

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

© 2020 г. Н. А. Третьяков, 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 17 марта 2020 г.
После доработки 26 марта 2020 г.
Принята к публикации 30 марта 2020 г.

Взаимодействием ароилпировиноградных кислот с этаноламином или 2-пропаноламином синтезированы (*Z*)-3-(2-арил-2-оксоэтилиден)морфолин-2-оны, реагирующие с оксалилхлоридом с образованием 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*c*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионов.

Ключевые слова: енаминокетон, 3-метиленморфолин-2-он, пирролооксазинтрион, оксалилхлорид, гетарено[*e*]пиррол, 4-гетерилфурандион, РСА.

DOI: 10.31857/S0514749220080066

Гетероциклические енаминокетоны при взаимодействии с оксалилхлоридом образуют гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионы [1–13] или 4-гетерилфуран-2,3-дионы [14] или их смесь [15]. С целью расширения круга данных, позволяющих предсказать реализацию того или иного направления из двух указанных выше, нами синтезированы представители нового класса гетероциклических енаминокетонов – замещенные 3-метиленморфолин-2-оны и исследовано их взаимодействие с оксалилхлоридом. Структура замещенных морфолинонов представляется граничной для реализации одного из альтернативных направлений взаимодействия с оксалилхлоридом.

Кипячением ароилпировиноградных кислот **1a–f** с этаноламином **2a** или 2-пропаноламином **2b** в присутствии уксусной кислоты в соотношении 1:1:1 в толуоле с насадкой Дина–Старка в течение 4–8 ч (до прекращения выделения воды) синтезированы (*Z*)-3-(2-арил-2-оксоэтилиден)морфолин-2-оны **3a–k** (схема 1), структура соединений **3a, e, i** подтверждена РСА. Соединения **3a–c** опи-

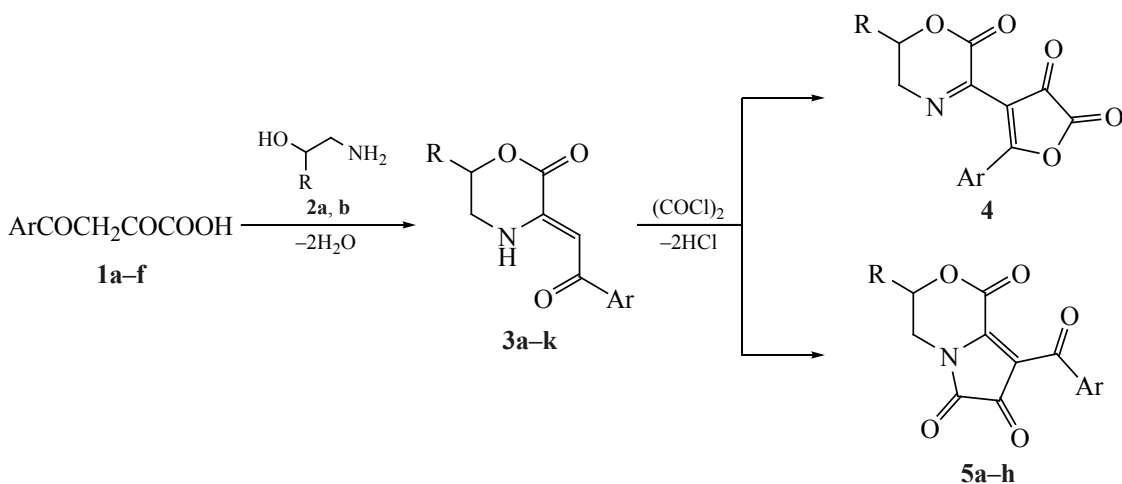
саны ранее [16], соединения **3d–k** синтезированы впервые. Использование ранее описанных условий синтеза соединений **3a–c** (кипячение в 1,4-диоксане в течение 1–1.5 ч) [16] приводит к меньшим выходам и значительному осмолению.

Соединения **3a–k** – высокоплавкие светло-желтые кристаллические вещества, растворимые в ДМСО и ДМФА, ацетоне, этилацетате, хлороформе, 1,4-диоксане, труднорастворимые в ароматических углеводородах, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **3a–k** присутствуют уширенный сигнал группы NH (3198–3247 см⁻¹), лактамной карбонильной группы C¹=O (1730–1744 см⁻¹), кетонной карбонильной группы ароильного фрагмента (1615–1623 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a–k**, кроме сигналов протонов метиленовых групп морфолинового цикла и протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглет

Схема 1.



- 1**, Ar = Ph (**a**), 4-ClC₆H₄ (**b**), 4-BrC₆H₄ (**c**), 4-MeC₆H₄ (**d**), 4-MeOC₆H₄ (**e**), 4-NO₂C₆H₄ (**f**);
2, R = H (**a**), Me (**b**); **3**, R = H, Ar = Ph (**a**), 4-ClC₆H₄ (**b**), 4-BrC₆H₄ (**c**), 4-MeC₆H₄ (**d**), 4-MeOC₆H₄ (**e**),
 4-NO₂C₆H₄ (**f**), R = Me, Ar = Ph (**g**), 4-ClC₆H₄ (**h**), 4-BrC₆H₄ (**i**), 4-MeC₆H₄ (**j**), 4-MeOC₆H₄ (**k**);
5, R = H, Ar = Ph (**a**), 4-ClC₆H₄ (**b**), 4-BrC₆H₄ (**c**), 4-MeC₆H₄ (**d**), R = Me, Ar = Ph (**e**), 4-ClC₆H₄ (**f**),
 4-BrC₆H₄ (**g**), 4-MeC₆H₄ (**h**).

метинового протона (6.50–6.56 м.д.) и синглет протона группы NH (10.48–10.66 м.д.).

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **3a–k** присутствуют характерные сигналы кетонной карбонильной группы ароматического фрагмента (186.7–189.1 м.д.) и лактамной карбонильной группы C¹=O (160.1–160.8 м.д.).

При взаимодействии соединений **3a–k** с оксалилхлоридом в условиях, обычных для синтеза пятичленных диоксогетероциклов (кипячение в безводном хлороформе 1–1.5 ч) [17], вместо ожидаемых 4-(2-оксо-5,6-дигидро-1,4-оксазин-3-ил)-5-арилфуран-2,3(2*H*)-дионов **4** выделены 8-арил-3,4-дигидропирроло[2,1-*c*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионы **5a–h**¹ (схема 1).

Соединения **5a–h** – высокоплавкие красные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, растворимые в ДМСО и ДМФА, ацетоне, ацетонитриле, 1,4-диоксане, труднорастворимые в ароматических углеводородах, этилацетате, хлороформе, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **5a–h** присутствуют полосы валентных колебаний лактамных карбонильных групп C¹=O и C⁶=O (1749–1761 см⁻¹),

кетонных карбонильных групп C⁶=O (1716–1732 см⁻¹) и ароматического фрагмента (1646–1673 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **5a–d**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют сигналы метиленовых групп оксаинового цикла в положении 4 (3.82–3.83 м.д.) и в положении 3 (4.71–4.72 м.д.).

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **5a–h** присутствуют характерные сигналы кетонных карбонильных групп ароматического фрагмента (186.6–187.8 м.д.) и группы C⁷=O (180.8–181.5 м.д.), лактамных карбонильных групп C⁶=O (156.8–157.0 м.д.) и C¹=O (154.8–155.0 м.д.), а также атома C^{8a} (138.8–148.5 м.д.).

По-видимому, при указанном взаимодействии происходит замыкание пирролдионного цикла ввиду его большей термодинамической устойчивости по сравнению с альтернативным фурандионным циклом. Описываемая реакция представляет собой новый способ построения функционализированной системы пирроло[2,1-*c*]оксазин-1,6,7-триона.

Вследствие малой изученности тонких особенностей структуры 3-(2-арил-2-оксоэтилиден)-
 ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 №8 2020

¹ Предварительное сообщение см. [18].

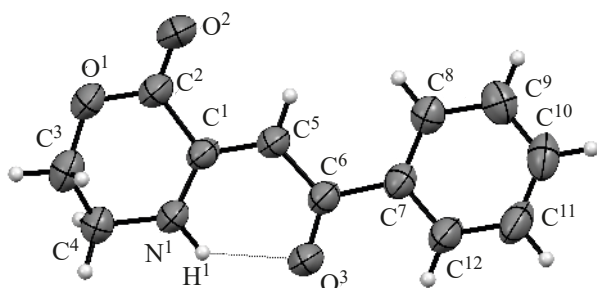


Рис. 1. Общий вид молекулы (*Z*)-3-(2-(2-оксо-2-фенилэтилиден)морфолин-2-он)пропановой кислоты (**3а**) по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

морфолин-2-онов **3** было проведено их рентгеноструктурное исследование.

Соединения **3а**, **3е** и **3и** кристаллизуются в центросимметричных пространственных группах моноклинной или триклинной (в случае соединения **3и**) сингонии (рис. 1–3). Фрагмент $C^4C^3C^5$ соединения **3и** разупорядочен по двум позициям с заселенностью минорной компоненты 0.22(3) вследствие нахождения двух энантиомеров в одном положении (на рис. 3 атомы минорной компоненты разупорядочения не изображены).

Молекулы всех трех соединений в целом имеют близкую геометрию. Оксазиновые циклы принимают конформацию *искаженная ванна* с выходом атомов C^3 и O^1 (**3а**), C^5 и O^3 (**3е**) на 0.81 и 0.29 Å, C^3 и O^2 (**3и**) на 0.86 и 0.29 Å из плоскостей остальных атомов циклов. Плоский енаминокетонный фрагмент образует во всех соединениях шестичленные хелатные циклы за счет внутримолекулярных водородных связей $N^1-H^1 \cdots O^3$ (**3а**) и $N^1-H^1 \cdots O^1$ (**3е** и **3и**). При этом аминогруппы во всех случаях также участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей (МВС). Так, молекулы соединений **3а** и **3и** в кристаллах образуют центросимметричные димеры за счет МВС $N^1-H^1 \cdots O^3$ [$1-x, 1-y, 1-z$] (**3а**) и $N^1-H^1 \cdots O^1$ [$1-x, 1-y, 1-z$] (**3и**). В кристалле соединения **3е** молекулы связаны в бесконечные цепи посредством МВС $N^1-H^1 \cdots O^1$ [$x, y-1, z$].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записывали на спектрометре 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.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 8 2020

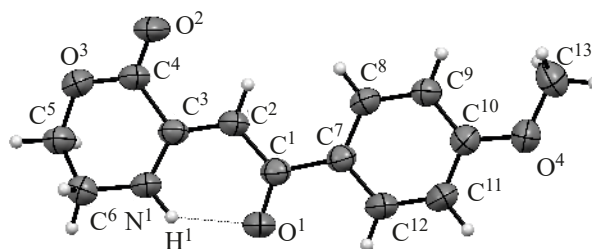


Рис. 2. Общий вид молекулы (*Z*)-3-[2-(4-метокси-фенил)-2-оксоэтилиден]-6-метилморфолин-2-он (**3е**) по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

Элементный анализ выполняли на анализаторе vario Micro cube. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F_{254} , элюенты – толуол, этилацетат, толуол–этилацетат, 5:1, проявляли парами йода и УФ излучением 254 нм.

Рентгеноструктурное исследование соединений **3а**, **3е** и **3и**. Набор экспериментальных отражений образцов соединений получен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK_{α} -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [20]. Структуры расшифрованы с помощью программы SHELXS [21] и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [22] с графическим интерфейсом OLEX2 [23]. Атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* (за исключением атомов водорода групп OH и NH, уточненных независимо в изотропном приближении).

(Z)-3-(2-Оксо-2-фенилэтилиден)морфолин-2-он (3а). К раствору 25.00 г (130.1 ммоль) бензо-

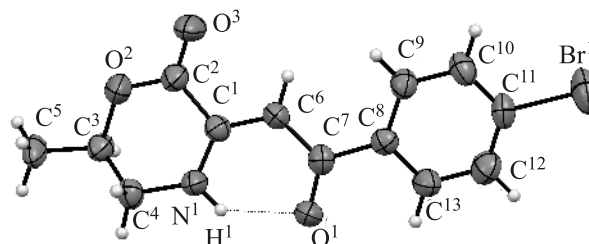


Рис. 3. Общий вид молекулы (*Z*)-3-[2-(4-бромфенил)-2-оксоэтилиден]-6-метилморфолин-2-он (**3и**) по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

илпировиноградной кислоты в 300 мл толуола добавляли уксусной кислоты 7.44 мл (130.1 ммоль) и 7.87 мл (130.1 ммоль) моноэтаноламина, кипятили 6 ч с насадкой Дина–Старка (до прекращения выделения воды), растворитель удаляли, перекристаллизовывали в этилацетате, осадок отфильтровывали. Выход 89%, т.пл. 128–130°C (EtOAc), 127–128°C (лит). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3236 ш (NH), 1731 (C¹=O), 1616 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.61 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 8.8, 5.0 Гц), 4.58 д.д (2H, C³H₂, *J* 5.6, 4.8 Гц), 6.55 с (1H, CH=), 7.46–7.56 м (3H_{аром}), 7.90 д (2H_{аром}, *J* 6.9 Гц), 10.64 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 38.2, 67.3, 91.8, 126.9, 128.6, 131.7, 138.9, 146.2, 160.5 (C¹=O), 189.1 (COAr). Найдено, %: C 66.09; H 5.29; N 6.66. C₁₂H₁₁NO₃. Вычислено, %: C 66.35; H 5.10; N 6.45; O 22.10.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3а. Моноклинная сингония, пространственная группа *P*₂₁/*n*, C₁₂H₁₁NO₃, *M* 217.22, *a* 6.7074(19), *b* 10.683(3), *c* 14.832(8) Å, β 92.75(3)°, *V* 1061.6(7) Å³, *Z* 4, *d*_{выч} 1.359 г/см³; μ 0.099 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0522 [для 1686 отражений с *I* > 2σ(*I*)], *wR*₂ 0.1543 (для всех 2512 независимых отражений), *S* 1.050.

Соединения **3b–k** получены аналогично соединению **3а**.

(Z)-3-[2-Оксо-2-(4-хлорфенил)этилиден]морфолин-2-он (3b). Выход 87%, т.пл. 152–154°C (EtOAc), 153–154°C (лит). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3209 ш (NH), 1731 (C¹=O), 1612 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.62 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 8.6, 4.7 Гц), 4.58 т (2H, C³H₂, *J* 5.1 Гц), 6.51 с (1H, CH=), 7.52 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.90 д (2H_{аром}, *J* 8.5 Гц), 10.66 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 38.2, 67.2, 91.5, 128.7, 128.8, 136.6, 137.5, 146.6, 160.4 (C¹=O), 187.6 (COAr). Найдено, %: C 57.47; H 4.25; N 5.30. C₁₂H₁₀ClNO₃. Вычислено, %: C 57.27; H 4.01; Cl 14.09; N 5.57; O 19.07.

(Z)-3-[2-(4-Бромфенил)-2-оксоэтилиден]морфолин-2-он (3c). Выход 88%, т.пл. 156–158°C (EtOAc), 157–158°C (лит). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3242 ш (NH), 1737 (C¹=O), 1620 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.61 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 9.0, 4.9 Гц), 4.57 д.д (2H, C³H₂, *J* 5.6, 4.8 Гц), 6.50 с (1H, CH=), 7.68 д (2H_{аром}, *J* 8.7 Гц), 7.83 д (2H_{аром}, *J* 8.8 Гц), 10.59 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 38.2, 67.2,

91.4, 125.5, 129.0, 131.6, 137.9, 146.4, 160.4 (C¹=O), 187.7 (COAr). Найдено, %: C 48.99; H 3.58; N 4.40. C₁₂H₁₀BrNO₃. Вычислено, %: C 48.67; H 3.40; Br 26.98; N 4.73; O 16.21.

(Z)-3-[2-(4-Метилфенил)-2-оксоэтилиден]морфолин-2-он (3d). Выход 79%, т.пл. 166–168°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3230 ш (NH), 1739 (C¹=O), 1617 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.35 с (3H, CH₃), 3.60 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 8.8, 4.9 Гц), 4.57 д.д (2H, C³H₂, *J* 5.6, 4.7 Гц), 6.54 с (1H, CH=), 7.28 д (2H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.80 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц), 10.59 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.0, 38.2, 67.3, 91.8, 127.0, 129.2, 136.3, 141.8, 146.0, 160.6 (C¹=O), 188.9 (COAr). Найдено, %: C 67.73; H 5.86; N 5.85. C₁₃H₁₃NO₃. Вычислено, %: C 67.52; H 5.67; N 6.06; O 20.76.

(Z)-3-[2-(4-Метоксифенил)-2-оксоэтилиден]морфолин-2-он (3e). Выход 75%, т.пл. 175–177°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3243 ш (NH), 1744 (C¹=O), 1620 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.59 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 8.9, 4.9 Гц), 3.82 с (3H, OCH₃), 4.56 д.д (2H, C³H₂, *J* 5.7, 4.9 Гц), 6.53 с (1H, CH=), 7.00 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.88 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 10.53 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 38.1, 55.3, 67.2, 91.7, 113.8, 128.9, 131.6, 145.6, 160.6 (C¹=O), 162.1, 188.1 (COAr). Найдено, %: C 63.53; H 4.98; N 5.88. C₁₃H₁₃NO₄. Вычислено, %: C 63.15; H 5.30; N 5.67; O 25.88.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3е. Моноклинная сингония, пространственная группа *P*₂₁/*n*, C₁₃H₁₃NO₄, *M* 247.24, *a* 14.043(6), *b* 6.4550(13), *c* 14.316(5) Å, β 113.73(4)°, *V* 1188.0(7) Å³, *Z* 4, *d*_{выч} 1.382 г/см³; μ 0.103 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0540 [для 1946 отражений с *I* > 2σ(*I*)], *wR*₂ 0.1597 (для всех 2936 независимых отражений), *S* 1.049.

(Z)-3-[2-(4-Нитрофенил)-2-оксоэтилиден]морфолин-2-он (3f). Выход 35%, т.пл. 267–269°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3202 ш (NH), 3111, 3074 (NO₂), 1730 (C¹=O), 1623 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.65 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 8.3, 5.4 Гц), 4.60 д.д (2H, C³H₂, *J* 5.8, 4.7 Гц), 6.56 с (1H, CH=), 8.13 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 8.31 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 10.53 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 38.4, 67.1, 91.7, 123.8, 128.3, 144.0, 147.4, 149.1, 160.1 (C¹=O), 186.7 (COAr). Найдено, %: C 55.46; H 3.98;

N 10.36. C₁₂H₁₀N₂O₅. Вычислено, %: C 54.97; H 3.84; N 10.68; O 30.51.

(Z)-6-Метил-3-(2-оксо-2-фенилэтилиден)-морфолин-2-он (3g). Выход 83%, т.пл. 136–138°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3223 ш (NH), 1737 (C¹=O), 1621 (COPh). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.35 д (3H, CH₃, *J* 6.3 Гц), 3.33–3.39 м, 3.62–3.67 м, 4.81–4.89 м (3H, NCH₂CHO), 6.55 с (1H, CH=), 7.49 т (2H_{аром}, *J* 7.3 Гц), 7.55 т (1H_{аром}, *J* 7.2 Гц), 7.90 д (2H_{аром}, *J* 6.9 Гц), 10.60 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 17.5, 43.5, 74.6, 91.6, 126.8, 128.5, 131.6, 138.8, 145.5, 160.6 (C¹=O), 189.0 (COAr). Найдено, %: C 67.90; H 5.25; N 6.34. C₁₃H₁₃NO₃. Вычислено, %: C 67.52; H 5.67; N 6.06; O 20.76.

(Z)-6-Метил-3-[2-оксо-2-(4-хлорфенил)этилиден]морфолин-2-он (3h). Выход 84%, т.пл. 156–158°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3247 ш (NH), 1737 (C¹=O), 1615 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.35 д (3H, CH₃, *J* 6.4 Гц), 3.33–3.40 м, 3.62–3.68 м, 4.81–4.89 м (3H, NCH₂CHO), 6.51 с (1H, CH=), 7.53 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.91 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 10.61 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 17.6, 43.6, 74.7, 91.4, 128.7, 128.8, 136.6, 137.5, 146.0, 160.5 (C¹=O), 187.6 (COAr). Найдено, %: C 58.98; H 4.34; N 5.56. C₁₃H₁₂ClNO₃. Вычислено, %: C 58.77; H 4.55; Cl 13.34; N 5.27; O 18.06.

(Z)-3-[2-(4-Бромфенил)-2-оксоэтилиден]-6-метилморфолин-2-он (3i). Выход 87%, т.пл. 170–172°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3232 ш (NH), 1733 (C¹=O), 1615 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.35 д (3H, CH₃, *J* 6.4 Гц), 3.33–3.39 м, 3.62–3.68 м, 4.81–4.89 м (3H, NCH₂CHO), 6.51 с (1H, CH=), 7.68 д (2H_{аром}, *J* 8.7 Гц), 7.84 д (2H_{аром}, *J* 8.8 Гц), 10.62 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 17.5, 43.5, 74.6, 91.2, 125.4, 128.9, 131.5, 137.8, 145.9, 160.4 (C¹=O), 187.6 (COAr). Найдено, %: C 50.73; H 3.61; N 4.71. C₁₃H₁₂BrNO₃. Вычислено, %: C 50.34; H 3.90; Br 25.76; N 4.52; O 15.48.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3i. Триклинная сингония, пространственная группа *P*-1, C₁₃H₁₂BrNO₃, *M* 310.15, *a* 6.9751(18), *b* 8.513(2), *c* 11.587(2) Å, α 79.891(19), β 73.58(2), γ 84.83(2)°, *V* 649.1(3) Å³, *Z* 2, *d*_{выч} 1.587 г/см³, μ 3.166 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0687 [для 1703 отражений с *I* > 2σ(*I*)], *wR*₂ 0.1851 (для всех 2997 независимых отражений), *S* 1.037.

Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 1988255 (3a), 1988256 (3e) и 1988257 (3i), и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

(Z)-6-Метил-3-[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтилиден]морфолин-2-он (3j). Выход 85%, т.пл. 156–158°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3198 ш (NH), 1737 (C¹=O), 1622 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.34 д (3H, CH₃, *J* 6.4 Гц), 2.35 с (3H, CH₃), 3.31–3.37 м, 3.60–3.66 м, 4.79–4.87 м (3H, NCH₂CHO), 6.54 с (1H, CH=), 7.28 д (2H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.80 д (2H_{аром}, *J* 8.1 Гц), 10.55 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 17.5, 20.9, 43.5, 74.6, 91.6, 126.9, 129.0, 136.2, 141.7, 145.2, 160.6 (C¹=O), 188.8 (COAr). Найдено, %: C 68.88; H 5.95; N 5.98. C₁₄H₁₅NO₃. Вычислено, %: C 68.56; H 6.16; N 5.71; O 19.57.

(Z)-6-Метил-3-[2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтилиден]морфолин-2-он (3k). Выход 78%, т.пл. 148–150°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3228 ш (NH), 1731 (C¹=O), 1617 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.34 д (3H, CH₃, *J* 6.4 Гц), 3.30–3.36 м, 3.59–3.65 м, 4.79–4.87 м (3H, NCH₂CHO), 3.82 с (3H, OCH₃), 6.52 с (1H, CH=), 7.01 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 7.88 д (2H_{аром}, *J* 8.9 Гц), 10.48 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 17.5, 43.5, 55.3, 74.6, 91.5, 113.8, 128.9, 131.5, 145.0, 160.8 (C¹=O), 162.1, 188.1 (COAr). Найдено, %: C 64.13; H 5.90; N 5.67. C₁₄H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 64.36; H 5.79; N 5.36; O 24.49.

8-Бензоил-3,4-дигидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*]-[1,4]оксазин-1,6,7-трион (5a). К раствору 2.297 г (10.6 ммоль) соединения 3a в 30 мл безводного хлороформа порциями при перемешивании добавляли раствор 1.10 мл (12.7 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл безводного хлороформа, кипятили 100 мин, охлаждали. Красный кристаллический осадок отфильтровывали, сушили под вакуумом. Выход 95%, т.пл. 216–218°C (CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1750 (C⁶=O, C¹=O), 1722 (C⁷=O), 1646 (COPh). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.83 т (2H, C⁴H₂, *J* 5.1 Гц), 4.72 т (2H, C³H₂, *J* 5.0 Гц), 7.53 т (2H_{аром}, *J* 5.0 Гц), 7.68 т (1H_{аром}, *J* 7.4 Гц), 8.02 д (2H_{аром}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 36.3 (C⁴), 67.2 (C³), 113.2, 128.6, 129.1, 134.0, 136.4, 148.1 (C^{8a}), 154.9 (C¹=O), 156.9 (C⁶=O), 181.3 (C⁷=O), 187.7 (COPh). Найдено, %: C 62.42; H 3.03; N 5.45.

$C_{14}H_9NO_5$. Вычислено, %: С 62.00; Н 3.34; N 5.16; O 29.49.

Соединения **5b–h** получали аналогично соединению **5a**.

8-(4-Хлорбензоил)-3,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трион (5b). Выход 96%, т.пл. 226–228°C ($CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1761 ($C^6=O$, $C^1=O$), 1718 ($C^7=O$), 1655 (COAr). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.83 т (2H, C^4H_2 , J 5.1 Гц), 4.72 т (2H, C^3H_2 , J 5.1 Гц), 7.60 д (2H_{аром}, J 8.8 Гц), 8.03 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.3 (C^4), 67.2 (C^3), 112.6, 128.8, 130.9, 135.3, 148.4 (C^{8a}), 154.9 ($C^1=O$), 156.9 ($C^6=O$), 165.2, 181.0 ($C^7=O$), 186.6 (COAr). Найдено, %: С 55.53; Н 2.33; N 4.79. $C_{14}H_8ClNO_5$. Вычислено, %: С 55.01; Н 2.64; Cl 11.60; N 4.58; O 26.17.

8-(4-Бромбензоил)-3,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трион (5c). Выход 94%, т.пл. 213–215°C ($CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1749 ($C^6=O$, $C^1=O$), 1716 ($C^7=O$), 1661 (COAr). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.83 т (2H, C^4H_2 , J 5.2 Гц), 4.72 т (2H, C^3H_2 , J 5.1 Гц), 7.74 д (2H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.95 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.4 (C^4), 67.3 (C^3), 112.7, 128.4, 131.1, 131.8, 135.7, 148.5 (C^{8a}), 155.0 ($C^1=O$), 157.0 ($C^6=O$), 181.1 ($C^7=O$), 186.9 (COAr). Найдено, %: С 48.31; Н 2.21; N 4.31. $C_{14}H_8BrNO_5$. Вычислено, %: С 48.03; Н 2.30; Br 22.82; N 4.00; O 22.85.

8-(4-Метилбензоил)-3,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трион (5d). Выход 90%, т.пл. 210–212°C ($CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1755 ($C^6=O$, $C^1=O$), 1732 ($C^7=O$), 1655 (COAr). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.38 с (3H, CH_3), 3.82 т (2H, C^4H_2 , J 5.1 Гц), 4.71 т (2H, C^3H_2 , J 5.0 Гц), 7.29 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.67 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.2 (C_6H_4-Me), 36.3 (C^4), 67.2 (C^3), 113.4, 128.6, 129.1, 134.1, 147.9 (C^{8a}), 154.9 ($C^1=O$), 156.9 ($C^6=O$), 164.9, 181.5 ($C^7=O$), 187.2 (COAr). Найдено, %: С 63.38; Н 3.68; N 5.32. $C_{15}H_{11}NO_5$. Вычислено, %: С 63.16; Н 3.89; N 4.91; O 28.04.

8-Бензоил-3-метил-3,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трион (5e). Выход 91%, т.пл. 197–199°C ($CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1753 ($C^6=O$, $C^1=O$), 1732 ($C^7=O$), 1668 (COAr). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.44 д (3H, CH_3 , J

6.4 Гц), 3.42 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.3, 9.6 Гц), 4.09 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.3, 9.6 Гц), 5.01 м (1H, C^3H_2), 7.53 т (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.68 т (1H_{аром}, J 7.4 Гц), 8.01 д (2H_{аром}, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.4 (CH_3), 41.2 (C^4), 75.5 (C^3), 113.2, 128.6, 129.2, 134.0, 136.5, 147.5 (C^{8a}), 155.0 ($C^1=O$), 157.0 ($C^6=O$), 181.4 ($C^7=O$), 187.8 (COAr). Найдено, %: С 63.49; Н 3.67; N 5.14. $C_{15}H_{11}NO_5$. Вычислено, %: С 63.16; Н 3.89; N 4.91; O 28.04.

3-Метил-8-(4-хлорбензоил)-3,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трион (5f). Выход 83%, т.пл. 206–208°C ($CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 ($C^6=O$, $C^1=O$), 1722 ($C^7=O$), 1671 (COAr). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.44 д (3H, CH_3 , J 6.4 Гц), 3.42 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.3, 9.6 Гц), 4.09 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.3, 3.1 Гц), 5.00 м (1H, C^3H_2), 7.60 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц), 8.03 д (2H_{аром}, J 8.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.2 (CH_3), 41.0 (C^4), 75.3 (C^3), 112.4, 128.6, 130.8, 135.2, 138.8 (C^{8a}), 154.8 ($C^1=O$), 156.8 ($C^6=O$), 180.8 ($C^7=O$), 186.6 (COAr). Найдено, %: С 56.66; Н 3.01; N 4.57. $C_{15}H_{10}ClNO_5$. Вычислено, %: С 56.35; Н 3.15; Cl 11.09; N 4.38; O 25.02.

8-(4-Бромбензоил)-3-метил-3,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трион (5g). Выход 86%, т.пл. 223–225°C ($CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1754 ($C^6=O$, $C^1=O$), 1725 ($C^7=O$), 1673 (COAr). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.45 д (3H, CH_3 , J 6.4 Гц), 3.42 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.2, 9.5 Гц), 4.09 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.4, 3.0 Гц), 5.01 м (1H, C^3H_2), 7.74 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц), 7.95 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.3 (CH_3), 41.2 (C^4), 75.4 (C^3), 112.6, 128.2, 130.9, 131.7, 135.7, 147.7 (C^{8a}), 154.9 ($C^1=O$), 156.9 ($C^6=O$), 181.0 ($C^7=O$), 186.9 (COAr). Найдено, %: С 49.79; Н 2.56; N 4.08. $C_{15}H_{10}BrNO_5$. Вычислено, %: С 49.48; Н 2.77; Br 21.94; N 3.85; O 21.97.

3-Метил-8-(4-метилбензоил)-3,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трион (5h). Выход 75%, т.пл. 179–181°C ($CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1753 ($C^6=O$, $C^1=O$), 1724 ($C^7=O$), 1668 (COAr). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.45 д (3H, CH_3 , J 6.4 Гц), 2.39 с (3H, CH_3), 3.43 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.3, 9.5 Гц), 4.07 д.д (1H, C^4H_2 , J 13.3, 3.1 Гц), 5.01 м (1H, C^3H_2), 7.33 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.91 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.4 (Me), 21.1 (C_6H_4-Me), 41.2 (C^4), 75.3 (C^3), 113.5, 129.2,

129.3, 134.1, 144.6, 147.2 (C^{8a}), 154.9 (C¹=O), 156.9 (C⁶=O), 181.5 (C⁷=O), 187.2 (COAr). Найдено, %: C 64.64; H 4.17; N 4.87. C₁₆H₁₃NO₅. Вычислено, %: C 64.21; H 4.38; N 4.68; O 26.73.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90222 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. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.Н., Атовмян Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **2000**, *12*, 2080–2082.
3. Масливец А.Н., Головнина О.В., Красных О.П., Алиев З.Г. *ХГС*. **2000**, *36*, 113–114. [Maslivets, A.N., Golovnina, O.V., Krasnykh, O.P., Aliev Z.G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, *36*, 105–106.] doi 10.1007/BF02256855
4. 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
5. Машевская И.В., Махмудов Р.Р., Александрова Г.А., Головнина О.В., Дувалов А.В., Масливец А.Н. *Хим.-фарм. ж.* **2001**, *35*, 20–21.
6. Толмачева И.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2002**, *38*, 303–307. [Tolmacheva I.A., Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 281–285.] doi 10.1023/A:1015590306099
7. 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., Duvalov A.V., Kol'tsova S.V., Feshin V.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 738–743.] doi 10.1023/A:1019679526434
8. Алиев З.Г., Масливец А.Н., Головнина О.В., Красных О.П., Атовмян Л.О. *ЖСХ*. **2002**, *43*, 576–579.
9. 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
10. Востров Е.С., Гилев Д.В., Масливец А.Н. *ХГС*. **2004**, *40*, 629–630.
11. Боздырева К.С., Смирнова И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2005**, *41*, 1101–1108. [Bozdyreva K.S., Smirnova I.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 1081–1088.] doi 10.1007/s11178-005-0296-6
12. Семенова Т.Д., Красных О.П. *ЖОрХ*. **2005**, *41*, 1245–1250. [Semenova T.D., Krasnykh O.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 1222–1227.] doi 10.1007/s11178-005-0321-9
13. Червяков А.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2013**, *49*, 956–957. [Chervyakov A.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 943–944.] doi 10.1134/S1070428013060286
14. Масливец А.Н., Лисовенко Н.Ю., Головнина О.В., Востров Е.С., Тарасова О.П. *ХГС*. **2000**, *36*, 556–558. [Maslivets A.N., Lisovenko N.Yu., Golovnina O.V., Vostrov E.S., Tarasova O.P. *Chem. Heterocyclic Compd.* **2000**, *36*, 483–484.] doi 10.1007/BF02269553
15. Силайчев П.С., Крючкова М.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2009**, *45*, 1734–1735. [Silaichev P.S., Kryuchkova M.A., Maslivets A.N., *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1730–1731.] doi 10.1134/S1070428009110293
16. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Астафьева И.Ю., Тендрякова С.В., Белых З.Д. А.С. 621676 (1978).
17. Масливец А.Н., Машевская И.В. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы*. Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, **2005**.
18. 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
19. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19. doi 10.1039/P298700000S1
20. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
21. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr. Sect. A*. **2008**, *64*, 112–122. doi 10.1107/S0108767307043930
22. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr. Sect. C*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726

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

N. A. Tretyakov, M. V. Dmitriev, and A. N. Maslivets*

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

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

Received March 17, 2020; revised March 26, 2020; accepted March 30, 2020

By the reaction of aroylpyruvic acids with ethanolamine or 2-propanolamine synthesized (*Z*)-3-(2-aryl-2-oxoethylidene)morpholin-2-ones reacting with oxalyl chloride to form 8-aryl-3,4-dihydropyrrolo[2,1-*c*][1,4]-oxazin-1,6,7(*1H*)-triones.

Keywords: enaminoketone, 3-methylene morpholin-2-one, pyrroloxazintrione, oxalyl chloride, hetareno[*e*]-pyrrole, 4-hetarylfurandione, X-ray diffraction