

УДК 547.745 + 547.867.8

## СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,1-*a*][1,4]ОКСАЗИН-1,6,7-ТРИОНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 3-МЕТИЛЕНМОРФОЛИН-2-ОНОВ С ОКСАЛИЛХЛОРИДОМ

© 2019 г. Н. А. Третьяков, Т. В. Шаврина, 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 25 июня 2018 г.  
После доработки 5 марта 2019 г.  
Принята к публикации 15 марта 2019 г.

По реакции 3-(2-арил-2-оксоэтилиден)морфолин-2-онов с оксалилхлоридом получены 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*a*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионы.

**Ключевые слова:** енаминокетон, 3-(2-арил-2-оксоэтилиден)морфолин-2-он, оксалилхлорид, пирроло[2,1-*a*][1,4]оксазин-1,6,7-трион, 4-(1,4-оксазин-3-ил)-5-арилфуран-2,3-дион.

**DOI:** 10.1134/S0514749219050185

Гетероциклические енаминокетоны при взаимодействии с оксалилхлоридом образуют гетарено[*e*]-пиррол-2,3-дионы [1–5] или 4-гетерилфуран-2,3-дионы [4–6]. С целью расширения круга данных, позволяющих предсказать реализацию того или иного направления из двух указанных выше, нами синтезированы 3-(2-арил-2-оксоэтилиден)морфолин-2-оны **1a**, **b** и исследовано их взаимодействие с оксалилхлоридом. Структура замещенных морфолинонов представляется граничной для реализации одного из альтернативных направлений взаимодействия с оксалилхлоридом.

Замещенные морфолиноны **1a**, **b** получены из ароилпировиноградных кислот и этаноламина. При взаимодействии соединений **1a**, **b** с оксалилхлоридом в условиях, обычных для синтеза пятичленных диоксогетероциклов, нами вместо ожидаемых 4-(2-оксо-5,6-дигидро-1,4-оксазин-3-ил)-5-арилфуран-2,3(2*H*)-дионов **2a**, **b** выделены 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*a*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионы **3a**, **b** (схема 1).

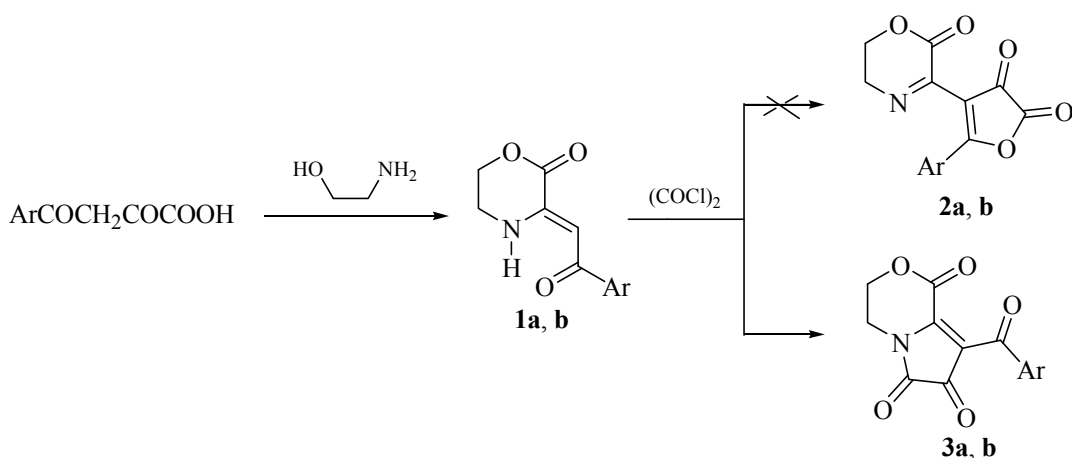
По-видимому, при указанном взаимодействии происходит замыкание пирролдионового цикла ввиду его большей термодинамической устойчивости по сравнению с альтернативным фуран-

дионовым циклом. Описываемая реакция представляет собой новый способ построения функционализированной системы пирроло[2,1-*a*]оксазин-1,6,7-триона.

**(3Z)-3-[2-(4-Метилфенил)-2-оксоэтилиден]морфолин-2-он (1b).** К раствору 5.00 г (24.2 ммоль) 4-метилбензоилпировиноградной кислоты в 150 мл 1,4-диоксана добавляли 1.47 мл (24.2 ммоль) моноэтаноламина, кипятили 25 ч, растворитель удаляли. Осадок отфильтровывали, сушили под вакуумом. Выход 75%, т.пл. 166–168°C (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3230ш (NH), 1739 (C=O), 1617 (COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.35 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.60 к (2H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, *J* 9.0, 4.9 Гц), 4.57 т (2H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>, *J* 5.1 Гц), 6.54 с (1H, CH=) 7.28 д, 7.80 д (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 8.6 Гц), 10.59 с (1H, NH). Найдено, %: С 67.55; Н 5.69; N 6.02. С<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.52; Н 5.67; N 6.06.

**8-(4-Хлорбензоил)-3,4-дигидропирроло[2,1-*a*]оксазин-1,6,7(1*H*)-трион (3a).** К раствору 0.66 г (2.6 ммоль) соединения **1a** [7] в 20 мл абсолютного хлороформа порциями при перемешивании добавляли раствор 0.22 мл (2.6 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл абсолютного хлороформа, кипятили 100 мин, охлаждали. Красный кристаллический осадок

Схема 1.



отфильтровывали, сушили под вакуумом. Выход 61%, т.пл. 226–228°C (из хлороформа). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1761 ( $\text{C}^6=\text{O}$ ,  $\text{C}^1=\text{O}$ ), 1718 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1655 ( $\text{COC}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.83 т (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ,  $J$  5.6 Гц), 4.72 т (2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $J$  5.6 Гц), 7.61 д, 8.04 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8.7 Гц). Найдено, %: С 54.95; Н 2.69; N 4.61.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClNO}_5$ . Вычислено, %: С 55.01; Н 2.64; N 4.58.

**8-(4-Метилбензоил)-3,4-дигидропирроло[2,1-а]оксазин-1,6,7(1H)-трион (3b)** получен аналогично из соединения **1b**, кипятили 1 ч. Выход 73%, т.пл. 210–212°C (из хлороформа). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1755 ( $\text{C}^6=\text{O}$ ,  $\text{C}^1=\text{O}$ ), 1732 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1655 ( $\text{COC}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.39 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.82 т (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ,  $J$  5.4 Гц), 4.71 т (2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $J$  5.6 Гц), 7.33 д, 7.91 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8.2 Гц). Найдено, %: С 59.83; Н 3.65; N 4.63.  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_6$ . Вычислено, %: С 59.80; Н 3.68; N 4.65.

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker AM-400 (400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ТМС. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub>, элюент – этилацетат, проявляли парами иода.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проекты №№ 4.6774.2017/8.9, 4.5894.2017/7.8) и Правительства Пермского края.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масливец А.Н., Машевская И.В., Красных О.П., Шуров С.Н., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*. **1992**, 28, 2545. [Maslivets A.N., Mashevskaya I.V., Krasnykh O.P., Shurov S.N., Andreichikov Y.S. *Zh. Org. Khim.*, **1992**, 28, 2545.]
2. Кистанова Н.С., Машевская И.В., Боздырева К.С., Масливец А.Н. *ХГС*. **2003**, 39, 773. [Kistanova N.S., Mashevskaya I.V., Bozdyreva K.S., Maslivets A.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, 39, 673.] doi 10.1023/A:1025170821406
3. Боздырева К.С., Смирнова И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2005**, 41, 1101. [Bozdyreva K.S., Smirnova I.V., Maslivets A.N., *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 41, 1081.] doi 10.1007/s11178-005-0296-6
4. Силайчев П.С., Крючкова М.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 1734. [Silaichev P.S., Kryuchkova M.A., Maslivets A.N., *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 1730.] doi 10.1134/S1070428009110293
5. Червяков А.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2013**, 49, 956. [Chervyakov A.V., Maslivets A.N., *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 943.] doi 10.1134/S1070428013060286
6. Масливец А.Н., Лисовенко Н.Ю., Головнина О.В., Востров Е.С., Тарасова О.П. *ХГС*. **2000**, 36, 556. [Maslivets A.N., Lisovenko N.Yu., Golovnnina O.V., Vostrov E.S., Tarasova O.P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, 36, 483.] doi 10.1007/BF02269553
7. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Астафьева И.Ю., Тендрякова С.В., Белых З.Д. А.с. 621676 (1978). СССР; *Chem. Abstr.*, 90, 87478 (1979).

# Synthesis of the Pirrolo[2,1-*a*][1,4]oxazine-1,6,7-triones by the Reaction of 3-Methylenemorpholine-2-ones with Oxalyl Chloride

N. A. Tretyakov, T. V. Shavrina, and A. N. Maslivets\*

*Perm State National Research University, 614990, Russia, Perm, ul. Bukireva 15*

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

Received June 25, 2018; revised March 05, 2019; accepted March 15, 2019

By the reaction of 3-(2-aryl-2-oxoethylidene)morpholin-2-ones with oxalyl chloride, 8-aryl-3,4-dihydropyrrolo-[2,1-*a*][1,4]oxazin-1,6,7(1*H*)-trions was obtained.

**Keywords:** enaminketone, 3-(2-aryl-2-oxoethylidene)morpholin-2-one, oxalyl chloride, pyrrolo [2,1-*a*][1,4]-oxazin-1,6,7-trione, 4-(1,4-oxazin-3-yl)-5-arylfuran-2,3-dione