей молекулы **III** довольно типичны для сопряжённых гетероциклических систем. Пирролидиндионовый фрагмент $N^1C^{14}C^7C^{27}C^{28}$ неожиданно плоский, отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости не превышает 0.01 Å. Гидроксифенильный заместитель при N^1 развернут на угол 81.5° относительно плоскости пирролидиндионного фрагмента, вероятно, из-за наличия внутримолекулярной водородной связи $O^5-H^5 \cdots O^6$ (см. рисунок 20).

Этил (14'S*,1'R*,8'R*)-2'-(2-гидроксифенил)-11',11'-диметил-3',4,4',13'-тетраоксо-6'-(4-хлорфенил)спиро[2,5-циклогексадиен-1,9'-(7'-окса-2',12'-диазатетрацикло[6.5.1.0^{1,5}.0^{8,12}]тетрадец-5'-ен)]-14'-карбоксилат III. Раствор 1.0 ммоль пирролдиона **I** и 1.0 ммоль (*Z*) этил 2-(3,3-диметил-8-оксо-2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)ацетата **II** в 20 мл абсолютного бензола кипятили 5 мин, охлаждали, выпавший осадок соединения **III** отфильтровывали. Выход 97%, т.пл. $154-156^\circ\text{C}$ (этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), cm^{-1} : 3227 (ОН), 1726 (COOEt , $C^{3'}=O$, $C^{4'}=O$, $C^{13'}=O$), 1670 ($C^{4'}=O$). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 0.95 т (3H, OCH_2Me , J 7.2 Гц), 1.31 с, 1.54 с (6H, 2Me), 2.54 (центр системы *AB* 2H, $C^{10'}\text{H}_2$), 3.65 с (1H, $C^{14'}\text{H}$), 3.86 к (2H, OCH_2Me , J 7.0 Гц), 6.30–7.97 гр.с (12H, $3\text{C}_6\text{H}_4$), 9.92 с (1H, ОН фенол.). Найдено, %: С 64.34; Н 4.47; N 4.41. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: С 64.45; Н 4.42; N 4.55.

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Рентгеноструктурный анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Xcalibur-3 с CCD-детектором (Oxford-Diffraction). Сбор данных осуществляли по стандартной методике [ω -сканирование, шаг сканирования 1° , длина волны используемого

излучения λ 0.71073 Å (MoK $_{\alpha}$), с использованием программы CrysAlis [8]. Эксперимент проведен для обломка светло-жёлтого призматического кристалла размером 0.24×0.13×0.13 мм при T 295(2) К. Сингония кристалла триклинная, пространственная группа P-1, a 10.4713(13), b 10.8838(13), c 16.527(2) Å, α 72.506(10), β 88.418(10), γ 71.617(11)°, V 1700.0(4) Å³. C₃₇H₃₅ClN₂O₁₀. Z 2, d 1.374 г/см³. В интервале индексов $-4 < h < 13$, $-14 < k < 14$, $-21 < l < 21$ собрано 13890 отражений, из них независимых 8093 (R_{int} 0.0238), 3597 с $I > 2\sigma(I)$. Полнота набора на углах $2.76 < \Theta < 28.28$ 96.0%, на углах $2.76 < \Theta < 26.00$ 97.3%. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL [9] по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами). Атом водорода группы OH включён в уточнение независимо в изотропном приближении. Ввиду сильного перекрывания тепловых эллипсоидов компонент разупорядочения, молекула сольвата уточнена в частично изотропном приближении (введение команды ISOR 0.01 в файл инструкции .ins программы SHELXL). Коррекцию абсорбции не проводили из-за её малости (μ 0.175 мм⁻¹). Окончательные параметры уточнения: S 1.006, R_1 0.0499, wR_2 0.1133 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1062, wR_2 0.1193 (по всем отражениям). Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.331 и -0.243 е/Å³. Данные рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 905370).

Список литературы

1. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пиррол-2,3-дионы. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 2005, 126.
2. Машевская И.В., Масливец А.Н. 2,3-Дигидро-2,3-пиррол-2,3-дионы, конденсированные с различными гетероциклами стороной [a], и их бензо[b]аналоги: синтез, химические свойства, практическое применение. Пермь: изд-во ПГСХА, 2003, 140.

3. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 1257.
4. Коновалова В.В., Стряпунина О.Г., Шкляев Ю.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 276.
5. Рачева Н.Л., Шкляев Ю.В., Рожкова Ю.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2007, 43, 1335.
6. Рачева Н.Л., Алиев З.Г, Масливец А.Н. ЖОрХ, 2008, 44, 1197.
7. Семенов А.А., Карцев В.Г. Основы химии природных соединений. Том 2. Изд-во ICSPF press, 2009, 45.
8. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9 (release 23-03-2006 CrysAlis171 .NET).
9. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

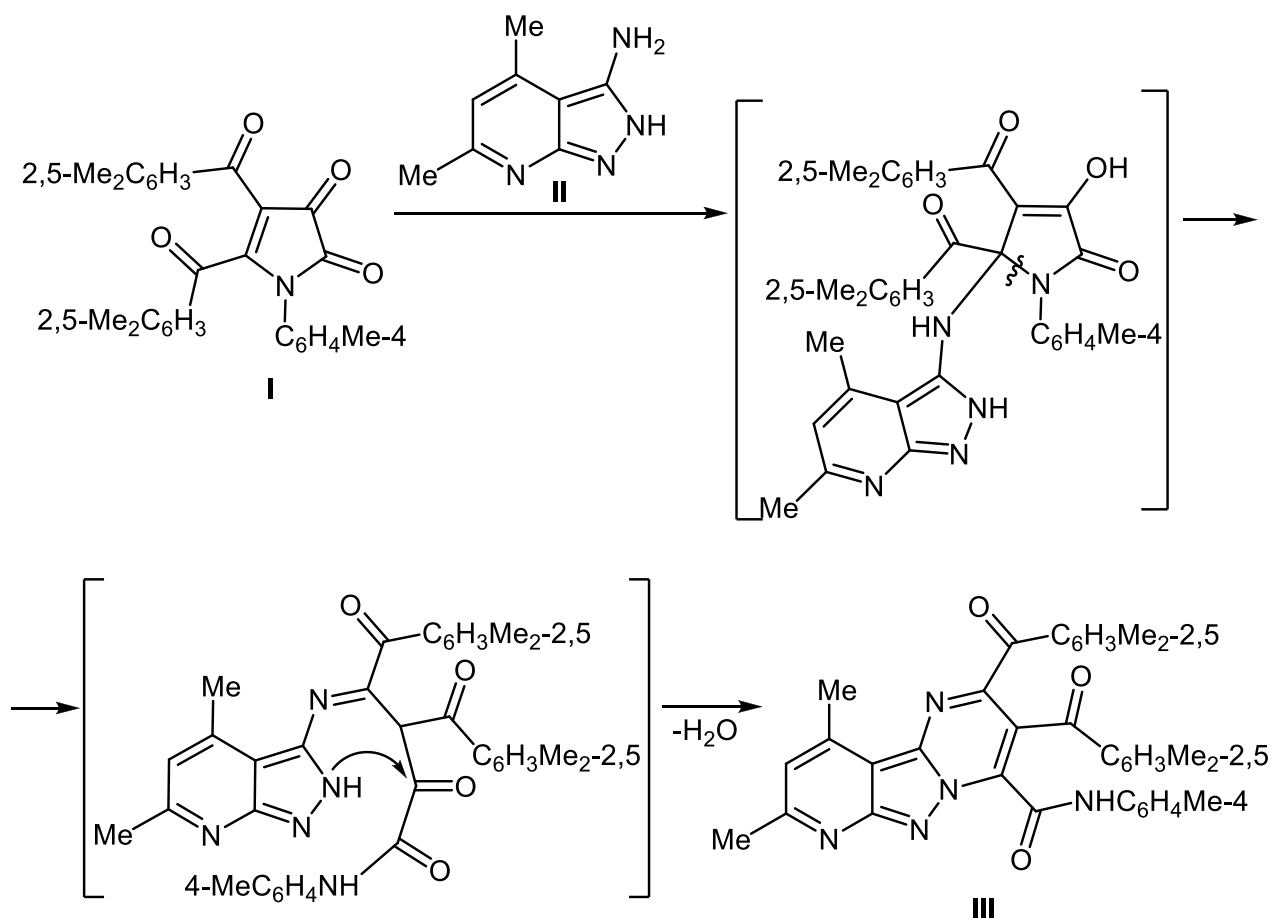
2,3-Бис(2,5-диметилбензоил)-8,10-диметил-*N*-(4-толил)пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксаимид

При взаимодействии 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионон с нуклеофилами возможна реализация нескольких реакционных направлений в зависимости от структуры нуклеофилов. Описаны рециклизации 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием ариламинон [1] и замещенных гидразинон [2], протекающие с участием атонон углерода в положении 5 и карбонильной группы ароильного заместителя в положении 4 1*H*-пиррол-2,3-дионон, а также спиро-бисгетероциклизации под действием ациклического [3] и гетероциклического [4] енаминон, протекающие с участием атонон углерода в положении 5 и карбонильной группы ароильного заместителя в положении 5 1*H*-пиррол-2,3-дионон. Данные о реакциях этих пирролдионон с NH,NH 1,3-бинуклеофилами в литературе отсутствуют.

При кипячении раствора 1-(4-толил)-4,5-бис(2,5-диметилбензоил)-1*H*-пиррол-2,3-дионон **I** [5] и 3-амино-4,6-диметил-2*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридина **II** [6] в соотношении 1:1 в абсолютном толуоле в течение 3 ч (контроль методом ТСХ) с хорошим выходом получен 2,3-бис(2,5-диметилбензоил)-8,10-диметил-*N*-(4-толил)пиридо[2',3':3,4]пиразоло-[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксаимид **III**, структура которого подтверждена РСА [7].

Соединение **III** – ярко-желтое кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, легкорастворимое в ДМФА и ДМСО, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде, не дающее положительной пробы на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

Образование соединения **III** происходит, по-видимому, вследствие первоначального присоединения первичной аминогруппы соединения **II** к атому углерода в положении 5 1*H*-пиррол-2,3-дионон **I**, расщепления пирролдиононового цикла по связи N¹–C⁵ и последующей внутримолекулярной циклизации с участием эндоциклической аминогруппы соединения **II** и кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента.



Пиридо[2',3':3,4]пиазоло[1,5-*a*]пиаимидины привлекают внимание исследователей в качестве потенциальных биологически активных соединений. Некоторые из них проявляют цитотоксическую активность [8]. Описаны методы синтеза данной гетероциклической системы, основанные на взаимодействии 2-аминопиазоло[1,5-*a*]пиаимидинов или 3-аминопиазоло[3,4-*b*]пиаридинов с 1,3-дикарбонильными соединениями [8–15], 3-аминопиазоло[3,4-*b*]пиаридинов с *N*-арил-3-оксобутантиоамидами [16], α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями [8, 14, 17], с соединениями, содержащими в своем составе енольный, ентиольный или енаминовый фрагменты с одной или двумя электроноакцепторными группами в β -положении этих фрагментов [12–14, 17–22]. Кроме этого пиридо[2',3':3,4]пиазоло[1,5-*a*]пиаимидины могут быть синтезированы взаимодействием 3-(*N,N*-диметиламинометиленамино)пиазоло[3,4-*b*]пиаридинов, получаемых реакцией 3-аминопиазоло[3,4-*b*]пиаридинов с ДМФА и $POCl_3$,

с 1-фенилпропан-2-оном [17] или производными цианоуксусной кислоты [13, 23–25], а также окислением тетрагидропиrido[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов, получаемых последовательным взаимодействием 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридинов с альдегидами и алкенами [26]. Однако в литературе отсутствуют сведения о синтезе пиrido[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов с несколькими электроноакцепторными заместителями в пиримидиновом ядре.

Описанная нами реакция представляет собой пример реализации нового направления рециклизации замещенных 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием нуклеофильного реагента, а также синтеза конденсированной гетероциклической системы пиrido[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидина с недоступным ранее сочетанием заместителей.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 21.

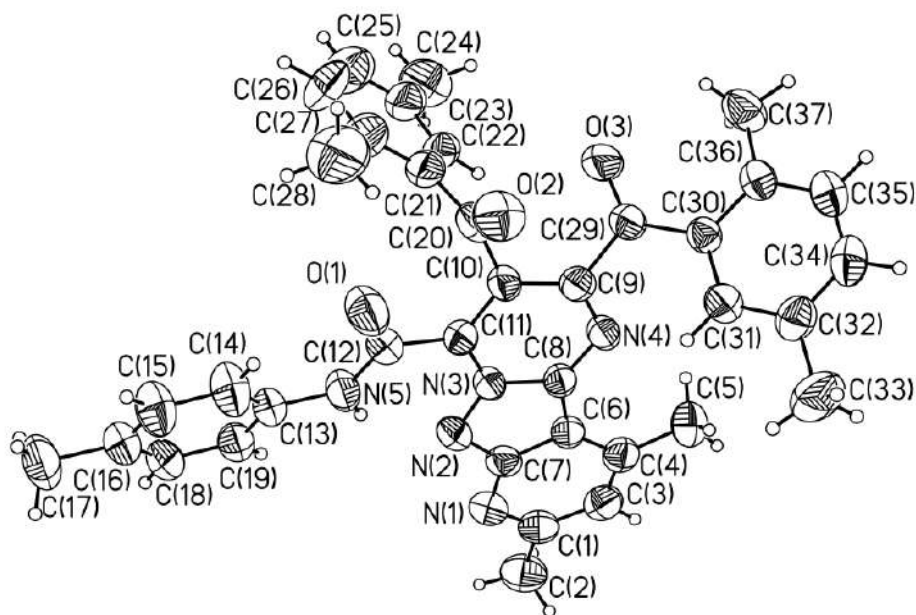


Рис. 21. Соединение **III** согласно данным PCA в тепловых эллипсоидах 50% вероятности

Пространственное строение соединения довольно типично для такого класса веществ. Конформация молекулы определяется, с одной стороны, наличием ВВС типа $\text{NH}\cdots\text{N}$, закрепляющей амидную группу в плоскости гетероцикла, а с другой стороны, взаимным отталкиванием карбонильных фрагментов, выводящим ароильные фрагменты из этой плоскости.

2,3-Бис(2,5-диметилбензоил)-8,10-диметил-N-(4-толил)пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-a]пиримидин-4-карбоксамид III. Раствор 1.0 ммоль соединения **I** и 1.0 ммоль соединения **II** в 20 мл абсолютного толуола кипятили 3 ч (контроль методом ТСХ, элюент – бензол–этилацетат, 5:1; проявляли парами йода), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из толуола. Выход 79%, т.пл. 215–216°C (толуол). ИК спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 3188 (NH), 1689 (C=O), 1673 (C=O), 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 2.12 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 2.30 с (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 2.67 с (3H, Me), 2.70 с (3H, Me), 7.10–7.63 гр.с (11H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 11.20 с (1H, NH). Найдено, %: C 74.64; H 5.54; N 11.78. $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.60; H 5.58; N 11.76.

Рентгеноструктурный анализ соединения III выполнен по стандартной процедуре [27] на четырёхкружном автоматическом дифрактометре Xcalibur S [$\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) K, $\omega/2\theta$ -сканирование с шагом сканирования 1°]. Для анализа использован жёлтый призматический кристалл размером 0.25×0.20×0.15 мм. Поправку на поглощение не вводили из-за её малости (μ 0.082 мм^{-1}). Кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a 10.0418(15), b 11.8931(12), c 14.0578(15) Å, α 86.919(8), β 69.547(11), γ 87.175(10)°, V 1569.9(3) Å³, Z 2. На углах рассеяния $2.72 < \theta < 26.37^\circ$ собрано 13697 отражений, из них независимых 6392 (R_{int} 0.0273), 2758 отражений с $I > 2\sigma(I)$, завершённость эксперимента для θ 26.37° 99.5%. Структура решена прямым методом, уточнена полноматричным МНК по F^2 с использованием программного пакета SHELXTL [28]. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0458, wR_2 0.1048 [$I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1056, wR_2 0.1109 (по всем отражениям), $GOOF$ 1.000, $\Delta\rho$ 0.297/–0.212 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$.

Список литературы

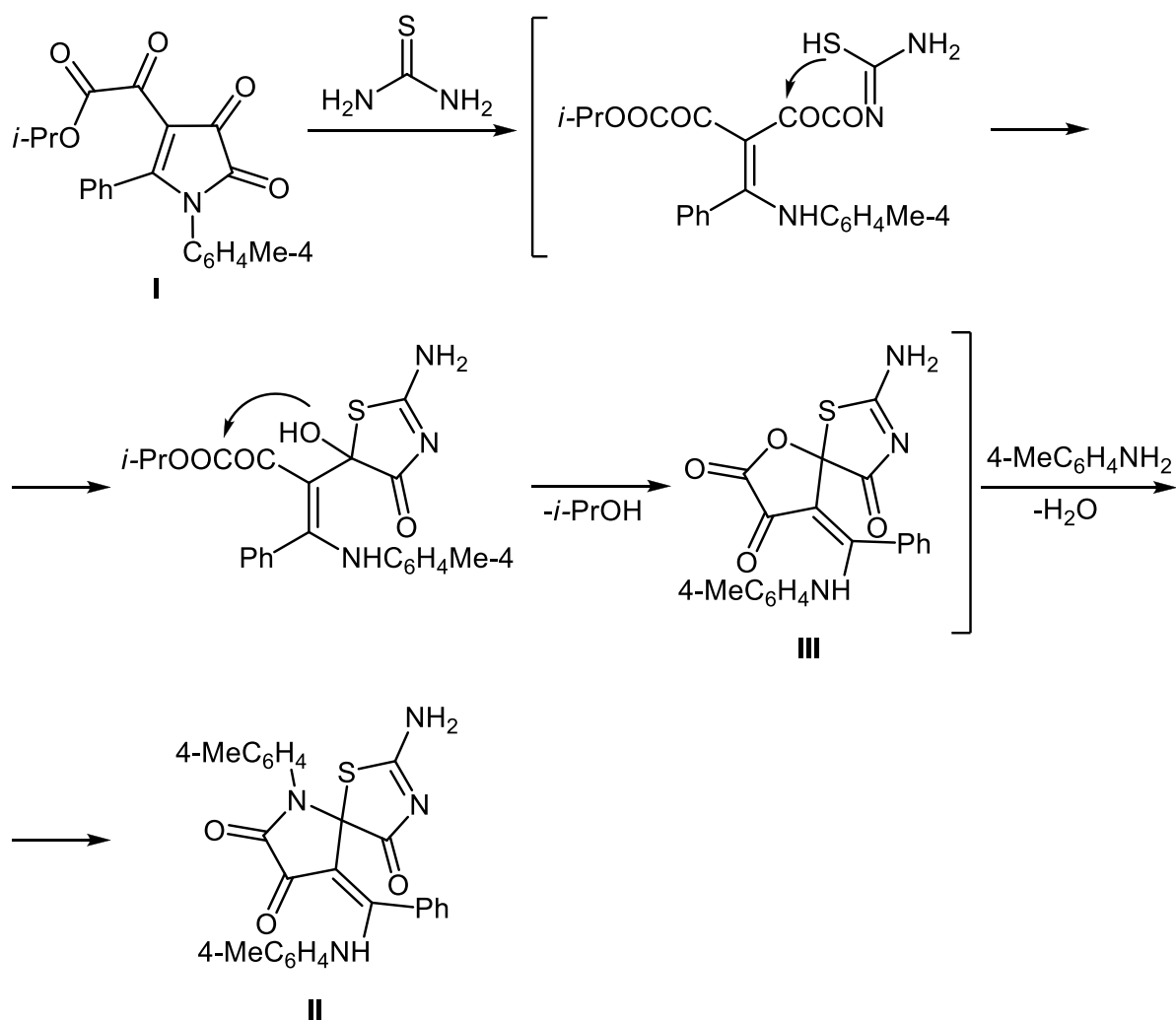
1. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 1101.
2. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 1540.

3. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 876.
4. Силайчев П.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 958.
5. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 259.
6. Калме З.А., Ролофф Б., Пелчер Ю.Э., Попелис Ю.Ю., Хаген Ф., Дубур Г.Я. ХГС, 1992, 28, 1218.
7. Силайчев П.С., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 1219.
8. Poreba K., Opolski A., Wietrzyk J., Kowalska M. Arch. Parmazie, 2001, 334, 219.
9. Ried W., Peuchert K.-P. Liebigs Ann. Chem., 1965, 682, 141.
10. Kočevár M., Stanovnik B., Tišler M. J. Heterocyclic. Chem., 1978, 15, 1175.
11. Deeb A. Collect. Czech. Chem. Commun., 1991, 56, 1560.
12. Krishnaiah A., Narsaiah B. J. Fluorine Chem., 2001, 109, 183.
13. Gad-Elkareem M.A.M., Abdel-Fattah A.M., Elneairy M.A.A. Can. J. Chem., 2007, 85, 592.
14. El-Enany M.M., El-Meligie S.E.M., Abdou N.A., El-Nassan H.B. J. Chem. Research, 2010, 470.
15. El-Essawy F.A. Syn. Commun., 2010, 40, 877.
16. Britsun V.N. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2008, 44, 1262.
17. Hussein A.M., Ishak E.A., Atalla A.A., Hafiz S.A., Elnagdi M.H. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2007, 182, 2897.
18. Reddy A.C., Narsaiah B., Venkatratnam R.V. J. Fluorine Chem., 1997, 86, 127.
19. Ryabukhin S.V., Plaskon A.S., Volochnyuk D.M., Pipko S.E., Tolmachev A.A. Heterocycles, 2008, 75, 583.
20. Metwally M.A., Etman H.A., Gafer H.E., Khalil A.M. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2008, 44, 715.
21. Bondock S., Fadaly W., Metwally M.A. Eur. J. Med. Chem, 2009, 44, 4813.
22. Maximov N.B., Mykhailiuk P.K., Kisel A.I., Voitenko Z.V., Tolmachev A.A. Synthesis, 2011, 1465.

- 23.Elneairy M.A.A. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2003, 178, 2201.
- 24.Elneairy M.A.A., Gad-Elkareem M.A.M., Taha A.M. Heteroatom Chem., 2007, 18, 399.
- 25.Fattah A.M.A., Elneairy M.A.A., Gad-Elkareem M.A.M. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2007, 182, 1351.
- 26.Kanth S.R., Reddy G.V., Maitraie D., Narsaiah B., Rao P.S., Kumar K.R., Sridhar B. J. Fluorine Chem., 2006, 127, 1211.
- 27.CrysAlis Pro, Version 171.33.66, Oxford Diffraction Ltd.
- 28.Sheldrick G.M., Acta Crystallogr., Sec. A, 2008, 64, 112.

**2-Амино-6-*n*-толил-9-[*n*-толиламино(фенил)метилден]-1-тиа-3,6-
дiazаспиро[4.4]нон-2-ен-4,7,8-трион**

Реакции моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов с тиомочевинной ранее не описаны. Нами при взаимодействии 4-изопропоксалил-1-*n*-толил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона [изопропил 2-(4,5-диоксо-1-*n*-толил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил)-2-оксоацетата] **I** [1] с тиомочевинной в соотношении 1:1 в кипящей смеси абсолютных хлороформа и 1,4-диоксана в течение 30 мин (контроль методом ТСХ) получен 2-амино-6-*n*-толил-9-[*n*-толиламино(фенил)метилден]-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-2-ен-4,7,8-трион **II**, структура которого подтверждена РСА [2].



Образование соединения **II** происходит, по-видимому, вследствие первоначального присоединения аминогруппы тиомочевины к атому углерода в положении 2 пирролдиона **I**, расщепления пирролдионового цикла по связи N^1-C^2 и последующего замыкания тиазольного цикла вследствие внутримолекулярного нуклеофильного присоединения группы SH изомерной меркаптоиминной формы тиомочевины к кетонной карбонильной группе с образованием полуацетальной гидроксильной группы. Эта группа OH, в свою очередь, атакует сложноэфирную карбонильную группу с отщеплением изопропилового спирта и внутримолекулярным замыканием фуранового цикла с образованием соединения **III**. Аналогичная схема рециклизации наблюдалась нами при взаимодействии пирролдиона **I** с NH_2CH 1,3-бинуклеофилами (имидами димедона) [3]. На последней стадии реакции соединение **III** подвергается аминированию *пара*-толиламином, образующимся, вероятно, в результате побочной реакции расщепления цикла пирролдиона **I** по связям N^1-C^2 и N^1-C^5 под действием тиомочевины.

Согласно результатам РСА (см. рисунок 22), молекула соединения **II** кристаллизуется в виде сольвата с ДМСО в соотношении 1:2. Длины связей и валентные углы соединения близки к стандартным. Фенильный и толильные заместители развёрнуты под большим углом к пиррольному циклу. При этом фенильный заместитель сориентирован приблизительно в плоскости тиазольного цикла и пространственно сближен с ним [межатомное расстояние $C^6...C^{16}$ 3.241(3) Å], что должно обеспечивать перекрывание сопряжённых π -систем и стабилизировать заданную конформацию молекулы. Ориентация *пара*-толиламиногруппы относительно плоскости атомов $N^4C^{24}C^{25}$ определяется наличием ВВС $N^4H^4...O^3$. Молекулярная упаковка (рисунок 23) образована системой МВС, объединяющих молекулы в димеры, укладка которых образует каналы, заполненные молекулами ДМСО. Параметры водородных связей приведены ниже в таблице 2.

D–H···A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H···A})$	Угол DHA	$d(\text{D···A})$	A
$\text{N}^4\text{–H}^4\cdots\text{B}$	0.860	1.997	138.26	2.700(3)	O^3
$\text{N}^3\text{–H}^3\cdots\text{B}$	0.96(3)	1.95(3)	168(1)	2.903(3)	$\text{N}^2 [-x, -y, -z+1]$
$\text{N}^3\text{–H}^3\cdots\text{C}$	0.93(4)	1.87(4)	170(1)	2.791(3)	$\text{O}^{1S} [-x, -y, -z+1]$

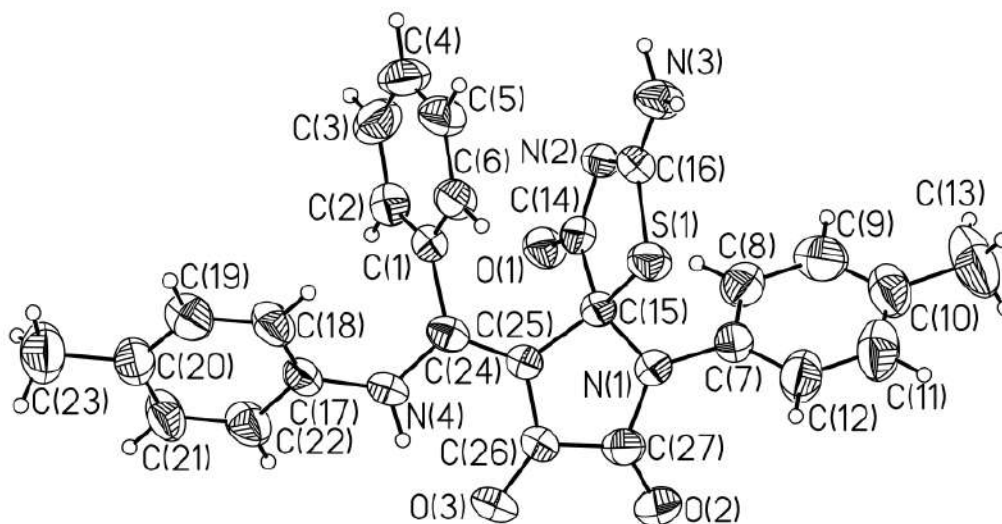


Рис. 22. Молекулярная структура 2-амино-6-*n*-толил-9-[фенил(*n*-толиламино)метиле]-1-тиа-3,6-диаза-спиро[4.4]нон-2-ен-4,7,8-триона **II**

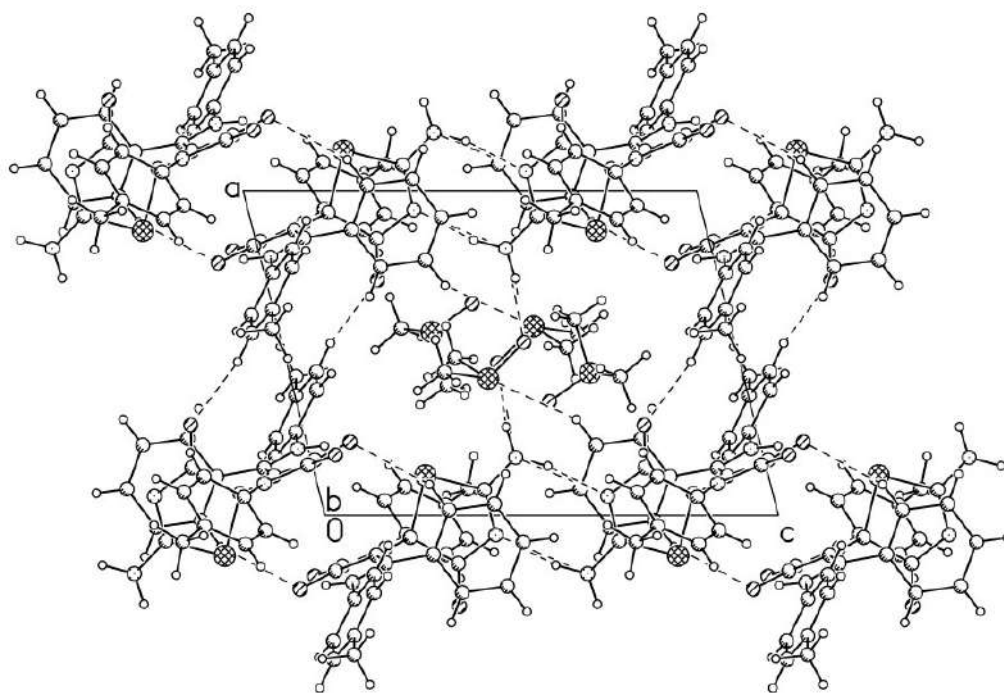


Рис. 23. Фрагмент молекулярной упаковки соединения **II**

2-Амино-6-*n*-толил-9-[*n*-толиламино(фенил)метиле́н]-1-тиа-3,6-диаза-спиро[4.4]нон-2-ен-4,7,8-трион II. К раствору 1.0 ммоль пирролдиона **I** в 10 мл абсолютного хлороформа добавляли раствор 1.0 ммоль тиомочевины в 15 мл абсолютного 1,4-диоксана, кипятили в течение 30 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 29%, т.пл. 318–320°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3377, 3158 (NH₂, NH), 1727, 1707 (C⁴=O, C⁷=O), 1620 (C⁸=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.17 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 6.77–7.34 гр.с (13H, Ph + 2C₆H₄), 8.45 с, 8.64 с (2H, NH₂), 13.09 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 67.11; H 4.47; N 11.66. C₂₇H₂₂N₄O₃S. Вычислено, %: C 67.20; H 4.60; N 11.61.

Рентгеноструктурное исследование соединения II. Дифракционный эксперимент соединения **II** проведён для обломка кристалла в виде жёлтой пластины размером 0.48×0.26×0.12 мм на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной методике [295(2) К, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°], поправку на поглощение не вводили. Решение и уточнение структур проведено с использованием пакета программ SHELX97 [4]. Все неводородные атомы решены в анизотропном приближении независимо, атомы водорода группы NH₂ решены и уточнены независимо в изотропном приближении, остальные помещены в геометрически рассчитанные позиции и включены в уточнение в модели *наездника* с зависимыми тепловыми параметрами. По результатам эксперимента, вещество кристаллизуется в пространственной группе P-1 триклинной сингонии, *a* 10.193(4), *b* 13.276(3), *c* 13.2792(16) Å, α 102.209(15), β 98.835(17), γ 109.73(3)°, *V* 1602.9(7) Å³. C₃₁H₃₄N₄O₅S₃. *Z* 2, $d_{\text{расч.}}$ 1.324 г/см³, μ 0.276 мм⁻¹, *F*(000) 672. На углах рассеяния 2.70° < Θ < 26.37° собрано 13857 отражений в интервале индексов -12 < *h* < 12, -9 < *k* < 16, -16 < *l* < 16, из них 6544 независимых (*R*_{int} 0.0454), завершённость эксперимента для Θ 26.37° 99.6%. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0565, *wR*₂ 0.0996 [для отражений с *I* > 2 σ (*I*)], *R*₁ 0.1517, *wR*₂ 0.1058 (для всех отражений) при факторе добротности *S* 1.001. пики остаточной максимальной и

минимальной электронной плотности 0.680 и $-0.518 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Общий вид молекулы и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведены на рисунке 22.

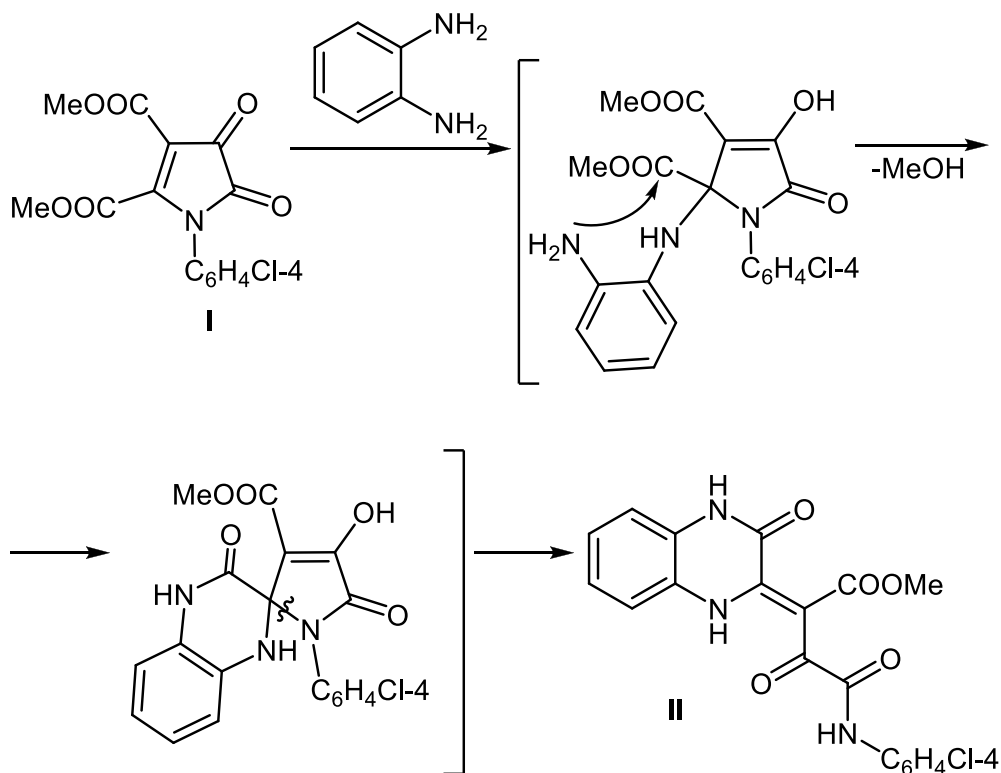
Список литературы

1. Масливец А.Н., Смирнова Л.И., Иваненко О.И., Андрейчиков Ю.С. ЖОрХ, 1995, 31, 610.
2. Дмитриев М.В., Силайчев П.С., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 620.
3. Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 130.
4. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, 112.

(*E*)-Метил 4-[(4-хлорфенил)амино)]-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)бутаноат

Реакции 4,5-бис(алкоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов с *орто*-фенилендиамином ранее в литературе не описаны.

При взаимодействии пирролдиона **I** с *орто*-фенилендиамином, взятым в соотношении 1:1, и проводимом путем приливания раствора *орто*-фенилендиамина в абсолютном бензоле к раствору пирролдиона в абсолютном бензоле и выдерживания полученного раствора при комнатной температуре в течение 3–5 мин образуется (*E*)-метил 4-[(4-хлорфенил)амино)]-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)бутаноат **II**, структура которого подтверждена РСА [1].



Соединение **II** – ярко-желтое кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, легкорастворимое в ДМФА и ДМСО, трудно-растворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде.

Общий вид Образование соединения **II** происходит, по-видимому, в результате последовательной нуклеофильной атаки аминогрупп реагента атомов углерода C⁵ и карбонильной группы сложноэфирного заместителя в положении 5 пирролдиона **I** и расщеплением пирролдионового цикла по связи N¹–C⁵.

Общий вид молекулы соединения **II** показан на рисунке 24.

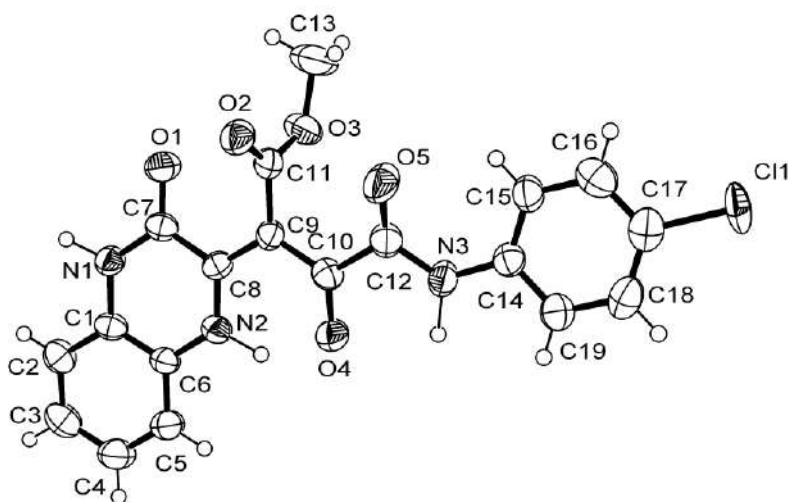


Рис. 24. Молекулярная структура (*E*)-метил 4-(ариламино)-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)бутаноата **II** по данным РСА

Согласно данным РСА, соединение **II** формирует плоскую структуру, за исключением атомов метоксикарбонильной группы, развёрнутой практически перпендикулярно плоскости системы сопряжения молекулы. Оценка длин связей и локализация протонов при атомах азота однозначно указывают, что кето-енольное равновесие в соединении для всех карбонильных групп сдвинуто в сторону кетоформы.

(*E*)-Метил 4-[(4-хлорфенил)амино)]-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)бутаноат II. К раствору 1.0 ммоль пирролдиона **I** в 20 мл абсолютного бензола добавили раствор 1.0 ммоль *орто*-фенилендиамина в 40 мл абсолютного бензола, полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 3–5 мин (до исчезновения окраски пирролдиона **I**). Выпавший осадок отфильтровали. Выход 87%, т.пл. 300°C (1,4-диоксан). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3326 (ОН, NH), 1767 (COOMe), 1715 (C⁴=O),

1696 (C²=O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 3.74 с (3H, OMe), 3.79 с (3H, COOMe), 6.71–7.68 гр.с (8H, H), 10.57 с (1H, NH), 12.03 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 57.05; H 3.55; Cl 8.85; N 10.55. C₁₉H₁₄ClN₃O₅. Вычислено, %: C 57.08; H 3.53; Cl 8.87; N 10.51.

Рентгеноструктурное исследование соединения II. Анализ проведён на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной процедуре [295(2) К, λ(MoK_α), графитовый монохроматор, ω-сканирование, шаг сканирования 1°]. Поправка на поглощение не вводилась. Кристалл моноклинный, пространственная группа P2₁/n, *a* 7.3405(7), *b* 20.949(2), *c* 11.6073(15) Å, β 97.838(9)°, *V* 1768.2(3) Å³, *Z* 4, μ 0.255 мм⁻¹. На углах рассеяния 3.10 < θ < 26.38° собрано 8181 отражений, из них независимых 3448 (*R*_{int} 0.0578), в том числе 1405 с *I* > 2σ(*I*), комплектность для θ 26.38° 95.8%. Решение и уточнение структуры осуществлялось с использованием пакета программ SHELX [2]. Уточнение проведено полноматричным МНК по *F*², в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода связей С–Н помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами по модели *наездника*, групп N–H решены прямым методом и уточнены независимо. Окончательные параметры уточнения структуры: *R*₁ 0.0587, *wR*₂ 0.1403 [для отражений с *I* > 2σ(*I*)], *R*₁ 0.1494, *wR*₂ 0.1527 (для всех отражений) при факторе добротности *S* 1.005. Δρ 0.596/–0.241 еА⁻³.

Список литературы

1. Силайчев П.С., Железнова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, в печати.
2. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr., Sec. A., 2008, 64, 112.

**2-Гидрокси-1-(3-оксохиноксалин-2-ил)-11*a*-фенил-3*H*-бензо[*e*]пирроло
[1,2-*b*][1,2,4]триазепин-3,6(5*H*)-дион**

Реакции 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [*e*] различными гетероциклами, с бинуклеофильными реагентами – удобный метод получения труднодоступных карбонильных производных азагетероциклов [1]. Эти реакции весьма чувствительны даже к незначительным изменениям в структуре реагентов. Описано взаимодействие 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов с гидразидами бензойных кислот, не содержащих дополнительных функциональных групп, приводящее к *N*-[2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2-арилпиррол-1-ил]бензамидам, структура которых подтверждена РСА [2].

Нами при взаимодействии 3-бензоилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-триона **I** с гидразидом антраниловой кислоты в соотношении 1:1 при кипячении в среде абсолютного ацетонитрила в течение 2 мин (контроль методом ТСХ) получен 2-гидрокси-1-(3-оксохиноксалин-2-ил)-11*a*-фенил-3*H*-бензо[*e*]пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазепин-3,6(5*H*)-дион **II**, структура которого подтверждена РСА [3].

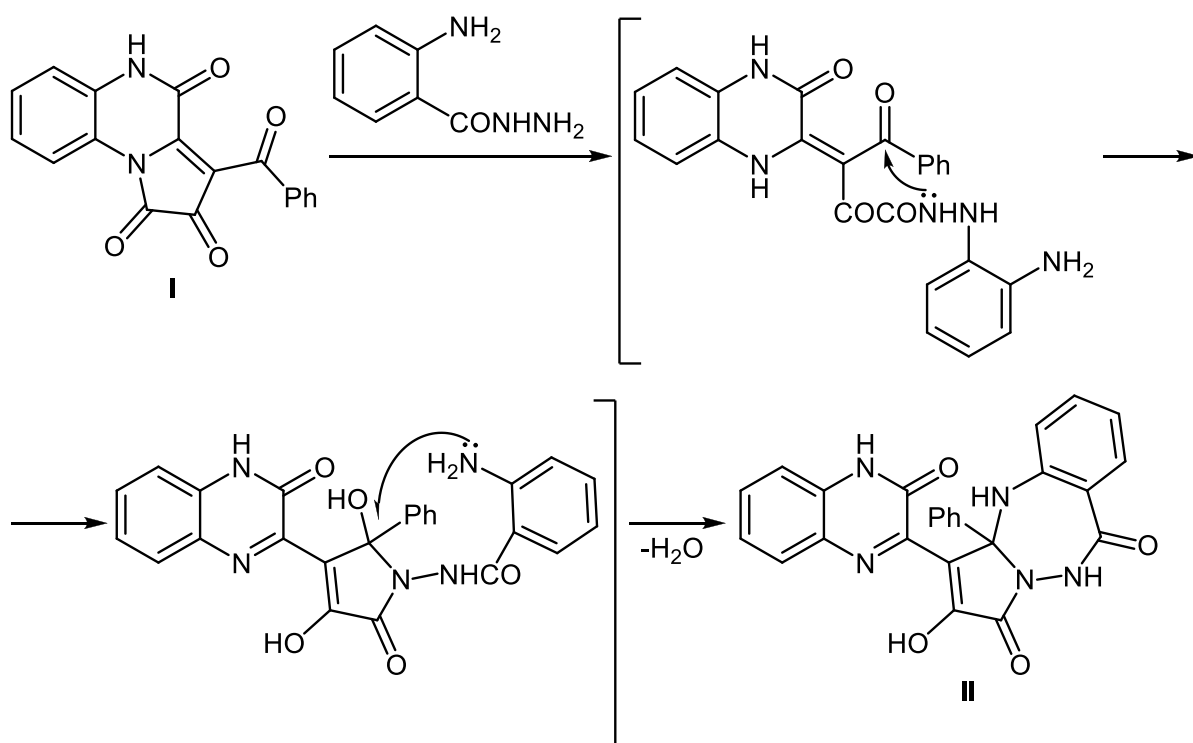


Схема реакции включает первоначальную атаку атомом азота первичной аминогруппы гидразинофрагмента реагента атома углерода в положении 1 пирролохиноксалинтриона, расщепление связи C^1-N^{10} , дальнейшую атаку этим же атомом азота атома углерода ароильного карбонила и замыкание пиррольного цикла, как наблюдалось ранее [2]; на последней стадии происходит атака свободной аминогруппой реагента атома углерода в положении 5 пиррольного цикла и внутримолекулярная циклизация с образованием малодоступной гетероциклической системы бензо[*e*]пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазепина.

Общий вид молекулы **II** и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведены на рисунке 25.

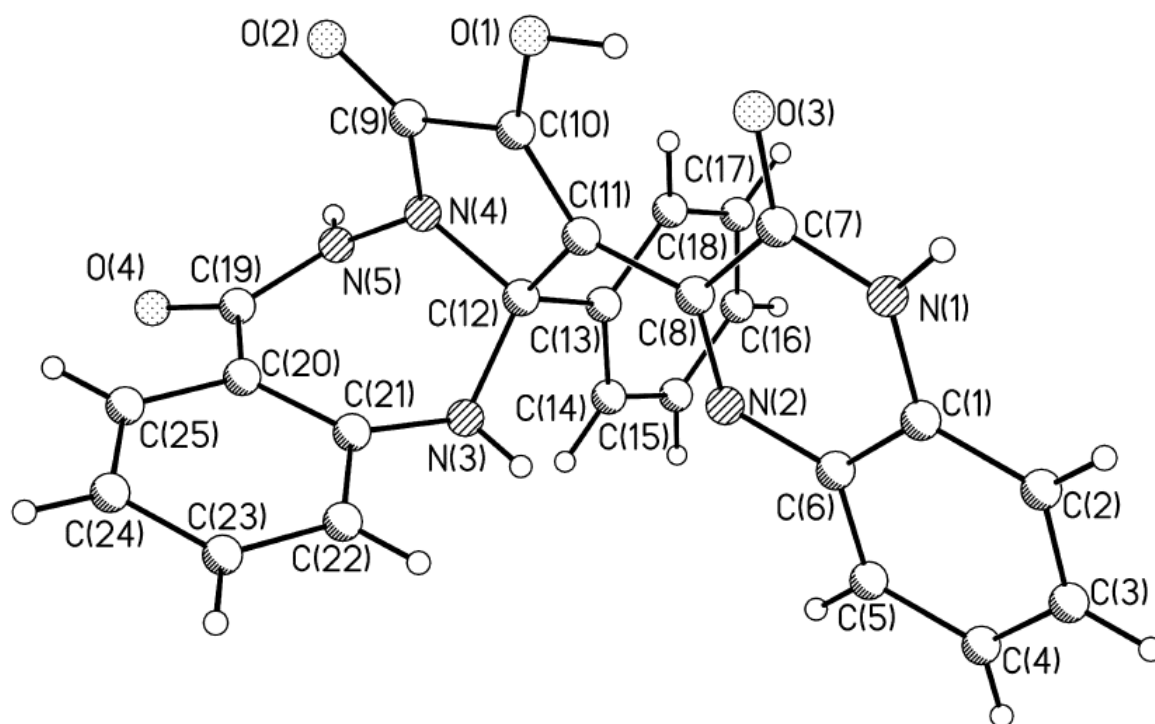


Рис. 25. Строение 2-гидрокси-1-(3-оксохиноксалин-2-ил)-11а-фенил-3Н-бензо[*e*]пирроло [1,2-*b*][1,2,4]триазепин-3,6(5Н)-диона **II** по данным РСА

Молекула имеет Г-образную конформацию с изгибом по триазепиновому циклу, находящемуся в конформации *псевдо-ванна* с экваториальным расположением атома Н³. Важную роль в структурной организации кристалла играет система внутри- и межмолекулярных водородных связей (см. таблицу 3).

За счёт ВВС $O^I-H^I \cdots O^3$ пирролильный фрагмент располагается практически в плоскости хиноксалина. Цепочечная (параллельно оси c) упаковка молекул в кристалле определяется наличием МВС $N^I-H^I \cdots O^4$ $[-x + 1/2, -y + 2, z + 1/2]$. Включённая в состав кристалла молекула этилацетата занимает полости между звеньями цепи, она разупорядочена по двум позициям с коэффициентами заселённости 0.5 и связана МВС между группой $C=O$ и группой N^5-H^4 триазепинового цикла.

Таблица 3

D–H	$d(D-H)$	$d(H \cdots A)$	Угол DHA	$d(D \cdots A)$	A
$O^I-H^I \cdots A$	0.98(2)	1.56(2)	158(1)	2.494(2)	O^3
N^3-H^3	0.86(2)	2.40(2)	126(1)	2.994(2)	N^2
N^I-H^I	0.99(3)	1.83(3)	171(1)	2.817(2)	O^4 $[-x+1/2, -y+2, z+1/2]$
N^5-H^4	0.78(2)	2.08(2)	166(1)	2.841(2)	O^{2S} $[-x+1/2, y+1/2, z]$

2-Гидрокси-1-(3-оксохиноксалин-2-ил)-11а-фенил-3H-бензо[e]пирроло[1,2-b][1,2,4]триазепин-3,6(5H)-дион II. К раствору 1.0 ммоль соединения I в 30 мл абсолютного ацетонитрила добавляли раствор 1.0 ммоль гидразида антраниловой кислоты в 10 мл абсолютного ацетонитрила, кипятили 2 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 68%, т.пл. 238–240°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3318, 3200 (ОН, NH), 1742 ($C^3=O$), 1703 ($C=O_{\text{хин}}$), 1649 ($C^6=O$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 6.46 с (1H, $N^{10}\text{H}$), 6.88–7.73 гр.с. (13H, Ph + $2C_6H_4$), 7.82 д (1H, $H^8_{\text{хин}}$, J 7.5 Гц), 10.28 с (1H, $N^5\text{H}$), 13.46 с (1H, $NH_{\text{хин}}$), 14.32 с (1H, ОН). Найдено, %: С 66.57; Н 3.86; N 15.49. $C_{25}H_{17}N_5O_4$. Вычислено, %: С 66.52; Н 3.80; N 15.51.

Рентгеноструктурное исследование соединения II. Кристалл выращен из этилацетата в форме сольвата (1:1), $C_{25}H_{19}N_5O_4 \cdot C_4H_8O_2$. Кристаллы орторомбические: a 19.087(3), b 14.191(2), c 19.781(3) Å, V 1315.6(5) Å³, M 538.53, $d_{\text{расч.}}$ 1.335 г/см³, Z 8, пространственная группа $Pbca$. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-кружном

дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 (Oxford Diffraction) методом ω -2 θ -сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении в интервале углов $2.73 < \theta < 26.40$. Всего измерено 19296 отражений, из них 5458 независимых (R_{int} 0.0931), 1954 с $I > 2\sigma(I)$. Завершённость эксперимента для угла θ 26.40° 99.2%. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.096 мм^{-1}). Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода групп NH решены прямым методом и уточнены независимо, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX 97 [4]. Окончательные результаты уточнения: R_1 0.0499, wR_2 0.0615 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, R_1 0.1772, wR_2 0.0710 (для всех отражений), S 1.002. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.335 и $-0.218 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Список литературы

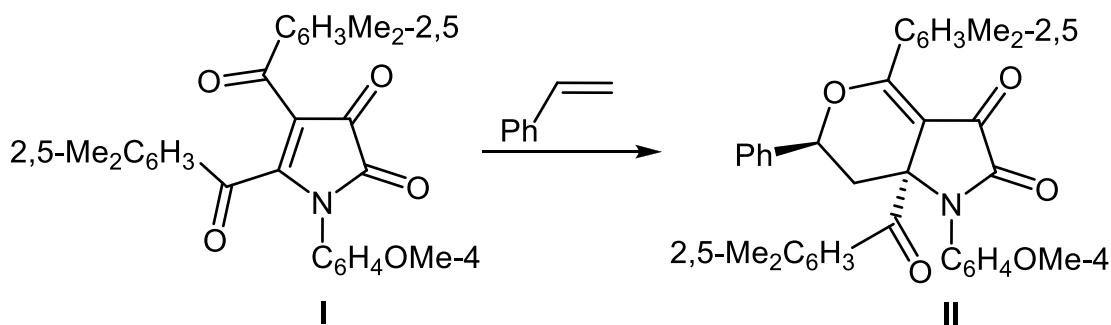
1. Машевская И.В., Масливец А.Н. ХГС, 2006, 3.
2. Машевская И.В., Мокрушин И.Г., Клинина М.Л., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 1878.
3. Машевская И.В., Куслина Л.В., Мокрушин И.Г., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 617.
4. Sheldrick G.M., SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Gottingen, Germany, 1998, 2332.

(6S*,7aS*)-7a-(2,5-Диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-7,7a-дигидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3(1*H*,6*H*)-дион

1*H*-Пиррол-2,3-дионы показали себя весьма активными в реакциях Дильса-Альдера [1, 2]. Полярные олефины участвуют в реакции [4+2]-циклоприсоединения по сопряженной системе связей $C^5=C^4-C=O$ 4-бензоил-1-фенил-5-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диона, что использовалось для построения гетероциклической системы пирано[4,3-*b*]пиррола [3, 4]. Реакции циклоприсоединения олефинов к 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионам ранее не изучались.

С целью исследования влияния введения ароильного фрагмента в положение 5 1*H*-пиррол-2,3-дионов на направление циклоприсоединения нами изучены реакции 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов со стиролом.

При кипячении пирролдиона **I** и стирола в соотношении 1:1.5 в среде *m*-ксилола в течение 8 ч (контроль методом ТСХ), получен (6S*,7aS*)-7a-(2,5-диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-7,7a-дигидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3(1*H*,6*H*)-дион **II**, структура которого подтверждена РСА [5].



Соединение **II** – бесцветное кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, легкорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде.

В спектре ЯМР ¹H соединения **II** кроме сигналов протонов алифатических заместителей, ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют дублет дублетов метинового протона Н⁶ при 5.36 м.д. (³*J*_{aa} 12.8 Гц, ³*J*_{ae}

3.2 Гц), дублеты дублетов неэквивалентных метиленовых протонов H^7_2 при 2.71 и 2.90 м.д. с характерными КССВ $^3J_{aa}$ 12.8 Гц и $^3J_{ae}$ 3.2 Гц соответственно.

Образование соединения **II** происходит, вероятно, вследствие участия пирролдиона **I** сопряженной системой связей $O=C-C^4=C^5$ в термически инициируемой реакции [4+2]-циклоприсоединения к полярной $C=C$ связи стирола.

Общий вид молекулы **II** изображен на рисунке 26.

Пирановый цикл молекулы имеет конформацию *конверт*. Перегиб по линии $C^1 \cdots C^6$ составляет 49.6° , а отклонение атома C^7 от плоскости пяти атомов 0.67 \AA . Все связи и валентные углы в молекуле имеют обычные для соответствующих атомов значения. Связь $C^2=C^5$ локализованная двойная $1.354(5) \text{ \AA}$. Пиррольный цикл в пределах 0.01 \AA плоский и образует с плоскостью пяти атомов пиранового кольца диэдральный угол 153.4° . В кристалле нет ни водородных связей, ни укороченных межмолекулярных контактов.

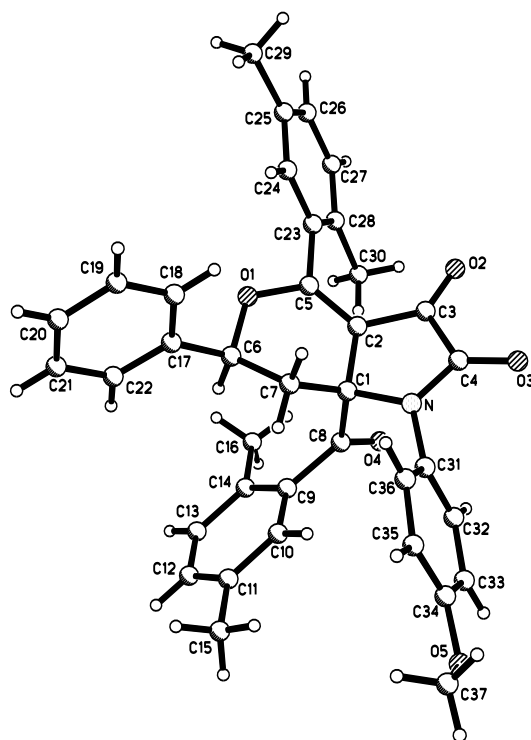


Рис. 26. Общий вид молекулы (6S*,7aS*)-7a-(2,5-диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-7,7a-дигидропирано[4,3-b]пиррол-2,3(1H,6H)-диона **II**

(6S*,7aS*)-7a-(2,5-Диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-7,7a-дигидропирано[4,3-b]пиррол-2,3(1H,6H)-дион II. К

раствору 1.0 ммоль соединения **I** в 25 мл абсолютного *m*-ксилола добавляли раствор 1.5 ммоль стирола в 10 мл абсолютного *m*-ксилола, кипятили 8 ч (контроль методом ТСХ, элюенты – бензол–этилацетат, 5:1, этилацетат; проявляли парами йода или УФ облучением), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 76%, т.пл. 264–265°C (толуол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1723 ($\text{C}^2=\text{O}$, $\text{C}^3=\text{O}$), 1688 ($\text{C}^{7a}-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 2.06 с (3H, Me), 2.13 с (3H, Me), 2.18 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.71 т (1H, CH_2 , J 12.8 Гц), 2.90 д.д (1H, CH_2 , J 12.8, 3.2 Гц), 3.78 с (3H, OMe), 5.36 д.д (1H, CH, J 12.8, 3.2 Гц), 6.93–7.50 гр.с (15H, Ph + C_6H_4 + $2\text{C}_6\text{H}_3$). Найдено, %: C 77.69; H 5.79; N 2.40. $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 77.74; H 5.82; N 2.45.

Рентгеноструктурный анализ соединения II. Бесцветные объемные кристаллы $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NO}_5$ принадлежат к моноклинной сингонии: a 13.803(3), b 11.607(2), c 18.969(4) Å, β 91.88(3)°, V 3037.4(11) Å³, M 571.64, $d_{\text{выч.}}$ 1.250 г/см³, Z 4, пространственная группа P21/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 ($2\theta \leq 50^\circ$). Всего измерено 6057 отражений, из которых 4775 независимых (R_{int} 0.0714). Поправки на поглощение не вводили (μ 0.083 мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [6] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [7] завершено при R_1 0.0726 по 2044 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и R_1 0.1913 по всем 4775 отражениям. Уточняемых параметров 389, $\Delta\rho_{\text{max}}$ 0.218 Å⁻³. GOOF 0.955. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 827017).

Список литературы

1. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы. Пермь:

Перм.ун-т, 2005, 63.

2. Sano T. Journal of Synthetic Organic Chemistry, 1984, 42, 340.
3. Horiguchi Y., Sano T., Tsuda Y. Chem. Pharm. Bull., 1996, 44, 670.
4. Horiguchi Y., Sano T., Kiuchi F., Tsuda Y. Chem. Pharm. Bull., 1996, 44, 681.
5. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2012, 48, 263.
6. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. J. Appl. Cryst., 1993, 26, 343.
7. Sheldrick G.M. Shelx 97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Gottingen, Germany, 1998, 2332.

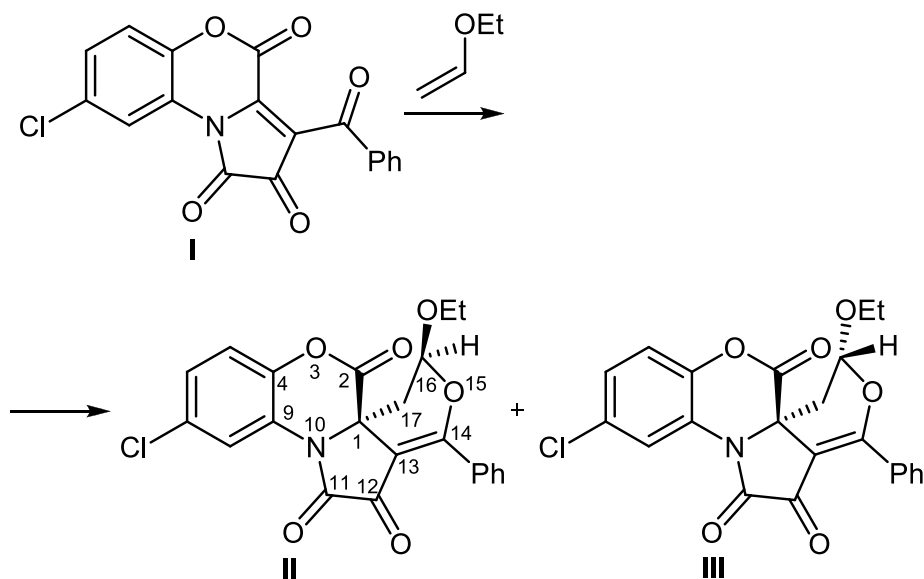
**(1S*,16R*)-14-Фенил-7-хлор-16-этокси-3,15-диокса-10-азатетрацикло-
[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион**

Реакции циклоприсоединения по сопряженным связям 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных изохинолиновым фрагментом, широко исследовались при разработке стратегии построения гетероциклической системы эритриновых алкалоидов [1–3]. Термическое [4+2]-циклоприсоединение полярных C=C диенофилов по сопряженной системе связей C⁵=C⁴–C=O моноциклических 4-ароилзамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов использовалось для синтеза гетероциклической системы пирано[4,3-*b*]пиррола [3–5]. Реакции циклоприсоединения олефинов к 4-ацилзамещенным 1*H*-пиррол-2,3-дионам, аннелированным 1,4-бензоксазин-2-оновым фрагментом {пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионам} ранее не изучались.

Нами исследовано взаимодействие 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с алкилвиниловыми эфирами.

При взаимодействии пирролобензоксазинтриона **I** с этилвиниловым эфиром, проводимом путем выдерживания реагентов в соотношении 1:5 в среде кипящего бензола в течение 30 мин (до исчезновения фиолетовой окраски исходного пирролобензоксазинтриона), получены представители класса малодоступных конденсированных азатетрациклов – (1S*,16R*)-14-фенил-7-хлор-16-этокси-3,15-диокса-10-азатетрацикло[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион **II**, структура которого подтверждена РСА [6], и (1R*,16R*)-14-фенил-7-хлор-16-этокси-3,15-диокса-10-азатетрацикло-[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион **III**. Соединение **II** образуется в качестве основного продукта реакции, а соединение **III** – в качестве минорного продукта.

Соединения **II** и **III** – желтые высокоплавкие кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. Следует отметить, что соединение **II** заметно хуже растворимо в обычных органических растворителях, а также имеет меньшее значение *R_f* при ТСХ, чем соединение **III**.

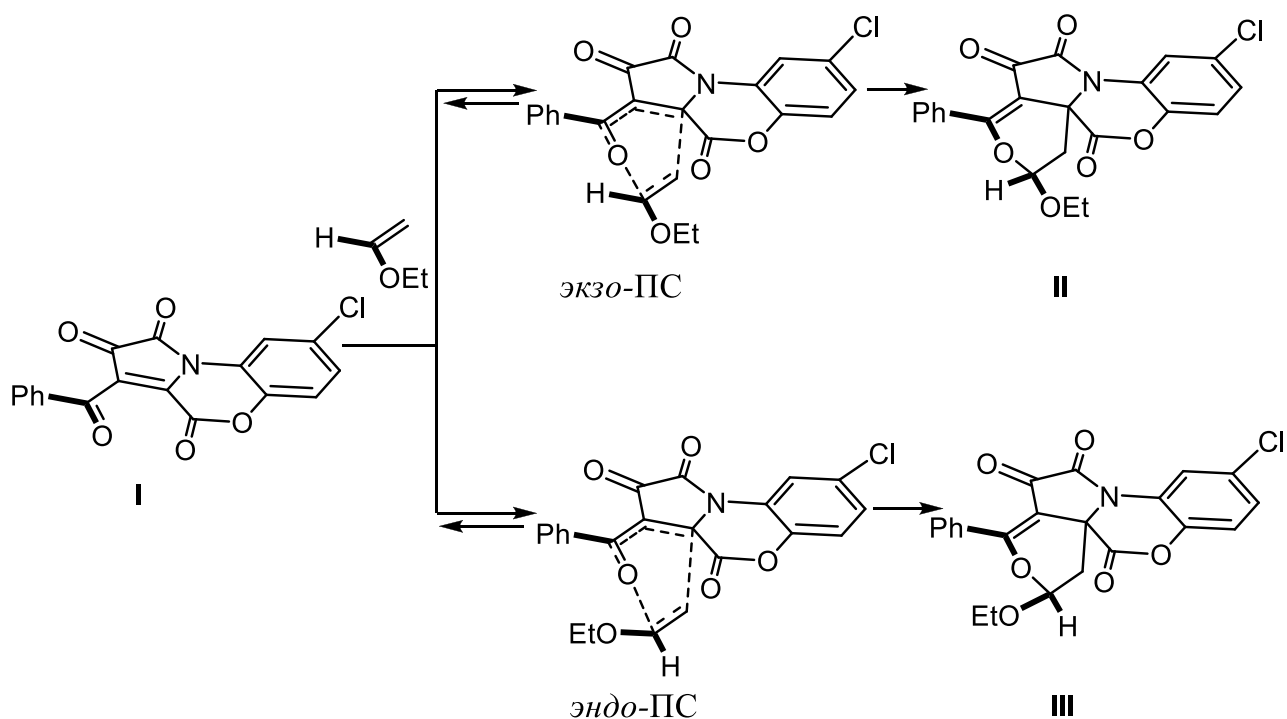


В спектре ЯМР ^1H соединения **II** кроме сигналов протонов алифатических заместителей, ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют дублет дублетов метинового протона H^{16} при 5.80 м.д. ($^3J_{ae}$ 4.0 Гц, $^3J_{ee}$ 0.8 Гц), дублеты дублетов неэквивалентных метиленовых протонов H^{17}_2 при 2.41 и 2.45 м.д. с характерными КССВ $^3J_{ae}$ 4.4 Гц и $^3J_{ee}$ 0.8 Гц соответственно. Сигналы протонов H^{16} , H^{17}_2 образуют трехспиновую систему *ABX*, причем при анализе значений вицинальных КССВ протонов H^{17}_2 можно сделать вывод, что протон H^{16} занимает экваториальное, а алкоксильный заместитель – аксиальное положение.

В спектре ЯМР ^1H соединения **III** имеются сигналы протонов алифатических заместителей, ароматических колец и связанных с ними групп, дублет дублетов метинового протона H^{16} при 5.60 м.д. ($^3J_{ae}$ 4.4 Гц, $^3J_{aa}$ 10.0 Гц), дублеты дублетов неэквивалентных метиленовых протонов C^{17}H_2 при 2.19 и 2.68 м.д. с характерными $^3J_{aa}$ 10.2 Гц и $^3J_{ae}$ 4.2 Гц соответственно. Сигналы протонов H^{16} , H^{17}_2 также образуют трехспиновую систему *ABX*, а при анализе значений вицинальных КССВ протонов H^{17}_2 можно сделать вывод, что протон H^{16} занимает аксиальное положение, а алкоксильный заместитель – экваториальное.

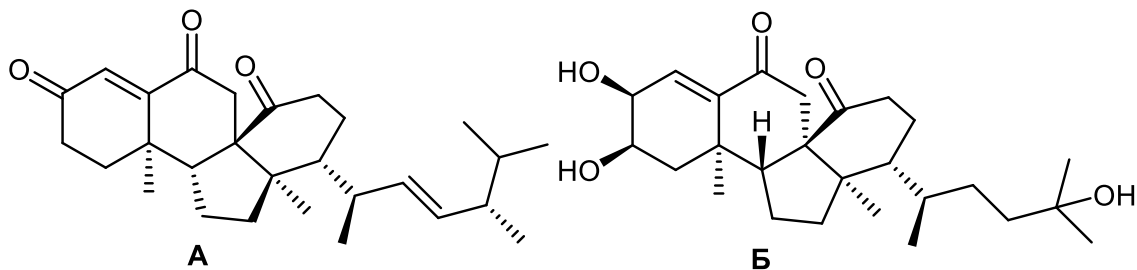
Заключения об относительных конфигурациях хиральных атомов в диастереомерных соединениях **II** и **III** может быть подтверждено сравнением значений химических сдвигов протонов H^{16} – значение химического сдвига протона H^{16} в диастереомере **II** больше значения химического сдвига протона H^{16} в диастереомере **III**, что хорошо согласуется с известным правилом для циклогексанов ($\delta_e > \delta_a$). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов соединений **II** и **III** в спектре ЯМР 1H реакционной массы свидетельствует об их образовании в ходе реакции в соотношении $\sim 3 : 1$.

Образование соединений **II** и **III** происходит, по-видимому, вследствие участия пирролдиона **I** сопряженной системой связей $O=C-C^3=C^{3a}$ в термически иницируемой реакции [4+2]-циклоприсоединения к полярной $C=C$ связи этилвинилового эфира. Выход соединения **II** заметно выше выхода его пространственного изомера – соединения **III**, что свидетельствует о большей легкости протекания циклоприсоединения в случае реализации *экзо*-переходного состояния.



Соединения **II** и **III** являются гетероциклическими аналогами 13(14→8) *абео*-стероидов – данкастерона **A** [7] и абеохьюстерона **B** [8], обладающих редко встречающимся в природе конденсированным карбоциклическим остовом и

проявляющих выраженную противоопухолевую активность, а описанная реакция представляет собой новый подход к их синтезу.



Общий вид молекулы **II** показан на рисунке 27.

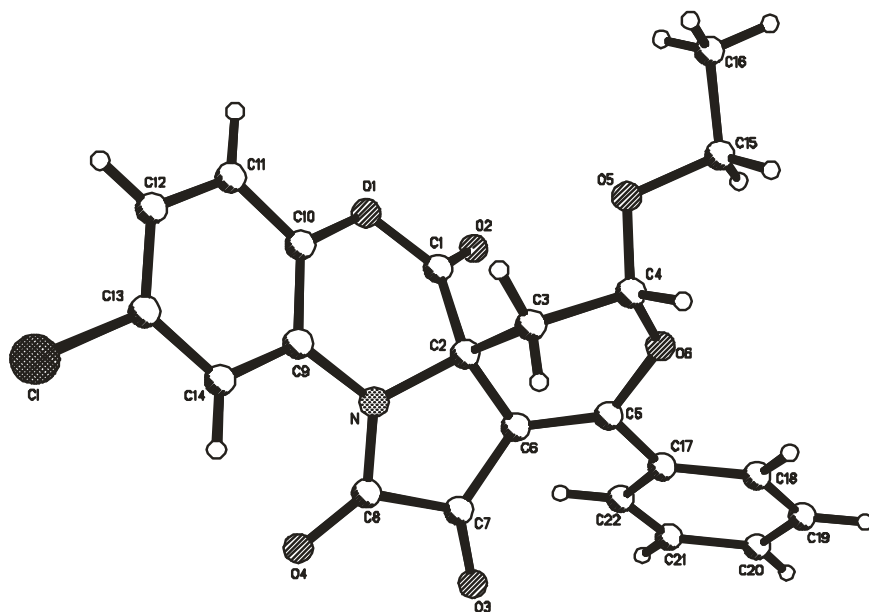


Рис. 27. Общий вид молекулы (1*S**,16*R**)-14-фенил-7-хлор-16-этоксидиокси-3,15-диокси-10-азатетрацикло[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-триона **II**

Кристалл соединения **II** молекулярный, без укороченных межмолекулярных контактов и водородных связей. Все длины связей и валентные углы имеют обычные для соответствующих атомов значения. Оксазиновый и пирановый циклы имеют конформацию *конверт* с перегибами по линиям N...C¹ и C³...C⁶ в 43.4° и 45.9° соответственно.

(1*S**,16*R**)-14-Фенил-7-хлор-16-этоксидиокси-3,15-диокси-10-азатетрацикло[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион **II** и (1*R**,16*R**)-14-фенил-7-хлор-16-этоксидиокси-3,15-диокси-10-азатетрацикло-[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион **III**. К раствору 3.0 ммоль соединения **I** в

40 мл абсолютного бензола добавляли раствор 15.0 ммоль этилвинилового эфира в 5 мл абсолютного бензола, кипятили 30 мин (до исчезновения фиолетовой окраски), охлаждали, выпавший желтый осадок соединения **II** отфильтровывали. Выход 67%, т.пл. 243–245°C (разл., толуол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1788 ($\text{C}^2=\text{O}$), 1724 ($\text{C}^{11}=\text{O}$, $\text{C}^{12}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 1.11 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.41 д.д. (1H, C^{17}H_2 , J_1 4.4 Гц, J_2 13.6 Гц), 2.45 д.д. (1H, C^{17}H_2 , J 14.0 Гц), 3.72 м, 3.82 м (2H, OCH_2), 5.80 д.д. (1H, CH , J 4.0 Гц), 7.37–7.90 гр.с (7H, Ph + C_6H_3). Найдено, %: С 62.22; Н 3.83; N 3.21; Cl 8.26. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClNO}_6$. Вычислено, %: С 62.05; Н 3.79; N 3.29; Cl 8.33. Маточный раствор упаривали в 10 раз, охлаждали, выпавший желтый осадок соединения **III** отфильтровывали. Выход 21%, т.пл. 237–239°C (разл., бензол). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1777 ($\text{C}^2=\text{O}$), 1730 ($\text{C}^{11}=\text{O}$, $\text{C}^{12}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 1.22 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.19 д.д. (1H, C^{17}H_2 , J_1 4.2 Гц, J_2 13.0 Гц), 2.68 д.д. (1H, C^{17}H_2 , J_1 10.2 Гц, J_2 13.0 Гц), 3.80 м, 4.06 м (2H, OCH_2), 5.60 д.д. (1H, CH , J_1 4.4 Гц, J_2 10.0 Гц), 7.37–7.86 гр.с (7H, Ph + C_6H_3). Найдено, %: С 62.19; Н 3.75; N 3.35; Cl 8.30. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClNO}_6$. Вычислено, %: С 62.05; Н 3.79; N 3.29; Cl 8.33.

Рентгеноструктурное исследование соединения II. Лимонного цвета прозрачные хорошо ограненные в виде четырехгранных призм кристаллы $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClNO}_6$ принадлежат к триклинной сингонии: a 6.758(1), b 10.562(1), c 14.603(2) Å, α 95.85(1), β 101.44(1), γ 106.05(1)°, V 968.1(2) Å³, M 425.81, $d_{\text{выч.}}$ 1.461 г/см³, 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 ($2\theta \leq 50^\circ$) с кристалла размером $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ мм. Всего измерено 4342 отражений, из которых 3401 независимых (R_{int} 0.0246). Поправки на поглощение не вводили (μ 0.239 мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [9] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе

SHELXL-97 [10] завершено при R_1 0.0447 и wR_2 0.0963 по 2250 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и R_1 0.0803 и wR_2 0.1100 по всем 3401 отражениям. Уточняемых параметров 271, $\Delta\rho_{\max}$ 0.157, GOOF 1.013. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре был депонирован в CCDC под номером 884511, откуда может быть свободно получен по запросу интернет-сайта Cambridge Crystallographic Data Centre: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Список литературы

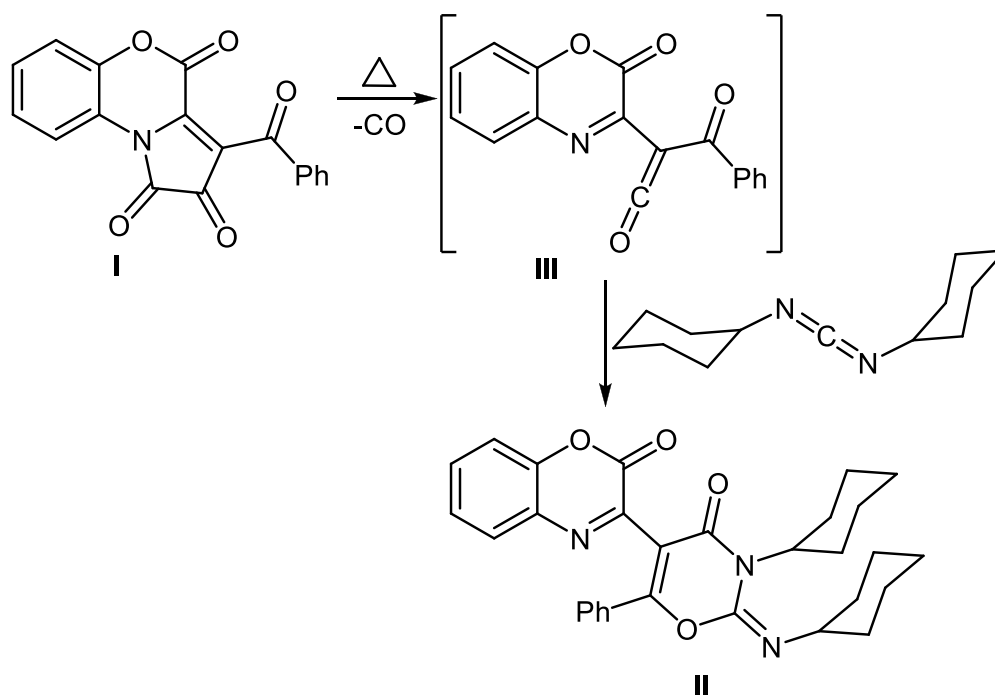
1. Yoshida Y., Mohri K., Isobe K., Itoh T., Yamamoto K. J. Org. Chem., 2009, 74, 6010.
2. Hosoi S., Nagao M., Tsuda Y., Isobe K., Sano T., Ohta T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2000, 1505.
3. Sano T. Journal of Synthetic Organic Chemistry, 1984, 42, 340.
4. Tsuda Y., Horiguchi Y., Sano T. Heterocycles, 1976, 4, 1237.
5. Tsuda Y., Horiguchi Y., Sano T. Heterocycles, 1976, 4, 1355.
6. Степанова Е.Е., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2013, 49, 1781.
7. Amagata T., Doi M., Tohgo M., Minoura K., Numata A. Chem. Commun., 1999, 1321.
8. Miyata Y., Diyabalanage T., Amsler C.D., McClintock J.B., Valeriotte F.A., Baker B.J. J. Nat. Prod., 2007, 70, 1859.
9. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. J. Appl. Cryst., 1993, 26, 343.
10. Sheldrick G.M. Shelx 97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Gottingen, Germany, 1998, 2332.

3-[4-Оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-(циклогексилимино)-3,4-дигидро-2*H*-1,3-оксазин-5-ил]-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазин-2-он

3-Ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы при термоллизе подвергаются декарбонилированию и генерируют ароил(2-оксобензоксазин-3-ил)кетены – представители класса ароил(имидоил)кетенов, которые в отсутствие партнеров по взаимодействию вступают в реакцию [4+2]-циклодимеризации, причем одна молекула кетена участвует в ней в качестве диенофила связью C=C кетенового фрагмента, а другая – в качестве диена – сопряженной системой связей C=C–C=N имидоилкетенового фрагмента; в первоначально образующемся циклоаддукте происходит [1,3]-сигматропная миграция ароильной группы [1]. Проведение термоллиза пирролобензоксазинтрионов в присутствии арилкарбальдегида или основания Шиффа приводит к образованию соответствующих продуктов «перехвата» ароил-(бензоксазинил)кетенов – [4+2]-циклоаддуктов по связи C=O альдегида [2] или связи C=N основания Шиффа [3]; в обоих случаях кетены участвуют в реакциях циклоприсоединения сопряженной системой связей C=C–C=N имидоилкетенового фрагмента.

С целью оценки сравнительной реакционной способности карбодиимидов в межмолекулярных реакциях циклоприсоединения с ароил(2-оксобензоксазин-3-ил)кетенами в сравнении с арилкарбальдегидами, основаниями Шиффа и собственно ароил(2-оксобензоксазин-3-ил)кетенами (относительно циклодимеризации последних), а также региоселективности указанных реакций, нами осуществлена попытка «перехвата» этого кетена дициклогексилкарбодиимидом.

При кипячении раствора 3-бензоилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона **I** в присутствии дициклогексилкарбодиимида, взятого в соотношении 1:1.1, в псевдокумолe при температуре 168–169°C в течение 12 мин (до исчезновения фиолетовой окраски исходного соединения **I**) с хорошим выходом получен 3-[4-оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-(циклогексилимино)-3,4-дигидро-2*H*-1,3-оксазин-5-ил]-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазин-2-он **II**, структура которого подтверждена РСА.



Соединение **II** – бесцветное кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях и алканах, нерастворимое в воде.

Для достоверного установления структуры продукта реализации нового направления присоединения диенофилов к ароил(2-оксобензоксазин-3-ил)кетенам, являющейся модельной для большого числа близких реакций, было проведено исследование соединения **II** методом РСА. Кристалл соединения **II** был выращен из смеси ацетонитрила и этилацетата, 1:2. Общий вид молекулы **II** и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведены на рисунке 28.

Согласно данным РСА, соединение **II** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе симметрии. Общие геометрические параметры молекулы (длины связей, валентные углы) близки к стандартным. Бензоксазиновый цикл плоский, дигидрооксазиновый находится в конформации *софа* с выходом атома C^{12} из среднеквадратичной плоскости $N^2C^9C^{10}C^{11}O^1$ на 0.236 Å. Плоскость $N^2C^9C^{10}C^{11}O^1$ развёрнута относительно плоскости бензоксазинового фрагмента под углом порядка 77° , что указывает на практически полное отсутствие сопряжения между данными фрагментами молекулы. Экзоциклический атом азота N^1 располагается в аксиальной позиции циклогексильного фрагмен-

та, эндоциклический атом N² – в экваториальной позиции второго циклогексильного заместителя. Значимые укороченные межмолекулярные контакты в кристалле отсутствуют.

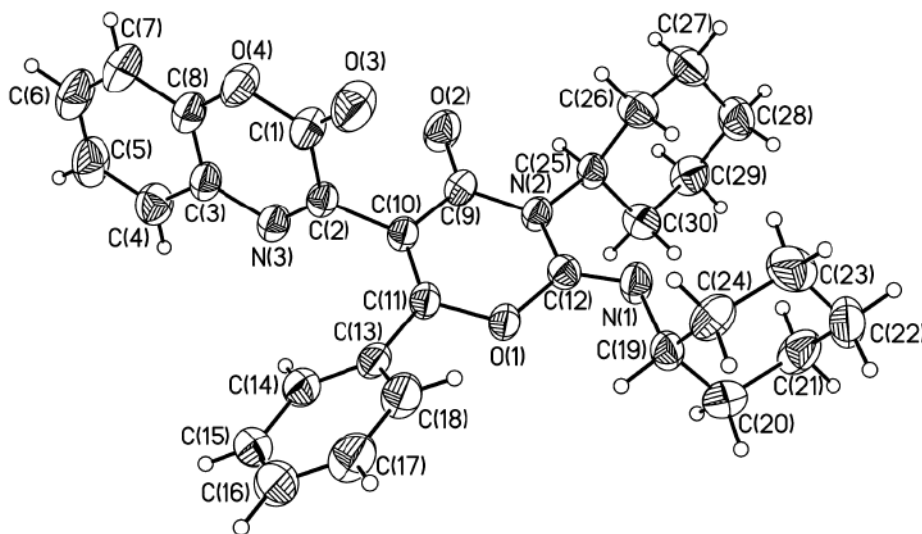


Рис. 28. Общий вид соединения 2 в тепловых эллипсоидах 50% вероятности

3-[4-Оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-(циклогексилимино)-3,4-дигидро-2H-1,3-оксазин-5-ил]-2H-бензо[*b*][1,4]оксазин-2-он II. Раствор 3.0 ммоль соединения **I** и 3.3 ммоль дициклогексилкарбодиимида в 10 мл абсолютного псевдокумола кипятили 12 мин, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 95%, т.пл. 187–189°C (разл., этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1744 (COO), 1705 (CON), 1670 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.07–1.81 гр.с (20H, 10CH₂), 3.80 м (1H, CH), 4.64 м (1H, CH), 7.42–7.75 гр.с (9H, Ph + C₆H₄). Спектр ЯМР ¹H (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 23.56, 25.03, 25.42, 25.76, 27.45, 33.30 (CH₂), 52.71, 54.34 (CHN), 106.99 (C⁵_{оксазин.}), 116.56–132.50 (C^{Ar}), 137.39 (C²_{оксазин.}), 146.10 (C³), 149.05 (C⁶_{оксазин.}), 151.56 (C⁴=O_{оксазин.}), 159.91 (C²=O). Найдено, %: C 72.32; H 6.18; N 8.37. C₃₀H₃₁N₃O₄. Вычислено, %: C 72.41; H 6.28; N 8.44.

Рентгеноструктурный анализ соединения II с брутто-формулой C₃₀H₃₁N₃O₄ выполнен на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3, оборудованном CCD-детектором для обломка бесцветного призматического кристалла размером 0.25×0.20×0.15 мм. Температура съёмки 295(2)

К, длина волны используемого излучения – 0,71073 Å (MoK $_{\alpha}$), шаг сканирования 1°. Сбор и обработка данных проведены по стандартной процедуре [4], поправка на поглощение не вводилась. На углах отражений $2.74 < \theta < 26.39^\circ$ собрано 12524 отражений, из них независимых 5257 (R_{int} 0.0452), в том числе 2522 с $I > 2\sigma(I)$. Завершённость эксперимента 99.5%. По результатам РСА кристалл моноклинный, пространственная группа C2/c, a 46.179(3), b 6.4582(5), c 17.9961(16) Å, β 105.686(8)°, V 5167.1(7) Å³, Z 8, $d_{расч.}$ 1.279 г/см³, μ 0.086 мм⁻¹. Решение и уточнение структуры осуществлялось с использованием пакета программ SHELX [5]. Уточнение проведено полноматричным МНК по F^2 , в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами по модели *наездника*. Окончательные параметры уточнения структуры: R_1 0.0330, wR_2 0.0471 по отражениям с $I > 2\sigma(I)$, R_1 0.0893, wR_2 0.0503 по всем отражениям, при факторе добротности GOOF по F^2 0.998. Максимумы остаточной электронной плотности $\Delta\rho_e$ 0.148/–0.161 еÅ⁻³.

Список литературы

1. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. Изв. АН. Сер. хим., 1999, 2154.
2. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Красных О.П., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. Изв. АН. Сер. хим., 1993, 1633.
3. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Андрейчиков Ю.С., Атовмян Л.О. Изв. АН. Сер. хим., 1999, 614.
4. CrysAlis CCD, Version 1.171.29.9, release 23-03-2006. – Oxford Diffraction Ltd., 2006.
5. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

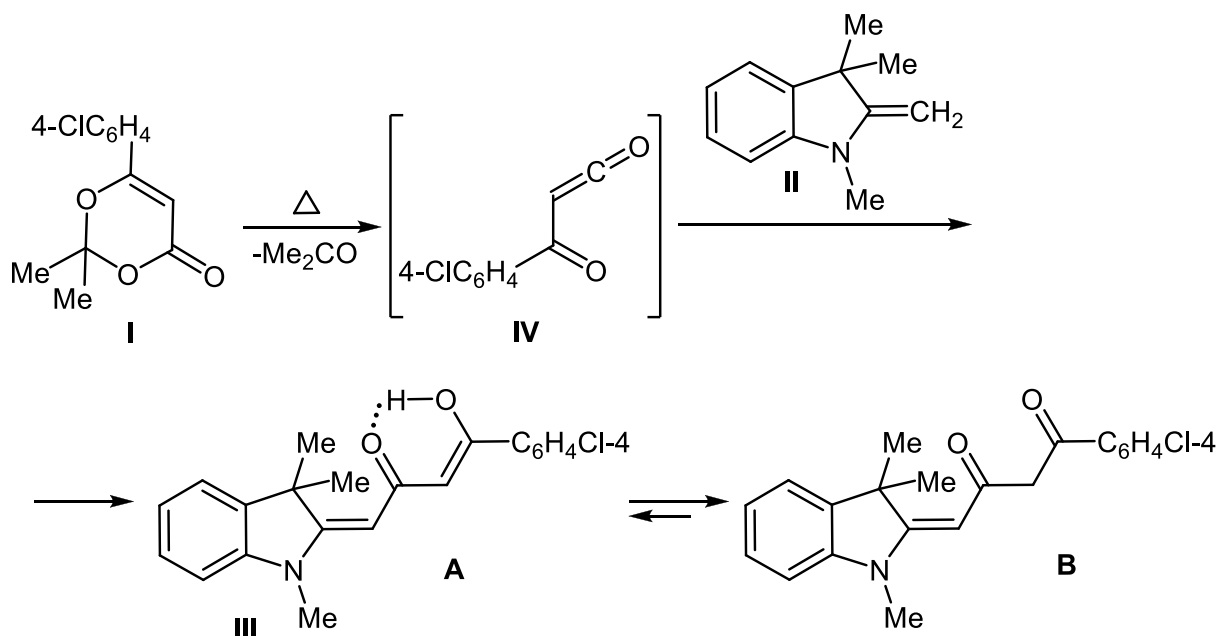
**(1*E*,3*Z*)-4-Гидрокси-1-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2*H*-индол-2-илиден)-
4-(4-хлорфенил)-бут-3-ен-2-он**

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]. Ранее нами 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 [5]. Известно, что 6-арил-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-оны [6] – продукты реакции [4+2]-циклоприсоединения ароилкетенов по связи С=О 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, а также в целях распространения разработанной методологии модификации структуры гетероциклических енаминов, нами изучены реакции 6-арил-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-онов с новым гетероциклическим енамином – 2-метилен-1,3,3-триметилиндолином.

При взаимодействии 6-(4-хлорфенил)-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-она **I** с 2-метилен-1,3,3-триметилиндолином (основанием Фишера) **II** в соотношении 1:1 при кипячении в абсолютном толуоле в течение 15 мин (контроль методом ТСХ) с хорошим выходом получен (1*E*,3*Z*)-4-гидрокси-1-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2*H*-индол-2-илиден)-4-(4-хлорфенил)-бут-3-ен-2-он **III**, структура которого подтверждена РСА [8]. По-видимому, при описываемом взаимодей-

ствии происходит ацилирование группы β -CH₂ енаминофрагмента индола Фишера **II** ароилкетеном **IV**, генерируемым при термическом элиминировании молекулы ацетона из 6-(4-хлорфенил)-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-она **I**, как это описано для реакций диоксинонов с 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами [9].



Соединение **III** – оранжевое кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, 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).

В спектре ЯМР ¹H соединения **III** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют синглет шести протонов двух метильных групп в положении 3 индолинового фрагмента при 1.73 м.д., синглет трех протонов метильной группы в положении 1 индолинового фрагмента при 3.31 м.д., синглет протона группы C¹H при 5.42 м.д., синглет протона группы C³H при 6.45 м.д., уширенный синглет протона енольной группы OH при 17.45 м.д., относящиеся к енольной форме **A** соединения **III**. Кроме того, в спектре ЯМР ¹H раствора соединения **III** в ДМСО-*d*₆ имеются минорные наборы сигналов дикетонной формы **B**: сигналы протонов ароматических колец и

связанных с ними групп, синглет шести протонов двух метильных групп в положении 3 индолинового фрагмента при 1.57 м.д., синглет трех протонов метильной группы в положении 1 индолинового фрагмента при 3.22 м.д., синглет двух протонов группы C^3H_2 при 4.15 м.д., синглет протона группы C^1H при 5.29 м.д. Спектральные характеристики соединения **III** свидетельствуют о их существовании в ДМСО- d_6 в виде смеси кетоенольной формы **A** и дикетонной формы **B** в соотношении ~5:1.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 29.

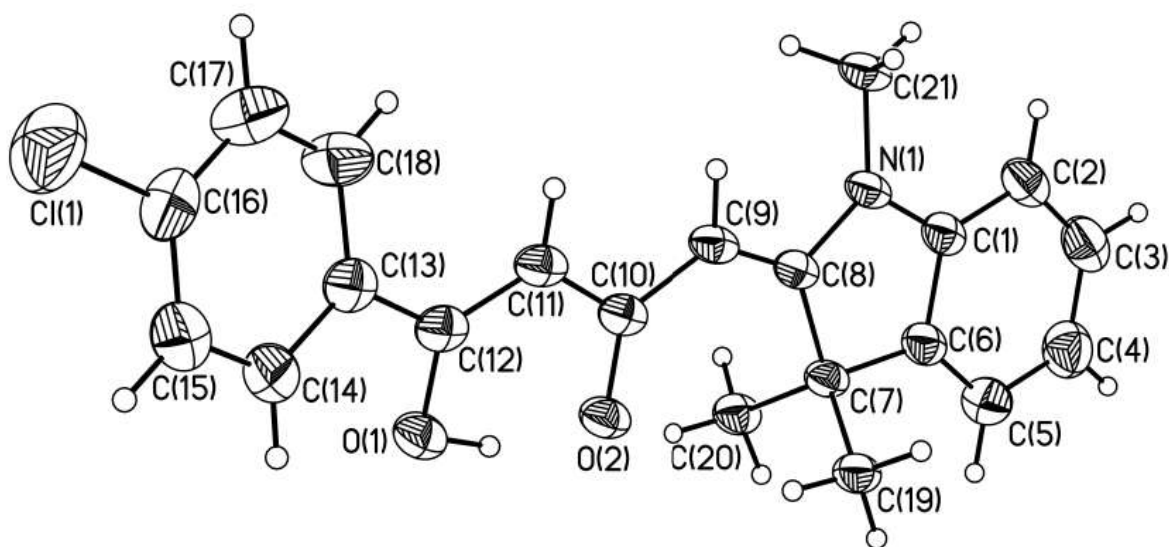


Рис. 29. Общий вид молекулы (1E,3Z)-4-гидрокси-1-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)-4-(4-хлорфенил)бут-3-ен-2-она **III** в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности по данным PCA

Согласно результатам PCA, соединение **III** кристаллизуется в моноклинной сингонии, центросимметричной пространственной группе симметрии $P2_1/c$. В кристаллической упаковке молекулы находятся в кетоенольной (а не в дикетонной) форме, при этом енолизovanым оказывается кислород карбонильной группы в *para*-хлорбензоильном заместителе. Атом водорода группы OH оказывается вовлечённым в ВВС: связи O^1-H^1 1.00(2), $H^1 \cdots O^2$ 1.51(2), $O^1 \cdots O^2$ 2.449(2) Å, угол $O^1-H^1-O^2$ 155(1)°. Распределение длин связей кетоенольного фрагмента (см. таблицу 4) указывает на их сильное сопряжение. Несмотря на явное нарушение системы сопряжения связей в индолиновом кольце, ароматическая система бензольного кольца индолина и кетоенольный фрагмент оказы-

ваются сопряженными через енаминовый мостик индолина. Это, в частности, проявляется в выравнивании длин участвующих в сопряжении связей C–N в индолине и перераспределении длин связей в илиденовом фрагменте. Так, длина связи C⁸–C⁹ несколько больше длины изолированной двойной связи C=C (1.34 Å), а связи C⁹–C¹⁰ – значительно меньше типичной одинарной связи C–C (1.54 Å), что указывает на сопряжение электронной плотности данного фрагмента с кетоенольным. В кристалле молекулы вытянуты вдоль оси 0*a* и уложены слоями параллельно плоскости Миллера (100) так, что атомы хлора молекул соседних слоёв оказываются максимально сближенными. Укороченные межмолекулярные контакты в упаковке отсутствуют, за исключением нескольких контактов различного типа с атомами водорода групп CH₃, связанных, по-видимому, с общими требованиями геометрии укладки молекулярных слоёв.

Таблица 4

Избранные длины связей соединения III

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Cl ¹ –C ¹⁶	1.7327(17)	C ⁷ –C ⁸	1.5303(17)
O ¹ –C ¹²	1.3280(15)	C ⁸ –C ⁹	1.3662(18)
O ² –C ¹⁰	1.2832(14)	C ⁹ –C ¹⁰	1.4252(17)
N ¹ –C ⁸	1.3669(15)	C ¹⁰ –C ¹¹	1.4373(18)
N ¹ –C ¹	1.3945(17)	C ¹¹ –C ¹²	1.3598(18)
N ¹ –C ²¹	1.4506(15)	C ¹² –C ¹³	1.4740(19)
C ⁶ –C ⁷	1.5086(19)		

(1*E*,3*Z*)-4-Гидрокси-1-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2*H*-индол-2-илиден)-4-(4-хлорфенил)-бут-3-ен-2-он III. Раствор 1.5 ммоль соединения **I** и 1.5 ммоль основания Фишера **II** в 20 мл абсолютного толуола кипятили 15 мин (контроль методом ТСХ, элюенты – бензол–этилацетат, 5:1, этилацетат; проявляли парами йода), охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 90%, т.пл. 172–173°C (разл., тетрахлорметан). ИК спектр (вазелиновое масло), см^{–1}: 3060 ш (ОН в ВВС), 1610 ш (C=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д. форма **A**: 1.73 с (6H, 2Me), 3.31 с (3H, Me), 5.42 с (1H, C¹H), 6.45 с (1H,

C^3H), 7.00–7.88 гр.с (8H, $2C_6H_4$), 17.45 с (1H, OH); форма **B**: 1.57 с (6H, 2Me), 3.22 с (3H, Me), 4.15 с (2H, C^3H_2), 5.29 с (1H, C^1H), 6.96–8.00 гр.с (8H, $2C_6H_4$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 23.18 (2CH_3C^3), 47.66 (CH_3N), 93.04 [$(CH_3)_2\text{C}^3$], 98.68 (C^3), 108.54 (C^1), 121.65–142.94 (C^{Ar}), 171.00 ($C^2_{\text{инд.}}$), 172.60 (C^4), 187.28 (C^2). Найдено, %: C 71.17; H 5.75; N 3.82. $C_{21}H_{20}ClNO_2$. Вычислено, %: C 71.28; H 5.70; N 3.96.

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Рентгеноструктурный анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Xcalibur-3 с CCD-детектором (Oxford-Diffraction). Сбор данных осуществляли по стандартной методике [ω -сканирование, шаг сканирования 1° , длина волны используемого излучения λ 0.71073 Å (MoK_α)], с использованием программы CrysAlis [10]. Эксперимент проведен для обломка красного призматического кристалла размером 0.25×0.22×0.19 мм при T 150(2) К. Сингония кристалла моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, a 17.0539(14), b 10.1234(6), c 10.8388(4) Å, β 104.258(6)°, V 1813.6(2) Å³. $C_{21}H_{20}ClNO_2$. Z 4, $d_{\text{выч.}}$ 1.296 г/см³. В интервале индексов $-23 < h < 24$, $-7 < k < 14$, $-15 < l < 6$ собрано 11442 отражения, из них независимых 5408 (R_{int} 0.0220) 3003 с $I > 2\sigma(I)$. Полнота набора на углах $2.79 < \Theta < 30.51$ 97.5%. Структура была расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена с помощью программы SHELXL-97 [11] по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами). Атом водорода группы OH включён в уточнение независимо в изотропном приближении. Коррекцию абсорбции не проводили из-за её малости (μ 0.224 мм⁻¹). Окончательные параметры уточнения: S 1.012, R_1 0.0408, wR_2 0.1075 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0817, wR_2 0.1150 (по всем отражениям). Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.368 и -0.354 е/Å³.

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. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 1994, 5.
2. Некрасов Д.Д., Шуров С.Н. ХГС, 2005, 1245.
 3. Новиков А.А., Востров Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2005, 41, 1255.
 4. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Милютин А.В. ЖОрХ, 1979, 15, 847.
 5. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 743.
 6. Андрейчиков Ю.С., Гейн Л.Ф., Плахина Г.Д. ЖОрХ, 1980, 16, 2336.
 7. Востров Е.С., Новиков А.А., Масливец А.Н., Алиев З.Г. ЖОрХ, 2007, 43, 232.
 8. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2011, 47, 1045.
 9. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 1531.
 10. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9 (release 23-03-2006 CrysAlis171 .NET).
 11. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

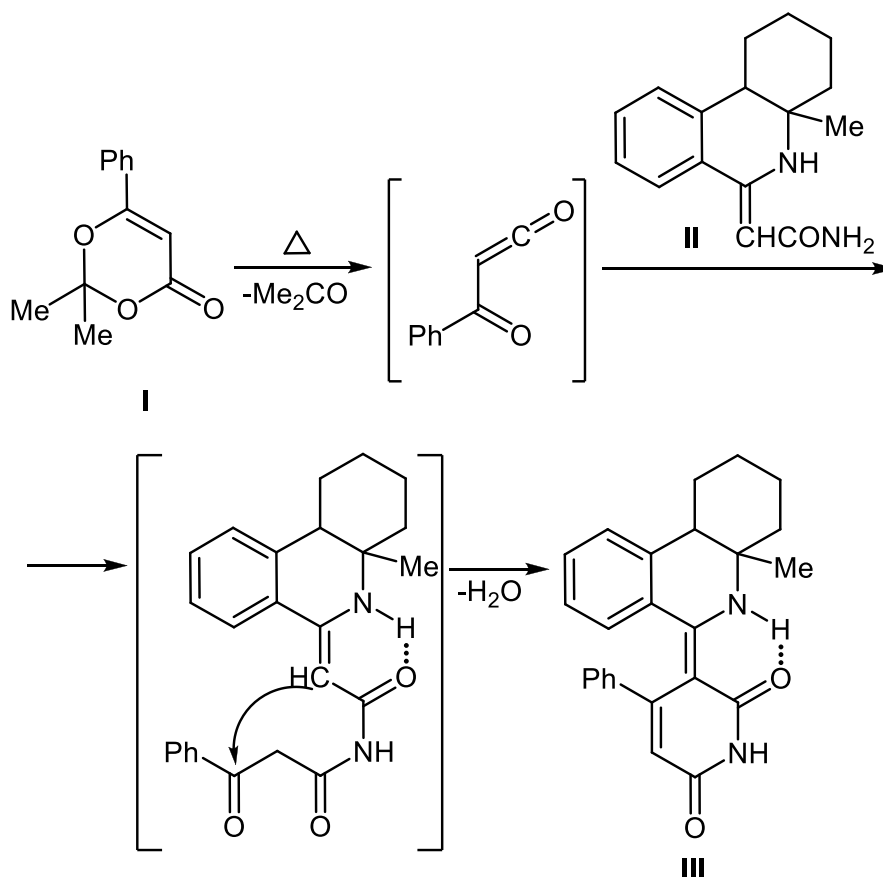
**(Z)-3-(4a-Метил-1,3,4,4a,5,10b-гексагидрофенантридин-6(2H)-илиден)-
4-фенилпиридин-2,6(1H,3H)-дион**

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]. Ранее нами описано взаимодействие 5-арилфуран-2,3-дионон с замещенными [3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден]ацетамидами, протекающее с образованием (3E,5Z)-5-(2-арил-2-оксоэтилиден)-3-(3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден)пирролидин-2,4-дионон, структура которых подтверждена РСА [5]. Известно, что 6-арил-2,2-диметил-4H-1,3-диоксин-4-оны [6] – продукты реакции [4+2]-циклоприсоединения ароилкетенов по связи C=O ацетона – могут при нагревании претерпевать ретро-реакцию Дильса-Альдера и служить «источником» ароилкетенов [7].

В продолжение исследований взаимодействия диоксогетероциклонов и гетерокумуленов на их основе с енаминами класса изохинолина, нами изучены реакции 6-арил-2,2-диметил-4H-1,3-диоксин-4-онон с замещенными [3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден]ацетамидами.

Взаимодействием 2,2-диметил-6-фенил-4H-1,3-диоксин-4-она **I** с (Z)-2-[4a-метил-1,3,4,4a,5,10b-гексагидрофенантридин-6(2H)-илиден]ацетамидом **II**, проводимом путем кипячения реагентов в соотношении 1:1 в абсолютном толуоле в течение 4 ч (контроль методом ТСХ), был получен (Z)-3-(4a-метил-1,3,4,4a,5,10b-гексагидрофенантридин-6(2H)-илиден)-4-фенилпиридин-2,6(1H,3H)-дион **III**, структура которого подтверждена РСА [8].

Соединение **III** – желтое кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде.



По-видимому, на первой стадии описываемого взаимодействия происходит ацилирование амидной группы NH_2 ацетамида **II** ароилкетеном, с последующей внутримолекулярной циклизацией с отщеплением воды.

Следует отметить, что первая атака производится менее нуклеофильной ацетамидной группой NH_2 , что возможно связано с линейностью молекулы ароилкетена и, как результат, ее неспособностью атаковать более нуклеофильную группу β -СН енаминофрагмента из-за стерических препятствий.

Общий вид молекулы соединения **III** показан на рисунке 30.

Согласно данным РСА соединение **III** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии в форме сольвата с 1,2-дихлорметаном (2:1). Молекулы сольвата расположены в частной позиции и разупорядочены в две позиции с коэффициентами заселенности 0.5. Конформа-

ция гетероциклической молекулы определяется наличием ВВС $N^I-H\cdots O^I$, а молекулярная упаковка характеризуется наличием МВС $N^2-H\cdots O^2$ [3-x, 1-y, 1-z], посредством которых молекулы объединяются в димеры.

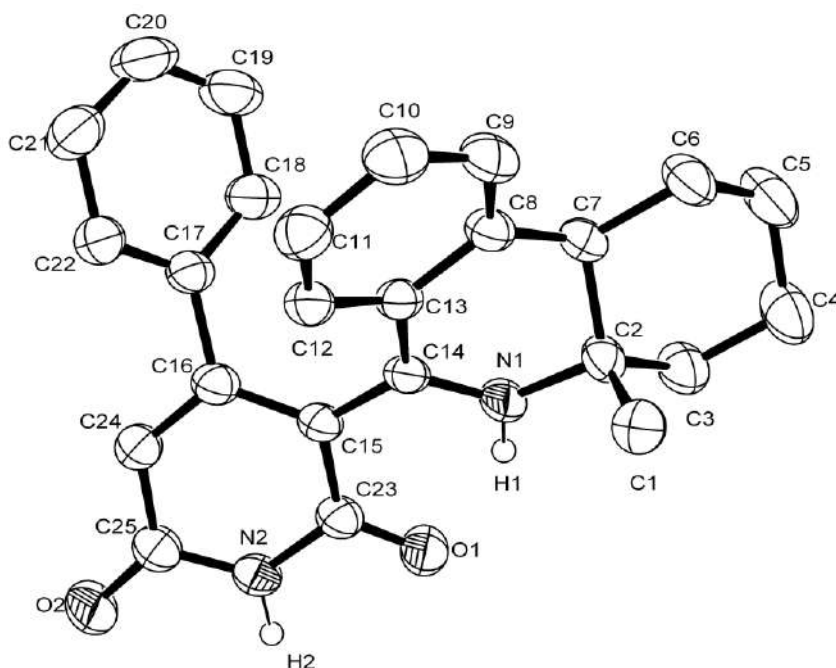


Рис. 30. Общий вид молекулы (Z)-3-(4a-метил-1,3,4,4a,5,10b-гексагидрофенантридин-6(2H)-илиден)-4-фенилпиридин-2,6(1H,3H)-диона **III**

(Z)-3-(4a-Метил-1,3,4,4a,5,10b-гексагидрофенантридин-6(2H)-илиден)-4-фенилпиридин-2,6(1H,3H)-дион III. Раствор 1.0 ммоль соединения **I** и 1.0 ммоль соединения **II** в 30 мл абсолютного толуола кипятили 4 ч (контроль методом ТСХ). Охлаждали, осадок соединения **III** отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 85%, т.пл. 271–272°C. ИК спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 3100 ($\text{NH}_{\text{изохин.}}$, $\text{NH}_{\text{пирид.}}$), 1649 ($\text{C}^6=\text{O}$), 1617 ($\text{C}^2=\text{O}$ в ВВС). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 0.70 с (3H, C^{4a}CH_3), 1.38–2.32 м (8H, $(\text{CH}_2)_4$), 2.94, 2.98 д.д (1H, C^{10b}H , J 3.5 Гц), 5.59 с (1H, CH), 6.82–7.27 гр.с (9H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 10.88 с (1H, $\text{NH}_{\text{изохин.}}$), 12.08 с (1H, $\text{NH}_{\text{пирид.}}$). Найдено, %: C 77.98; H 6.49; N 6.27. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 78.10; H 6.29; N 7.29.

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Рентгеноструктурный анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Xcalibur-3 с CCD-детектором (Oxford-Diffraction). Сбор данных осуществляли по стандартной методике [ω -сканирование с шагом 1° , λ 0.71073 Å (MoK_α)], с использованием

программы CrysAlisPro [9]. Поправку на поглощение не вводили (μ 0.198 mm^{-1}). Согласно данным PCA кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a 10.1661(12), b 11.4472(12), c 11.7668(9) Å, α 117.488(10), β 111.521(11), γ 90.013(9)°. На углах рассеяния $2.68 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 7167 отражений, из них независимых 5371 (R_{int} 0.0182), 2740 отражений с $I > 2\sigma(I)$, завершенность 97.8%. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 с использованием программы SHELXTL [10]. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0360, wR_2 0.0769 [для $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0828, wR_2 0.0723 (для всех отражений), S 1.000, максимум и минимум остаточной электронной плотности 0.179 и $-0.164 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

Список литературы

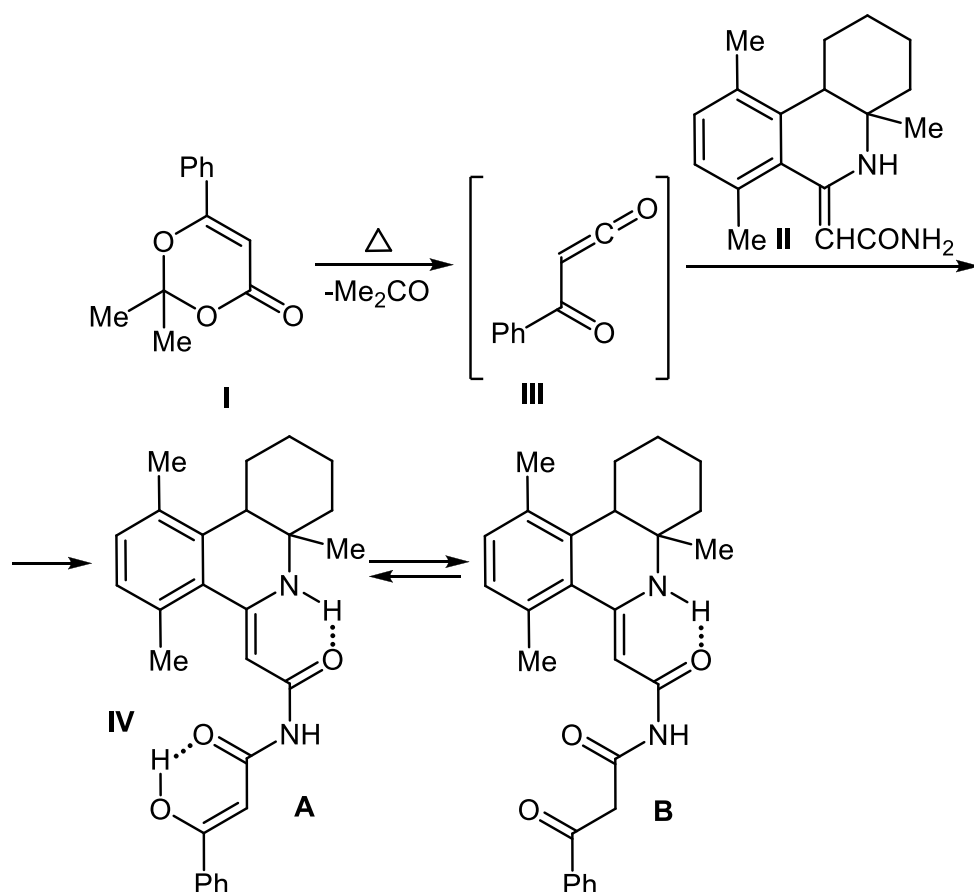
1. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов А.П., Колленц Г., Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шуров С.Н. Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, 1994, 5.
2. Некрасов Д.Д., Шуров С.Н. ХГС, 2005, 1245.
3. Новиков А.А., Востров Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2005, 41, 1255.
4. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Милютин А.В. ЖОрХ, 1979, 15, 847.
5. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 548.
6. Андрейчиков Ю.С., Гейн Л.Ф., Плахина Г.Д. ЖОрХ, 1980, 16, 2336.
7. Востров Е.С., Новиков А.А., Масливец А.Н., Алиев З.Г. ЖОрХ, 2007, 43, 232.
8. Konovalova V.V., Shklyayev Yu.V., Slepukhin P.A., Maslivets A.N. Arkivoc, 2013, (iv), 15.
9. Oxford Diffraction, "CrysAlisPro (Version 171.31.8) and CrysAlisRed (Version 1.171.31.8)", Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, 2007.
10. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. Sec A., 2008, 64, 112.

(Z)-3-Гидрокси-N-[(Z)-2-(4a,7,10-триметил-1,3,4,4a,5,10b-гексафенантридин-6(2H)-илиден)ацетил]-3-фенилакриламид

5-Арилфуран-2,3-дионы при нагревании претерпевают термическое декарбонилирование с образованием ароилкетенов [1, 2], участвующих в межмолекулярных реакциях циклоприсоединения с активными диенофилами [3, 4] и ацилирующих слабые нуклеофилы с образованием ароилацетильных производных [3, 5]. В то же время, сами фурандионы могут ацилировать нуклеофильные реагенты при температуре, ниже требуемой для генерирования ароилкетенов, с образованием ароилпирувоильных производных [3, 6]. Ранее нами описано взаимодействие 5-арилфуран-2,3-дионон с (Z)-2-(3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден)ацетамидами, протекающее с образованием (3E,5Z)-5-(2-арил-2-оксоэтилиден)-3-(3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден)пирролидин-2,4-дионон, структура которых подтверждена РСА [7, 8]. Следует отметить, что представленная реакция является примером построения стереорегулярного ансамбля из двух полифункциональных гетероциклических систем, а также примером прямой гетероциклизации гетарилиденацетамидов под действием 5-арилфуран-2,3-дионон.

Известно, что 6-арил-2,2-диметил-4H-1,3-диоксин-4-оны [9] – продукты реакции [4+2]-циклоприсоединения ароилкетенов по связи C=O ацетона – могут при нагревании претерпевать ретро-реакцию Дильса-Альдера и служить «источником» ароилкетенов [10]. В продолжение исследований взаимодействия диоксогетероциклон и гетерокумуленов на их основе с енаминами класса изохинолина нами изучены реакции 6-арил-2,2-диметил-4H-1,3-диоксин-4-онон с амидами изохинолинилиденуксусной кислоты.

При взаимодействии 6-фенил-2,2-диметил-4H-1,3-диоксин-4-она **I** с (Z)-2-(4a,7,10-триметил-1,3,4,4a,5,10b-гексафенантридин-6(2H)-илиден)ацетамидом **II** [11] в соотношении 1:1 при кипячении в абсолютном толуоле в течение 2 ч (контроль методом ТСХ) был получен (Z)-3-гидрокси-N-[(Z)-2-(4a,7,10-триметил-1,3,4,4a,5,10b-гексафенантридин-6(2H)-илиден)-ацетил]-3-фенилакриламид **IV**, структура которого подтверждена РСА [12].



Соединение **IV** – желтое кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимое в спиртах, эфирах, хлорсодержащих и ароматических углеводородах, нерастворимое в воде и алканах, дающее положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектре ЯМР ^1H соединения **IV** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют синглет трех протонов метильной группы фенантридинового фрагмента при 0.86 м.д., мультиплет восьми протонов четырех метиленовых групп фенантридинового фрагмента в области 1.06–1.82 м.д., мультиплет протона группы C^4H фенантридинового фрагмента в области 2.74–2.79 м.д., синглет протона группы CH боковой цепи при 5.75 м.д., синглет протона группы C^2H боковой цепи при 6.84 м.д., синглет протона группы NH боковой цепи при 10.28 м.д., синглет протона группы NH фенантридинового фрагмента при 10.32 м.д., уширенный синглет протона енольной группы OH при 14.88 м.д., относящиеся к

кетоенольной форме **A** соединения **IV**. Кроме того, в спектре ЯМР ^1H соединения **IV** имеются минорные наборы сигналов дикетонной формы **B**: сигналы протонов ароматических колец и связанных с ними групп, синглет трех протонов метильной группы фенантридинового фрагмента при 0.92 м.д., мультиплет восьми протонов четырех метиленовых групп фенантридинового фрагмента в области 1.19–1.97 м.д., мультиплет протона группы C^4H фенантридинового фрагмента в области 2.78–2.82 м.д., синглет двух протонов группы C^2H_2 боковой цепи при 4.41 м.д., синглет протона группы CH боковой цепи при 5.66 м.д., синглет протона группы NH боковой цепи при 9.98 м.д., синглет протона группы NH фенантридинового фрагмента при 10.14 м.д. Спектральные характеристики соединения **IV** свидетельствуют о его существовании в растворе в ДМСО- d_6 в виде смеси кетоенольной формы **A** и дикетонной формы **B** в соотношении $\sim 7:3$.

Общий вид молекулы соединения **IV** показан на рисунке 31.

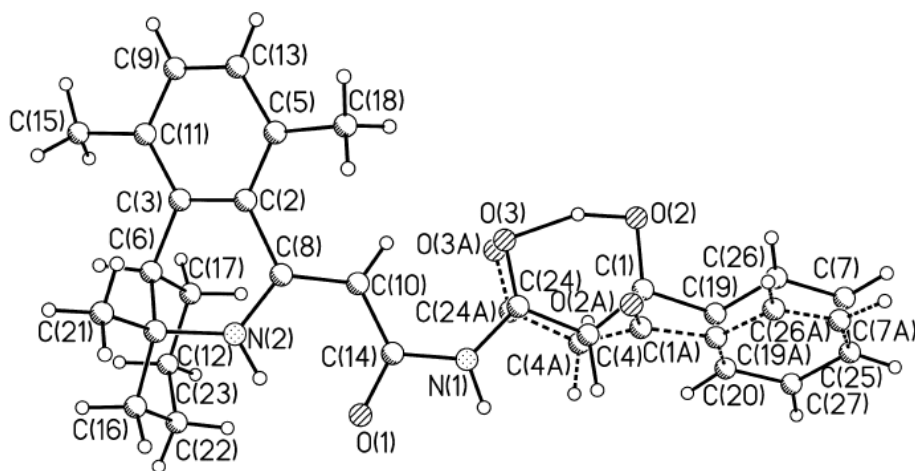


Рис. 31. Общий вид молекулы (Z)-3-гидрокси-N-[(Z)-2-(4a,7,10-триметил-1,3,4,4a,5,10b-гексафенантридин-6(2H)-илиден)ацетил]-3-фенилакриламида **IV**

Согласно данным РСА, жёлтые кристаллы соединения **IV** кристаллизуются в центросимметричной пространственной группе. В кристалле наблюдается частичная структурная разупорядоченность 1,3-кетоамидного фрагмента, связанная с существованием кето-енольного равновесия. На рисунке 31 второй компонент разупорядочения показан

пунктирной линией. При этом доминирующей является енольная форма с локализацией протона при атоме кислорода O^2 (см. рисунок 31) и плоским 1,3-кетоенольным фрагментом. 1,3-Кетоамидная форма неплоская, длины $C-C$ связей метиленовой группы фрагмента $COCH_2CO$ оказываются близки к типичным одинарным длинам связи, а карбонильные группы выходят из плоскости триады атомов углерода. Кроме того, наблюдается либрация фенильного кольца как единого целого относительно оси связи $C^{20}-C^{27}$, по всей видимости, также связанная с перестройкой полиеновой системы. Наблюдаемое соотношение форм 0.7:0.3. Интересно, что существование таутомерного равновесия практически никак не отражается на позициях атомов гетероциклической части молекулы. Третья карбонильная группа молекулы (атом O^1 , см. рисунок 31) также никак не участвует в разупорядоченности, по всей видимости, вследствие вовлечённости в систему внутри- и межмолекулярных водородных связей $NH\cdots O$ типа. При этом фиксируется (кето)енаминная структура с участием атома азота гетероцикла и формируются классические восьмиатомные межмолекулярные димеры с участием атома азота амидного фрагмента. Таким образом, рассмотренная система представляет собой довольно редкий случай, когда методом РСА фиксируется наличие в кристаллической упаковке двух таутомерных форм соединения. Полученные данные представляют определённый интерес с точки зрения возможностей идентификации сигналов таутомеров в спектрах ЯМР.

Выполненный с помощью полуэмпирического метода AM1 (пакет Hyperchem 8.0) квантово-химический расчет [гексафенантридин-6(2*H*)-илиден]ацетамида **II** показывает, что наиболее выгодным нуклеофильным реакционным центром является ацетамидная группа NH_2 ($N^{\delta^-} -0.404$), а не группа β -СН енаминового фрагмента ($C^{\delta^-} -0.065$), что объясняет ацилирование ароил-кетенами группы NH_2 соединения **II**.

Следует также отметить, что введение дополнительных метильных групп в положения 7 и 10 молекулы амида изохинолинилиденуксусной кислоты **II** создаёт стерические препятствия для дальнейшей внутримолекулярной циклиза-

ции с участием группы β -СН енаминового фрагмента, как это было описано ранее для взаимодействия 6-арил-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-онов с амидами изохинолинилиденуксусной кислоты, свободными от заместителей в положениях 7 и 10 [13].

(Z)-3-Гидрокси-N-[(Z)-2-(4a,7,10-триметил-1,3,4,4a,5,10b-гексафенантридин-6(2*H*)-илиден)ацетил]-3-фенилакриламид IV. Раствор 1.0 ммоль 2,2-диметил-6-фенил-4*H*-1,3-диоксин-4-она **I** и 1.0 ммоль амида изохинолинилиденуксусной кислоты **II** в 30 мл абсолютного толуола кипятили 2 ч (контроль методом ТСХ, элюенты – бензол–этилацетат, 5:1, этилацетат; проявляли 0,5% раствором хлоранила в толуоле), охлаждали, выпавший осадок соединения **IV** отфильтровывали. Выход 87%, т.пл. 185–187°C (разл., этилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), см^{-1} : 3222 ш (NH в ВВС, OH в ВВС), 3159 (NH), 1604 (2C=O в ВВС). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д. (форма А): 0.86 с (3H, Me), 1.06–1.82 м (8H, 4CH₂), 2.29 с (3H, C⁵Me), 2.50 с (3H, C⁸Me), 2.74–2.79 м (1H, C⁴H_{фенант.}), 5.75 с (1H, CH), 6.84 с (1H, C²H), 7.10–8.02 гр.с (7H, Ph + C₆H₂), 10.28 с (1H, NH), 10.32 с (1H, NH_{фенантр.}), 14.88 уш.с (1H, OH); (форма В): 0.92 с (3H, Me), 1.19–1.97 м (8H, 4CH₂), 2.31 с (3H, C⁵Me), 2.54 с (3H, C⁸Me), 2.78–2.82 м (1H, C⁴H_{фенант.}), 4.41 с (2H, C²H₂), 5.66 с (1H, CH), 7.09–7.83 гр.с (7H, Ph + C₆H₂), 9.98 с (1H, NH), 10.14 с (1H, NH_{фенантр.}). Найдено, %: C 75.17; H 7.14; N 6.32. C₂₇H₃₀N₂O₃. Вычислено, %: C 75.32; H 7.02; N 6.51.

Рентгеноструктурное исследование соединения IV. Рентгеноструктурный анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Xcalibur-3 с CCD-детектором (Oxford-Diffraction). Сбор данных осуществляли по стандартной методике [ω -сканирование с шагом 1°, λ 0.71073 Å (MoK $_{\alpha}$)], с использованием программы CrysAlis [14]. Эксперимент проведен для обломка светло-жёлтого призматического кристалла размером 0.23×0.18×0.15 мм при T 295(2) К. Кристалл триклинный, пространственная группа P-1, *a* 7.3191(8), *b* 11.6085(14), *c* 14.826(2) Å, α 112.406(11), β 90.483(14), γ 100.162(10)°, *V* 1142.4(3) Å³. C₂₇H₃₀N₂O₃. *Z* 2, *d*_{выч.} 1.252 г/см³. В интервале индексов $-9 < h < 7$, $-15 < k < 15$, $-19 < l < 19$ собрано 11267 отражений, из них независи-

ных 5384 (R_{int} 0.0174) 3102 с $I > 2\sigma(I)$. Полнота набора на углах $2.84 < \Theta < 26.00$ 97.0%. Структура была расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена с помощью программы SHELXL-97 [15] по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы водорода включены в уточнение в модели наездника в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами). Атом водорода группы ОН включён в уточнение независимо в изотропном приближении. Коррекцию абсорбции не проводили из-за её малости (μ 0.082 мм⁻¹). Окончательные параметры уточнения: S 1.010, R_1 0.0424, wR_2 0.1159 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0812, wR_2 0.1265 (по всем отражениям). Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.248 и -0.170 е/Å³.

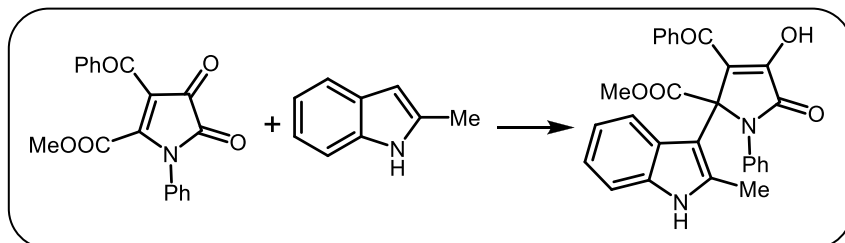
Список литературы

1. Wentrup, C.; Netsch, K. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1984, 23, 802.
2. Coleman, R.S.; Grant, E.B. Tetrahedron letters, 1990, 31, 3677.
3. 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. гос. ун-та, 1994, 5.
4. Некрасов Д.Д., Шуров С.Н. ХГС, 2005, 1245.
5. Новиков А.А., Востров Е.С., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2005, 41, 1255.
6. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Милютин А.В. ЖОрХ, 1979, 15, 847.
7. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2009, 45, 1587.
8. Халтурина В.В., Шкляев Ю.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2010, 46, 548.
9. Андрейчиков Ю.С., Гейн Л.Ф., Плахина Г.Д. ЖОрХ, 1980, 16, 2336.
10. Востров Е.С., Новиков А.А., Масливец А.Н., Алиев З.Г. ЖОрХ, 2007, 43, 232.
11. Шкляев Ю.В., Нифонтов Ю.В. ХГС, 2004, 40, 706.

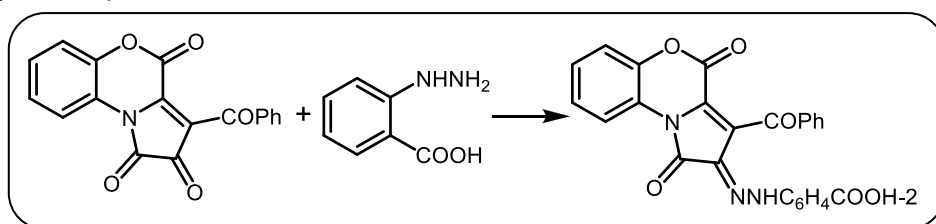
12. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. ЖОрХ, 2014, 50, 1372.
13. Konovalova V.V., Shklyayev Yu.V., Slepukhin P.A., Maslivets A.N. Arkivoc, 2013, (iv), 15.
14. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9 (release 23-03-2006 CrysAlis171 .NET).
15. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112.

СОДЕРЖАНИЕ

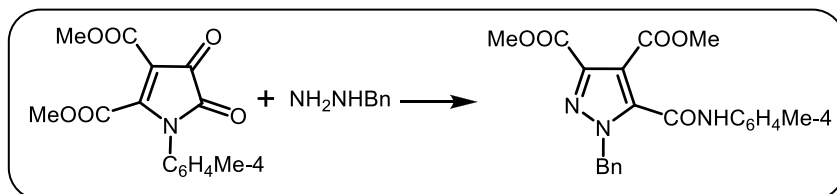
Введение.....	3
Выращивание монокристаллов для РСА.....	5
Метил 3-бензоил-4-гидрокси-2-(2-метил-1 <i>H</i> -индол-3-ил)-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1 <i>H</i> -пиррол-2-карбоксилат.....	8



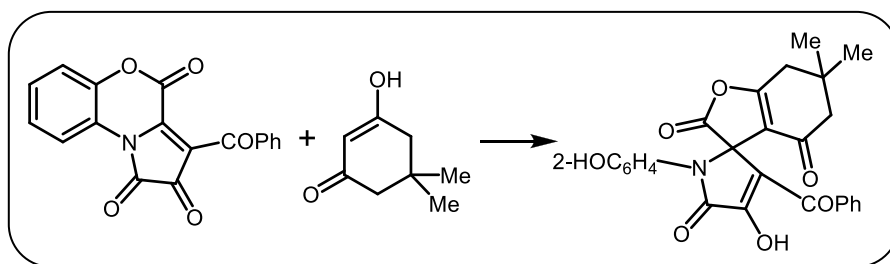
(<i>Z</i>)-2-{2-(3-Бензоил-1,4-диоксо-1 <i>H</i> -пирроло[2,1- <i>c</i>][1,4]бензоксазин-2(4 <i>H</i>)-илиден)-гидразинил}бензойная кислота.....	12
--	----



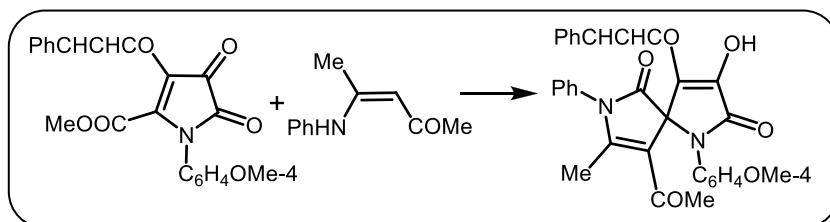
Диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-1 <i>H</i> -пиразол-3,4-дикарбоксилат.....	17
---	----



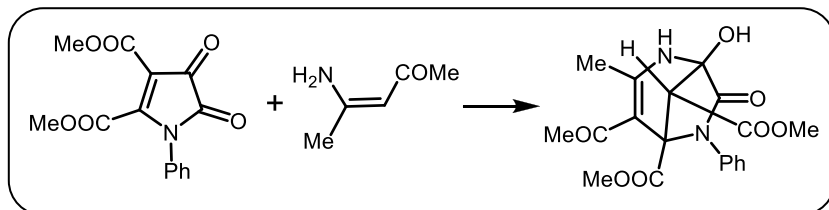
3'-Бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[1-бензо-фуран-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1' <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-трион.....	21
---	----



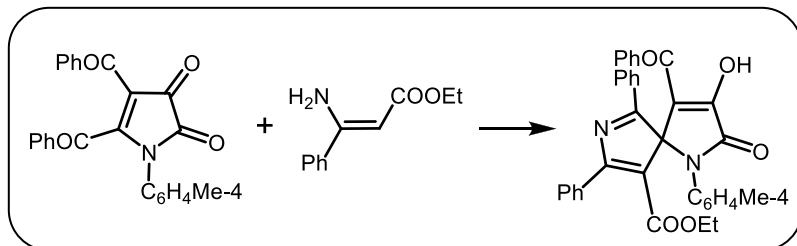
9-Ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-диаза-спиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-дион.....	26
--	----



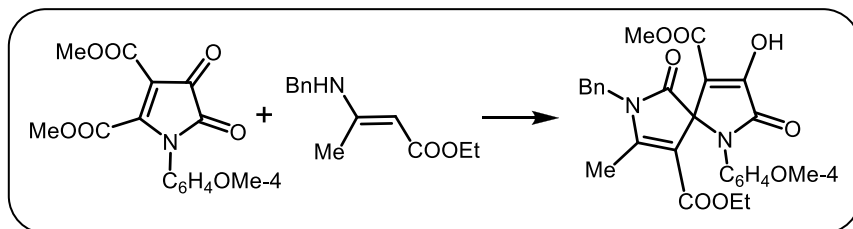
Диметил (1*S**,8*S**,5*R**)-4-ацетил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-фенил-2,6-диазацикло-
[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоксилат.....31



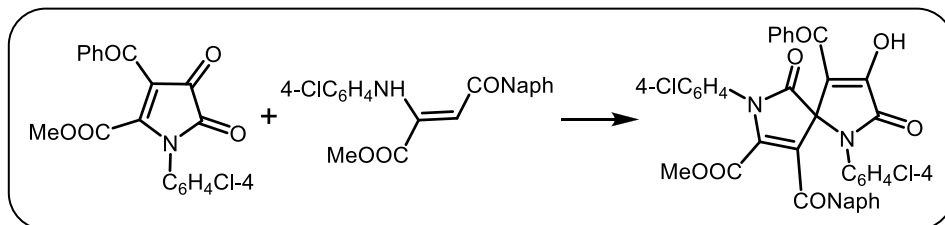
Этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-толил)-6,8-дифенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоксилат.....36



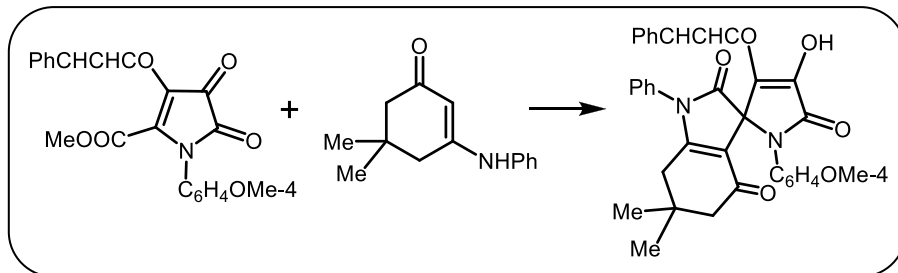
4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилат.....41



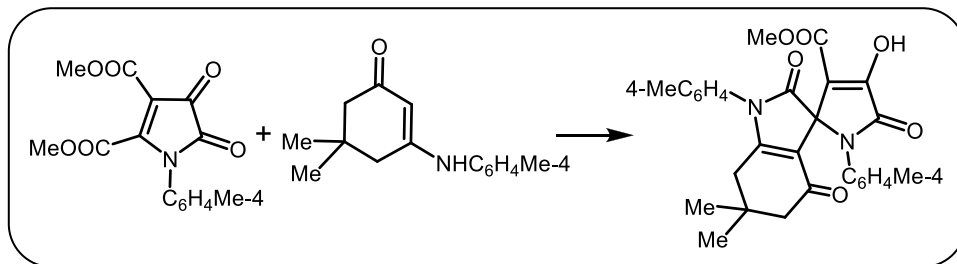
Метил 4-бензоил-3-гидрокси-9-(2-нафтоил)-2,6-диоксо-1,7-ди(4-хлорфенил)-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8-карбоксилат.....46



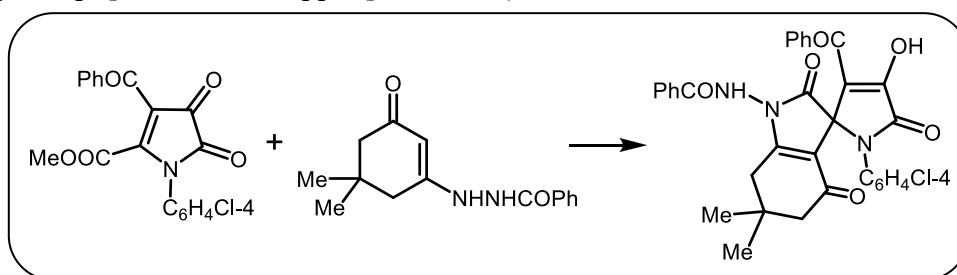
4'-Гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*',5*H*)-трион.....51



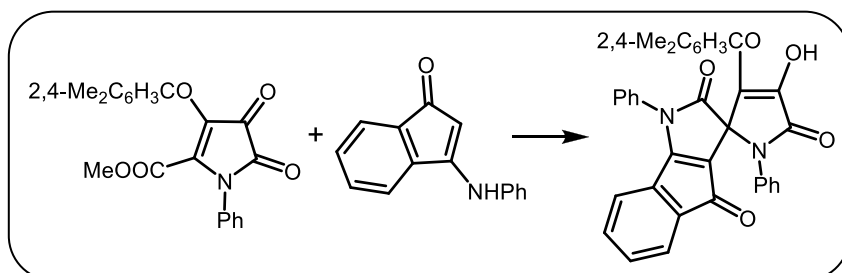
Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-бис(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат.....57



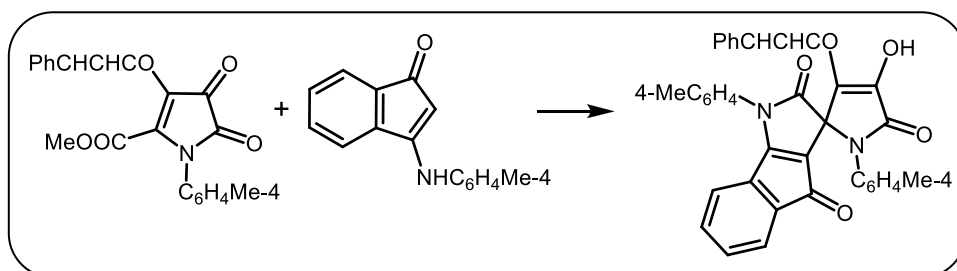
N-(3'-Бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-2,4,5'-триоксо-1'-(4-хлорфенил)-1',4,5,5',6,7-гексгидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-1(2H)-ил)бензамид.....62



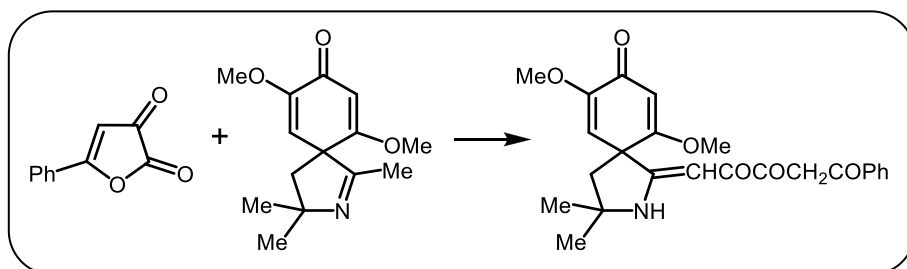
4'-Гидрокси-3'-(2,4-диметилбензоил)-1,1'-дифенил-1H-спиро{индено[1,2-b]-пиррол-3,2'-пиррол}-2,4,5'(1H)-трион.....67



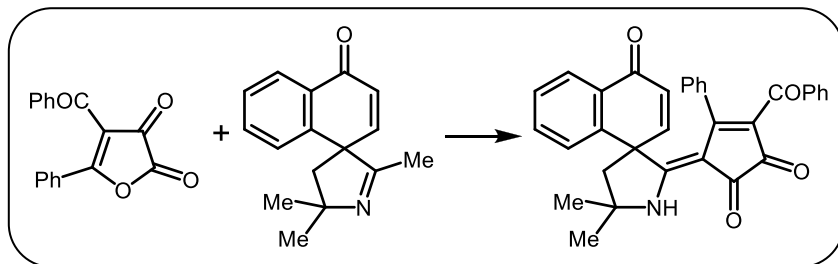
4'-Гидрокси-1,1'-ди(4-метилфенил)-3'-циннамоил-1H-спиро[индено[1,2-b]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1H)-трион.....72



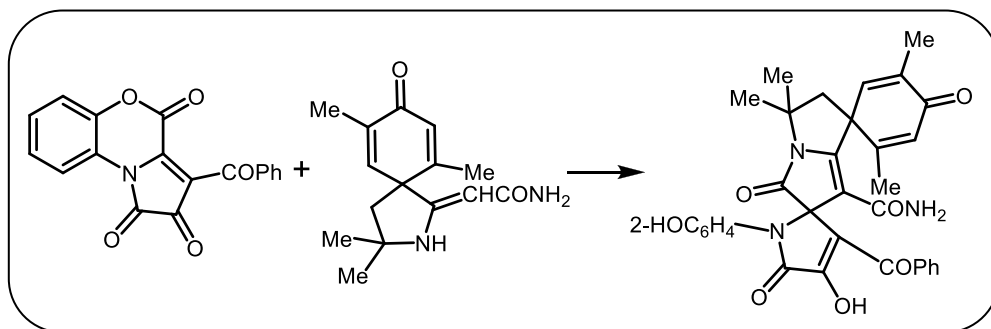
(2Z,5Z)-3-Гидрокси-5-(3,3-диметил-6,9-диметокси-8-оксо-2-азаспиро[4.5]дека-6,9-диен-1-илиден)-1-фенилпент-2-ен-1,4-дион.....78



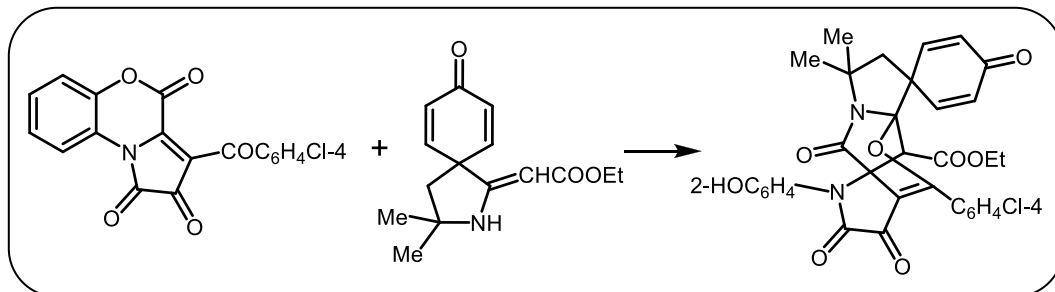
(Z)-3-Бензоил-5-(5',5'-диметил-4-оксо-4*H*-спиро[нафтален-1,3'-пирролидин]-2'-илиден)-4-фенилциклопент-3-ен-1,2-дион.....84



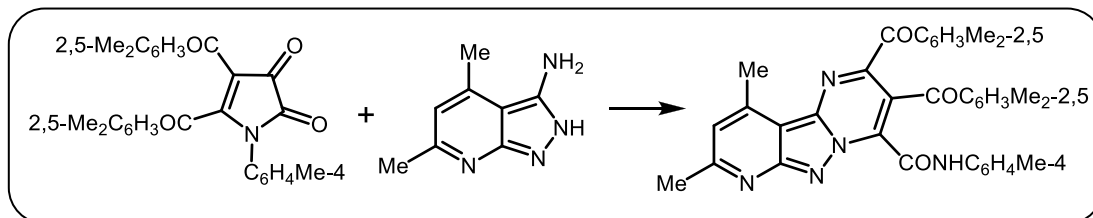
3-Бензоил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5''-метокси-2'',5'',5''-триметил-3',4'',5-триоксо-диспиро[2,5-дигидро-1*H*-азол-2,2'-(2',5',6',7'-тетрагидро-3'*H*-азоло[1,2-*a*]азол)-7',1''-(2'',5''-циклогексадиен)]-1'-карбоксамид.....89



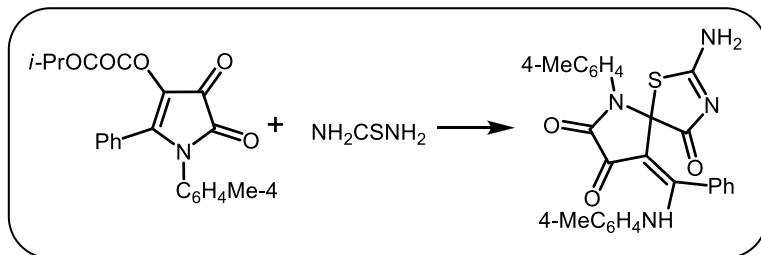
Этил (14'*S**,1'*R**,8'*R**)-2'-(2-гидроксифенил)-11',11'-диметил-3',4,4',13'-тетраоксо-6'-(4-хлорфенил)спиро[2,5-циклогексадиен-1,9'-(7'-окса-2',12'-диазатетрацикло[6.5.1.0^{1,5}.0^{8,12}]-тетрадец-5'-ен)]-14'-карбоксилат.....94



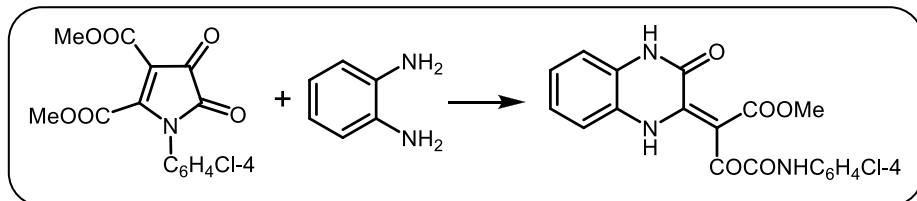
2,3-Бис(2,5-диметилбензоил)-8,10-диметил-*N*-(4-толил)пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамид.....100



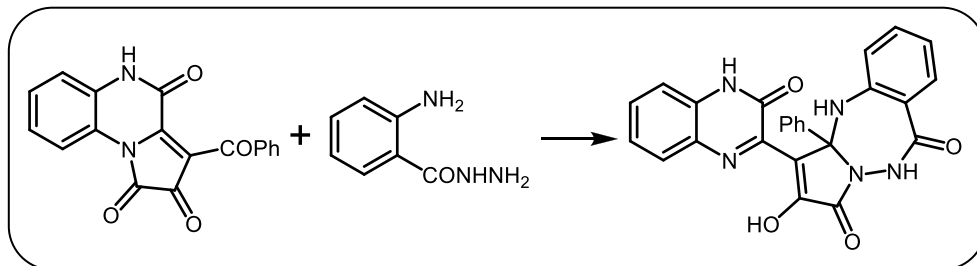
2-Амино-6-*n*-толил-9-[*n*-толиламино(фенил)метиле]-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-2-ен-4,7,8-трион.....106



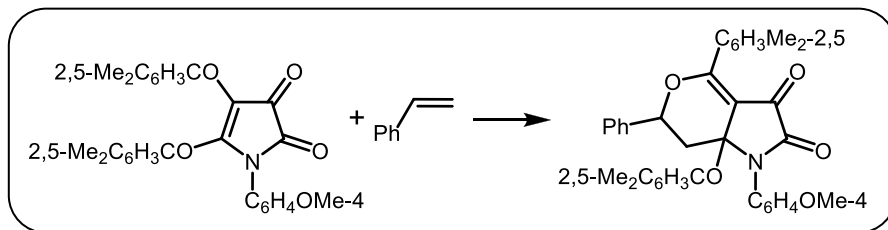
(*E*)-Метил 4-[(4-хлорфенил)амино]-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)бутаноат.....111



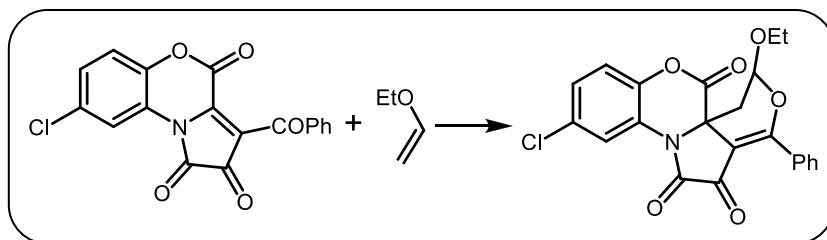
2-Гидрокси-1-(3-оксохиноксалин-2-ил)-1*a*-фенил-3*H*-бензо[*e*]пирроло[1,2-*b*][1,2,4]-триазепин-3,6(5*H*)-дион.....114



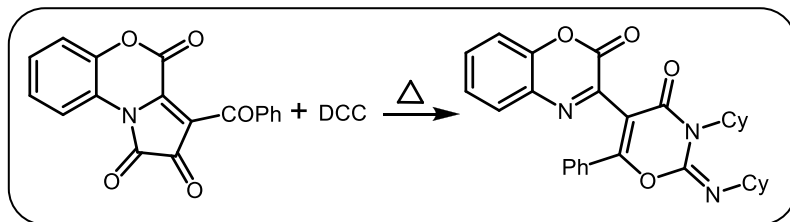
(6*S**,7*aS**)-7*a*-(2,5-Диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метокси-фенил)-6-фенил-7,7*a*-дигидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3(1*H*,6*H*)-дион.....118



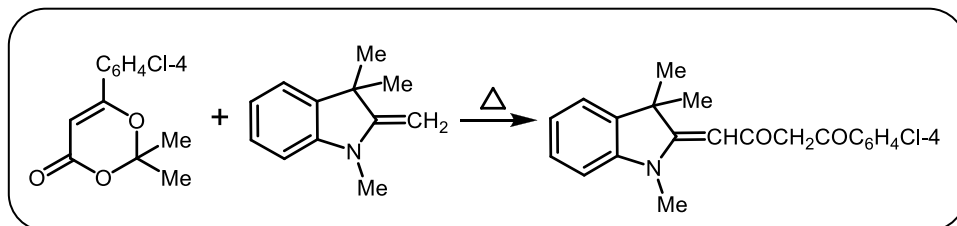
(1*S**,16*R**)-14-Фенил-7-хлор-16-этокси-3,15-диокса-10-азатетрацикло[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]-гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион.....122



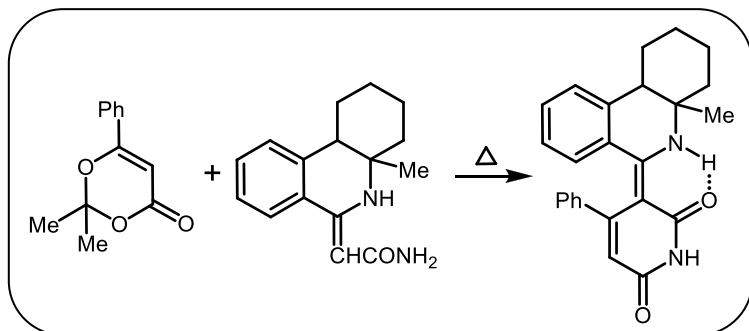
3-[4-Оксо-6-фенил-3-циклогексил-2-(циклогексилимино)-3,4-дигидро-2*H*-1,3-оксазин-5-ил]-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазин-2-он.....128



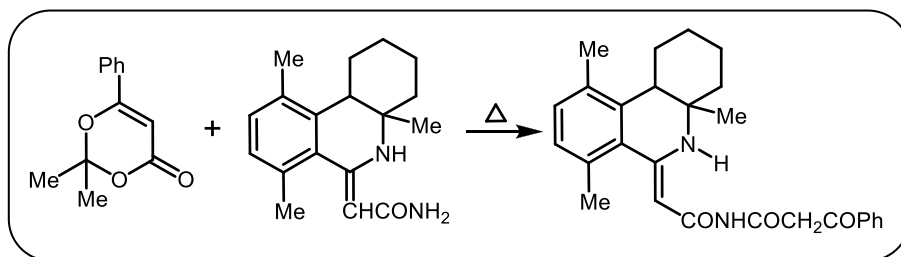
(1*E*,3*Z*)-4-Гидрокси-1-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2*H*-индол-2-илиден)-4-(4-хлорфенил)-бут-3-ен-2-он.....132



(*Z*)-3-(4а-Метил-1,3,4,4а,5,10b-гексагидрофенантридин-6(2*H*)-илиден)-4-фенилпиридин-2,6(1*H*,3*H*)-дион.....138



(*Z*)-3-Гидрокси-*N*-[(*Z*)-2-(4а,7,10-триметил-1,3,4,4а,5,10b-гексафенантридин-6(2*H*)-илиден)ацетил]-3-фенилакриламид.....142



Научное издание

**Масливец Андрей Николаевич
Степанова Екатерина Евгеньевна
Дмитриев Максим Викторович
Коновалова Валерия Владиславовна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИОКСОГЕТЕРОЦИКЛОВ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Часть 2

Монография

Издается в авторской редакции

Подписано в печать 05.12.14.

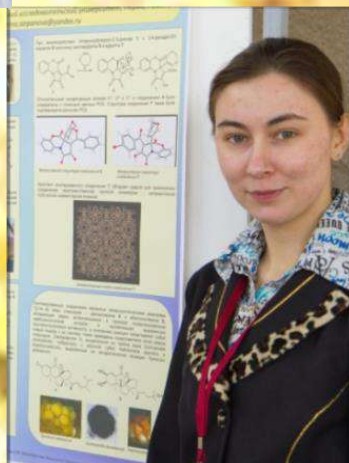
Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 9,07. Тираж 100 экз. Заказ .

Издательский центр
Пермского государственного
национального исследовательского университета.
614990, г. Пермь, ул. А.И. Букирева, 15



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



**Инженер-
исследователь ПГНИУ
Е.Е. Степанова**



**К.х.н., старший
преподаватель,
заведующий научно-
исследовательской
лабораторией методов
направленного синтеза
сложных органических
молекул ПГНИУ
М.В. Дмитриев**



**К.х.н., с.н.с. Института
технической химии
УрО РАН
В.В. Коновалова**