

УДК 547.745 + 547.863 + 547.867.8

# РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ПИРРОЛО[2,1-*a*][1,4]-ОКСАЗИНТРИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА. СИНТЕЗ 3-(ПИРРОЛИЛ)ХИНОКСАЛИНОВ

© 2020 г. Н. А. Третьяков, 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 11 марта 2019 г.  
После доработки 26 ноября 2019 г.  
Принята к публикации 02 декабря 2019 г.

8-Ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*a*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионы реагируют с *o*-фенилендиамином с образованием 3-[2-арил-2,4-дигидрокси-1-(2-гидроксиэтил)-5-оксо-2,5-дигидро(1*H*)пиррол-3-ил]хиноксалин-2(1*H*)-онов. Спектральные характеристики этих соединений весьма близки к характеристикам *N*-[2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2-фенилпиррол-1-ил]-бензамида, структура которого подтверждена РСА.

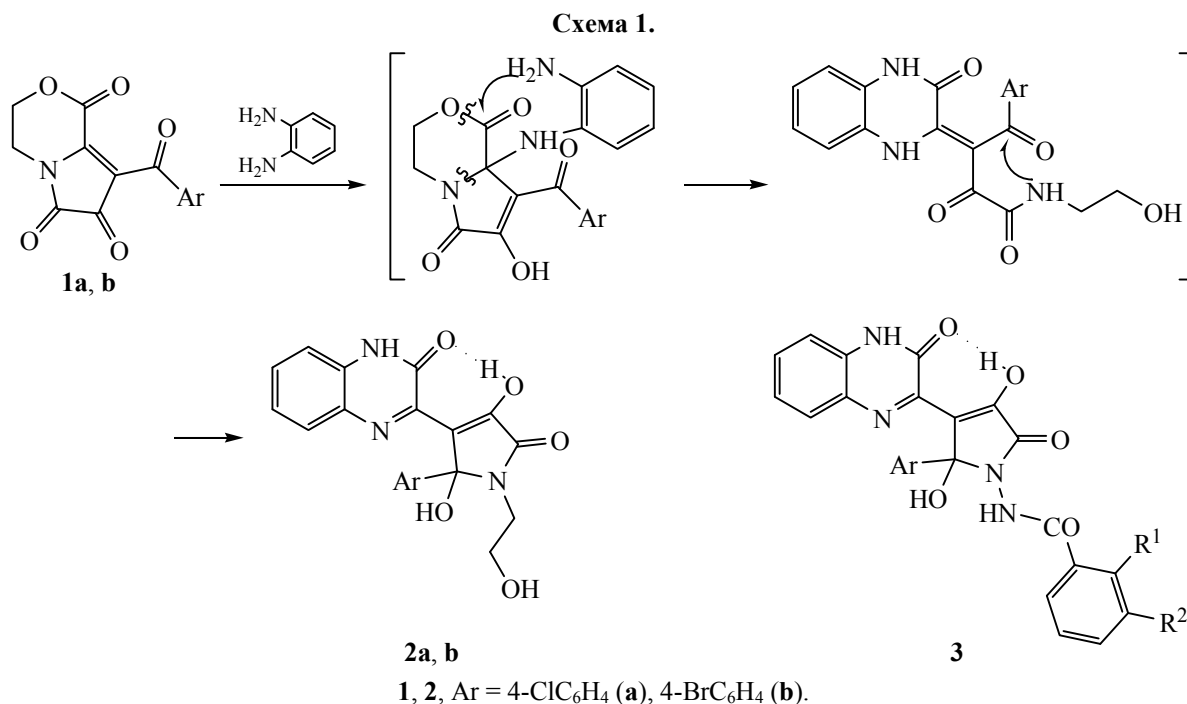
**Ключевые слова:** 1*H*-пиррол-2,3-дионы, пирролооксазин-1,6,7-трионы, *o*-фенилендиамин, (пиррол-3-ил)-хиноксалин-2-оны, рециклизация.

**DOI:** 10.31857/S0514749220020196

Описаны три направления взаимодействия 4-ацилзамещенных гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов (1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных азаетероциклами по стороне [*e*]), с *o*-фенилендиамином. 3-Ацилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы (1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные по стороне [*e*] бензоксазиноновым фрагментом) и 3-ароилпирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4-трионы (1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные по стороне [*e*] бензоксазепиноновым фрагментом) реагируют с *o*-фенилендиамином с первоначальным присоединением аминогруппы реагента к атому  $C^{3a}$ , раскрытием оксазинового (оксазепинового) и пирролдионного циклов и образованием производных 2-хиноксалона [1–3]. 3-Ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионы (1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные по стороне [*e*] хиноксалиноновым фрагментом) и 8-ароил-3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пиразин-1,6,7(2*H*)-трионы (1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные по стороне [*e*] пиразиноновым фрагментом) взаимодействуют с *o*-фенилендиамином также с первоначальным присоединением

аминогруппы реагента к атому  $C^{3a}$ , но с последующей внутримолекулярной циклизацией с участием карбонильной группы ароильного заместителя и образованием замещенных бензо[*b*]пирроло[2,3-*e*][1,4]диазепинов [4] и бензо[*b*]пиразинопирроло[2,3-*e*][1,4]диазепинов [5] соответственно. 3-Пивалоилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионы реагируют с *o*-фенилендиамином с первоначальным присоединением аминогруппы реагента к атому  $C^1$ , раскрытием пирролдионного цикла и гетероциклизацией с образованием производных 3,3'-(2-оксобутан-1,1-диил)ди[хиноксалин-2(1*H*)-она] [6]. Нами синтезирован новый класс гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов – 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*a*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионы [7] (1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные по стороне [*e*] оксазиноновым фрагментом) и изучено их взаимодействие с *o*-фенилендиамином (схема 1).

При взаимодействии 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*a*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионов **1a**, **b** с *o*-фенилендиамином в кипящем безводном хлоро-



форме в течение 4–5 мин получены 3-[2-арил-2,4-дигидрокси-1-(2-гидроксиэтил)-5-оксо-2,5-дигидро(1*H*)пиррол-3-ил]хиноксалин-2(1*H*)-оны **2a, b**. Спектральные характеристики соединений **2a, b** весьма близки к характеристикам *N*-(2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2-фенилпиррол-1-ил)бензамида **3**, структура которого подтверждена РСА [8].

По-видимому, соединения **2** образуются вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами *o*-фенилендиамина атомов C<sup>δa</sup> и C<sup>1</sup> соединений **1** и последующего раскрытия оксазинового цикла по связям C<sup>1</sup>–O<sup>2</sup> и C<sup>δa</sup>–N<sup>5</sup> по схеме, близкой к описанной ранее для пирролобензоксазинтрионов [1–3], с последующей внутримолекулярной циклизацией. Описанная реакция представляет собой каскадную рециклизацию пирроло[2,1-*a*][1,4]-оксазинтрионов под действием *o*-фенилендиамина, а также новый удобный препаративный метод синтеза труднодоступных функционально замещенных 3-(пирролил)хиноксалинонов.

**3-(2,4-Дигидрокси-1-(2-гидроксиэтил)-5-оксо-2-(4-хлорфенил)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил)-хиноксалин-2(1*H*)-он (2a).** К раствору 1 ммоль 8-(4-хлорбензоил)-3,4-дигидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*]-[1,4]оксазин-1,6,7-триона (**1a**) в 15 мл безводного хлороформа добавляли раствор 1 ммоль *o*-фе-

нилендиамина в 5 мл безводного хлороформа, кипятили 4–5 мин до изменения цвета раствора и выпадения осадка, охлаждали, осадок отфильтровывали. Выход 82%, т.пл. 189–191°C (CH<sub>3</sub>CN). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3337, 3388, 3156 (ОН, NH), 1691 ш (C<sup>2</sup>=O, C<sup>5</sup>=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 2.89–3.44 м (4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.60 уш.с (1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 6.64 с (1H, C<sup>2</sup>OH), 7.16–7.58 м (8H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 13.20 с (1H, NH), 14.37 с (1H, C<sup>4</sup>OH). Найдено, %: C 58.09; H 3.88; N 10.10. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 58.05; H 3.90; N 10.15.

**3-[2-(4-Бромфенил)-2,4-дигидрокси-1-(2-гидроксиэтил)-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил]хиноксалин-2(1*H*)-он (2b).** К раствору 1 ммоль 8-(4-бромбензоил)-3,4-дигидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*]-[1,4]оксазин-1,6,7-триона (**1b**) в 15 мл безводного хлороформа добавляли раствор 1 ммоль *o*-фенилендиамина в 5 мл безводного хлороформа, кипятили 4–5 мин. до изменения цвета раствора и выпадения осадка, охлаждали, осадок отфильтровывали. Выход 83%, т.пл. 184–186°C (CH<sub>3</sub>COOEt). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3393, 3165 (ОН, NH), 1693 ш (C<sup>2</sup>=O, C<sup>5</sup>=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 2.88–3.44 м (4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.56 уш.с (1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 6.63 с (1H, C<sup>2</sup>OH), 7.30–7.53 м (8H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 13.20 с (1H, NH), 14.36 с (1H, C<sup>4</sup>OH). Найдено, %: C 52.40; H 3.57; N 9.10. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 52.42; H 3.52; N 9.17.

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометре Spectrum Two в виде пасты в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker AM-400 [рабочая частота 400 МГц] в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполняли на анализаторе Vario MICRO cube. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом ТСХ на пластинках Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub>, элюент – этилацетат, проявляли парами йода.

#### 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., Смирнова Л.И., Андрейчиков Ю.С. *ХГС*. **1991**, *27*, 1431–1431. [Maslivets A.N., Mashevskaya I.V., Smirnova L.I., Andreichikov Yu.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, *27*, 1156–1156.] doi 10.1007/BF00486820
2. Толмачева И.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2001**, *37*, 630–631. [Tolmacheva I.A., Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 596–597.] doi 10.1023/A:1012458608681
3. Масливец А.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 918–919. [Maslivets A.A., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 914–915.] doi 10.1134/S1070428016060282
4. Масливец А.Н., Машевская И.В., Кольцова С.В., Дувалов А. В., Фешин В.П. *ЖОрХ*. **2002**, *38*, 775–779. [Maslivets A.N., Mashevskaya I.V., Kol'tsova S.V., Duvalov A.V., Feshin V.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 738–743.] doi 10.1023/A:1019679526434
5. Червяков А.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 621–622. [Chervyakov A.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 610–611.] doi 10.1134/S1070428016040291
6. Боздырева К.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 612–616. [Bozdyreva K.S., Aliev Z.G., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 607–611.] doi 10.1134/S1070428008040234
7. Третьяков Н.А., Шаврина Т.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 790–792. [Tretyakov N.A., Shavrina T.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 719–720.] doi 10.1134/S1070428019050221
8. Машевская И.В., Мокрушин И.Г., Куслина Л.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2011**, *47*, 424–427. [Mashevskaya I.V., Mokrushin I.G., Kuslina L.V., Aliev Z.G., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 417–420.] doi 10.1134/S107042801103016X

## Recyclization of Pyrrolo[2,1-*a*][1,4]oxazinetriones Under the Action of *o*-Phenylenediamine. Synthesis of 3-(Pyrrolyl)quinoxalinones

N. A. Tretyakov and A. N. Maslivets\*

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

Received March 11, 2019; revised November 26, 2019; accepted December 2, 2019

8-Aroyl-3,4-dihydropyrrolo[2,1-*a*][1,4]oxazin-1,6,7(1*H*)-triones react with *o*-phenylenediamine to form 3-(2-aryl-2,4-dihydroxy-1-(2-hydroxyethyl)-5-oxo-2,5-dihydro(1*H*)pyrrol-3-yl)quinoxaline-2(1*H*)-ones. The spectral characteristics of these compounds are similar to those with *N*-(2,4-dihydroxy-5-oxo-3-(3-oxo-4*H*-quinoxalin-2-yl)-2-phenylpyrrol-1-yl)-benzamide, the structure of which is confirmed by X-ray.

**Keywords:** 1*H*-pyrrole-2,3-diones, pyrrolooxazin-1,6,7-triones, pyrrol-3-ylquinoxalin-2-ones, recyclization