

А. Н. Масливец, З. Г. Алиев^а, О. П. Красных, О. В. Головнина,
Л. О. Атовмян^а

ХИМИЯ АЦИЛ(ИМИДОИЛ)КЕТЕНОВ

**8*. ТЕРМОЛИЗ 3-АЛКОКСИКАРБОНИЛ-5-ФЕНИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАГИДРО-
ПИРРОЛО[1,2-*a*]ХИНОКСАЛИН-1,2,4-ТРИОНОВ.
СТРОЕНИЕ 2-(3-ОКСО-4-ФЕНИЛ-3,4-ДИГИДРО-2-ХИНОКСАЛИНИЛ)-
2,4-ДИ(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)-6-ФЕНИЛ-2,3,5,6-ТЕТРАГИДРО-1Н-ПИРИДО-
[1,2-*a*]ХИНОКСАЛИН-1,3,5-ТРИОНА**

3-Алкоксикарбонилметил-1-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалон, полученные взаимодействием диалкиловых эфиров щавелевоуксусной кислоты и N-фенил-*o*-фениленди-амина, реагируют с оксалилхлоридом с образованием 3-алкоксикарбонил-5-фенил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионов. Алкоксикарбонил(2-оксо-1-фенил-1,2-дигидро-3-хиноксалинил)кетены, генерируемые при термическом декарбонилировании последних, стабилизируются путем участия в реакции [4+2]циклодимеризации с образованием 2,4-ди(алкоксикарбонил)-2-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-2,3,5,6-тетрагидро-1Н-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,3,5-трионов; кристаллическая и молекулярная структура ди(этоксикарбонильного) производного исследована методом РСА.

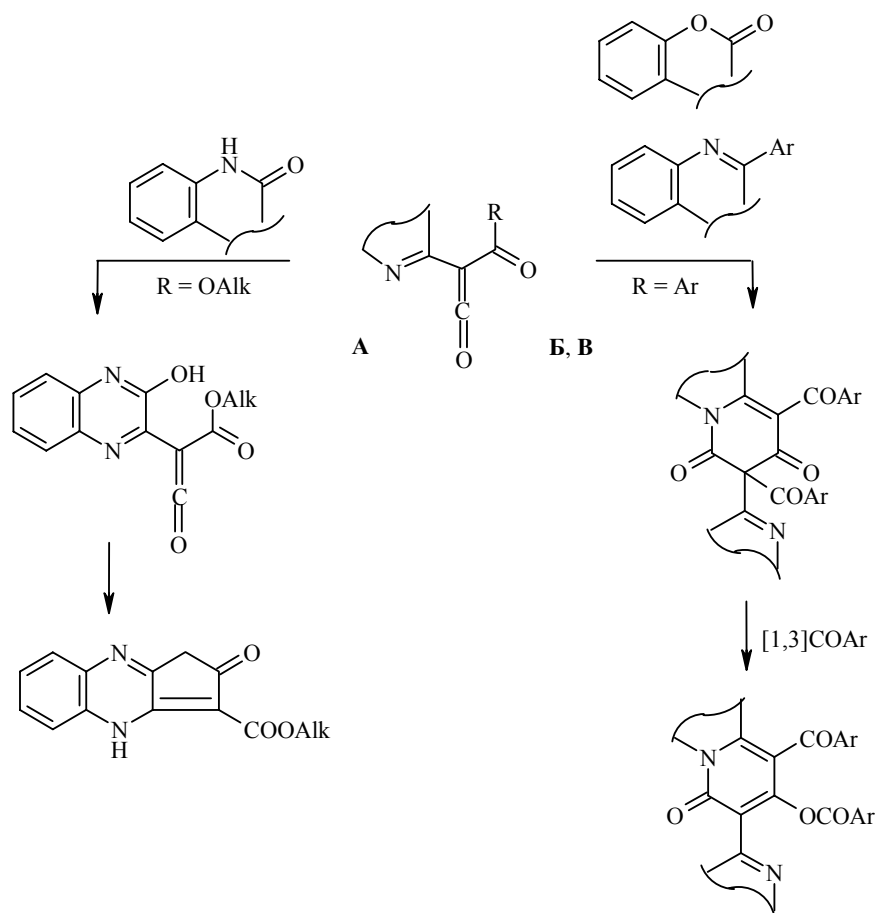
Ключевые слова: алкоксикарбонил(имидоил)кетен, ацил(имидоил)кетен, пирролдион, структура кристаллическая и молекулярная, [4+2]циклодимеризация.

Описаны два пути стабилизации ацил(имидоил)кетенов, в которых имидоильный фрагмент является частью гетероциклической системы.

Алкоксикарбонил(2-оксо-1,2-дигидро-3-хиноксалинил)кетены **A** внутримолекулярно циклизуются вследствие ацилирования кетеновым фрагментом гидроксигруппы таутомерной гидроксиминовой формы [2]. Ароил(2-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазин-3-ил)кетены **B** и ароил(3-арил-2-хиноксалинил)кетены **B**, в отсутствие партнеров по взаимодействию участвуют в реакции [4+2]циклодимеризации [1, 3, 4], причем роль диена играет имидоилкетеновый фрагмент одной молекулы кетена, а роль диенофила связь С=С кетенового фрагмента другой молекулы, а в первоначально образующихся [4+2]циклоаддуктах происходит [1,3]миграция ароильной группы.

В данной работе исследовано термолитическое превращение 3-алкоксикарбонил-5-фенил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионов **2a,b**.

* Сообщение 7 см. [1].

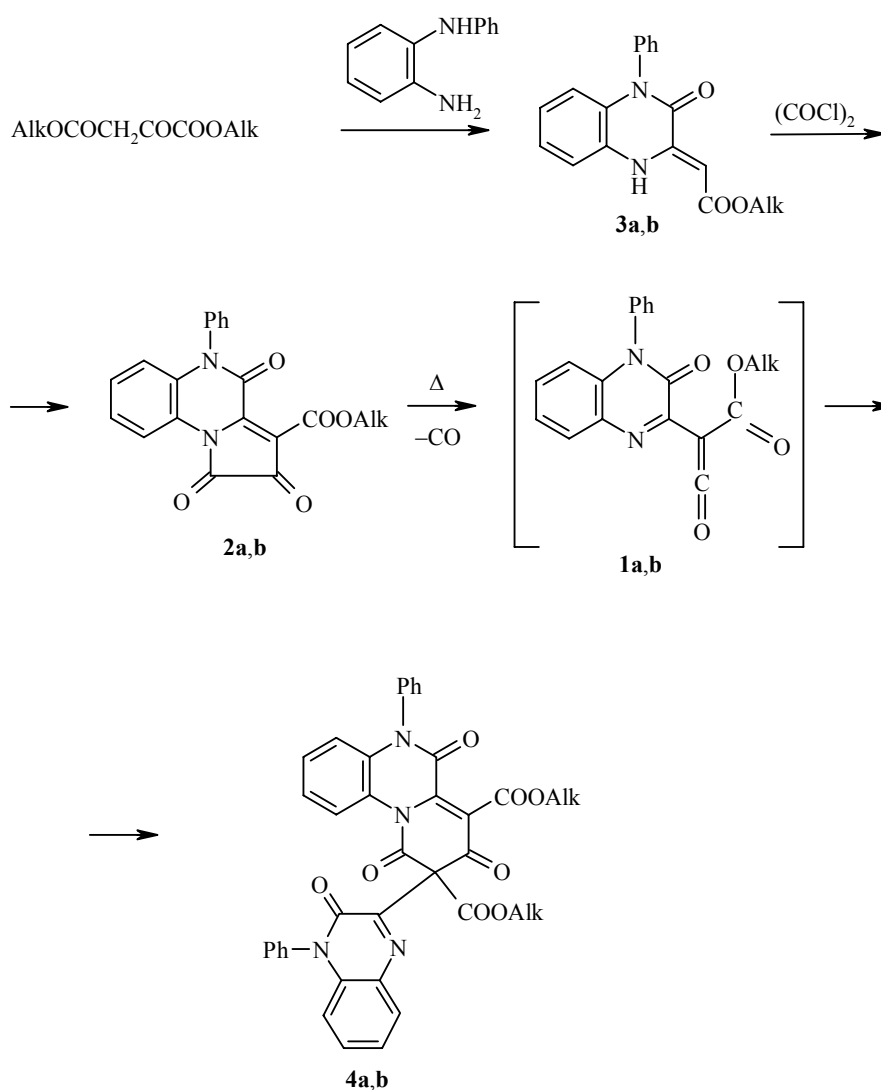


Для алкоксикарбонил(2-оксо-1-фенил-1,2-дигидрохиноксалин-3-ил)кетенов **1a,b**, генерируемых термическим декарбонилированием соединений **2a,b**, структурно невозможна внутримолекулярная циклизация описанного выше [2] типа и имеются альтернативные возможности участия в межмолекулярных реакциях циклоприсоединения как алкоксикарбонилкетеновым, так и имидоилкетеновым фрагментами. Синтез пирролохиноксалинтрионов **2a,b** проводили известным методом – взаимодействием оксалилхлорида и *Z*-3-алкоксикарбонилметилена-1-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалоннов **3a,b**, полученных, в свою очередь, реакцией диалкиловых эфиров щавелевоуксусной кислоты и *N*-фенил-*o*-фенилендиамина.

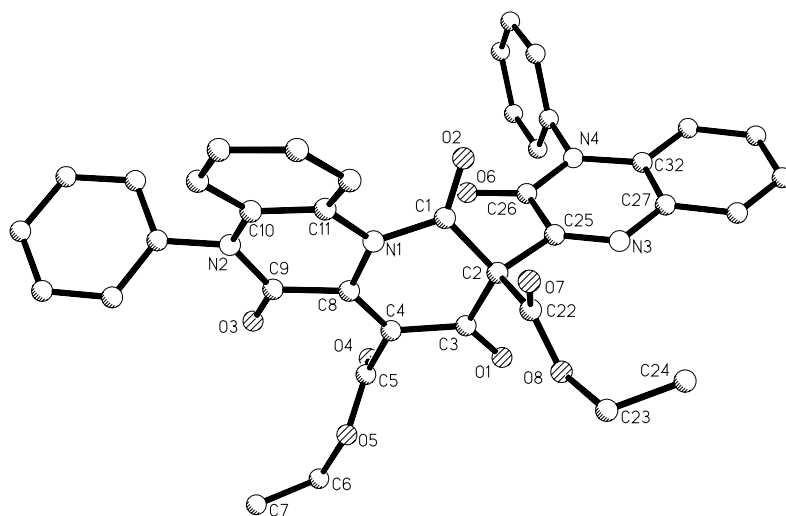
При выдерживании растворов пирролохиноксалинтрионов **2a,b** в даутерме А [5] при температуре 185–187 °С в течение 5–7 мин образуются 2,4-ди(алкоксикарбонил)-2-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-2,3,5,6-тетрагидро-1H-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,3,5-трионы **4a,b***. Структура ди(этоксикарбонильного) производного **4b** идентифицирована на основании данных РСА.

* Предварительное сообщение см. [6].

По-видимому, образующиеся при термическом декарбонилировании пирролохиноксалинтрионов **2a,b**, кетены **1a,b** стабилизируются путем участия в реакции [4+2]циклодимеризации аналогично [1, 4]. В образующихся циклоаддуктах **4a,b** не происходит, описанного в работах [1, 3, 4] для ароматических аналогов, [1,3]ацилотропного сдвига алкоксикарбонильных групп, возможно, вследствие их меньшей устойчивости по сравнению с легко мигрирующими ароматическими группами.



1–4 a Alk = Me, b Alk = Et



Строение молекулы соединения **4b**

В результате рентгеноструктурного исследования выяснилось, что специально выращенные кристаллы соединения **4b** сокристаллизовались с молекулами бензола и воды в соотношении 1:1:1. Общий вид молекулы соединения **4b** показан на рисунке. Трициклический фрагмент молекулы имеет заметные отклонения от плоского строения. Пиразиновое кольцо имеет конформацию *ванна*. Перегибы по линиям C(8)...C(11) и C(9)...C(10) составляют 19.8 и 13.2°, соответственно, а отклонения атомов N(1) и N(2) от плоскости четырех атомов углерода – 0.24 и 0.15 Å. Фенильный заместитель при атоме N(2) имеет строго биссектральную ориентацию. Пиридиновый цикл также неплоский и имеет конформацию *конверт*. Перегиб по линии N(1)...C(2) равен 28.6°. Выход атома C(1) из плоскости остальных пяти атомов кольца составляет 0.37 Å в сторону хиноксалинового заместителя при атоме C(2). Ориентации этоксикарбонильных групп характеризуются торсионными углами C(3)C(4)C(5)O(4) 72.7 и C(3)C(2)C(22)O(7) 144.9°. Хиноксалиновая группа при C(2) плоская. Торсионный угол C(3)C(2)C(25)N(3) равен 112.6°, а плоскость фенильного заместителя при атоме N(4) ортогональна плоскости хиноксалина. Двойные связи C(4)=C(8) и N(3)=C(25) (1.350(3) и 1.273(3) Å соответственно) локализованные, без заметного участия их в сопряжении. Остальные длины связей в молекуле также имеют обычные значения и комментариев не требуют.

В отличие от молекулы бензола, кристаллизационная молекула воды статистически разупорядочена по двум кристаллографическим позициям. Поскольку обе эти позиции находятся вблизи центра инверсии с координатами 0.5 0 0, молекула воды, фактически, статистически разупорядочена по четырем позициям с весом 1/4 по вершинам квадрата со стороной 1.70 Å. В кристалле отсутствуют водородные связи и иные укороченные контакты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений записывали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на приборе Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.), масс-спектр – на приборе MX-1410, ионизирующее напряжение – 70 эВ. Однородность полученных соединений подтверждали ТСХ на пластинах Silufol в системе бензол–этилацетат, 5 : 1.

Z-3-Метоксикарбонилметил-1-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалон (3a). К раствору 10 ммоль диметилового эфира шавелевоуксусной кислоты в 5 мл диоксана добавляют раствор 10 ммоль N-фенил-*o*-фенилендиамина в 15 мл диоксана, кипятят 1 ч 30 мин, охлаждают, выпавший осадок соединения **3a** отфильтровывают. Выход 2.65 г (90%), т. пл. 194–195 °С (из диоксана). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2980 ш (NH), 1680 ($\text{C}_{(2)}=\text{O}$), 1612 ш (COO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.71 (3H, с, CH_3O); 5.59 (1H, с, CH); 6.25–7.95 (9H, гр. с, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$); 11.15 (1H, с, NH). Найдено, %: C 69.40; H 4.83; N 9.45. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.38; H 4.79; N 9.52.

Z-3-Этоксикарбонилметил-1-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалон (3b). Выход 2.62 г (85%), т. пл. 161–163 °С (из толуола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3015 ш (NH), 1685 ($\text{C}_{(2)}=\text{O}$), 1630 ш (COO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.31 (3H, т, CH_3); 4.21 (2H, к, CH_2); 5.61 (1H, с, CH); 6.32 (1H, д, *o*-CH в C_6H_5); 6.81–7.69 (8H, гр. с, $2\text{C}_6\text{H}_4$); 11.22 (1H, с, NH). Найдено, %: C 70.07; H 5.18; N 9.14. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.12; H 5.23; N 9.09.

3-Метоксикарбонил-5-фенил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трион (2a). Раствор 10 ммоль соединения **3a** и 10 ммоль оксалилхлорида в 50 мл абсолютного хлороформа кипятят 1 ч, охлаждают, выпавший осадок соединения **2a** отфильтровывают. Выход 3.13 г (90%), т. пл. 187–189 °С (из хлороформа). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770 ($\text{C}_{(1)}=\text{O}$), 1750 (COO), 1730 ($\text{C}_{(2)}=\text{O}$), 1690 ($\text{C}_{(4)}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.74 (3H, с, CH_3O); 6.69 (1H, д, *o*-CH в C_6H_5); 7.39–8.35 (8H, гр. с, $2\text{C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: C 65.50; H 3.51; N 8.01. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 65.52; H 3.47; N 8.04.

5-Фенил-3-этоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трион (2b). Выход 3.26 г (90%), т. пл. 185–187 °С (из хлороформа). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 ($\text{C}_{(1)}=\text{O}$), 1725 (COO, $\text{C}_{(2)}=\text{O}$), 1675 ($\text{C}_{(4)}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.31 (3H, т, CH_3); 4.27 (2H, к, CH_2); 6.56 (1H, д, *o*-CH в C_6H_5); 7.00–7.70 (7H, гр. с, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_3$); 7.85 (1H, д, *o*-CH в C_6H_3). Найдено, %: C 66.28; H 3.87; N 7.76. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 66.30; H 3.89; N 7.73.

2,4-Ди(метоксикарбонил)-2-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-2,3,5,6-тетрагидро-1H-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,3,5-трион (4a). Раствор 1 ммоль соединения **2a** в 4 мл даутерма А выдерживают 7 мин при температуре 185–187 °С, охлаждают, выпавший осадок соединения **4a** отфильтровывают. Выход 0.33 г (52%), т. пл. 235–237 °С (с разл., из бензола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740, 1720 (COOCH_3), 1675 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.30 (6H, с, 2CH_3); 6.42–7.80 (18H, гр. с, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: C 67.48; H 3.77; N 8.72. $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: C 67.50; H 3.78; N 8.75.

2-(3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-2,4-ди(этоксикарбонил)-2,3,5,6-тетрагидро-1H-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,3,5-трион (4b). Раствор 1.66 ммоль соединения **2b** в 4 мл даутерма А выдерживают 5 мин при температуре 185–187 °С, охлаждают, выпавший осадок соединения **4b** отфильтровывают. Выход 0.27 г (40%), т. пл. 209–211 °С (с разл., из бензола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 (COOC_2H_5), 1645 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, т, $J = 7.0$, CH_3); 1.42 (3H, т, $J = 7.0$, CH_3); 4.17 (2H, к, $J = 7.0$, CH_2); 4.50 (2H, к, $J = 7.0$, CH_2); 6.40–8.03 (18H, гр. с, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 668 [M] $^+$. Найдено, %: C 68.31; H 4.25; N 8.41. $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: C 68.26; H 4.22; N 8.38.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4b. Для рентгеноструктурного исследования соединение **4b** дополнительно перекристаллизовывалось из водного бензола. Желтые, хорошо ограненные кристаллы $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, триклинные: $a = 13.556(3)$, $b = 17.452(3)$, $c = 9.244(2)$ Å, $\alpha = 95.70(3)$, $\beta = 104.29(3)$, $\gamma = 100.28(3)^\circ$, $V = 2061.5(7)$ Å 3 , $M = 764.77$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.232$ г/см 3 , пространственная группа $P1$. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре KM-4 (KUMA DIFFRACTION) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $2.6 < \theta < 80.3^\circ$. Структура определена прямым статистическим методом. Атомы водорода

заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК завершено при $R = 0.0612$ по 5041 отражению с $I > 2\sigma(I)$ из общего массива 8498 измеренных отражений. $\text{Goof} = 1.065$. Поправки на поглощение не вводились ($\mu = 0.719 \text{ мм}^{-1}$). Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Масливец, Н. Ю. Лисовенко, О. П. Красных, О. П. Тарасова, З. Г. Алиев, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 785 (2002).
2. З. Г. Алиев, А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1255 (2001).
3. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2154 (1999).
4. Н. Ю. Лисовенко, О. П. Красных, З. Г. Алиев, Е. С. Востров, О. П. Тарасова, А. Н. Масливец, *ХГС*, 1429 (2001).
5. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*, Мир, Москва, 1970, **1**, 239.
6. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, 699 (2000).
7. G. M. Sheldrick, *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis*, Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

*Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: koh@psu.ru*

Поступило в редакцию 02.04.2002

*^aИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл.*
