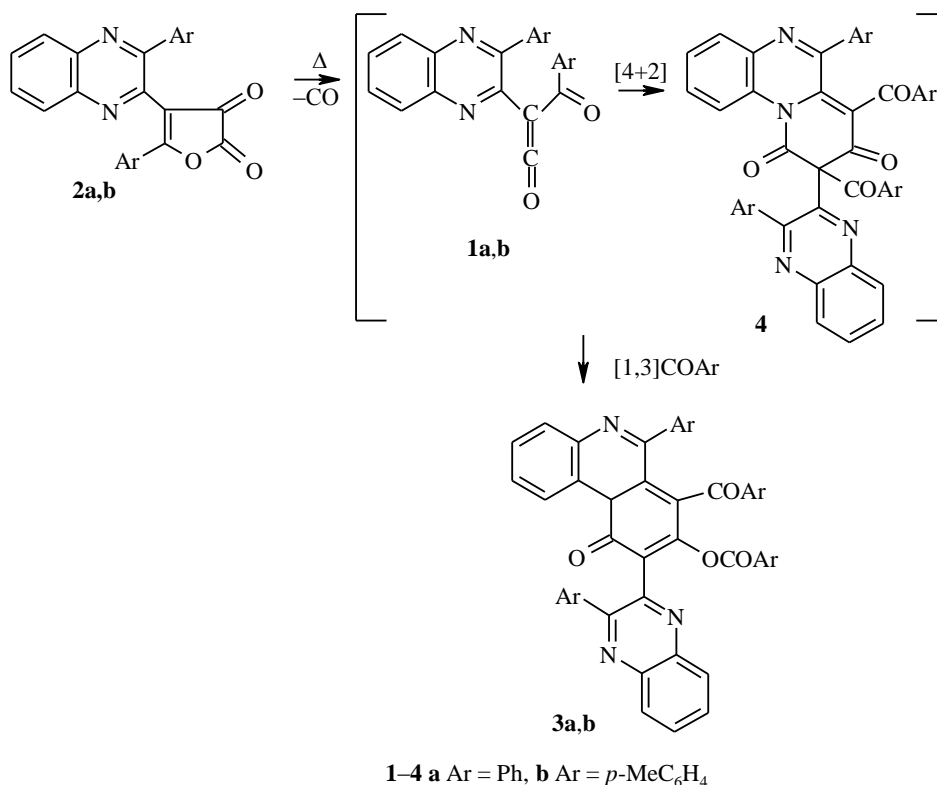


МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ АРОИЛ(ИМИДОИЛ)КЕТЕНОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ТЕРМОЛИЗОМ 5-АРИЛ-4-ИМИДОИЛ-2,3-ДИГИДРО-2,3- ФУРАНДИОНОВ

Ключевые слова: ароил(имидоил)кетены, 2,3-дигидро-2,3-фурандионы, термолитическое декарбонилирование, циклоприсоединение.

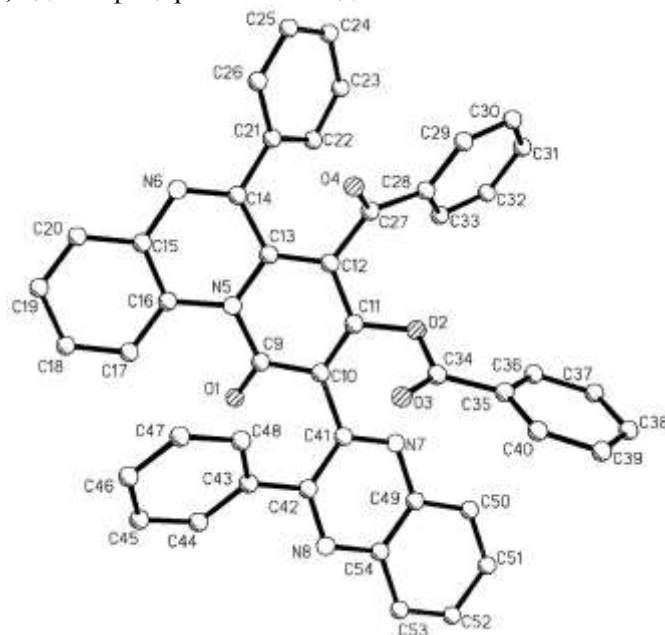
Пути стабилизации ацилкетенов, генерированных термолитическим декарбонилированием замещенных 2,3-дигидро-2,3-фурандионов, зависят от характера заместителей в фурандионовом цикле. Ароилкетены, образующиеся из 5-арил-, 5-арил-4-галоген-, 5-арил-4-метил-, 4-бензоил-5-фенил-, 4,5-диарил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов, стабилизируются путем межмолекулярной реакции [4+2]-циклоприсоединения [1–4], причем роль диена играет ароилкетеновый фрагмент одной молекулы кетена, а диенофила – С=С связь кетенового фрагмента другой молекулы; в случае циклоаддуктов из 5-арил-, 4-бензоил-5-фенил-, 4,5-диарил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов реакция обычно сопровождается [1,3]-миграцией протона или ароильной группы. В случае ди(пивалоил)кетена, образующегося из 5-трет-бутил-4-пивалоил-2,3-дигидро-2,3-фурандиона, в аналогичной реакции [4+2]-циклодимеризации участвует С=О связь пивалоильного или кетенового фрагментов [5].



Ароил(имидоил)кетены, образующиеся из 4-[α-(арилимино)бензил]-5-

фенил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов, стабилизируются путем внутримолекулярной циклизации вследствие ацилирования кетеновым фрагментом *орто*-положения N-арильного цикла [6].

Для ароил(имидоил)кетенов **1a,b**, генерируемых термолитическим декарбонилированием 3-арил-2-(2-арил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-3-фурил)-хиноксалинов **2a,b**, структурно невозможна внутримолекулярная циклизация указанного выше типа и имеются альтернативные возможности участия в межмолекулярных реакциях циклоприсоединения как ароилкетеновым, так и имидоилкетеновым фрагментами. При выдерживании фурандионов **2a,b** при 140–144 °С в течение 20 мин получены 5-арил-2-(3-арил-2-хиноксалинил)-4-ароил-3-ароилокси-1H-пиrido[1,2-*a*]хиноксалин-1-оны **3a,b**, идентифицированные по данным РСА.



Молекулярная структура соединения **3a**

По-видимому, образующиеся при термическом декарбонилировании фурандионов **2** кетены **1** стабилизируются благодаря участию в реакции [4+2]-циклодимеризации, причем одна молекула кетена играет роль диена имидоилкетеновым фрагментом, а другая – диенофила – связью С=С кетенового фрагмента, а в циклоаддуктах **4** происходит [1,3]-миграция ароильной группы.

4-Бензоил-3-бензоилокси-5-фенил-2-(3-фенил-2-хиноксалинил)-1H-пиrido[1,2-*a*]хиноксалин-1-он (3a). Раствор 0.38 г (0.001 моль) фурандиона **2a** [7] в 5 мл абсолютного *n*-ксилола выдерживают 20 мин при 140–144 °С, охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.28 г (80%). Т. пл. 270–271 °С (из MeCN). ИК спектр (вазелиновое ма-сло), ν , cm^{-1} : 1745 (COO), 1662 (CO). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSCD_6 , ГДМС, δ , м. д.): 7.00–7.94 (27H, гр. с, $4\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_3$); 8.12 (1H, д, $\text{C}_{(10)}\text{H}$). Найдено, %: С 78.83; Н 4.00; N 7.99. $\text{C}_{46}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 78.84; Н 4.03; N 8.00.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3a. Для рентгеноструктурного исследования образец соединения **3a** был дополнительно перекристаллизован из *n*-ксилола. Хорошо ограниченные желтого цвета в виде четырехгранных призм кристаллы $\text{C}_{46}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 0.5 (n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ моноклинные: $a = 20.812(4)$, $b = 16.202(3)$, $c = 11.857 \text{ \AA}$, $\beta = 98.03(3)^\circ$, $V = 3958.9(12) \text{ \AA}^3$, $M = 753.80$, $d_{\text{выч}} = 1.265 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре KM-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом ω -2 θ -1416

сканирования на монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $3.47 < 2\theta < 80.24^\circ$. Всего измерено 7723 независимых отражений, из них 3099 с $I \geq 2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.649 \text{ мм}^{-1}$). Структура определена прямым статистическим методом с последующей серией расчетов карт электронной плотности.

Атомы водорода заданы геометрически после достижения уточнением МНК в анизотропном приближении R -фактора 0.065. Окончательное уточнение привело к значению $R_1 = 0.039$. Параметр $G00F = 0.902$. Все расчеты проведены на PCA/AT по комплексу программ SHELX97.

5-*n*-Толлил-2-(3-*n*-толил-2-хиноксалинил)-4-*n*-толуонил-3-*n*-толуоилокси-1Н-пиридо-[1,2-*a*]хиноксалин-1-он (3b). Выход 0.28 г (74%). Т. пл. 310–311 °С (из MeCN). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1750 (COO), 1665 (CO). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, ДМСO- d_6 , TMS, δ , м. д.): 2.20 (3H, с, Me), 2.28 (3H, с, Me), 2.36 (3H, с, Me), 2.45 (3H, с, Me), 6.70–8.10 (24H, гр. с, $6\text{C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: C 79.34; H 4.79; N 7.41. $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 79.35; H 4.79; N 7.40.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-03-32888, 01-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, Ю. А. Налимова, А. П. Козлов, И. А. Русаков, *ЖОрХ*, **14**, 2436 (1978).
2. Ю. С. Андрейчиков, Н. В. Гельт, А. П. Козлов, *ЖОрХ*, **20**, 1749 (1984).
3. Е. В. Пименова, В. В. Залесов, С. С. Катаев, Д. Д. Некрасов, *ЖОХ*, **67**, 674 (1997).
4. C. Wentrup, H.-W. Winter, G. Gross, K.-P. Netsch, G. Kollenz, W. Ott, A. G. Biedermann, *Angew. Chem.*, **96**, 791 (1984).
5. С. О. Карпе, G. Färber, C. Wentrup, G. Kollenz, *J. Org. Chem.*, **57**, 7078 (1992).
6. G. Kollenz, G. Penn, W. Ott, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, **117**, 1310 (1984).
7. А. Н. Масливец, Н. Ю. Лисовенко, О. В. Головнина, Е. С. Востров, О. П. Тарасова, *ХГС*, 556 (2000).

**Н. Ю. Лисовенко, О. П. Красных, З. Г. Алиев,
Е. С. Востров, О. П. Тарасова, А. Н. Масливец**

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

Поступило в редакцию 12.02.2001

ХГС. – 2001. – № 10. – С. 1429