

УДК 547.745 + 547.836.3

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СПИРО-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ПИРРОЛДИОНОВ, ИНДАН-1,3-ДИОНА И АЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНАМИНОВ

© 2019 г. Т. В. Сальникова, М. В. Дмитриев, 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 19 сентября 2018 г.
После доработки 9 октября 2018 г.
Принята к публикации 17 ноября 2018 г.

5-Фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с индан-1,3-дионом и 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-оном или 3-аминобут-2-енонитрилом с образованием 3-бензоил-2-метил-2',5-диоксо-5'-фенил-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пирролов] и 2-метил-2',5-диоксо-5'-фенил-3-циано-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пирролов] соответственно.

Ключевые слова: 1*H*-пиррол-2,3-дионы, трехкомпонентные реакции, спиро-гетероциклизация, дигидропиридины, инденопиридины, енамины.

DOI: 10.1134/S0514749219030066

Интерес, проявляемый учеными к соединениям, содержащим пиррол-2-оновый фрагмент, не случаен. Природные пирролоны, такие как клаузен-амид и тетрамовые кислоты, проявляют широкий спектр биологической активности [1–3]. Спираннелирование пирролонами дает возможность вводить ценный фармакофорный фрагмент в структуру гетероциклических систем с потенциальной биологической активностью. Ранее нами описана трехкомпонентная спиро-гетероциклизация 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием индан-1,3-диона и циклических енаминов – 3-амино-5,5-диметил-циклогекс-2-енонов, приводящая к образованию спиро[индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пирролов] [4]. Трехкомпонентная спиро-гетероциклизация 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием индан-1,3-диона и ациклических енаминов ранее не изучалась.

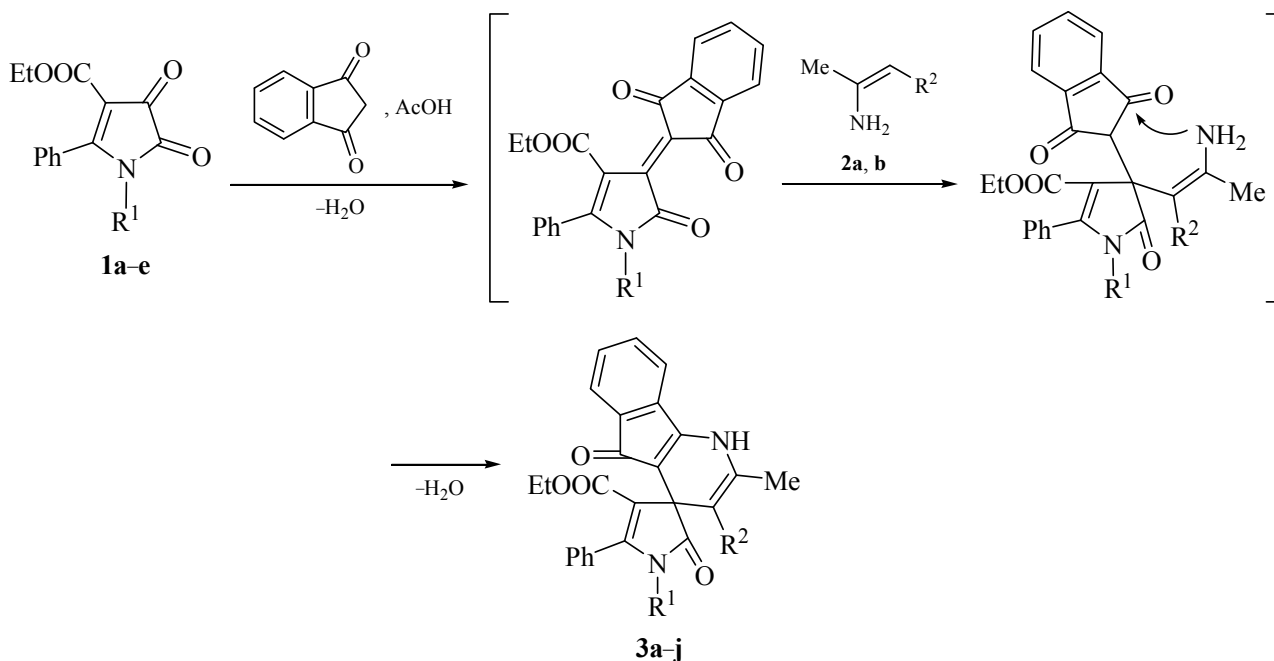
При взаимодействии 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **1a–e** с индан-1,3-дионом и 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-оном **2a** в соотношении 1:1:1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде безводного *o*-ксилола в течение 1–2 ч в присутствии уксусной кислоты (контроль ТСХ и ВЭЖХ-МС), образуются этил 3-бензоил-2-метил-2',5-диоксо-5'-фенил-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-кар-

боксилаты **3a–e** (схема 1). Взаимодействие пирролдионов **1a–e** с индан-1,3-дионом и 3-аминобут-2-енонитрилом **2b** в аналогичных условиях в течение 1–3 ч (контроль ТСХ и ВЭЖХ-МС) приводит к образованию этил 2-метил-2',5-диоксо-5'-фенил-3-циано-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилатов **3f–j** (схема 1), структура которых подтверждена на примере РСА соединения **3f**.

Соединения **3a–j** – оранжевые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легко растворимые в ДМСО, галогеналканах, труднорастворимые в ацетоне и этаноле и нерастворимые в алканах и воде.

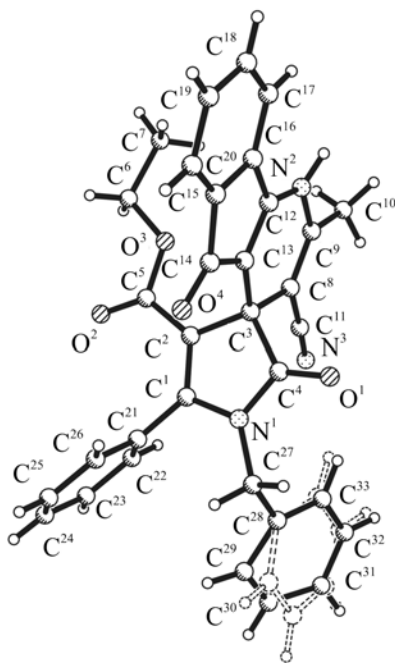
В ИК спектрах соединений **3a–j** присутствуют полосы валентных колебаний групп NH (3165–3273 см⁻¹), лактамной, кетонных и сложноэфирной карбонильных групп (1622–1715 см⁻¹). В ИК спектрах соединений **3f–j** присутствует характерная полоса валентных колебаний группы CN (2200–2208 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a–j**, кроме сигналов протонов заместителей в положении 1' пиррольного цикла, ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют триплет и мультиплет (или квадруплет) протонов этоксикарбо-



1: R¹ = Bn (**a**); Cy (**b**); Ph (**c**); C₆H₄Me-4 (**d**); C₆H₄OMe-4 (**e**); **2:** R² = C₆H₅ (**a**); CN (**b**); **3:** R¹ = Bn, R² = C₆H₅ (**a**); R¹ = Cy, R² = C₆H₅ (**b**); R¹ = Ph, R² = C₆H₅ (**c**); R¹ = C₆H₄Me-4, R² = C₆H₅ (**d**); R¹ = C₆H₄OMe-4, R² = C₆H₅ (**e**); R¹ = Bn, R² = CN (**f**); R¹ = Cy, R² = CN (**g**); R¹ = Ph, R² = CN (**h**); R¹ = C₆H₄Me-4, R² = CN (**i**); R¹ = C₆H₄OMe-4, R² = CN (**j**).

нильного заместителя (0.68–0.82 м.д. и 3.65–3.91 м.д. соответственно), синглет протонов группы C²-CH₃ (1.44–2.34 м.д.), а также синглет протона группы NH (10.11–11.01 м.д.).



Молекулярная структура этил 1'-бензил-2-метил-2',5'-диоксо-5'-фенил-3'-циано-1,1',2',5'-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилата **3f**.

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **3a-d** и **3g-j** присутствуют характерные сигналы атомов углерода кетонных, сложноэфирной и лактамной карбонильных групп (161.4–189.2 м.д.), а также спироуглеродного атома (50.2–52.9 м.д.).

Согласно данным PCA (см. рисунок), соединение **3f** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии в виде сольвата с *o*-ксилолом в соотношении 2:1. Инденопиридиновый и пиррольный циклы плоские в пределах 0.04 и 0.01 Å соответственно. Фенильный и бензильный заместители развернуты под большими углами к плоскости пиррольного цикла, этоксикарбонильный фрагмент лежит в плоскости цикла. Ароматическое кольцо бензильного заместителя разупорядочено по двум равнозаселенным позициям. В кристалле молекулы связаны в centrosymmetric димеры за счет МВС N²-H²...O¹ [1-x, 1-y, -z].

Соединения **3** образуются, по-видимому, вследствие первоначальной конденсации кетонной карбонильной группы пирролдионов **1** с метиленовой группой индан-1,3-диона и последующего последовательного нуклеофильного присоединения группы β-CH и группы NH₂ енамино-фрагмента енаминов **2** к атому углерода в положении **3** и кетонной группе соответственно (схема 1).

Описанная реакция представляет собой первый пример трехкомпонентной спиро-гетероциклизации 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием индан-1,3-диона и ациклических енаминов, а также синтеза малодоступной гетероциклической системы спиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррола]. Стоит отметить, что соединения с инденопиридиновым фрагментом, являются основой многих алкалоидов, проявляют противовоспалительную [5] и цитотоксическую [6] активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two в виде пасты в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance III HD 400 [рабочая частота 400 МГц (^1H) и 100 (^{13}C) МГц], внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Полноту протекания реакций определяли методом ВЭЖХ-МС на приборе Waters ACQUITY UPLC I-Class (колонка Acquity UPLC BEH C18 1.7 мкм, подвижная фаза – ацетонитрил–вода, скорость потока 0.6 мл/мин, УФ детектор ACQUITY UPLC PDA eλ Detector, масс-детектор Xevo TQD). Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом ТСХ на пластинках Silufol, элюенты – бензол–этилацетат, 5:1; этилацетат, проявляли парами иода. Исходные пирролдионы **1** синтезировали взаимодействием соответствующих енаминов с оксалилхлоридом по ранее описанной методике [7].

Этил 1'-бензил-3-бензоил-2-метил-2',5'-диоксо-5'-фенил-1,1',2',5'-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3a). Раствор 335 мг (1.0 ммоль) пирролдиона **1a**, 146 мг (1.0 ммоль) индандиона и 161 мг (1.0 ммоль) 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-она **2a** в 10 мл безводного *o*-ксилола в присутствии 57 мкл (1.0 ммоль) уксусной кислоты кипятили в течение 2 ч (контроль ТСХ и ВЭЖХ-МС), охлаждали, полученный осадок **3a** отфильтровывали. Выход 398 мг (62%), т.пл. 303–305°C (ацетон). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3183 (NH), 1692, 1645, 1632, 1622 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.70 т (3H, CH_3CH_2 , *J* 7.1 Гц), 1.77 с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 3.65–3.75 м (2H, CH_3CH_2), 4.41 д (1H, CH_2Ph , *J* 16.4 Гц), 4.51 д (1H, CH_2Ph , *J* 16.4 Гц), 6.97–7.44 м (12H_{аром}), 7.46–7.55 м (3H_{аром}), 7.58–7.68 м (2H_{аром}), 7.75–7.81 м (2H_{аром}), 10.38 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-

*d*₆), δ , м.д.: 13.4 (CH_3CH_2), 19.7 ($\text{C}^2\text{-CH}_3$), 44.2 (CH_2Ph), 51.5 (C^4), 58.5 (CH_3CH_2), 104.2, 111.2, 113.5, 119.4, 120.6, 126.5 (2C), 126.7, 127.7 (2C), 128.0 (2C), 128.2 (2C), 128.5 (2C), 128.7 (2C), 129.1, 130.1, 130.5, 131.8, 132.6, 133.5, 135.7, 137.0, 139.9, 141.3, 154.7, 155.5, 162.3 (COO), 179.5 ($\text{C}^2=\text{O}$), 189.4 ($\text{C}^5=\text{O}$), 195.2 (PhCO). Найдено, %: C 77.04; H 4.95; N 4.53. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 77.21; H 4.98; N 4.62.

Соединения **3b–e** получены аналогично.

Этил 3-бензоил-2-метил-2',5'-диоксо-5'-фенил-1'-циклогексил-1,1',2',5'-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3b). Выход 60%, т.пл. 312–313°C (1,2-дихлорэтан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3165 (NH), 1690, 1677, 1650, 1633 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.68 т (3H, CH_3CH_2 , *J* 7.1 Гц), 0.78–1.01 м (3H, Cy), 1.39–1.51 м (1H, Cy), 1.59–1.77 м (7H, Cy+C²-CH₃), 1.89–2.07 м (2H, Cy), 3.05 т.т (1H, N'-CH, *J* 15.4, 4.7 Гц), 3.66 к (2H, CH_3CH_2 , *J* 7.1 Гц), 7.01 д (1H_{аром}, *J* 6.7 Гц), 7.28–7.54 м (9H_{аром}), 7.55–7.65 м (2H_{аром}), 7.69–7.74 м (2H_{аром}), 10.25 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 13.4 (CH_3CH_2), 19.7 ($\text{C}^2\text{-CH}_3$), 24.8 (Cy), 25.4 (2C, Cy), 28.8 (2C, Cy), 51.7 (C^4), 54.3 (N'-CH), 58.3 (CH_3CH_2), 104.8, 110.7, 113.8, 119.2, 120.4, 127.9 (2C), 128.1 (2C), 128.1, 128.3 (2C), 128.7 (2C), 129.1, 130.3, 131.3, 131.7, 132.3, 133.5, 140.2, 141.4, 155.2, 155.6, 162.2 (COO), 179.3 ($\text{C}^2=\text{O}$), 189.2, 195.1 (PhCO, $\text{C}^5=\text{O}$). Найдено, %: C 76.01; H 5.90; N 4.62. $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 76.23; H 5.72; N 4.68.

Этил 3-бензоил-2-метил-2',5'-диоксо-1',5'-дифенил-1,1',2',5'-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3c). Выход 47%, т.пл. 314–317°C (ацетон). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3184 (NH), 1706, 1688, 1649, 1645, 1633 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.78 т (3H, CH_3CH_2 , *J* 7.1 Гц), 1.79 с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 3.78 к (2H, CH_3CH_2 , *J* 7.1 Гц), 6.99–7.79 м (19H_{аром}), 10.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 13.5 (CH_3CH_2), 20.0 ($\text{C}^2\text{-CH}_3$), 51.7 (C^4), 58.7 (CH_3CH_2), 104.8, 110.9, 113.8, 119.5, 120.6, 127.4 (2C), 127.7, 128.3 (4C), 128.6 (2C), 128.8 (2C), 128.9 (3C), 130.2, 130.5, 131.9, 132.4, 133.5, 134.9, 135.7, 140.4, 142.9, 154.0, 155.3, 162.5 (COO), 178.6, 189.5, 195.5. Найдено, %: C 77.11; H 4.68; N 4.71. $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 77.01; H 4.76; N 4.73.

Этил 3-бензоил-2-метил-2',5'-диоксо-1'-(4-толил)-5'-фенил-1,1',2',5'-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат

(3d). Выход 52%, т.пл. 305–308°C (ацетон). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3194 (NH), 1712, 1689, 1649, 1636, 1624 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.77 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.1 Гц), 1.44 уш.с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 2.30 с (3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 3.71–3.91 м (2H, CH_3CH_2), 6.93–7.06 м (1H_{аром}), 7.10–7.24 м (9H_{аром}), 7.27–7.37 м (5H_{аром}), 7.38–7.49 м (1H_{аром}), 7.54–7.67 м (2H_{аром}), 10.11 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 13.8 (CH_3CH_2), 20.6, 21.4, 52.9 (C^4), 59.4 (CH_3CH_2), 105.0, 112.1, 114.5, 120.1, 120.7, 127.5 (2C), 128.6 (2C), 128.7 (2C), 128.7 (2C), 128.9, 129.5 (2C), 129.8 (2C), 130.1, 130.5, 131.7, 132.3, 132.5, 133.5, 135.6, 138.3, 140.6, 143.3, 155.5, 156.3, 163.1, 182.2, 190.8, 195.7. Найдено, %: С 77.33; Н 4.97; N 4.76. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 77.21; Н 4.98; N 4.62.

Этил 3-бензоил-2-метил-1'-(4-метоксифенил)-2',5-диоксо-5'-фенил-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3e). Выход 56%, т.пл. 280–283°C (дихлорметан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3185 (NH), 1712, 1689, 1649, 1636, 1623 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.77 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.1 Гц), 1.44 уш.с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 3.72–3.87 м (5H, $\text{OCH}_3+\text{CH}_3\text{CH}_2$), 6.79–6.87 м (2H_{аром}), 6.96–7.06 м (1H_{аром}), 7.10–7.26 м (7H_{аром}), 7.27–7.50 м (6H_{аром}), 7.56–7.63 м (2H_{аром}), 10.11 с (1H, NH). Найдено, %: С 75.28; Н 4.72; N 4.38. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 75.23; Н 4.86; N 4.50.

Этил 1'-бензил-2-метил-2',5-диоксо-5'-фенил-3-циано-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3f). Раствор 335 мг (1.0 ммоль) пирролдиона **1a**, 146 мг (1.0 ммоль) индандиона и 82 мг (1.0 ммоль) 3-аминобут-2-енонитрила **2b** в 10 мл безводного *o*-ксилола в присутствии 57 мкл (1.0 ммоль) уксусной кислоты кипятили в течение 1 ч (контроль ТСХ и ВЭЖХ-МС), охлаждали, полученный осадок **3f** отфильтровывали. Выход 358 мг (68%), т.пл. 274–275°C (ацетон). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3195 (NH), 2208 (CN), 1693, 1682, 1652 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 0.74 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.1 Гц), 2.32 с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 3.76 к (2H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 4.48–4.61 м (2H, CH_2Ph), 7.06–7.15 м (4H_{аром}), 7.16–7.27 м (3H_{аром}), 7.32–7.47 м (5H_{аром}), 7.53 т.д (1H_{аром}, J 7.4, 1.2 Гц), 7.60–7.66 м (1H_{аром}), 11.01 с (1H, NH). Найдено, %: С 74.94; Н 4.85; N 7.87. $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 75.13; Н 4.78; N 7.96.

Для рентгеноструктурного анализа соединения **3f** использован обломок оранжевого кристалла размером 0.35×0.30×0.20 мм. Кристалл триклинный,

пространственная группа $P-1$, a 11.444(2), b 12.461(2), c 12.9795(17) Å, α 91.911(13), β 101.699(14), γ 116.597(19)°, V 1604.3(5) Å³, $2(\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4) \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$, Z 1. Набор экспериментальных отражений получен на дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [8]. Всего измерено 12733 отражений, из них независимых 7433, 4890 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Структура определена прямым методом по программе SHELXS-97 [9] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов использованием программы SHELXL-97 [9]. Атом водорода группы NH локализован из разностных синтезов электронной плотности и уточнен независимо в изотропном приближении, остальные включены в уточнение в модели *наездника*. На тепловые и геометрические параметры части атомов компонент разупорядочения наложены мягкие ограничения вида DELU, SADI, DFIX, SAME. Ароматический цикл *o*-ксилола идеализирован с помощью жесткого ограничения AFIX 66. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0629, wR_2 0.1619 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.0963, wR_2 0.1898 (для всех отражений), S 1.032.

Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1864909 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Соединения **3g–j** получены аналогично.

Этил 2-метил-2',5-диоксо-5'-фенил-3-циано-1'-циклогексил-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3g). Выход 66%, т.пл. 310–312°C (дихлорметан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3267 (NH), 2202 (CN), 1702, 1693, 1656 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 0.73 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.1 Гц), 0.82–1.06 м (3H, Cy), 1.40–1.75 м (5H, Cy), 1.92–2.14 м (2H, Cy), 2.28 с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 3.09 т.т (1H, $\text{N}'\text{-CH}$, J 12.8, 3.7 Гц), 3.66–3.78 м (2H, CH_3CH_2), 7.23–7.64 м (9H_{аром}), 10.85 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 13.4 (CH_3CH_2), 18.3 ($\text{C}^2\text{-CH}_3$), 24.6, 25.3 (2C), 28.7, 28.8 (5C, Cy), 50.2 (C^4), 54.6 ($\text{N}'\text{-CH}$), 58.7 (CH_3CH_2), 85.9, 95.4 (2C), 103.6, 111.2, 116.9, 119.6, 120.9, 128.4 (2C), 129.6, 130.2, 130.6, 132.2, 132.8, 135.7, 149.3, 155.0, 155.9, 161.4, 178.2, 189.7. Найдено, %: С 74.02; Н 5.73; N 8.20. $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 73.97; Н 5.63; N 8.09.

Этил 2-метил-2',5-диоксо-1',5'-дифенил-3-циано-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3h). Выход 55%, т.пл. 322–325°C (дихлорметан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3273 (NH), 2202 (CN), 1715, 1693, 1653, 1629 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.82 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.1 Гц), 2.34 с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 3.78–3.88 м (2H, CH_3CH_2), 7.03–7.12 м (2H_{аром}), 7.17–7.48 м (10H_{аром}), 7.53 т.д (1H_{аром}, J 7.4, 1.3 Гц), 7.61–7.66 м (1H_{аром}), 10.97 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.4 (CH_3CH_2), 18.1 ($\text{C}^2\text{-CH}_3$), 50.4 (C^4), 59.0 (CH_3CH_2), 85.4, 103.3, 111.4, 117.0, 119.7, 121.0, 127.6 (2C), 128.0 (2C), 128.2, 128.9 (4C), 129.2, 129.3, 130.7, 132.3, 132.7, 134.0, 135.6, 149.7, 154.1, 155.1, 161.6, 177.3, 189.9. Найдено, %: С 74.66; Н 4.68; N 8.16. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 74.84; Н 4.51; N 8.18.

Этил 2-метил-2',5-диоксо-1'-(4-толил)-5'-фенил-3-циано-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3i). Выход 52%, т.пл. 333–336°C (ДМСО–вода, 2:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3270 (NH), 2200 (CN), 1714, 1692, 1653, 1627 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.80 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.1 Гц), 2.23 с, 2.33 с (6H, $\text{C}^2\text{-CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 3.75–3.88 м (2H, CH_3CH_2), 6.89–7.01 м (2H_{аром}), 7.11–7.23 м (4H_{аром}), 7.27–7.46 м (5H_{аром}), 7.50–7.56 м (1H_{аром}), 7.61–7.66 м (1H_{аром}), 11.00 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.5 (CH_3CH_2), 18.2 ($\text{C}^2\text{-CH}_3$), 20.6 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 50.4 (C^4), 59.0 (CH_3CH_2), 85.4, 103.4, 111.3, 117.1, 119.8, 121.1, 127.7 (2C), 127.9 (2C), 129.0 (2C), 129.3, 129.4, 129.5 (2C), 130.8, 131.4, 132.4, 132.8, 135.7, 137.8, 149.8, 154.4, 155.2, 161.6, 177.5, 189.9. Найдено, %: С 75.36; Н 4.73; N 7.84. $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 75.13; Н 4.78; N 7.96.

Этил 2-метил-1'-(4-метоксифенил)-2',5-диоксо-5'-фенил-3-циано-1,1',2',5-тетрагидроспиро[индено[1,2-*b*]пиридин-4,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (3j). Выход 60%, т.пл. 327–330°C (ацетон). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3261, 3225 (NH), 2202 (CN), 1712, 1693, 1654 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.80 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.1 Гц), 2.33 с (3H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 3.69 с (3H, OCH_3), 3.76–3.89 м (2H, CH_3CH_2), 6.83–7.05 м (4H_{аром}), 7.13–7.48 м (7H_{аром}), 7.48–7.57

м (1H_{аром}), 7.60–7.67 м (1H_{аром}), 11.00 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.5 (CH_3CH_2), 18.2 ($\text{C}^2\text{-CH}_3$), 50.3 (C^4), 55.3 (OCH_3), 59.0 (CH_3CH_2), 85.5, 103.5, 111.2, 114.3 (2C), 117.1, 119.8, 121.1, 126.6, 127.7 (2C), 129.0 (2C), 129.3 (4C), 130.8, 132.4, 132.8, 135.7, 149.8, 154.7, 155.2, 158.8, 161.7, 177.7, 190.0. Найдено, %: С 72.80; Н 4.61; N 7.78. $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 72.92; Н 4.64; N 7.73.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-590357), Правительства Пермского края и Совета по грантам Президента РФ (грант № МК-1657.2017.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu G.T., Li W.X., Chen Y.Y., Wei H.L. *Drug. Dev. Res.* **1996**, *39*, 174. doi 10.1002/(SICI)1098-2299(199610)39:2<174::AID-DDR10>3.0.CO;2-C
- Jiang X.Y., Zhang J.T. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **1998**, *1*, 53. doi 10.1080/10286029808039843
- Schobert R., Schlenk A. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 4203. doi 10.1016/j.bmc.2008.02.069
- Dmitriev M.V., Salmnikova T.V., Silaichev P.S., Maslivets A.N. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 67. doi 10.1016/j.tetlet.2016.11.100
- Cooper K., Fray M.J., Cross P.E., Richardson K. Пат. EP 299727 A1, **1989**.
- Miri R., Javidnia K., Hemmateenejad B., Azarpira A., Mirghofran Z. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 2529. doi 10.1016/j.bmc.2004.03.032
- Sano T., Horiguchi Y., Toda J., Imafuku K., Tsuda Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 497. doi 10.1248/cpb.32.497
- CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
- Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112. doi 10.1107/S0108767307043930

Three-Component Spiro Heterocyclization of Pyrrolediones, Indan-1,3-dione and Acyclic Enamines

T. V. Salnikova, M. V. Dmitriev, and A. N. Maslivets*

Perm State University, 614990, Russia, Perm, ul. Bukireva 15

**e-mail: koh2@psu.ru*

Received September 19, 2018

Revised October 9, 2018

Accepted November 17, 2018

Three-component synthesis of 3-benzoyl-2-methyl-2',5-dioxo-5'-phenyl-1,1',2',5-tetrahydrospiro[indeno[1,2-*b*]-pyridine-4,3'-pyrroles] and 2-methyl-2',5-dioxo-5'-phenyl-3-cyano-1,1',2',5-tetrahydrospiro[indeno[1,2-*b*]-pyridine-4,3'-pyrroles] derivatives via the spiroheterocyclization of 5-phenyl-4-ethoxycarbonyl-1*H*-pyrrole-2,3-diones, indan-1,3-dione and 3-amino-1-phenylbut-2-en-1-one or 3-aminobut-2-enonitrile is described.

Keywords: 1*H*-pyrrole-2,3-diones, three-component reactions, spiro heterocyclization, dihydropyridines, indenopyridines, enamines