

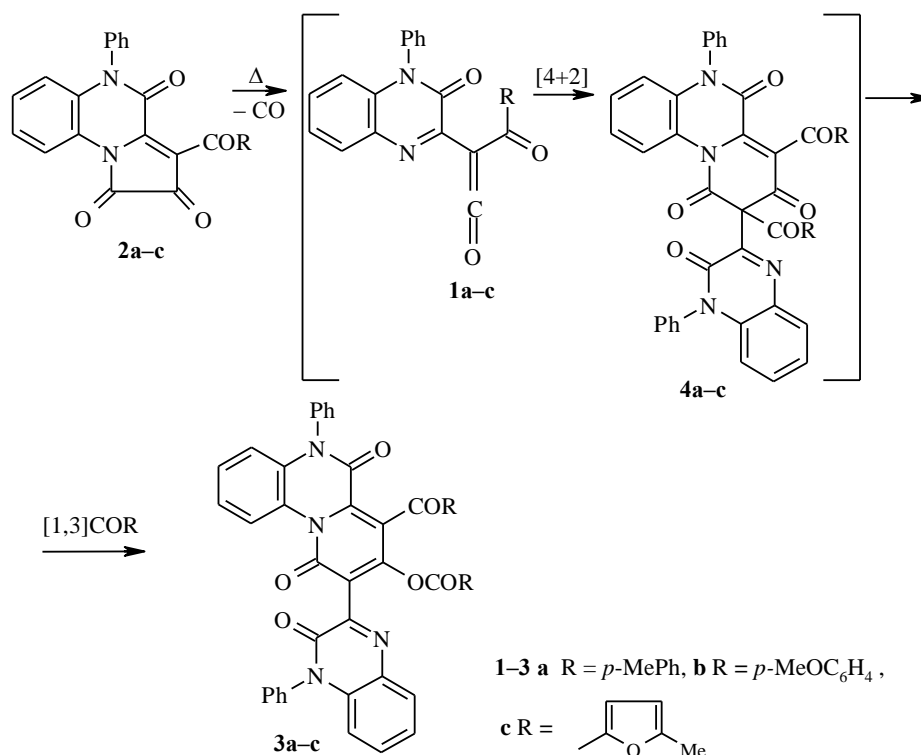
## ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ АЦИЛ(3-ОКСО-2-ХИНОКСАЛИНИЛ)КЕТЕНОВ

**Ключевые слова:** ацил(имидоил)кетены, ацил(хиноксалинил)кетены, 2,3-дигидро-2,3-пирролдионы, термолитическое декарбонилирование, цик-лоприсоединение.

В литературе описаны два пути стабилизации ацил(имидоил)кетенов, в которых имидоильный фрагмент является частью гетероциклической системы 1,2-дигидро-2-хиноксалона. 3-Оксо-3,4-дигидро-2-хиноксалинил-(этоксикарбонил)кетен стабилизируется путем перехода хиноксалонового фрагмента из амидной в гидроксиминовую форму с последующим внутримолекулярным ацилированием гидроксиминовой группы ОН кете-новым фрагментом [1]. 3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил-(этоксикарбонил)кетен стабилизируется путем участия в реакции [4+2]-циклодимеризации, причем одна молекула кетена играет роль диена имидоилкетеновым фрагментом, а другая – диенофила – связью С=С кетенового фрагмента [2].

Для ароил- и гетероил(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-кетенов (**1a-c**), образование которых можно ожидать при термическом декарбонилировании 3-ароил- и 3-гетероил-5-фенил-1,2,4,5-тетрагидро-пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионов (**2a-c**), структурно невозможна внутримолекулярная циклизация описанного выше [1] типа и имеются альтернативные возможности участия в межмолекулярных реакциях цик-лоприсоединения как ацилкетеновым, так и имидоилкетеновым фрагментами.

Выдерживание пирролохиноксалинтрионов **2a-c** в среде инертного апротонного растворителя (декана) при температуре 172–173 °С в течение 30–60 мин приводит к образованию 2-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-4-ацил-3-ацилокси-5,6-дигидро-1Н-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,5-дионов **3a-c**.



Спектральные характеристики соединений **3a-c** и модельных окса-аналогов, структура которых подтверждена РСА [3], весьма близки.

По-видимому, кетены **1a-c** в отсутствие партнеров по взаимодействию участвуют в реакции [4+2]-циклодимеризации, как и в описанном выше [2] случае, имидоилкетеновым фрагментом, однако в первоначальных [4+2]-циклоаддуктах **4a-c** происходит [1, 3] сдвиг ацильной группы, что характерно для оксааналогов кетенов **1a-c** [3].

**2-(3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-4-*n*-толил-3-*n*-толилокси-5,6-дигидро-1Н-пиридо[1,2-**

**a]хиноксалин-1,5-дион (3a).** Раствор 0.001 моль соединения **2a** в 4 мл декана выдерживают при температуре 172–173 °С в течение 60 мин (до перехода окраски из фиолетовой в оранжевую), охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.22 г (59%). Т. разл. 244–245 °С (из MeCN). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1749 (COO), 1680 (CON), 1670 ш (C<sub>4</sub>–CO). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, ГМДС),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.30 (3H, с, Me); 2.39 (3H, с, Me); 6.51–7.83 (25H, гр. с, ArH); 9.17 (1H, д,  $J = 7.6$ , C<sub>(10)</sub>H). Найдено, %: С 75.73; Н 4.20; N 7.42. С<sub>48</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 75.78; Н 4.24; N 7.36.

**2-(3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-4-*n*-метоксифенил-3-*n*-метоксифенилокси-5,6-дигидро-1H-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,5-дион (3b).** Выход 0.24 г (60%). Т. разл. 319–321 °С (из MeCN). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1749 (COO), 1680 (CON), 1668 ш (C<sub>4</sub>–CO). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, ГМДС),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 3.77 (3H, с, MeO); 3.90 (3H, с, MeO); 6.51–7.62 (25H, гр. с, ArH); 9.16 (1H, д,  $J = 7.9$ , C<sub>(10)</sub>H). Найдено, %: С 72.78; Н 4.10; N 7.11. С<sub>48</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 72.72; Н 4.07; N 7.07.

**4-(5-Метил-2-фурил)-3-(5-метил-2-фурилокси)-2-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидро-2-хиноксалинил)-6-фенил-5,6-дигидро-1H-пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-1,5-дион (3c).** Выход 0.37 г (72%). Т. разл. 325–327 °С (из MePh). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1759 (COO), 1682 (CON), 1656 ш (C<sub>4</sub>–CO). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, ГМДС),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.31 (6H, с, 2Me); 6.20–7.86 (21H, гр. с, ArH); 9.05 (1H, д,  $J = 8.0$ , C<sub>(10)</sub>H). Найдено, %: С 71.30; Н 3.83; N 7.60. С<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 71.35; Н 3.81; N 7.56.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, 418 (2000).
2. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, 699 (2000).
3. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2154 (1999).

**А. Н. Масливец, К. С. Боздырева, И. В. Смирнова,  
И. А. Толмачева, И. В. Машевская**

*Пермский государственный университет,  
Пермь 614000, Россия  
e-mail: [koh@psu.ru](mailto:koh@psu.ru)*

*Поступило в редакцию 25.12.2001*