УДК 547.745 + 547.789.11 + 547.867.8

СИНТЕЗ СПИРО[ТИАЗОЛ-5,2'-ПИРРОЛОВ] ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗИНТРИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

© 2019 г. Д. Н. Лукманова, Я. И. Приходько, М. В. Дмитриев, И. В. Машевская, А. Н. Масливец*

ФГБОУ ВО "Пермский государственный национальный исследовательский университет", 614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15
**e-mail: koh2@psu.ru*

Поступила в редакцию 15 августа 2018 г.
После доработки 29 августа 2018 г.
Принята к публикации 6 сентября 2018 г.

3-Ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы региоселективно взаимодействуют с тиосемикарбазонами ароматических альдегидов с образованием замещенных спиро[тиазол-5,2'-пирролов], структура которых подтверждена РСА.

Ключевые слова: гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионы, тиосемикарбазоны, ароматические альдегиды, спиро[тиазол-5,2'-пирролы].

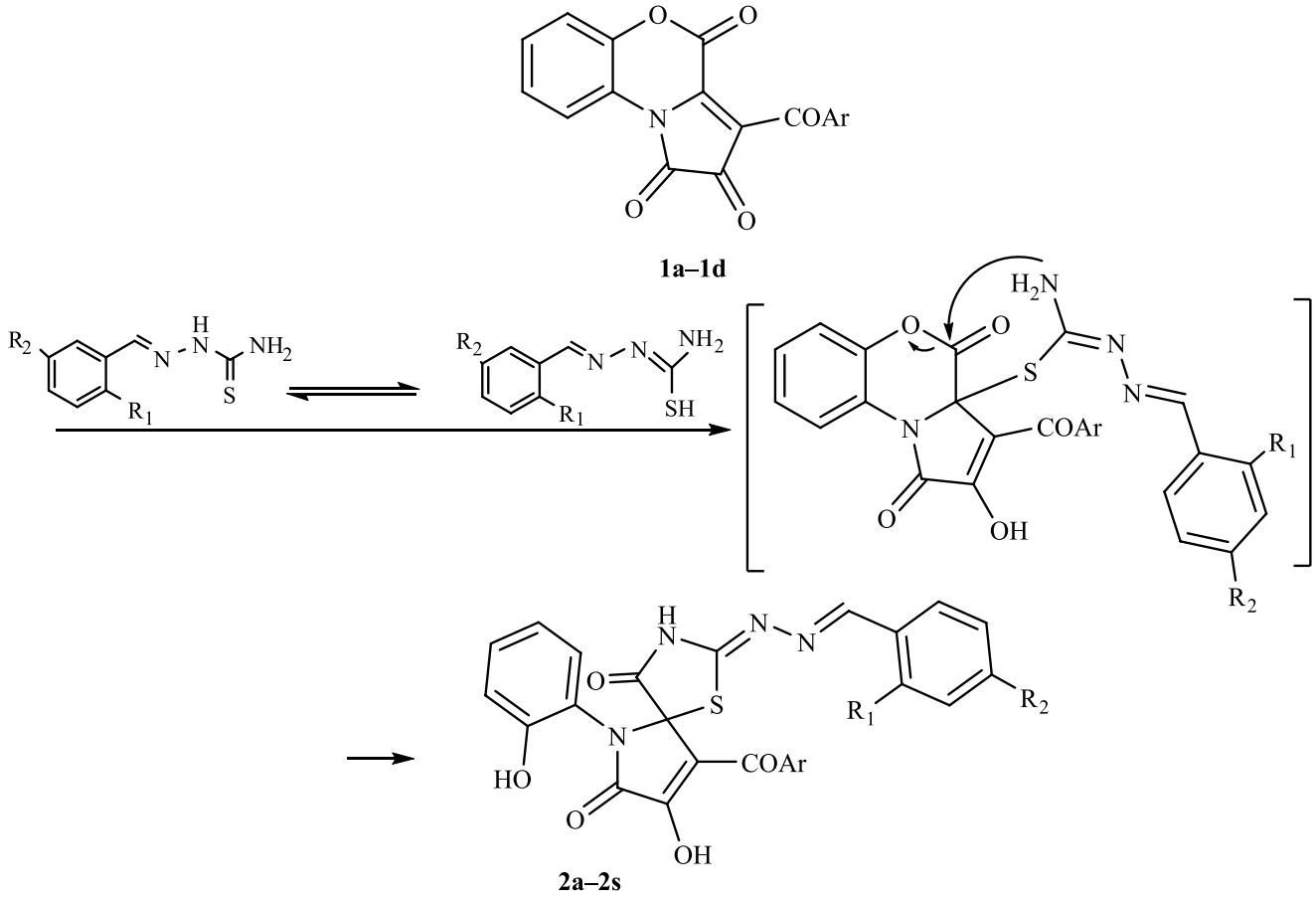
DOI: 10.1134/S0514749219010154

Гетероциклизации гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов (1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [*e*] азагетероциклами) под действием бинуклеофильных реагентов – удобный способ синтеза разнообразных пяти-, шести- и семичленных азагетероциклов, конденсированных, мостиковых и спиро-*бис*-гетероциклических систем [1–5]. Ранее показано, что взаимодействие 3-ацилзамещенных пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов (1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [*e*] бензо[*b*][1,4]оксазин-2-оновым фрагментом) с 1,3-CH,OH– [5, 6], 1,3-CH,NH– [5, 7–9], 1,3-SH,NH [10] и 1,3-NH,NH-бинуклеофилами [5, 11] приводит к образованию гетероциклических систем спиро[фуран-3,2'-пиррола], спиро[пиррол-3,2'-пиррола], спиро[пиррол-5,2'-тиазола] и спиро[имидазол-4,2'-пиррола]. Взаимодействие гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с полифункциональными нуклеофилами, которые могут выступать как в качестве 1,3-SH,NH, 1,3-CH,OH-, 1,3-CH,NH- , так и в качестве 1,3-NH,NH-бинуклеофилов, ранее практически не было изучено [12].

В настоящей работе нами изучены реакции 3-ароилпирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазин-1,2,4-трионов с рядом тиосемикарбазонов ароматических альдегидов – тиосемикарбазонами бензальдегида, *o*-фтор и *o*-нитробензальдегидов, *o*- и *n*-гидроксибензальдегидов [13].

При взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-*c*]-[4,1]бензоксазин-1,2,4-трионов **1a–1d** с тиосемикарбазонами ароматических альдегидов в соотношении 1 : 1 при кипячении реагентов в среде безводного ацетонитрила в течение 1.5–2 ч получены 9-ароил-8-гидрокси-2-[2-(2-гидроксибензилиден]гидразоно)-6-(2-гидрокси-фенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дионы **2a–2s**.

Схема 1.



1: Ar = Ph (**a**), C_6H_4Me-4 (**b**), C_6H_4Br-4 (**c**), $C_6H_4NO_2$-4 (**d**); **2**: Ar = Ph, $R^1 = R^2 = H$ (**a**); Ar= C_6H_4Me-4, $R^1 = R^2 = H$ (**b**); Ar= C_6H_4Br-4, $R^1 = R^2 = H$ (**c**); Ar = $C_6H_4NO_2$-4, $R^1 = R^2 = H$ (**d**); Ar = Ph, $R^1 = F$, $R^2 = H$ (**e**); Ar = C_6H_4Me-4, $R^1 = F$, $R^2 = H$ (**f**); Ar= C_6H_4Br-4, $R^1 = F$, $R^2 = H$ (**g**); Ar = $C_6H_4NO_2$-4, $R^1 = F$, $R^2 = H$ (**h**); Ar = Ph, $R^1 = OH$, $R^2 = H$ (**i**); Ar = C_6H_4Me-4, $R^1 = OH$, $R^2 = H$ (**j**); Ar= C_6H_4Br-4, $R^1 = OH$, $R^2 = H$ (**k**); Ar = $C_6H_4NO_2$-4, $R^1 = OH$, $R^2 = H$ (**l**); Ar = Ph, $R^1 = NO_2$, $R^2 = H$ (**m**); Ar = C_6H_4Me-4, $R^1 = NO_2$, $R^2 = H$ (**n**); Ar= C_6H_4Br-4, $R^1 = NO_2$, $R^2 = H$ (**o**); Ar = $C_6H_4NO_2$-4, $R^1 = NO_2$, $R^2 = H$ (**p**); Ar = Ph, $R^1 = H$, $R^2 = OH$ (**q**); Ar = C_6H_4Me-4, $R^1 = H$, $R^2 = OH$ (**r**); Ar= C_6H_4Br-4, $R^1 = H$, $R^2 = OH$ (**s**).

Соединения **2a–2s** – высокоплавкие кристаллические вещества светло-желтого цвета, плавящиеся с разложением, растворимые в ДМСО и ДМФА, ацетоне, 1,2-дихлорэтане, этилацетате, труднорастворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, 1,4-диоксане, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольной и фенольной гидроксильной групп со спиртовым раствором хлорида железа(III).

В ИК спектрах соединений **2a–2s** присутствуют полосы валентных колебаний OH и NH групп (3400–3595 см$^{-1}$), лактамных карбонильных групп C^4=O и C^7=O (1696–1775 см$^{-1}$), кетонной карбонильной группы ароильного фрагмента (1611–1643 см$^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений **2a–2s**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглет протона амидной NH группы в области ароматических проч тонов (6.82–8.35 м.д.), синглет метинового протона (8.19–8.63 м.д.), синглет протона фенольной OH группы (9.64–9.77 м.д.) и уширенный синглет протона енольной OH группы (12.22–12.62 м. д.).

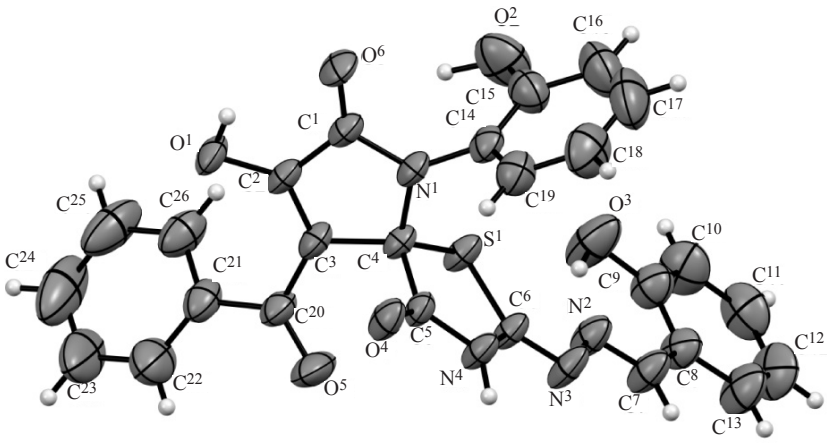


Рис. 1. Структура соединения **2i** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений **2i–2l, 2q–2s** дополнительно наблюдается синглет протона OH группы гидроксибензилиденового фрагмента (9.94–10.54 м.д.).

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2a–2s** присутствуют характерные сигналы спироатома C^5 (77.2–78.3 м.д.), лактамных карбонильных групп C^7=O (164.7–169.9 м.д.) и C^4=O (166.0–173.3 м.д.), кетонной карбонильной группы ароильного фрагмента (183.9–188.3 м.д.).

Структура полученных соединений подтверждена данными рентгеноструктурного анализа соединений **2i** и **2m**.

Общий вид молекул соединений **2i** и **2m** показан на рис. 1 и 2.

Соединения **2i** и **2m** кристаллизуются в центросимметричных пространственных группах моноклинной сингонии в виде сольватов с ацетонитрилом в соотношении 1 : 2 и 1 : 1 соответственно. В кристалле соединения **2i** одна из двух кристаллографически независимых молекул ацетонитрила разупорядочена и при уточнении структуры удалена с использованием процедуры SQUEEZE в программе PLATON [14]. Пиррольные и тиазольные циклы в обеих структурах плоские в пределах 0.03 Å с развернутыми под большими углами бензоильными и гидроксифенильными заместителями. Вследствие наличия ВВС O^3–H^3···N^2 в молекуле **2i** тиазольный, гидроксибензилиденовый и азинный фрагменты лежат в одной плоскости. В противоположность этому в молекуле **2m** *о*-нитробензилиденовый заместитель из-за стерических затруднений оказывается развернут относительно азинной группы и тиазольного цикла. В кристаллических упаковках обоих соединений молекулы связаны в бесконечные цепи, вытянутые вдоль направления *a*, за счет межмолекулярных водородных связей вида N–H···N и O–H···O.

Образование соединений **2a–2s**, по видимому, происходит в результате первоначального присоединения группы SH тиолимидной формы тиосемикарбазона салицилового альдегида к атому C^{3a} пирролдионов **1a–1d** с последующим замыканием тиазольного цикла вследствие внутримолекуляр-

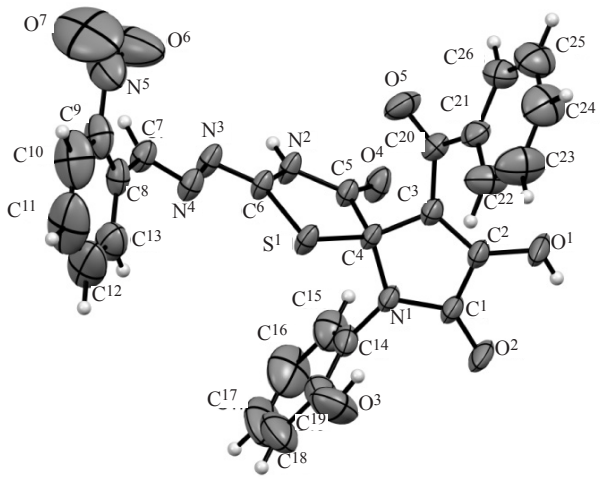


Рис. 2. Структура соединения **2m** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

ной атаки группой NH_2 тиолимидного фрагмента лактонной карбонильной группы бензоксазинонового цикла и его раскрытия по связи C^4–O^5.

Введение различных заместителей в арильный фрагмент тиосемикарбазонов не влияет на направление протекания реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker Avance III HD 400 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – ГМДС. ИК спектры записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario Micro cube. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинах Sorbfil и Merck Silica gel 60 F254, элюенты – толуол, этилацетат, толуол–этилацетат, 5 : 1, проявляли парами иода и УФ излучением 254 нм. Исходные пирролдионы **1a–1d** синтезировали из соответствующих енаминов и оксалилхлорида по методике [15].

9-Бензоил-2-(бензилиденгидразоно)-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2a). Раствор 0.5 ммоль пирролдиона и 0.5 ммоль тиосемикарбазона бензальдегида в 20 мл безводного ацетонитрила кипятили при перемешивании в течение 2 часов, затем охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 72%, т.пл. 190–192°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3470 (OH, NH), 3417 ш ($OH_{енол}$), 1743 (C^7=O), 1709 (C^4=O), 1628 (COPh). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 6.85–7.81 гр.с (15H, H^{Ar}, 2Ph + C_6H_4 + $NH_{амид}$), 8.33 с (1H, CH), 9.73 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.45 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.4 (C^5), 116.2, 116.9, 117.1, 117.1, 117.9, 119.4 (2C), 120.4, 127.7, 128.2, 128.7 (2C), 128.8, 130.8 (2C), 132.9, 133.7, 137.6, 141.2, 153.4, 157.3, 158.6, 164.8 (C^7=O), 173.3 (C^4=O), 188.4 (COPh). Найдено, %: C 62.65; H 3.65; N 11.23; S 6.44. $C_{26}H_{18}N_4O_5S$. Вычислено, %: C 62.58; H 3.64; N 11.24; S 6.43.

Соединения **2b–2s** синтезированы аналогично.

2-(Бензилиденгидразоно)-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-метилбензоил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2b). Выход 69%, т.пл. 211–213°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3526 (OH, NH), 3396 ш ($OH_{енол}$), 1775 (C^7=O), 1714 (C^4=O), 1633 (COTol). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 2.40 с (3H, Me), 6.85–7.73 гр.с (14H, H^{Ar}, Ph + $2C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.33 с (1H, CH), 9.72 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.46 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.2 (Me), 77.4 (C^5), 116.2, 116.7, 116.9, 117.1, 117.3, 117.9, 119.4 (2C), 120.4, 127.7, 128.7, 129.0 (2C), 129.3 (2C), 130.8, 133.7, 134.9, 143.4, 152.8, 154.9, 164.9, 169.9 (C^7=O), 173.3 (C^4=O), 188.0 (COTol). Найдено, %: C 63.26; H 3.94; N 10.95; S 6.25. $C_{27}H_{20}N_4O_5S$. Вычислено, %: C 63.27; H 3.93; N 10.93; S 6.26.

2-(Бензилиденгидразоно)-9-(4-бромбензоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2c). Выход 69%, т.пл. 221–223°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3476 (OH, NH), 3142 ($OH_{енол}$), 1744 (C^7=O), 1708 (C^4=O), 1640 (COAr). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 6.86–7.77 гр.с (14H, H^{Ar}, Ph + $2C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.34 с (1H, CH), 9.72 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.53 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.2 (C^5), 116.2, 116.6, 116.9, 117.1, 117.9, 119.4 (2C), 120.3, 126,8, 127.7, 129.0 (2C), 130.8 (2C), 130.8, 131.3, 133.7, 136.7, 141.5, 154.2, 154.9, 162.5, 164.7 (C^7=O), 172.7 (C^4=O), 187.2 (COAr). Найдено, %: C 54.09; H 2.98; N 9.72; S 5.56. $C_{26}H_{17}BrN_4O_5S$. Вычислено, %: C 54.01; H 2.97; N 9.70; S 5.55.

2-(Бензилиденгидразоно)-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-нитробензоил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2d). Выход 68%, т.пл. 216–217°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3500 ш (OH, NH), 3177 ш ($OH_{енол}$), 1742 (C^7=O), 1715 (C^4=O), 1622 (COAr). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 6.85–7.99 гр.с (14H, H^{Ar}, Ph + $2C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.34 с (1H, CH), 9.74 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.38 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ δ, м.д.: 77.2 (C^5), 115.7, 116.2, 116.5, 116.9, 117.1, 119.4 (2C), 120.4, 123.4, 127.7, 128.8, 128.9 (2C), 129.9 (2C), 130.8, 130.8, 133.7, 140.5, 143.2, 149.5, 154.9, 160.8, 164.7 (C^7=O), 172.1 (C^4=O), 186.4 (COAr). Найдено, %: C 57.47; H 3.16; N 12.88; S 5.92. $C_{26}H_{17}N_5O_7S$. Вычислено, %: C 57.40; H 3.15; N 12.89; S 5.90.

9-Бензоил-2-[2-(2-фторбензилиден)-гидразоно]-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2e).

Выход 71%, т.пл. 188–190°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3478 (OH, NH), 3165 ш ($OH_{енол}$), 1747 (C^7=O), 1711 (C^4=O), 1635 (COPh). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.86–7.82 гр.с (14H, H^{Ar}, Ph + $2C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.44 с (1H, CH), 9.71 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.50 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.4 (C^5), 116.2, 116.5, 116.9, 117.1, 117.9, 119.4 (2C), 120.3, 121.1, 124.8, 128.2, 128.8 (2C), 130.8 (2C), 132.9, 137.5, 140.4, 142.3, 153.4, 154.9, 162.1, 164.8 (C^7=O), 172.5 (C^4=O), 188.3 (COPh). Найдено, %: C 60.47; H 3.34; N 10.87; S 6.22. $C_{26}H_{17}FN_4O_5S$. Вычислено, %: C 60.41; H 3.32; N 10.85; S 6.21.

2-[2-(2-Фторбензилиден)гидразоно]-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-метилбензоил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2f). Выход 74%, т.пл. 194–196°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-11}$: 3525 (OH, NH), 3182 ш ($OH_{енол}$), 1727 (C^7=O, C^4=O), 1634 (COTol). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.40 с (3H, Me), 6.85–7.78 гр.с (13H, H^{Ar} $3C_6H_4$+$NH_{амид}$), 8.43 с (1H, CH), 9.72 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.52 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.2 (Me), 77.4 (C^5), 116.0, 116.2, 116.8, 117.1, 118.4, 119.4 (2C), 120.4, 121.2, 124.8, 127.4, 129.1 (2C), 130.8 (2C), 132.8, 135.0, 140.1, 143.4, 153.1, 158.9, 164.9, 165.4 (C^7=O), 172.4 (C^4=O), 187.8 (COTol). Найдено, %: C 61.12; H 3.62; N 10.57; S 6.05. $C_{27}H_{19}FN_4O_5S$. Вычислено, %: C 61.05; H 3.61; N 10.56; S 6.04.

9-(4-Бромбензоил)-2-[2-(2-фторбензилиден)гидразоно]-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2g). Выход 69%, т.пл. 206–208°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3517 (OH, NH), 3172 ($OH_{енол}$), 1732 (C^7=O), 1716 (C^4=O), 1622 (COAr). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.85–7.78 гр.с (13H, H^{Ar} $3C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.43 с (1H, CH), 9.72 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.49 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.3 (C^5), 116.0, 116.4, 116.8, 117.1, 119.4 (2C), 120.3, 121.1, 124.8, 126.8, 127.4, 128.9 (2C), 130.8 (2C), 131.3, 132.9, 136.7, 142.9, 150.3, 154.4, 162.9, 164.7 (C^7=O), 177.1 (C^4=O), 187.1 (COAr). Найдено, %: C 52.46; H 2.70; N 9.43; S 5.38. $C_{26}H_{16}BrFN_4O_5S$. Вычислено, %: C 52.39; H 2.71; N 9.41; S 5.38.

2-[2-(2-Фторбензилиден)гидразоно]-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-нитробензоил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2h). Выход 68%, т.пл. 269-271°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3400 ш (OH, NH), 3190 ($OH_{енол}$), 1748 (C^7=O), 1713 (C^4=O), 1621 (COAr). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.82–8.28 гр.с (13H, H^{Ar} $3C_6H_4$+$NH_{амид}$), 8.42 с (1H, CH), 9.64 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.22 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 78.3 (C^5), 116.0, 116.2, 116.9, 117.2, 118.4, 119.2 (2C), 121.4, 122.9, 124.8, 127.3, 129.0, 129.8 (2C), 130.3 (2C), 132.7, 134.9, 144.8, 148.7, 154.8, 162.1, 166.0 (2C, C^7=O, C^4=O), 183.9 (COAr). Найдено, %: C 55.61; H 2.86; N 12.45; S 5.72. $C_{26}H_{16}FN_5O_7S$. Вычислено, %: C 55.54; H 2.87; N 12.47; S 5.71.

9-Бензоил-8-гидрокси-2-[2-(2-гидроксибензилиден)гидразоно]-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2i). Выход 63%, т.пл. 208–210°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3500 ш (OH, NH), 3180 ш ($OH_{енол}$), 1740 (C^7=O), 1711 (C^4=O), 1625 (COPh). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.84-7.84 гр.с (14H, H^{Ar}, Ph+$2C_6H_4$+$NH_{амид}$), 8.55 с (1H, CH), 9.77 с (1H, $OH_{фенол}$), 10.50 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.59 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77,8 (C^5), 116.3, 116.6, 116.9, 117.1, 118.4, 119.5 (2C), 120.2, 128.2, 129.0, 129.9 (2C), 130.9 (2C), 132.4, 132.8, 137.6, 141.5, 153.9, 155.0, 157.8, 164.9, 169.8 (C^7=O), 178.8 (C^4=O), 188.2 (COPh). Найдено, %: C 60.68; H 3.49; N 10.89; S 6.21. $C_{26}H_{18}N_4O_6S$. Вычислено, %: C 60.61; H 3.50; N 10.90; S 6.23.

Рентгеноструктурное исследование соединений 2i и 2m. Набор экспериментальных отражений образцов соединений получен на монокристальном дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK_α-излучение, 295(2) K, ω-сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [16]. Структуры определены с помощью программы SHELXS-97 [17] и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL-2014 [18] с графическим интерфейсом OLEX2 [19]. Атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* (за исключением атомов водорода групп NH и OH, уточненных независимо в изотропном приближении).

Для анализа соединения **2i** использован светло-желтый кристалл размером 0.52 × 0.32 ×

0.18 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа $P2_1$/n, *a* 16.939(2), *b* 8.9630(16), *c* 20.848(3) Å, β 94.401(13)°, *V* 3156.0(8) Å^3, *Z* 4. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0575, wR_2 0.1455 [для 5026 отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0841 wR_2 0.1666 (для всех 7356 независимых отражений), *S* 1.015.

Для анализа соединения **2m** использован желтый кристалл размером 0.55 × 0.40 × 0.36 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа $P2_1$/c, *a* 17.133(2), *b* 14.364(2), *c* 12.1713(18) Å, β 107.010(14)°, *V* 2864.4(8) Å^3, *Z* 4. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0549, wR_2 0.1339 [для 4947 отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0795, wR_2 0.1508 (для всех 6760 независимых отражений), *S* 1.040.

Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 1858287 (**2i**), 1858286 (**2m**) и может быть запрошен по адресу www.ccdc.cam.ac.uk.

8-Гидрокси-2-[2-(2-гидроксибензилиден)гидразоно]-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-метилбензоил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2j). Выход 67%, т.пл. 229–231°C (ацетонитрил). ИК спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3493 (OH, NH), 3305 ш ($OH_{енол}$), 1738 (C^7=O), 1733 (C^4=O), 1633 (COTol). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.40 с (3H, Me), 6.85–7.82 гр.с (13H, H^{Ar}, $3C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.56 с (1H, CH), 9.75 с (1H, $OH_{фенол}$), 10.48 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.57 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.9 (Me), 77,8 (C^5), 116.3, 116.6, 117.1, 118.4, 119.3 (2C), 119.5, 120.2, 128.2, 129.0 (2C), 129.9 (2C), 130.9, 132.4, 132.8, 137.6, 141.5, 153.9, 155.0, 157.8, 164.9, 169.8 (C^7=O), 175.8 (C^4=O), 188.2 (COTol). Найдено, %: C 61.35; H 3.82; N 10.62; S 6.05. $C_{27}H_{20}N_4O_6S$. Вычислено, %: C 61.28; H 3.81; N 10.60; S 6.07.

9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-2-[2-(2-гидроксибензилиден)гидразоно]-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2k). Выход 69%, т.пл. 213-215°C (ацетонитрил). ИК спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3399 (OH, NH), 3055 ($OH_{енол}$), 1743 (C^7=O), 1724 (C^4=O), 1634 (COPh). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.85–7.74 гр.с (13H, H^{Ar}, $3C_6H_4$+$NH_{амид}$), 8.56 с (1H, CH), 9.72 с (1H, $OH_{фенол}$), 10.49 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.56 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.7 (C^5), 116.2, 116.3, 116.8, 117.1, 118.4, 119.5 (2C), 120.2, 126,7, 129.0, 129.9 (2C), 130.8 (2C), 131.3, 132.4, 136.7, 141.8, 154.6, 155.0, 157.8, 164.7, 168.8 (C^7=O), 173.6 (C^4=O), 187.1 (COAr). Найдено, %: C 52.60; H 2.91; N 9.45; S 5.41. $C_{26}H_{17}BrN_4O_6S$. Вычислено, %: C 52.53; H 2.89; N 9.44; S 5.40.

8-Гидрокси-2-[2-(2-гидроксибензилиден)гидразоно]-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-нитробензоил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2l). Выход 61%, т.пл. 212–215°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3522 (OH, NH), 3180 ш ($OH_{енол}$), 1740 (C^7=O), 1723 (C^4=O), 1633 (COAr). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.86-8.32 гр.с (13H, H^{Ar}, $3C_6H_4$+$NH_{амид}$), 8.57 с (1H, CH), 9.70 с (1H, $OH_{фенол}$), 10.54 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.53 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.8 (C^5), 115.2, 116.3, 116.5, 116.8, 117.1, 118.4, 119.4, 119.5 (2C), 120.3, 123.3, 129.0 (2C), 129.9 (2C), 130.85, 132.4, 143.3, 149.4, 154.9, 157.1, 157.8, 164.7 (C^7=O), 171.9 (C^4=O), 186.2 (COAr). Найдено, %: C 55.82; H 3.08; N 12.50; S 5.74. $C_{26}H_{17}N_5O_8S$. Вычислено, %: C 55.74; H 3.06; N 12.52; S 5.73.

9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-[-2-(2-нитробензилиден)гидразоно]-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2m). Выход 67%, т.пл. 203–205°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3544 (OH, NH), 3175 ш ($OH_{енол}$), 1743 (C^7=O), 1696 (C^4=O), 1611 (COPh). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.86-8.05 гр.с (14H, H^{Ar}, Ph + $2C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.63 с (1H, CH), 9.73 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.59 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.5 (C^5), 116.2, 116.7, 116.9, 117.1, 119.42 (2C), 120.3, 124.6, 128.0, 128.2, 128.9 (2C), 130.9 (2C), 131.4, 132.9, 133.6, 137.5, 141.2, 148.3, 154.9, 164.8, 168.7 (C^7=O), 172.9 (C^4=O), 188.3 (COPh). Найдено, %: C 57.48; H 3.13; N 12.88; S 5.91. $C_{26}H_{17}N_5O_7S$. Вычислено, %: C 57.40; H 3.15; N 12.89; S 5.90.

8-Гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-метилбензоил)-2-[2-(2-нитробензилиден)-гидразоно]-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2n). Выход 80%, т.пл. 238–239°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3427 (OH, NH), 3161 ш ($OH_{енол}$), 1732 (C^7=O), 1704 (C^4=O), 1643 (COTol). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.40 с (3H, Me), 6.85–8.04 гр.с (13H, H^{Ar}, $3C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.62 с (1H, CH), 9.72 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.60 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.1 (Me), 77.4 (C^5), 116.2, 116.5, 117.0, 119.3 (2C), 120.3,

124.5, 127.9, 128.7, 128.8, 129.0 (2C), 130.8 (2C), 131.3, 133.5, 134.8, 143.4, 148.2, 153.0, 164.8, 169.2 (C^7=O), 172.5 (C^4=O), 187.8 (COAr). Найдено, %: C 58.19; H 3.46; N 12.55; S 5.77. $C_{27}H_{19}N_5O_7S$. Вычислено, %: C 58.12; H 3.44; N 12.56; S 5.75.

9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-[2-(2-нитробензилиден)гидразоно]-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2o). Выход 64%, т.пл. 210–212°C (ацетонитрил). ИК спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3521 (OH, NH), 3177 ($OH_{енол}$), 1737 (C^7=O), 1717 (C^4=O), 1640 (COAr). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.85–8.05 гр.с (13H, H^{Ar}, $3C_6H_4 + NH_{амид}$), 8.62 с (1H, CH), 9.71 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.62 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.4 (C^5), 116.3, 116.6, 116.9, 117.1, 119.4 (2C), 120.3, 124.6, 126.8, 128.0, 128.8, 128.9 (2C), 130.8 (2C), 131.3, 133.6, 136.6, 141.2, 148.3, 154.9, 164.7, 168.5 (C^7=O), 173.1 (C^4=O), 187.1 (COAr). Найдено, %: Вычислено, %: C 50.47; H 2.59; N 11.25; S 5.15. $C_{26}H_{16}BrN_5O_7S$. Вычислено, %: C 50.41; H 2.59; N 11.25; S 5.15.

8-Гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-нитробензоил)-2-[2-(2-нитробензилиден)-гидразоно]-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2p). Выход 60%, т.пл. 220–222°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3595 (OH, NH), 3162 ш ($OH_{енол}$), 1733 (C^7=O), 1720 (C^4=O), 1633 (COAr). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.85–8.35 гр.с (13H, H^{Ar}, $3C_6H_4$+$NH_{амид}$), 8.63 с (1H, CH), 9.71 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.51 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.5 (C^5), 115.1, 116.2, 116.7, 117.1, 119.4 (2C), 120.4, 123.3, 124.6, 128.0, 128.8, 129.9 (2C), 130.8 (2C), 131.3, 133.6, 140.2, 143.3, 148.3, 157.4, 154.9, 167.2 (C^7=O), 172.8 (C^4=O), 186.1 (COAr). Найдено, %: C 53.04; H 2.75; N 14.27; S 5.48. $C_{26}H_{16}N_6O_9S$. Вычислено, %: C 52.96; H 2.74; N 14.28; S 5.45.

9-Бензоил-8-гидрокси-2-[2-(4-гидроксибензилиден)гидразоно]-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2q). Выход 65%, т.пл. 190–191°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3410 (OH, NH), 3157 ш ($OH_{енол}$), 1730 (C^7=O), 1716 (C^4=O), 1624 (COPh). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.78-7.81 гр.с (14H, H^{Ar}, Ph + $2C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.20 с (1H, CH), 9.70 с (1H, $OH_{фенол}$), 9.94 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.35 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.3 (C^5), 115.7, 116.4, 116.8, 117.0, 117.1, 117.9, 119.4 (2C), 120.5, 124.7, 128.2, 128.8, 129.6 (2C), 130.7 (2C), 132.8, 137.7, 153.5, 154.9, 157.1, 160.1, 164.9 (C^7=O), 172.7 (C^4=O), 188.3 (COPh). Найдено, %: C 60.68; H 3.54; N 10.91; S 6.25. $C_{26}H_{18}N_4O_6S$. Вычислено, %: C 60.60; H 3.53; N 10.89; S 6.23.

8-Гидрокси-2-[2-(4-гидроксибензилиден)гидразоно]-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-метилбензоил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2r). Выход 63%, т.пл. 205–207°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3470 (OH, NH), 3160 ($OH_{енол}$), 1741 (C^7=O), 1714 (C^4=O), 1633 (COTol). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.40 с (3H, Me), 6.77–7.72 гр.с (13H, H^{Ar}, Ph + $2C_6H_4$ + $OH_{фенол}$), 8.19 с (1H, CH), 9.70 с (1H, $OH_{фенол}$), 9.94 с (1H, NH), 12.34 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.2 (Me), 77.2 (C^5), 115.7, 116.4, 116.8, 117.1, 117.4, 119.4 (2C), 120.5, 124.7, 128.8, 129.0, 129.1, 129.6 (2C), 130.7 (2C), 135.0, 143.4, 152.7, 154.9, 157.7, 164.9, 169.5 (C^7=O), 173.2 (C^4=O), 188.0 (COTol). Найдено, %: 61.37; H 3.83; N 10.58; S 6.05. $C_{27}H_{20}N_4O_6S$. Вычислено, %: C 61.31; H 3.81; N 10.60; S 6.07.

9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-2-[2-(4-гидроксибензилиден)гидразоно]-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-8-ен-4,7-дион (2s). Выход 62%, т.пл. 219–220°C (ацетонитрил). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3507 (OH, NH), 3132 ($OH_{енол}$), 1742 (C^7=O), 1715 (C^4=O), 1639 (COAr). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.77–7.76 гр.с (13H, H^{Ar}, $3C_6H_4$ + $NH_{амид}$), 8.20 с (1H, CH), 9.69 с (1H, $OH_{фенол}$), 9.94 с (1H, $OH_{фенол}$), 12.42 уш.с (1H, $OH_{енол}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 77.3 (C^5), 116.0, 116.5, 116.8, 117.1, 119.4 (2C), 120.3, 121.1, 124.8, 126.8, 127.4, 128.9 (2C), 130.8 (2C), 131.3, 132.9, 136.7, 150.3, 154.4, 156.9, 164.7, 169.7 (C^7=O), 171.2 (C^4=O), 187.1 (COAr). Найдено, %: C 52.63; H 2.90; N 9.45; S 5.42. $C_{26}H_{20}N_4O_6S$. Вычислено, %: C 52.57; H 2.89; N 9.44; S 5.40.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проекты № 4.6774.2017/8.9, 4.5894.2017/7.8) и РФФИ (проект 16-43-590613).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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**, 91.
2. Масливец А.Н., Машевская И.В. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы*. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, **2005**, 42.
3. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Машевская И.В., Силайчев П.С. *Исследование диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа*. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, **2012**, 35.
4. Масливец А.Н., Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Коновалова В.В. *Исследование диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа (часть 2)*. Пермь: изд-во Перм. гос. ун-та, **2014**, 21.
5. Konovalova V.V., Shklyaev Yu.V., Maslivets A.N. *ARKIVOC*. **2015**, *i*, 48.
6. Тутынина Н.М., Рачева Н.Л., Масливец В.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2013**, *49,* 101. [Tutynina N.M., Racheva N.L., Maslivets V.A., Aliev Z.G., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 95.]
7. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 710. [Racheva N.L., Aliev Z.G., Belova M.A., Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 701.]
8. Тутынина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 461. [Tutynina N.M., Maslivets V.A., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 454.]
9. Тутынина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. 2014, 50, 857. [Tutynina N.M., Maslivets V.A., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 840.]
10. Кобелев А.И., Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 857. [Kobelev A.I., Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1363.]
11. Тутынина Н.М., Таирова Л.Ф., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 1232. [Tutynina N.M., Tairova L.F., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1218.]
12. Лукманова Д.Н., Приходько Я.И., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 1867. [Lukmanova D.N., Prikhod'ko Ya.I., Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1903.]
13. Casas, J.S., Castellano, J.S., Macias, A., Rodríguez-Argüelles, M.C., Sánchezб A. and Sordo, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **1933**, *353* and refs. therein.
14. Spek A.L. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9.
15. Масливец А.Н., Машевская И.В., Смирнова Л.И., КрасныхО.П., Шуров С.Н., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*. **1992**, *28*, 2545. [Maslivets A.N., Mashevskaya I.V., Krasnikh O.P., Shurov S.N., Andreichikov Yu.S. *J. Org. Chem. USSR.* **1992**, *28,* 2056.]
16. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
17. Sheldrick G.M. *ActaCryst*. **2008**, *A64*, 112.
18. Sheldrick G.M. *ActaCryst*. **2015**, *C71*, 3.
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J, Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.

Synthesis of Spiro[pyrrole-2,5′-thiazoles] by Heterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones with Aromatic Aldehydes

D. N. Lukmanova, Ya. I. Prikhod'ko, M. V. Dmitriyev, I. V. Mashevskaya, and A. N. Maslivets*

Perm State University, 614990, Russia, Perm, ul. Bukireva 15
**e-mail: koh2@psu.ru*

Received August 15, 2018
Revised August 29, 2018
Accepted September 6, 2018

3-Aroylpyrrolo[1,2-*c*][4,1]benzoxazine-1,2,4-triones regioselectively react with thiosemicarbazones of aromatic aldehydes. The reaction leads to formation of substituted spiro[thiazole-5,2'-pyrroles]. Their structure is confirmed by means of X-Ray analysis.

Keywords: hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones, thiosemicarbazones, aromatic aldehydes, spiro[pyrrole-2,5′-thiazoles]