

И. В. Машевская, А. Н. Масливец

**СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
2,3-ДИГИДРОПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ,
АННЕЛИРОВАННЫХ ПО СТОРОНЕ [a] АЗАГЕТЕРОЦИКЛАМИ
(ОБЗОР)**

Обобщены данные о методах синтеза 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов, конденсированных с азагетероциклами по стороне [a], рассмотрены их взаимодействие с нуклеофильными реагентами, аллилборирование, восстановление и термические превращения.

Ключевые слова: [a]-аннелированные азагетероциклами пиррол-2,3-дионы, аллилборирование, нуклеофильные реакции, рециклизация, термолиз.

Химия 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов, конденсированных с азагетероциклами по стороне [a], начала развиваться в 70-е гг., когда была впервые показана применимость производных 2,3-дигидро-2,3-пирролдиона в качестве синтетических блоков для построения молекул алкалоидов [1–7].

Следует отметить, что до начала 90-х гг. указанные аннелированные дигидропирролдионы изучались почти исключительно в качестве объектов фотовосстановления и фотоциклизации или в качестве диенофилов в реакциях Дильса–Альдера (для получения промежуточных соединений в синтезе алкалоидов). Большая часть этих работ принадлежит группам исследователей [1–5]. Лишь сравнительно недавно стали появляться единичные сообщения о реакциях с нуклеофильными реагентами, аллилборировании, восстановлении и термических превращениях 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов, аннелированных с азагетероциклами по стороне [a]. Эта область их химического поведения мало изучена, несмотря на то, что они проявляют высокую реакционную способность по отношению к различным нуклеофилам (особенно при наличии нескольких электроноакцепторных заместителей в циклах) и при термолизе генерируют имидоилкетены.

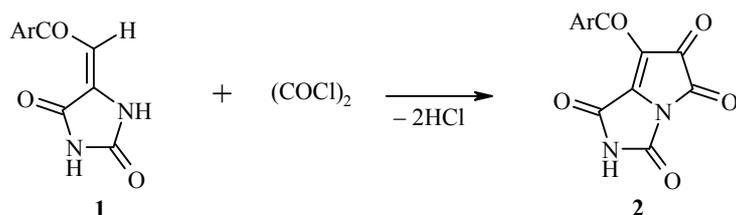
В настоящем обзоре рассмотрены имеющиеся до марта 2002 г. публикации, посвященные методам получения и химическим превращениям указанных дигидропирролдионов, конденсированных с азагетероциклами. За пределами обзора остался материал по химии изатинов и их азааналогов, описанных в работе [8], а также данные о циклоприсоединении обсуждаемых пирролдионов, которые были рассмотрены ранее [1–7, 9–11] и обобщены в работе [11].

1. Методы синтеза 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов, аннелированных азгетероциклами по стороне [a]

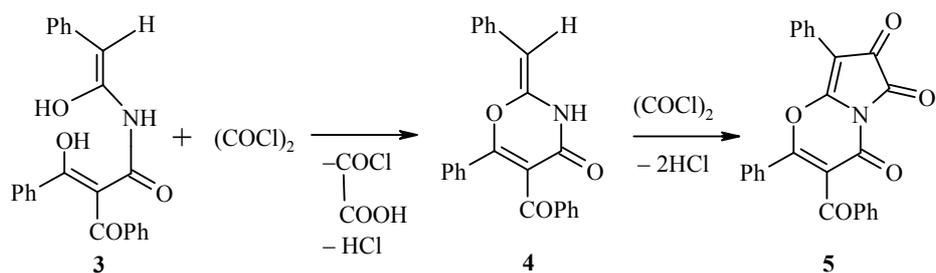
1.1. Взаимодействие енаминов с оксалилхлоридом

Самым распространенным методом получения 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов и их аннелированных азгетероциклами по стороне [a] производных является реакция енаминов с дихлорангидридом щавелевой кислоты. Последний ацилирует оба нуклеофильных центра енамина (первичную или вторичную аминогруппу и группу β -CH) с образованием цикла 2,3-дигидро-2,3-пирролдиона. Реакцию обычно проводят в среде инертного апротонного растворителя (эфира [7, 9–11], хлороформа [9, 12], дихлорметана [13], 1,2-диметоксиэтана [14], бензола [15, 16], диоксана [17]) или в пиридине [18, 19] в интервале температур 0–100 °C в течение 1.5–3.5 ч. Выходы целевых продуктов, как правило, хорошие, особенно при наличии в енамине хотя бы одного электроноакцепторного заместителя (группы COR или COOR); о выделении побочных продуктов указаний нет.

Так, имеющие группировку енамина 4-фенацилиденимидазолидиндионы **1** при обработке оксалилхлоридом образуют соответствующие замещенные дигидропирроло[1,2-с]имидазолидинтетраоны **2** [20].

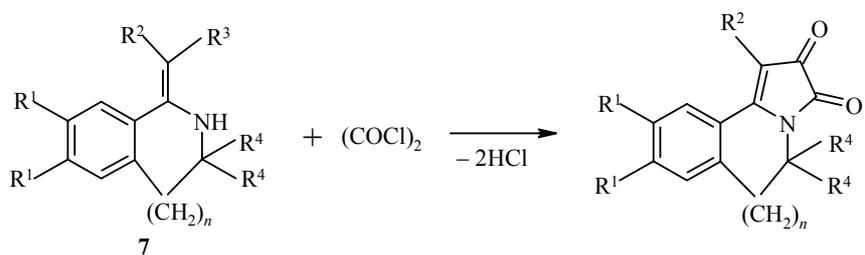
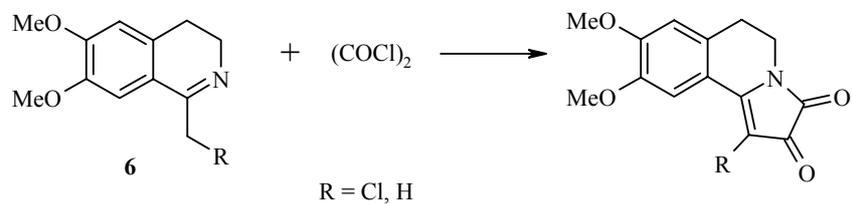


Взаимодействие N-замещенного амида **3** с 1 моль оксалилхлорида приводит к продукту дегидратации и замыкания 1,3-оксазинового цикла – енамину **4**, который ацилируется вторым молем оксалилхлорида с образованием производного пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазинтриона **5** [21].

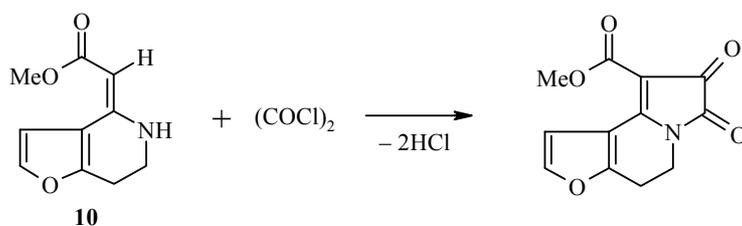
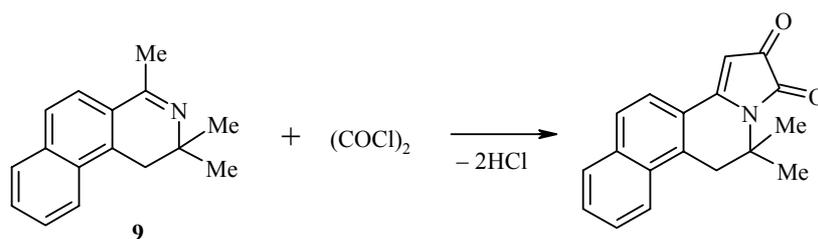
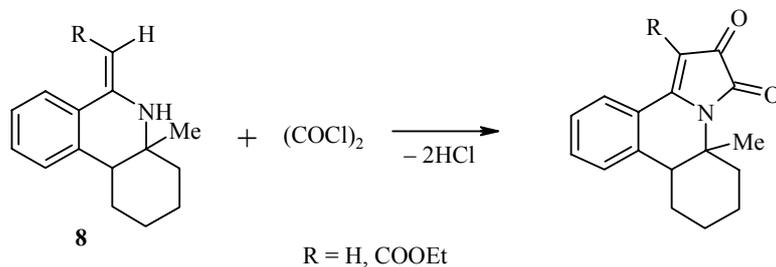


1-Хлорметил- и 1-метил-6,7-диметокси-3,4,6,7-тетрагидроизохинолины **6** [14], замещенные тетрагидропроизводные **7** изохинолинов ($n = 1$) [7, 9, 11, 17–19, 22, 23] и 5Н-бензо[с]азепинов ($n = 2$) [24–27], циклогексааннелированные тетрагидроизохинолины **8** [28] и дигидроизохинолины **9** [16], а также тетрагидрофуоро[3,2-*c*]пиридин **10** [29] при обработке оксалилхлоридом

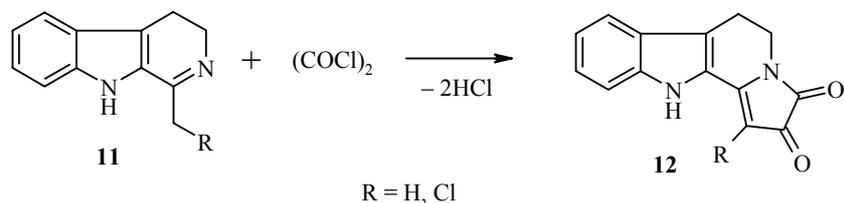
ридом образуют соответствующие 2,3-дигидро-2,3-пирролдионы, аннелированные азагетероциклами по стороне [a], с хорошими выходами (57–82%).



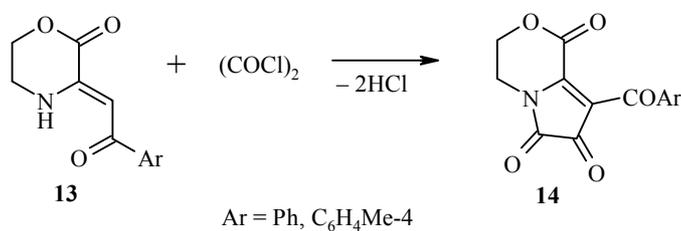
$n = 1, 2$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{OAlk}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Ar}, \text{COCCl}_3, \text{COPh}, \text{CONAlk}_2, \text{COOAlk}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{COOAlk}$;
 $\text{R}^4 = \text{H}, \text{Alk}$; $\text{R}^4 + \text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$



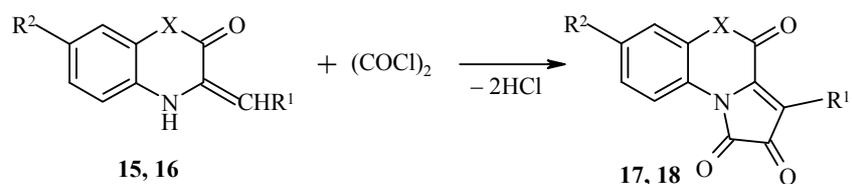
При аналогичном взаимодействии замещенных 1-метил- и 1-хлорметилдигидропиридоиндолов **11** с оксалилхлоридом образуются соответствующие тетрагидроиндолизиноиндол-2,3-дионы **12** [14].



В результате кипячения (*Z*)-3-фенацилиденпергидрооксазинов **13** с оксалилхлоридом в абсолютных хлороформе или дихлорэтане (2–3 ч) практически с количественными выходами образуются 8-ароилтетрагидро-1Н-пирроло[2,1-*c*][1,4]оксазинтрионы **14** [30].

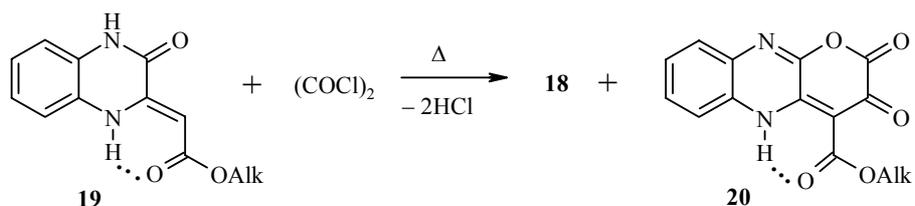


В аналогичных условиях из 3-метилен-3,4-дигидро-2Н- [31], 3-алкоксикарбонилметил-3,4-дигидро-1Н- [32], (*Z*)-3-фенацилиден-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазин-2-онов **15** [33], а также 1-Н- и 1-фенил-(*Z*)-3-фенацилиден- [33], 3-алкоксикарбонилметил- и 1-фенилтетрагидро-2-хиноксалон **16** [34] с оксалилхлоридом с количественными выходами получены соответствующие [*a*]-аннелированные азаетероциклами пиррол-2,3-дионы **17** (X = O) и **18** (X = NH, NPh) [32–34].

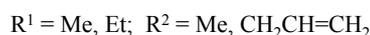
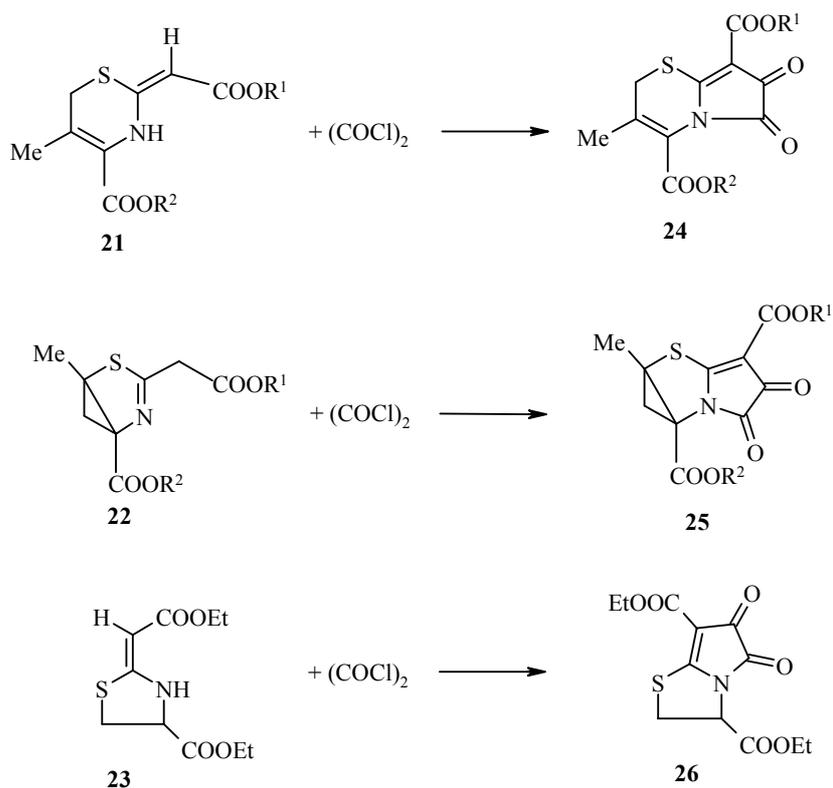


15–18 R¹ = H, COOMe, COOEt, COAr, где Ar = Ph, C₆H₄Me-4, C₆H₄Cl-4, C₆H₄Br-4, C₆H₄OMe-4, C₆H₄OEt-4, C₆H₄NO₂-4; R² = H, Me;
15, 17 X = O, **16, 18** X = NH, NPh

При кипячении эквимольных количеств тетрагидрохиноксалон **19** и оксалилхлорида в абсолютном бензоле, наряду с продуктами типа **18** (X = NH, R¹ = COOAlk, где Alk = Me, Et, R² = H) образуются дигидро-2Н-пирано[2,3-*b*]хиноксалиндионы **20** с выходами 5–15% [35, 36].

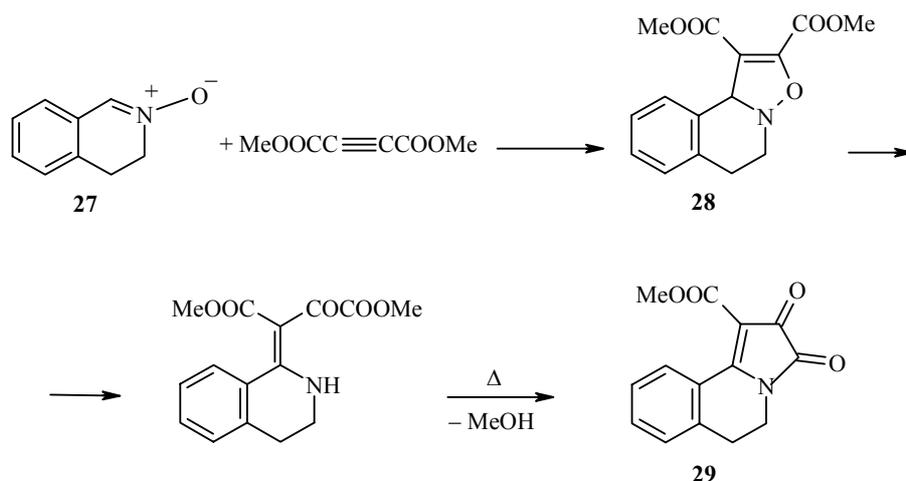


Взаимодействие замещенных дигидротиазинов **21**, их бициклоаналогов **22** и тиазолидинов **23** с оксалилхлоридом в сухом дихлорметане с добавлением триэтиламина приводит к соответствующим аннелированным пирролдионам **24–26** [37].

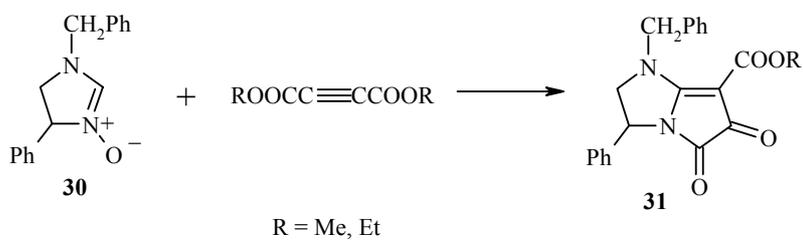


1.2. Циклоприсоединение диэфиров ацетилендикарбоновой кислоты к N-оксидам

Из диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и 3,4-дигидро-изохинолин-N-оксида **27** через продукт 1,3-диполярного присоединения **28**, раскрытие в последнем дигидрооксазольного цикла и последующую термическую циклизацию получен тетрагидропирроло[2,1-*a*]изохинолин-2,3-дион **29** [38, 39].

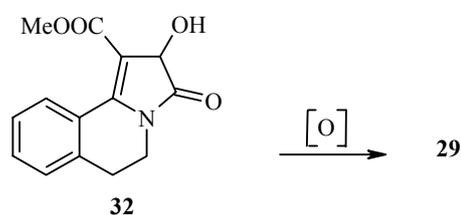


Дигидроимидазол-N-оксид **30** с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты образует тетрагидро-1H-пирроло[1,2-*a*]имидазол-5,6-дионы **31** [40].

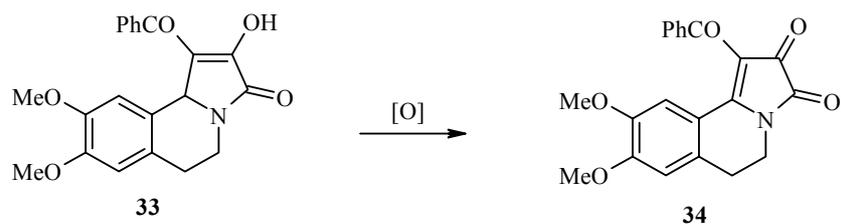


1.3. Окисление аннелированных по стороне [a] замещенных дигидропирролонов

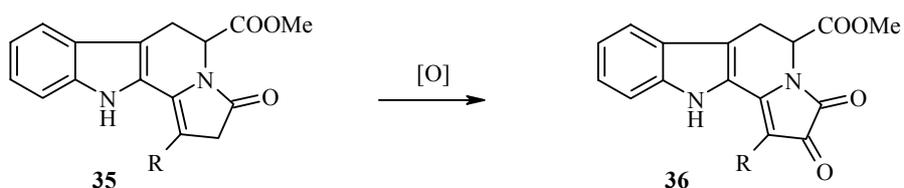
При окислении на воздухе 2-гидрокситетрагидропирроло[2,1-*a*]изохинолин-3-она **32** образуется соответствующий дион **29** [39].



В тех же условиях из другого замещенного тетрагидропирроло[2,1-*a*]изохинолин-3-она **33** [41] получен аналог продукта **29** – соединение **34**, структура которого подтверждена ПСА [42].



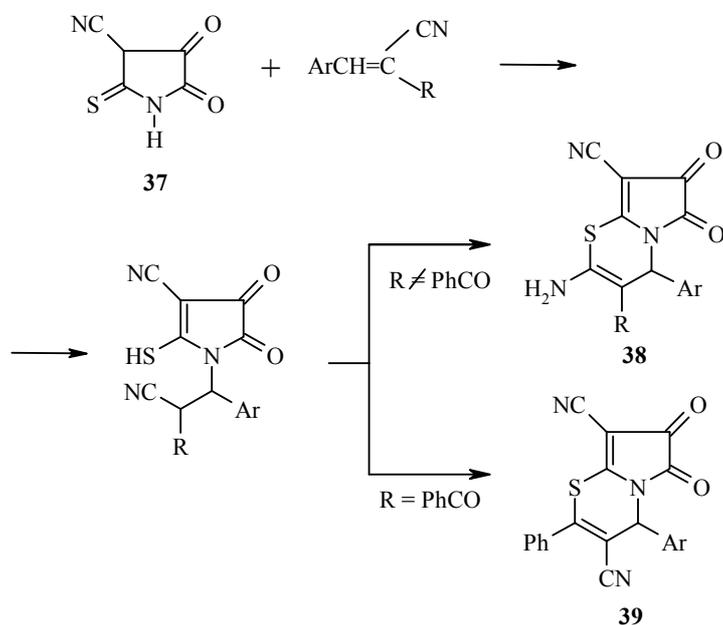
Окисление 3-оксотетрагидроиндолизиноиндолов **35** в бутаноле (95–100 °С, 70 ч) привело к 2,3-диоксопроизводным **36** [43].



R = Me, COOEt

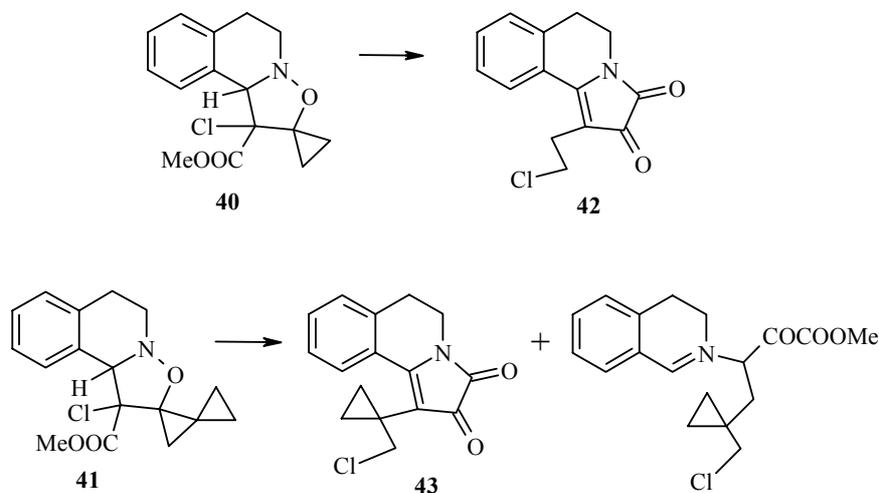
1.4. Другие методы

2-Тиоксо-3-цианотетрагидропиррол-4,5-дион **37** взаимодействует с производными акрилонитрила с образованием соответствующих аддуктов по Михаэлю, которые легко циклизируются в зависимости от R в замещенные 6,7-дигидро-4Н-пирроло[2,1-*b*][1,3]тиазин-6,7-дионы **38** или **39** [44].



R = CN, PhCO, COOEt, CSNH₂; Ar = Ph, C₆H₄Cl-4, C₆H₄OMe-4

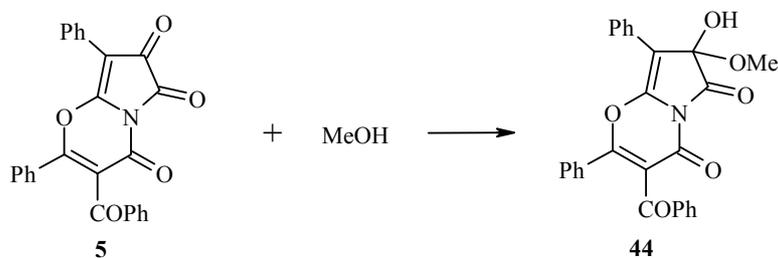
Термолиз спиросоединений **40** или **41** в ксилоле в запаянной ампуле при 150 °С (3 – 3.5 ч) приводит к 1-замещенным 2,3-диоксо-5,6-дигидропирроло[1,2-*a*]изохинолинам **42** или **43** [45].



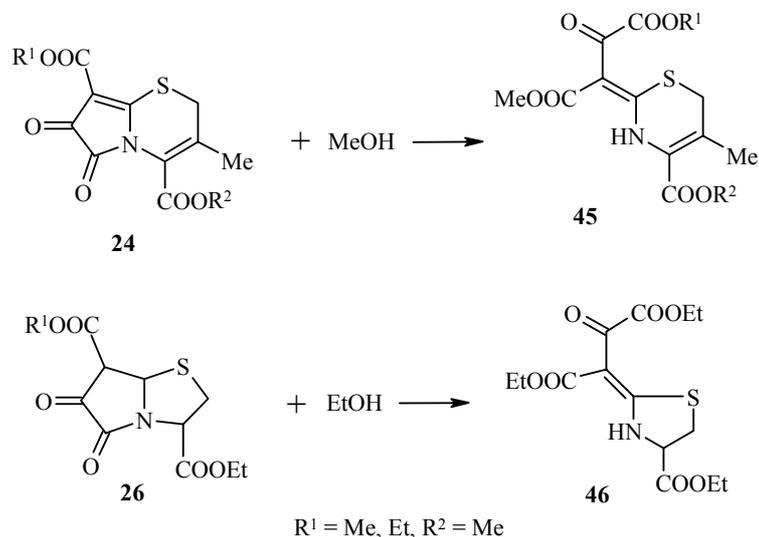
2. Реакции 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов, конденсированных с азагетероциклами по стороне [a], с нуклеофилами

2.1. Реакции с водой и спиртами

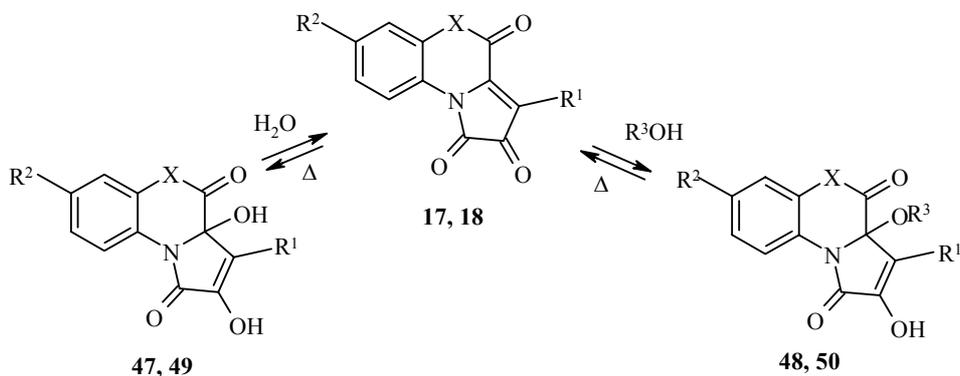
2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, аннелированные азагетероциклами по стороне [a], не содержащие в положении 4 пирролдионного цикла группы С=О, по-видимому, устойчивы к действию ОН-нуклеофилов: процесс их выделения в ряде описанных случаев заключается в выливании реакционной массы в воду; некоторые их превращения проводят в спиртах при кипячении. Однако, известно, что 5-фенилзамещенный 4Н-дигидропирроло[2,1-*b*][1,3]оксазинтрион **5** при кипячении в метаноле образует соответствующий полуацеталь **44**, структура которого подтверждена масс-спектром [21].



Соединения с группой C=O (в составе сложноэфирного, ацильного или ароильного заместителя) в положении 4 пирролдионного цикла активно реагируют с OH-нуклеофилами. Так, в случае диэфиров **24** и **26** в результате нуклеофильного присоединения к лактамному карбонилу метанола или этанола образуются продукты раскрытия дигидропирролдионного цикла **45** и **46** [37].

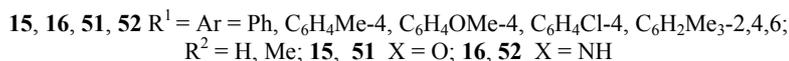
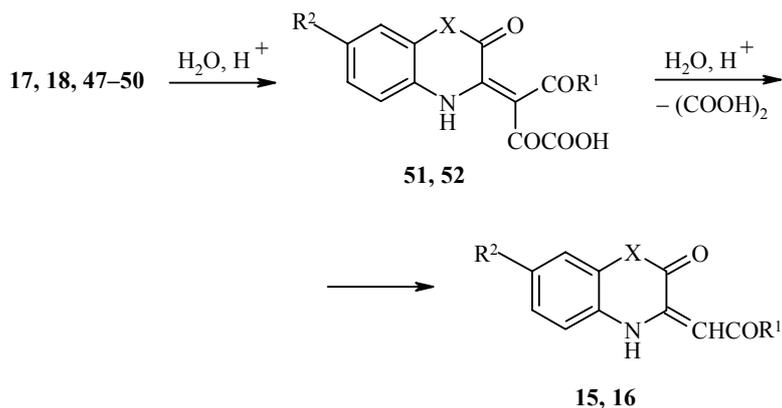


Упомянутые в разделе 1 соединения **17** и **18** – производные 4H-дигидропирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов **17** и тетрагидропирроло-[1,2-а]хиноксалин-1,2,4-трионов **18**, имеющие заместитель $\text{R}^1 = \text{COOAlk}$ или COAr , взаимодействуют с водой или спиртом практически мгновенно при комнатной температуре и осторожном сливании растворов реагентов (при эквимольном их соотношении), образуя с количественными выходами продукты присоединения к атому $\text{C}_{(3a)}$ **47**, **48** и **49**, **50** соответственно. Реакция присоединения обратима и при кипячении аддуктов **47**, **49** в толуоле с насадкой Дина–Старка или выдерживании аддуктов **48**, **50** в вакууме (100–150 °С) происходит отщепление воды или спирта с образованием исходных соединений [32, 33, 46, 47].



47–50 $\text{R}^1 = \text{COOAlk, COAr}$, где $\text{Alk} = \text{Me, Et}$,
 $\text{Ar} = \text{Ph, C}_6\text{H}_4\text{Me-4, C}_6\text{H}_4\text{OMe-4, C}_6\text{H}_4\text{Cl-4, C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$;
 $\text{R}^2 = \text{H, Me; R}^3 = \text{Me, Et, Pr; 17, 47, 48 X = O; 18, 49, 50 X = NH, NPh}$

При кипячении 3-ароилзамещенных соединений **17** [47] и **18** [33, 34], их гидратных и спиртовых аддуктов **47–50** [33, 34] в смеси (10:1) диоксан – 10% HCl (0.5 – 1 мин) или в воде (5–10 мин) происходят раскрытие пиррольного цикла с образованием кетокислот **51**, **52** и отщепление от последних щавелевой кислоты, приводящее к продуктам **15** [47] и **16** [31, 33]. Последние были идентифицированы сравнением с заведомыми образцами, полученными взаимодействием метиловых эфиров 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот с *o*-аминофенолом, *o*-амино-*m*-крезолом и *o*-фенилендиамином.

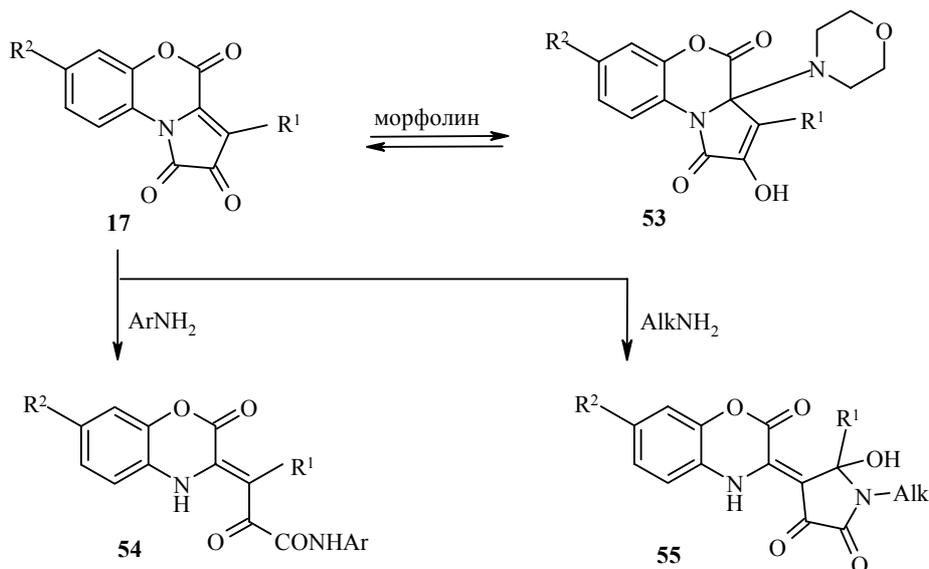


Взаимодействие тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалинтрионов типа **18** (R¹ = COAr, где Ar = C₆H₄R-4, R = H, Me, OMe, Cl, Br; R² = H) [33, 34] с метанолом (кратковременное кипячение эквимольных количеств реагентов в диоксане) происходит как по атому C₍₁₎ с образованием метиловых эфиров кетокислот типа **52**, так и по атому C_(3a) с образованием аддуктов типа **50** (X = NH) [33].

Реализация двух направлений первоначального присоединения моно-ОН-нуклеофилов к атомам C₍₁₎ и C_(3a) характерна для моноциклических 4-ацил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов [31] а также пирролдионов, аннелированных азагетероциклами по стороне [*a*] [47, 48] и, по-видимому, является следствием напряженности неароматического пирролдионного цикла, а также наличия двух электроноакцепторных заместителей, повышающих его электрофильность. В продуктах присоединения воды и метанола [47] напряженность указанного цикла уменьшается за счет перехода атома углерода в положении 3a из состояния *sp*²-гибридизации в состояние *sp*³-гибридизации. В случае дигидропирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазинтрионов и тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалинтрионов **17**, **18** присоединение воды и спиртов представляет собой единственный метод построения систем типа **47–50**, содержащих гидрокси- и алкоксигруппы в узловом положении 3a.

2.2. Реакции с аминами

3-Ароил-4Н-дигидропирроло[2,1-с]бензоксазин-1,2,4-трионы **17** ($R^1 = COAr$) [33, 47] легко и практически мгновенно реагируют с эквимолярным количеством амина (с алкил- и диалкиламинами – при комнатной температуре, с ариламинами – при кратковременном нагревании) с образованием трех типов продуктов: аддуктов **53** – аналогов соединений **47**, **48** [33, 47], замещенных 2Н-дигидро-1,4-бензоксазин-2-онов **54** – аналогов соединений **51** [49] и продуктов внутримолекулярной циклизации последних **55** [32, 49].

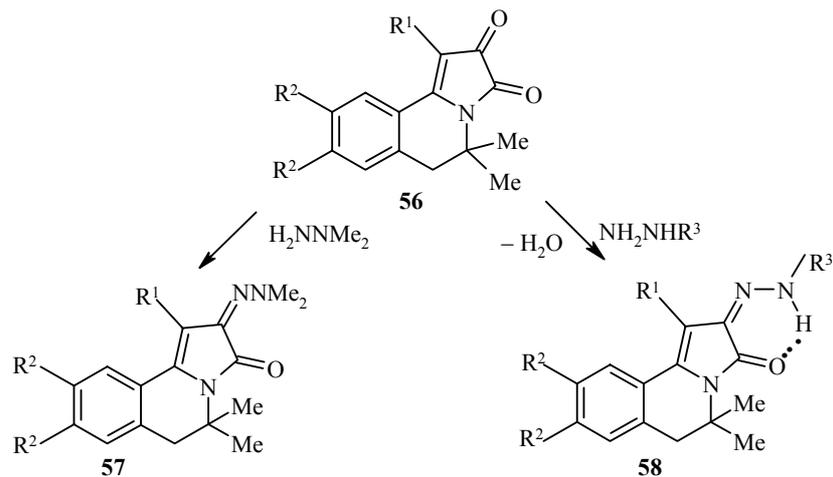


$R^1 = COC_6H_4R-4$ ($R = H, Me$); $R^2 = H, Me$; $Alk = CH_2Ph, Bu$; $Ar = C_6H_2Me_3-2,4,6$, C_6H_4OEt-4 , $C_6H_4NO_2-4$, $C_6H_3NO_2-3-Me-4$, Ph , C_6H_4OMe-4 , $C_6H_3Cl_2-2,3$, пиридил-2, хинолил-2, C_6H_4NPh-2

Из триона **18** ($R = Me$, $R^2 = H$) и анилина получены продукт атаки амином атома $C_{(1)}$ и раскрытия пирролдионного цикла типа **54**, а также образующийся из него в результате отщепления $PhNHCO$ (под действием анилина) замещенный тетрагидрохиноксалинон типа **16** [31, 33].

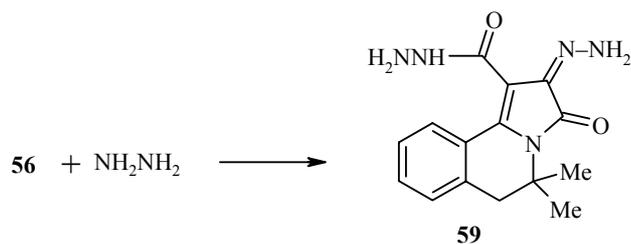
2.3. Реакции с гидразинами и гидроксиламином

Взаимодействие замещенных 5,5-диметилтетрагидропирроло[1,2-а]изохинолиндионов **56** [16, 50–52] с гидразингидратом, N,N -диметилгидразином, фенилгидразином, семикарбазидом и тиосемикарбазидом при кипячении в этаноле происходит по группе $C_{(2)}=O$ с образованием соответствующих производных **57** или (при благоприятных структурных факторах) **58** с внутримолекулярной водородной связью (ВМВС) [50, 51].

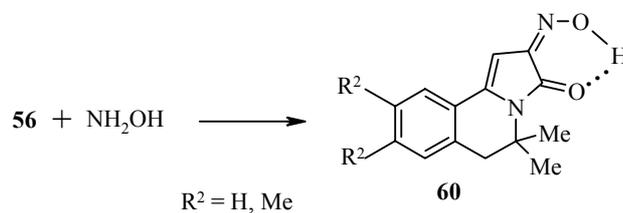


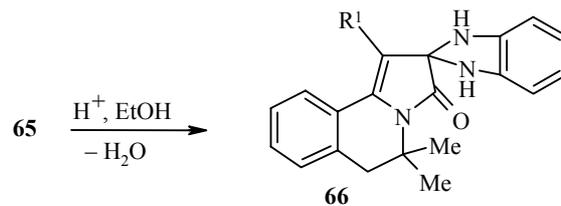
$R^1 = \text{H, Ph, COOEt, морфолинокарбонил}$, $R^2 = \text{H, OMe}$; $R^3 = \text{H, Ph, CONH}_2, \text{CSNH}_2$

В аналогичных условиях при наличии в соединении типа **56** 1-этоксикарбонильной группы ($R^1 = \text{COOEt}$, $R^2 = \text{H}$) последняя участвует наряду с группой $\text{C}(2)=\text{O}$ [16, 50, 52] во взаимодействии с гидразингидратом с образованием продукта **59** [51].

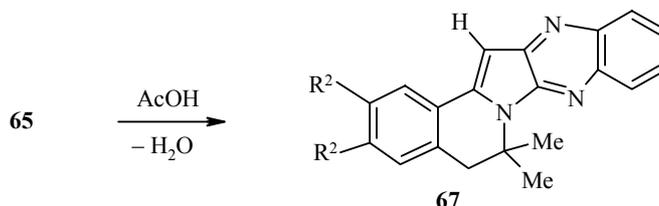


При кипячении в этаноле дионов типа **56** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H, Me}$) с гидроксиламином (10 мин) получены соответствующие оксимы **60**, существующие в форме *Z*-изомеров с ВМВС [51].

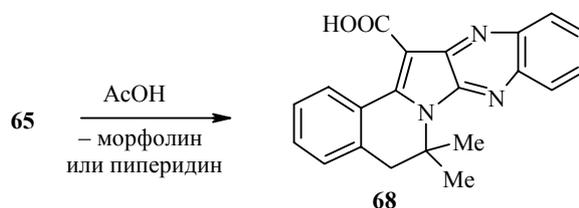




65, 66 R¹ = морфолинокарбонил, R² = H

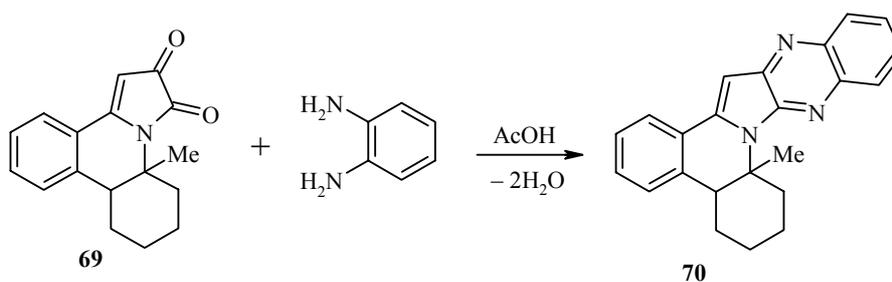


65, 67 R¹ = H, R² = H, OMe

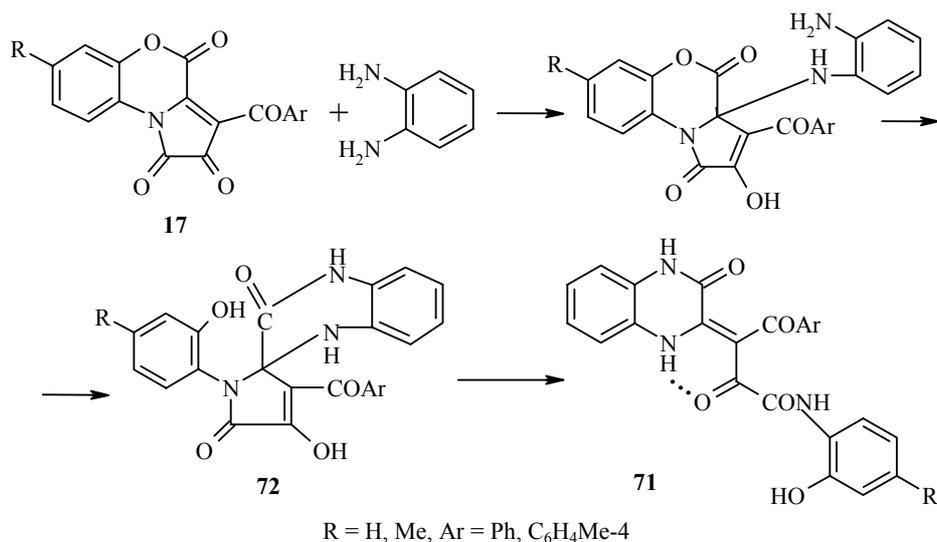


65 R¹ = морфолинокарбонил, пиперидинокарбонил, R² = H

Из *o*-фенилендиаминa и 4a-метилоктагидропирроло[1,2-*f*]фенантридиндиона **69** в уксусной кислоте также получен аннелированный бензопиран **70** [53].

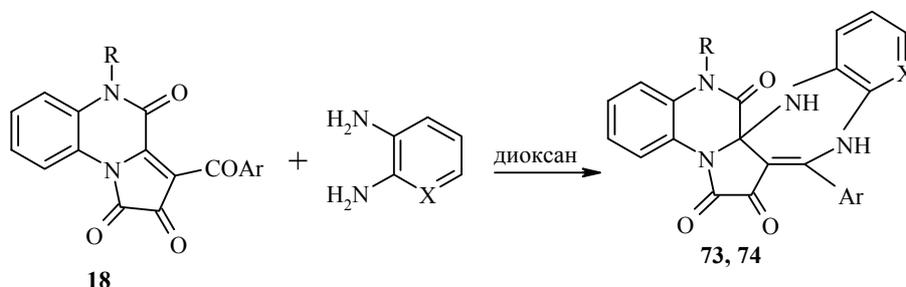


3-Ароилдигидропирролобензоксазинтрионы типа **17** [33, 47] с эквимолярным количеством *o*-фенилендиаминa в среде инертного растворителя (диоксана, хлороформа, толуола) при комнатной температуре образуют практически с количественными выходами производные бензопиразинона **71** с ВМВС [33, 46, 54].



Первоначально происходит присоединение аминогруппы к атому C_(3a) соединения **17**, далее вторая аминогруппа атакует лактонную группу C₍₄₎=O и происходит раскрытие оксазинового цикла по связи C₍₄₎–O₍₅₎. В образующемся при этом спиросоединении **72** раскрывается пирролоновый цикл вследствие напряженности спиросистемы и легкости разрыва связи C–N во фрагменте NH–C–N.

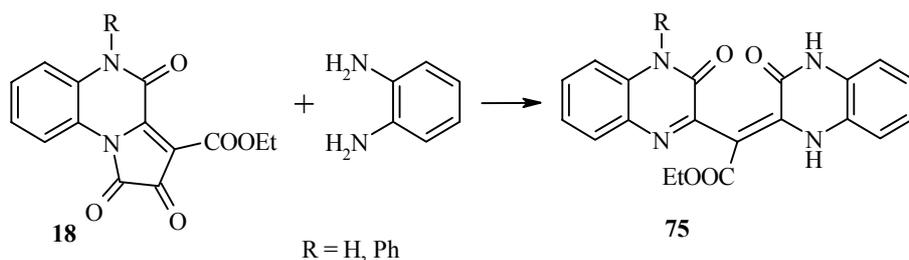
В случае 3-ароилтетрагидропирролохиноксалинтрионов типа **18** [33, 34] во взаимодействии с *o*-фенилендиамином принимают участие атом C_(3a) и карбонильная группа фрагмента COAr, в результате чего при кратковременном нагревании реагентов в диоксане с выходами ~100% образуются продукты **73**, имеющие фрагмент бензодиазепина [33, 46, 55].



73 X = CH, R = H, Ph, Ar = Ph, C₆H₄Me-4, C₆H₄OMe-4, C₆H₄OEt-4, C₆H₄Cl-4, C₆H₄Br-4, C₆H₄NO₂-4; **74** X = N, R = H, Ar = C₆H₄Me-4

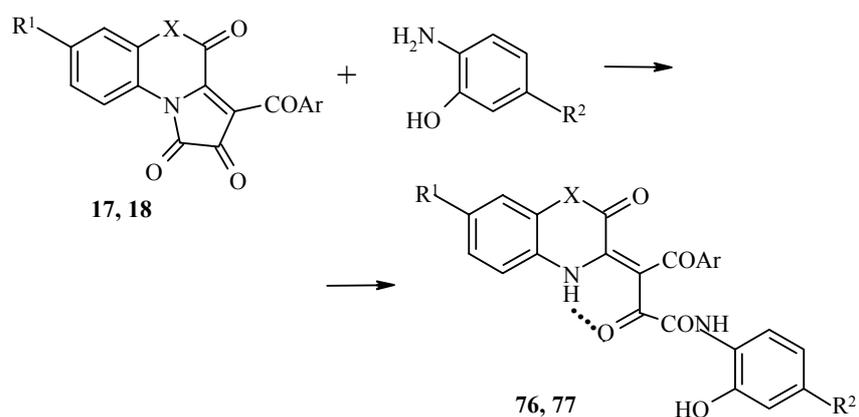
Аналогично трион типа **18** (R = H, Ar = C₆H₄Me-4) [34] реагирует с 2,3-ди-аминопиридином, что приводит практически с количественным выходом к продукту **74** с фрагментом пиридодиазепина [56].

Из 3-этоксикарбонилтетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалинтрионов типа **18** [32] и *o*-фенилендиамина при осторожном сливании теплых растворов эквимольных количеств реагентов с хорошими выходами получены продукты **75** [57, 58, 32].



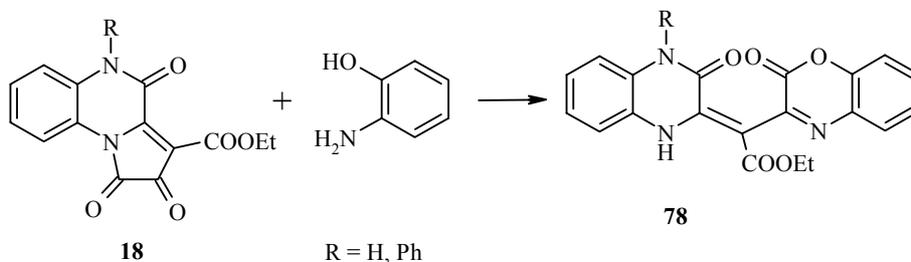
2.5. Реакции с *o*-аминофенолом и *o*-амино-*m*-крезолом

Трионы типа **17** и **18** с *o*-аминофенолом и *o*-амино-*m*-крезолом в инертном апротонном растворителе (диоксане, ацетонитриле) при комнатной температуре образуют с хорошими выходами продукты атаки аминогруппой атома C₍₁₎ и последующего раскрытия пятичленного цикла – **76**, **77** соответственно [33].



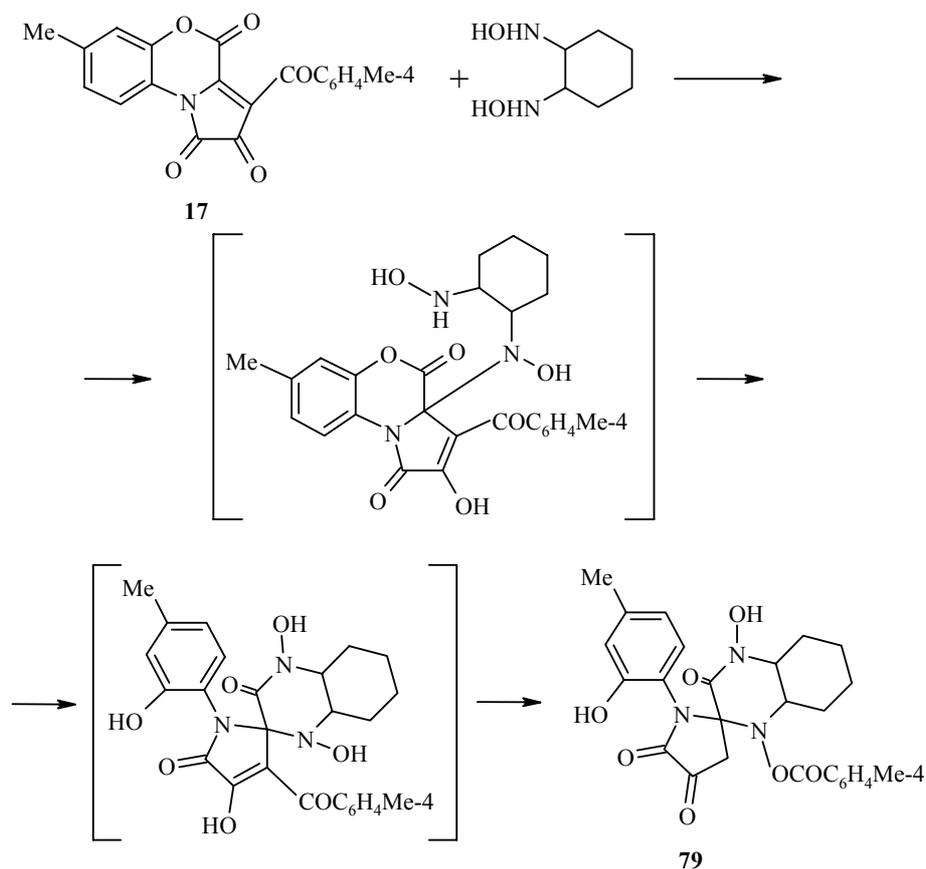
76 X = O, R¹ = H, Me; R² = H, Me, Ar = Ph, C₆H₄Me-4, C₆H₄OMe-4;
77 X = NH, R¹ = H; R² = H, Me, Ar = Ph, C₆H₄Me-4, C₆H₄OMe-4, C₆H₄OEt-4

Из 3-этоксикарбонилтетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалинтрионов типа **18** и *o*-аминофенола образуются соединения **78** – аналоги продуктов **75**, полученных с *o*-фенилендиамином (см. выше) [57, 58].

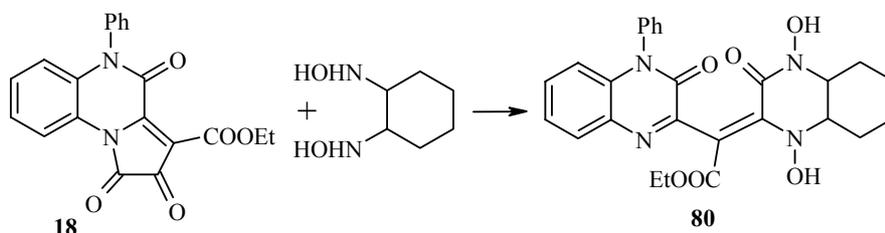


2.6. Реакции с 1,2-ди(гидроксиламино)циклогексаном

Кратковременное нагревание дигидро-4Н-пирроло[2,1-*c*]бензоксазинтриона типа **17** с 1,2-ди(гидроксиламино)циклогексаном в диоксане приводит к продукту **79**, образуемому в результате последовательной нуклеофильной атаки вторичными аминогруппами атомов C_(3a) и O₍₄₎ [33]. Реакция сопровождается [1,4] ацилотропной перегруппировкой арильной группы.

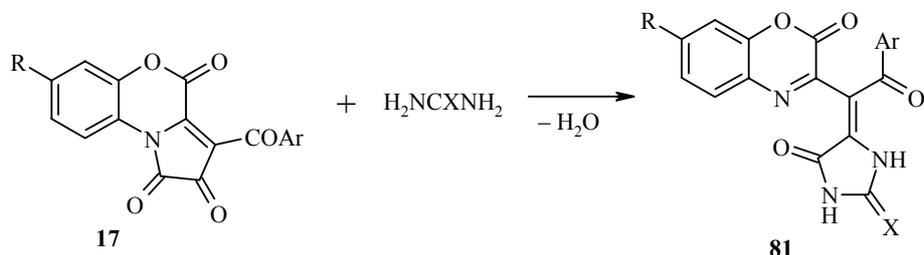


Взаимодействие с тем же бинуклеофилом 5-фенил-3-этоксикарбонилтетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалинтриона типа **18** при сливании растворов реагентов и кратковременном нагревании приводит к продукту **80** [32] – аналогу продуктов **75**, полученных из трионов и *o*-фенилендиамин (см. с. 18).



2.7. Реакции с мочевиной и тиомочевиной

При непродолжительном (3–5 мин) кипячении в ацетонитриле или диоксане трионов типа **17** [33, 47] с мочевиной и тиомочевиной с хорошими выходами образуются продукты **81** [59].

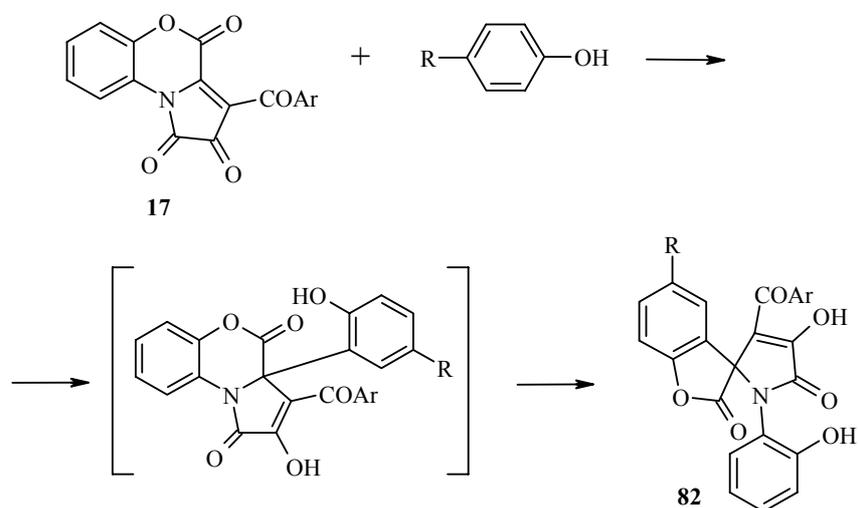


R = H, Me; Ar = Ph, C₆H₄Me-4; X = O, S

Образование соединений **81** происходит, по-видимому, в результате первоначальной нуклеофильной атаки аминогруппой атома C₍₁₎ исходных трионов, последующего раскрытия пирролдионного цикла по связи N₍₁₀₎–C₍₁₎, дальнейшей атаки второй аминогруппой атома C₍₂₎ боковой цепи и замыкания имидазолидиндионного или имидазолидинотионного циклов.

2.8. Реакции с фенолами

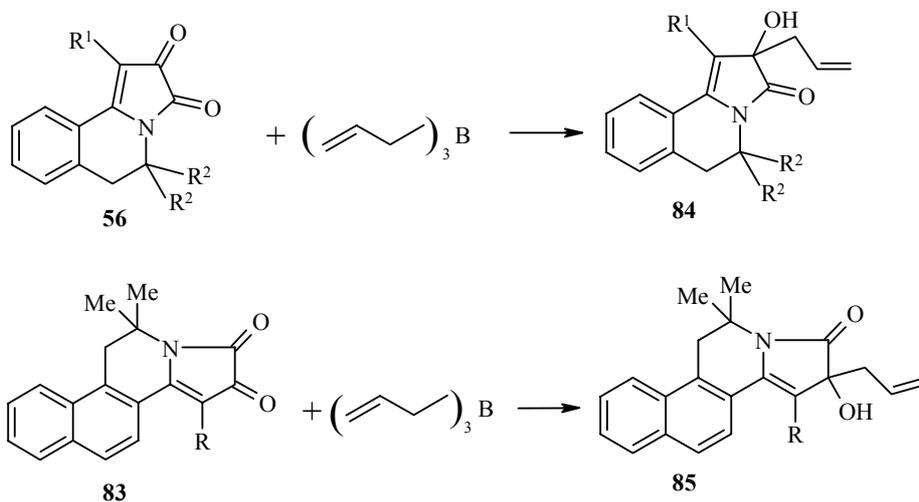
Взаимодействие трионов типа **17** с фенолами, имеющими свободные *орто*-положения, протекает с образованием спиропродуктов – замещенных 2-оксо-2,3-дигидробензофуранов **82** [58].



Ar = Ph, C₆H₄Me-4, R = H, Br

2.9. Реакции аллилборирования

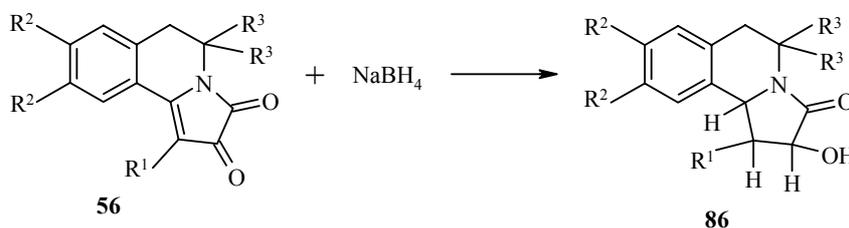
Замещенные тетрагидропирроло[1,2-*a*]изохинолин-2,3-дионы типа **56** [12, 17, 23, 52] и их бензаннелированные аналоги **83** [16, 27, 60] реагируют с триаллилбораном по группе C₍₂₎=O с образованием соответствующих непредельных спиртов **84**, **85** [60].



56, **84** R¹ = H, Me, пирролидинокарбонил, пиперидинокарбонил, морфолинокарбонил, R²+R² = (CH₂)₄; **83**, **85** R = H, COOEt

2.10. Восстановление 2,3-дигидрогетарено[*a*]пиррол-2,3-дионов

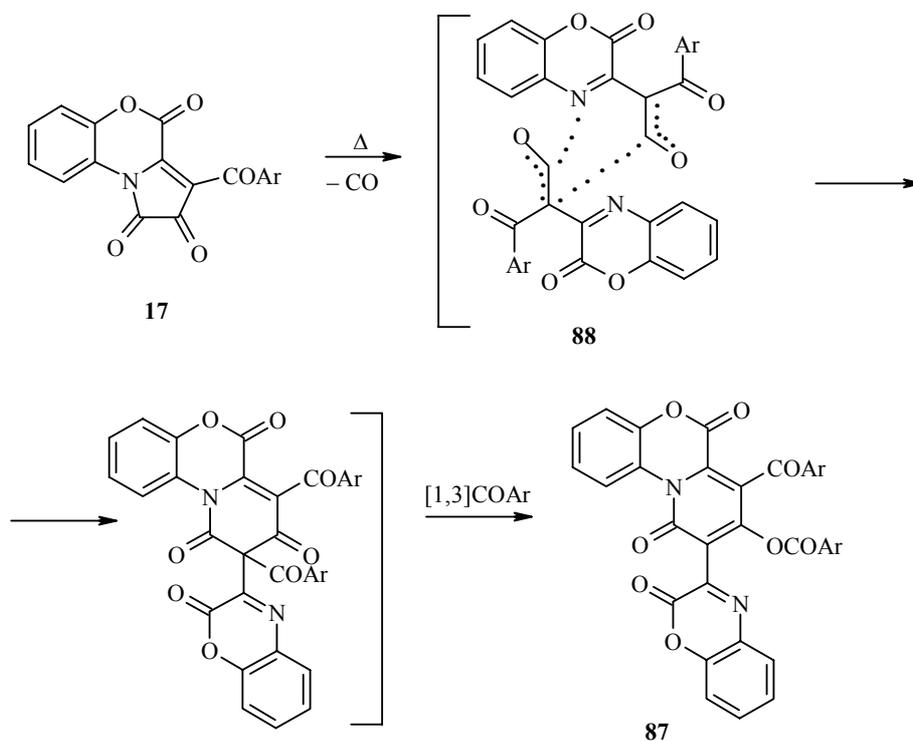
При восстановлении соединений типа **56** боргидридом натрия или водородом над никелем Ренея группа C₍₂₎=O восстанавливается до спиртовой и гидрируется двойная связь в дигидропиррольном цикле, в результате чего образуются кетоспирты **86** [12, 38, 39].



R¹ = H, COOMe, C₆H₃(OEt)₂-3,4; R² = H, OAlk, где Alk = Me, Et; R³ = H, Me; R³+R³ = (CH₂)₄

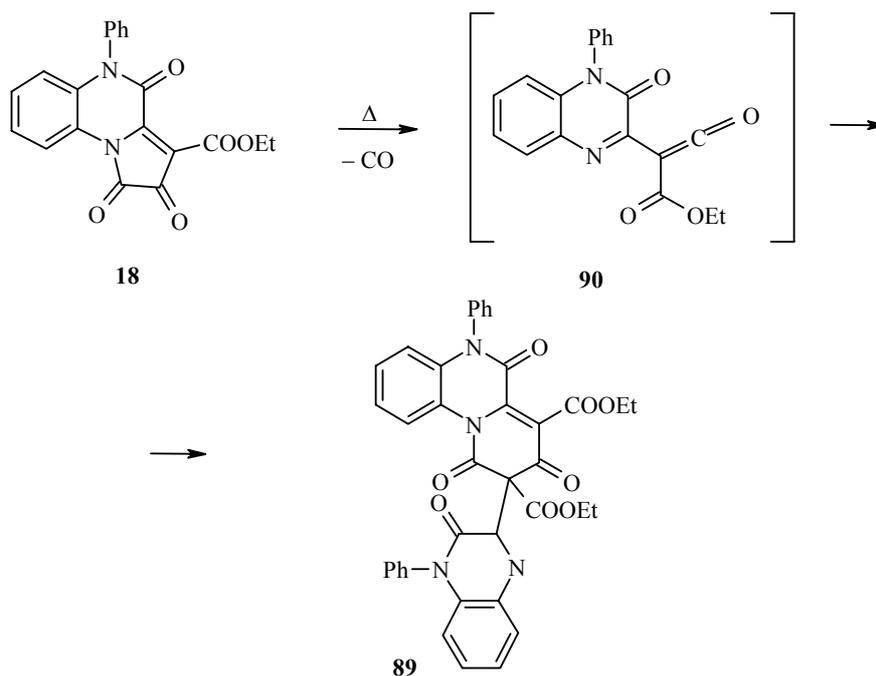
2.11. Термолиз 2,3-дигидропиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [a] азагетероциклами

Выдерживание 3-арилдигидро-1Н-пирроло[2,1-с]бензоксазинтрионов типа **17** [47] в среде инертного апротонного растворителя (даутерма А) при 160–190 °С (20–30 мин) приводит к продуктам **87**, структура которых подтверждена РСА [61].

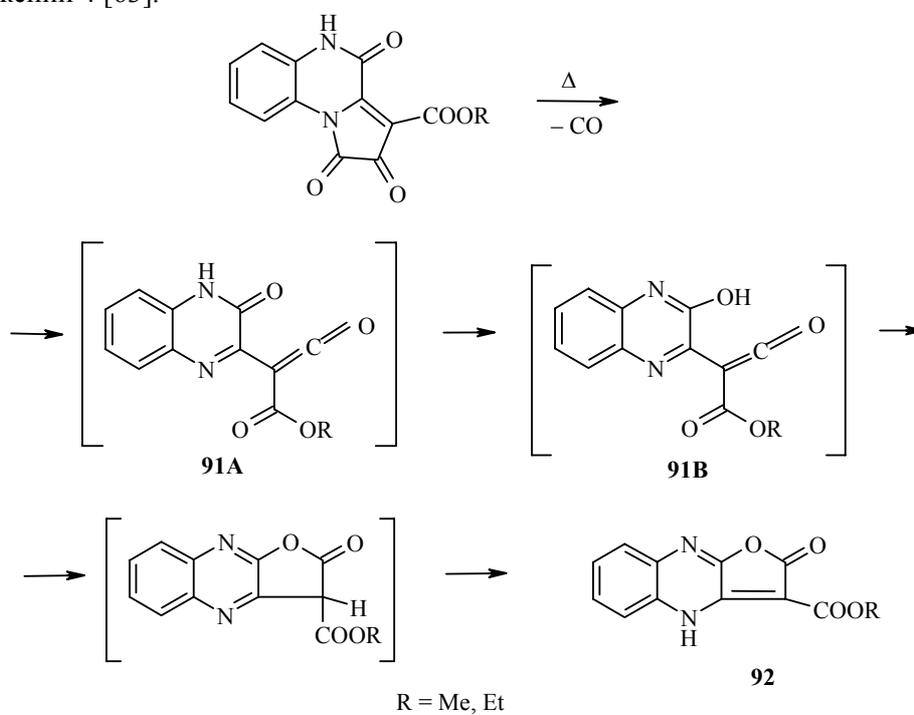


Образование продуктов **87** происходит в результате [4+2]-циклоприсоединения, в котором участвуют две первоначально генерируемые при термолитзе молекулы **88**, причем одна из них играет роль диена (фрагмент N=C–C=C), другая – диенофила (связь C=C кетенового фрагмента) с последующим ацилотропным [1,3]-сдвигом ароильной группы.

Выдерживание 5-фенил-3-этоксикарбонилтетрагидропирроло[1,2-а]-хиноксалинтриона **18** в даутерме А при 185–187 °С (20–30 мин) привело к продукту **89**, строение которого подтверждено данными РСА [62]. В этом случае также имеет место [4+2]-циклоприсоединение, в котором участвуют две молекулы кетена **90**, однако упомянутый выше ацилотропный [1,3]-сдвиг сложноэфирной группы не происходит.



Пиролиз 5-незамещенных эфиров **18** приводит к кетенам **91**, легко переходящим из амидной формы А в гидроксиминовую форму В, которая претерпевает затем внутримолекулярную циклизацию (путем ацилирования кетеновым фрагментом гидроксигруппы) с образованием продукта **92**, существующего в форме с локализацией протона у атома азота в положении 4 [63].



За время, прошедшее после написания обзора, появился целый ряд новых интересных публикаций, посвященных 2,3-дигидро-2,3-пирролдионам, аннелированным азагетероциклам по стороне [a]. Из них наиболее важными, на наш взгляд, являются работы [64–68].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-03-33024, 04-03-96033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Tsuda, A. Ukai, K. Isobe, *Tetrahedron Lett.*, **13**, 3153 (1972).
2. K. Isobe, J. Toda, Y. Tsuda, *Tetrahedron Lett.*, **17**, 2331 (1976).
3. Y. Tsuda, Y. Sakai, M. Kaneko, Y. Ishiguro, K. Isobe, J. Toda, T. Sano, *Heterocycles*, **15**, Special Issue, 431 (1981).
4. Y. Tsuda, Y. Sakai, N. Kashiwaba, T. Sano, J. Toda, K. Isobe, *Heterocycles*, **16**, 189 (1981).
5. Y. Tsuda, Y. Sakai, M. Kaneko, K. Akiyama, K. Isobe, *Heterocycles*, **16**, 921 (1981).
6. T. Sano, J. Toda, Y. Horiguchi, K. Imafuku, Y. Tsuda, *Heterocycles*, **16**, 1463 (1981).
7. T. Sano, J. Toda, N. Maehara, *Canad. J. Chem.*, **65**, 94 (1987).
8. Г. И. Жунгиету, М. А. Рехтер, *Изатин и его производные*, Штиинца, Кишинев, 1977, 228 с.
9. T. Sano, J. Toda, N. Kashiwaba, T. Ohshima, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 479 (1987).
10. T. Sano, J. Toda, T. Ohshima, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 873 (1992).
11. T. Sano, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **6**, 49 (1988).
12. А. Г. Михайловский, *ХГС*, 685 (1996).
13. S. H. Bhattia, G. M. Davies, P. B. Hitchcock, D. Loakes, D. W. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **17**, 2449 (1999).
14. A. Cobas, E. Guitian, L. Castedo, *J. Org. Chem.*, **57**, 6765 (1992).
15. V. H. Schafer, K. Gevard, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 684 (1974).
16. Б. Б. Александров, В. С. Шкляев, Ю. В. Шкляев, *ХГС*, 854 (1991).
17. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, Б. Б. Александров, *ХГС*, 808 (1990).
18. L. Castedo, C. Saa, J. M. Saa, R. Suaui, *J. Org. Chem.*, **47**, 513 (1982).
19. C. Saa, E. Guitian, L. Castedo, *J. Org. Chem.*, **51**, 2781 (1986).
20. А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, в кн. *Тез. II региональной конференции "Енамины в органическом синтезе"*, Пермь, 1991, с. 11.
21. G. Kollenz, G. Kriwets, W. Ott, E. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.*, 1964 (1977).
22. Y. Tsuda, M. Murata, S. Hosoi, M. Ikeda, T. Sano, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 515 (1996).
23. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, *ХГС*, 650 (1995).
24. T. Sano, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **42**, 340 (1984).
25. Y. Tsuda, T. Ohshima, T. Sano, J. Toda, *Heterocycles*, **19**, 2053 (1982).
26. Y. Tsuda, T. Ohshima, S. Hosoi, S. Kaneuchi, F. Kiuchi, J. Toda, T. Sano, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 500 (1996).
27. Y. Tsuda, S. Hosoi, T. Ohshima, S. Kaneuchi, M. Murata, F. Kiushi, L. Toda, T. Sano, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3574 (1985).
28. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, *ХГС*, 946 (1994).
29. T. Sano, J. Toda, M. Shoda, R. Yamamoto, H. Ando, K. Isobe, S. Hosoi, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 3145 (1992).
30. А. И. Сыпачева, О. П. Красных, А. Н. Масливец, в кн. *Тез. XXXVI Международной научной студенческой конференции*, Новосибирск, 1998, с. 10.
31. А. Н. Масливец, Дис. докт. хим. наук, Саратов, 1996.
32. О. В. Головнина, Дис. канд. хим. наук, Пермь, 2000.
33. И. В. Машевская, Дис. канд. хим. наук, Пермь, 1994.
34. И. В. Машевская, Р. Р. Махмудов, Г. А. Александрова, О. В. Головнина, А. В. Дувалов, А. Н. Масливец, *Хим-фарм. журн.*, **35**, № 4, 20 (2001).
35. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, 113 (2000).
36. З. Г. Алиев, А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, Л. О. Атовмян, *Журн. структур. химии*, **43**, 562 (2002).

37. G. M. Davies, P. B. Hitchcock, D. Loakes, D. W. Young, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5601 (1996).
38. R. Huisgen, H. Seidl, *Tetrahedron Lett.*, 2019 (1963).
39. H. Seidl, R. Huisgen, R. Knorr, *Chem. Ber.*, **102**, 904 (1969).
40. R. C. F. Jones, J. N. Martin, P. Smith, T. Gelbrich, M. E. Light, V. H. Michael, *Chem. Commun.*, 1949 (2000).
41. А. Н. Масливец, О. П. Красных, Н. Ю. Лисовенко, Н. А. Конюхова, О. В. Головнина, Е. С. Востров, О. П. Тарасова, И. В. Машевская, в кн. *Новые достижения в химии карбонильных и гетероциклических соединений*, Сб. науч. трудов, Саратов, 2000, с. 154.
42. З. Г. Алиев, С. Н. Шуров, В. А. Глушков, Л. Н. Карпова, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1845 (1997).
43. H. Irikawa, S. Kanke, K. Mito, Y. Kobayashi, T. Akasaka, T. Atsumi, H. Arimoto, Y. Okumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1673 (1996).
44. B. Y. Riad, M. A. Abdel Aziz, *Sulfur Lett.*, **9**, 175 (1989).
45. C. Zorn, A. Goti, A. Brandi, K. Johnsen, M. Noltemeyer, S. I. Kozhushkov, Armin de Meijere, *J. Org. Chem.*, **64**, 755 (1999).
46. И. В. Машевская, А. Н. Масливец, в кн. *Тез. докл. межвузовской конф. молодых ученых*, Пермь, 1990, с. 105.
47. А. Н. Масливец, И. В. Машевская, О. П. Красных, С. Н. Шуров, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **28**, 2545 (1992).
48. И. В. Машевская, Д. Ф. Гумерова, К. С. Боздырева, И. А. Толмачева, А. Н. Масливец, Деп. ВИНТИ № 866 от 17.05.02.
49. А. Н. Масливец, И. В. Машевская, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **29**, 2056 (1993).
50. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, *ХГС*, 291 (1997).
51. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, А. В. Игнатенко, М. И. Вахрин, *ХГС*, 934 (1995).
52. В. С. Шкляев, Б. Б. Александров, А. Г. Михайловский, М. И. Вахрин, *ХГС*, 963 (1987).
53. Б. Б. Александров, В. С. Шкляев, Ю. В. Шкляев, *ХГС*, 375 (1992).
54. А. Н. Масливец, И. В. Машевская, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **31**, 616 (1995).
55. И. В. Машевская, А. В. Дувалов, С. В. Кольцова, А. Н. Масливец, *ХГС*, 701 (2000).
56. И. В. Машевская, А. В. Дувалов, С. В. Кольцова, А. Н. Масливец, *ХГС*, 1281 (2000).
57. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, Н. А. Конюхова, Н. Ю. Лисовенко, Е. С. Востров, О. П. Красных, в кн. *Азотсодержащие гетероциклы: синтез, свойства, применение*; Сб. науч. трудов, Астрахань, 2000, с. 32.
58. О. В. Головнина, О. П. Красных, А. Н. Масливец, в кн. *Новые достижения в химии карбонильных и гетероциклических соединений*; Сб. науч. трудов, Саратов, 2000, с. 43.
59. И. В. Машевская, С. В. Кольцова, Э. В. Воронина, Т. Ф. Одегова, А. Н. Масливец, *Хим-фарм. журн.*, **35**, № 1, 19 (2001).
60. А. Г. Михайловский, А. В. Игнатенко, Ю. Н. Бубнов, *ХГС*, 908 (1998).
61. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2154 (1999).
62. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, 699 (2000).
63. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, 418 (2000).
64. Н. С. Кистанова, И. В. Машевская, К. С. Боздырева, А. Н. Масливец, *ХГС*, 773 (2003).
65. A. G. Mikhailovskii, N. N. Polygalova, T. S. Turova, G. A. Lobashova, M. I. Vahrin, *Chem. Heterocyclic Compounds*, **40**, 1174 (2004).
66. I. Mashevskaya, A. V. Duvalov, Y. S. Rozhkova, Y. V. Shklyayev, A. N. Maslivets, *Mendeleev Commun.*, **2**, 75 (2004).
67. И. В. Машевская, А. В. Дувалов, И. А. Толмачева, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец, *ЖОрХ*, **40**, 1405 (2004).
68. Ks. S. Bozdyreva, A. N. Maslivets, Z. G. Aliev, *Mendeleev Commun.*, **4**, 163 (2005).

Пермский государственный университет,
Пермь 614990, Россия
e-mail: koh2@psu.ru

Поступило в редакцию 15.05.02
После доработки 25.06.05