

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРРОЛО[2,1-*c*][1,4]ОКСАЗИН-1,6,7-ТРИОНОВ С 3-(АРИЛАМИНО)-5,5-ДИМЕТИЛ-2-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ОНАМИ. СИНТЕЗ СПИРО[ИНДОЛ-3,2'-ПИРРОЛОВ]

© 2021 г. Н. А. Третьяков, М. В. Дмитриев, А. Н. Масливец\*

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

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.  
После доработки 17.10.2020 г.  
Принята к публикации 19.10.2020 г.

8-Ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*c*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионы реагируют с 3-(ариламино)-5,5-диметил-2-циклогексен-1-онами с образованием 1-арил-3'-ароил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиалкил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионов, структура которых подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** пирролооксазинтрион, енаминокетон, 5,5-диметил-2-циклогексен-1-он, спиро[индол-3,2'-пиррол]трион, РСА

**DOI:** 10.31857/S051474922101002X

## ВВЕДЕНИЕ

Существуют три направления взаимодействия гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с енаминами. Спироспиро-гетероциклизации 3-ацилпирроло[1,2-*a*]-[1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием карбоциклических [1–5], гетероциклических [6–8] и ациклических енаминов [9, 10] протекают по схеме последовательной атаки группами β-СН и NH енаминофрагмента енаминов атомов С<sup>3а</sup> и С<sup>4</sup>=О пирролобензоксазинтрионов с расщеплением оксазинонового цикла по связи С<sup>4</sup>–О<sup>5</sup>. 3-Ароил-5-фенилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионы взаимодействуют с 3-аминоциклогекс-2-енонами с последовательной атакой группами β-СН и NH енаминофрагмента енаминов атомов С<sup>3а</sup> и С<sup>2</sup>=О и образованием мостиковых 2,7b-метанобензо[5,6][1,4]дiazеино[1,7-*a*]хиноксалинов [11]. 3-Ароилпирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4-трионы взаимодействуют с 3-аминоциклогекс-2-енонами с последовательной атакой груп-

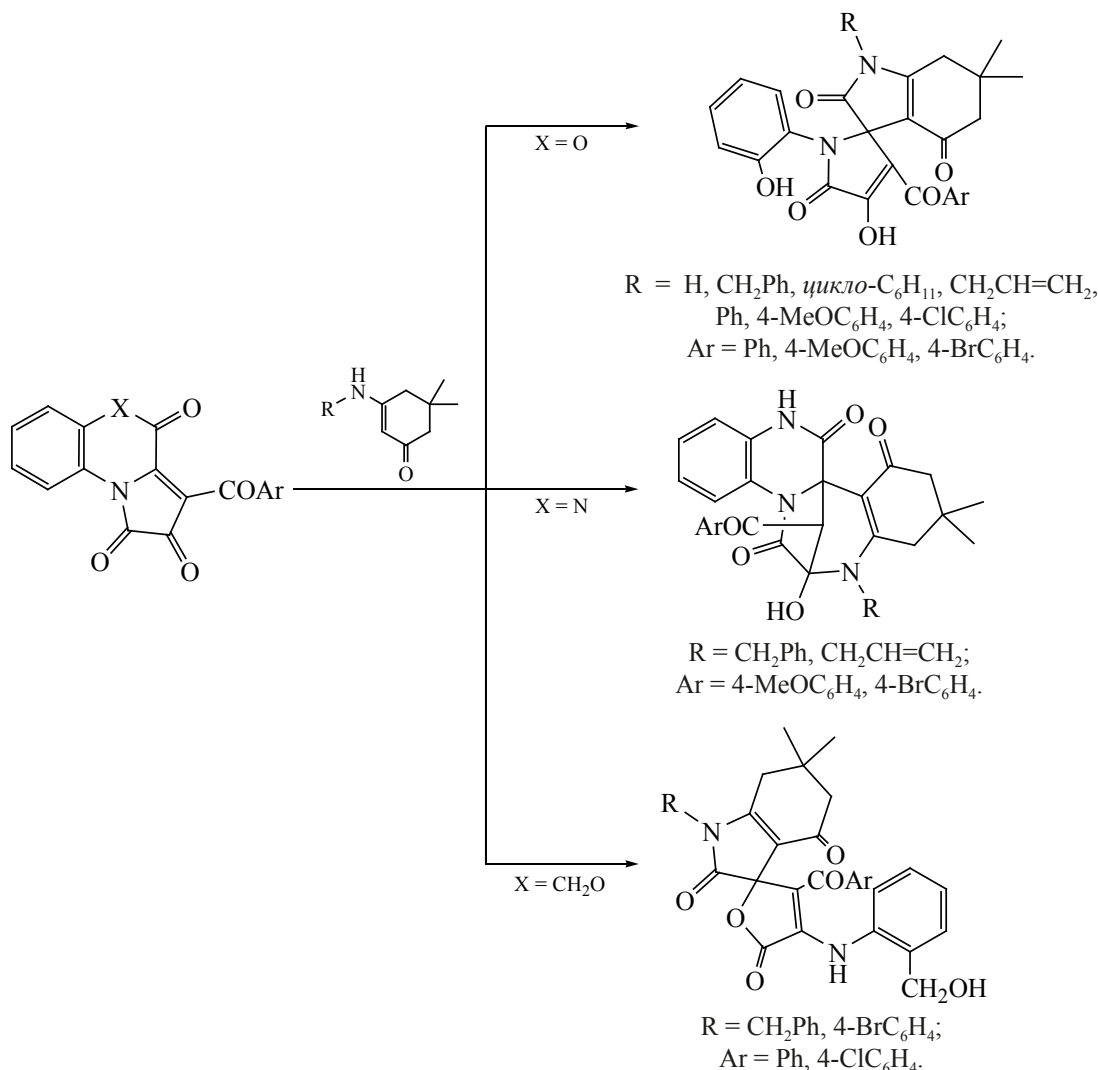
пами β-СН и NH енаминофрагмента енаминов атомов С<sup>2</sup>=О и С<sup>1</sup>=О с замыканием пиррольного цикла и переэтерификацией ε-лактона в γ-лактон и образованием спиро[фуран-2,3'-индолов] (схема 1) [12].

Реакции пирроло[2,1-*c*][1,4]оксазин-1,6,7-трионов с енаминами ранее не изучались.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кипячением 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*c*][1,4]оксазин-1,6,7(1*H*)-трионов **1a–h** с 3-(ариламино)циклогексенами **2a, b** в соотношении 1:1 в безводном хлороформе в течение 5–10 мин (до исчезновения красной окраски исходных пирролооксазинтрионов) происходит образование 1-арил-3'-ароил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиалкил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионов **3a–i** (схема 2) [13], структура которых подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на примере соединения **3f** (рис. 1).

Схема 1



Соединения **3a–i** – 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–i** присутствуют уширенные сигналы групп ОН (3464–3546 и 3054–3175  $cm^{-1}$ ), лактамной карбонильной группы  $C^5=O$  (1736–1763  $cm^{-1}$ ), кетонных карбонильных групп  $C^2=O$  (1691–1708  $cm^{-1}$ ),  $C^4=O$  (1646–1672  $cm^{-1}$ ) и группы  $C=O$  ароильного фрагмента (1624–1635  $cm^{-1}$ ).

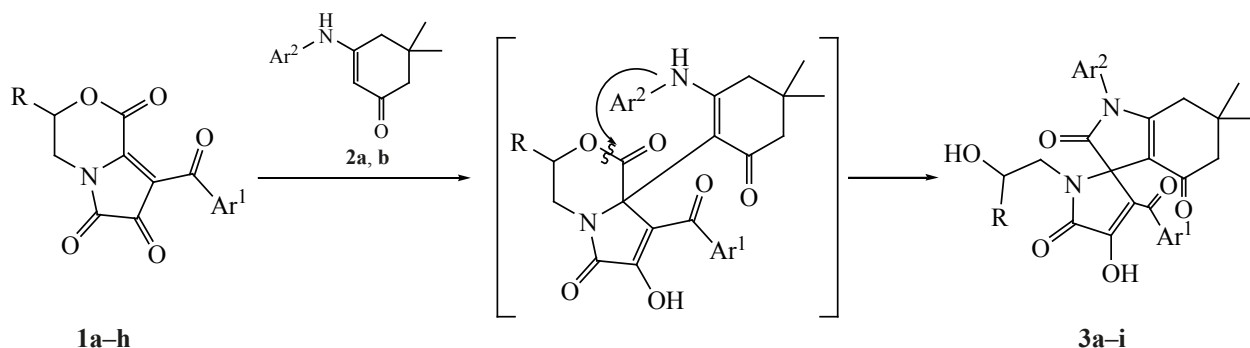
В спектрах ЯМР  $^1H$  соединений **3a–i** присутствуют характеристические сигналы: протонов метильных групп (0.79–0.82 и 1.05–1.06 м.д.),

дублеты протонов метиленовых групп циклогексенона (2.03–2.05, 2.21–2.26, 2.33–2.36 и 2.64–2.66 м.д.), уширенные синглеты протонов спиртовой и енольной групп ОН (4.46–4.79 и 11.85–12.32 м.д.).

В спектрах ЯМР  $^{13}C$  соединений **3a–i** присутствуют характерные сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп ароильного фрагмента (190.4–190.6 м.д.), группы  $C^4=O$  (187.8–189.2 м.д.) и группы  $C^2=O$  (173.8–174.8 м.д.), лактамной карбонильной группы  $C^5=O$  (166.1–167.2 м.д.), атома  $C^4OH$  (164.9–166.0 м.д.), а также спиро-углеродного атома  $C^{3(2)}$  (67.6–68.1 м.д.).

Соединение **3f** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии в виде сольвата с ацетонитрилом

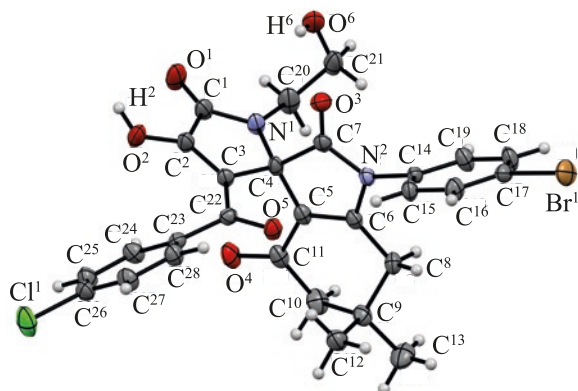
Схема 2



**1a–h**, R = H, Ar<sup>1</sup> = Ph (**a**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**), R = Me, Ar<sup>1</sup> = Ph (**e**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**f**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**g**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**h**); **2a, b**, Ar<sup>2</sup> = Ph (**a**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**); **3a–i**, Ar<sup>2</sup> = Ph, R = H, Ar<sup>1</sup> = Ph (**a**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**), Ar<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = H, Ar<sup>1</sup> = Ph (**e**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**f**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**g**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**h**), Ar<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Me, Ar<sup>1</sup> = Ph (**i**).

в соотношении 1:1. Значения всех длин связей, валентных и торсионных углов лежат в интервале ожидаемых значений. Пиррольные циклы плоские. Циклогексановое кольцо находится в конформации *софа*, атом C<sup>9</sup> выходит из плоскости остальных атомов цикла на 0.62 Å. Гидроксильная группа гидроксиэтильного фрагмента участвует в образовании трехцентровой водородной связи: внутримолекулярной водородной связи (ВВС) O<sup>6</sup>–H<sup>6</sup>…O<sup>3</sup> и межмолекулярной водородной связи (МВС) O<sup>6</sup>–H<sup>6</sup>…O<sup>1</sup> (см. таблицу). Молекулы в кристалле образуют centrosymmetric димеры за счет двух МВС O<sup>2</sup>–H<sup>2</sup>…O<sup>6</sup> и O<sup>6</sup>–H<sup>6</sup>…O<sup>1</sup> (рис. 2).

По-видимому, соединения **3a–i** образуются вследствие последовательной нуклеофильной ата-

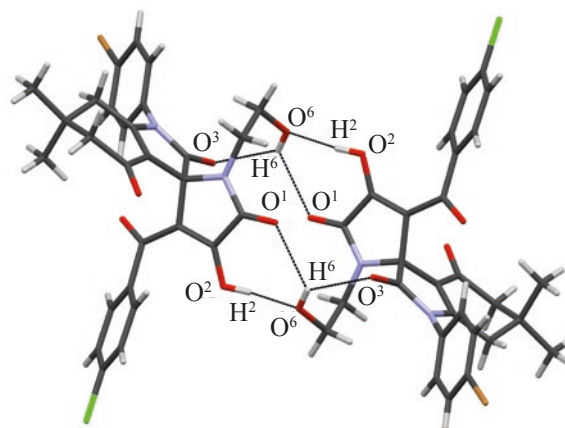


**Рис. 1.** Общий вид молекулы 1-(4-бромфенил)-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-3'-(4-хлорбензоил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-(1*H*,1'*H*,5*H*)-триона (**3f**) по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30% вероятности. Молекула ацетонитрила не изображена

ки группами β-СН и NH енаминофрагмента енаминов **2a, b** атомов C<sup>8a</sup> и C<sup>1</sup> соединений **1a–h** и последующего раскрытия оксазинового цикла по связи C<sup>1</sup>–O<sup>2</sup> по схеме, близкой к описанной ранее для пирролобензоксазинтрионов [1–10].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 (Швейцария) [рабочая частота 400 (<sup>1</sup>H) и 100 (<sup>13</sup>C) МГц] в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (2.50 м.д. для ядер <sup>1</sup>H, 39.5 м.д. для ядер <sup>13</sup>C). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записывали сразу после растворения образца. ИК спектры записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two (Perkin Elmer, США) в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario Micro cube (Германия). Температуру



**Рис. 2.** Образование centrosymmetric димеров в кристалле соединения **3f**

Параметры водородных связей в кристалле соединения **3f**

D–H...A	d(D–H), Å	d(H...A), Å	d(D...A), Å	Угол DHA, град
O <sup>2</sup> –H <sup>2</sup> ...O <sup>6</sup> [2–x, 1–y, 1–z]	0.86(5)	1.72(5)	2.575(4)	172(4)
O <sup>6</sup> –H <sup>6</sup> ...O <sup>1</sup> [2–x, 1–y, 1–z]	0.73(6)	2.42(6)	2.924(5)	128(6)
O <sup>6</sup> –H <sup>6</sup> ...O <sup>3</sup>	0.73(6)	2.39(6)	2.930(4)	133(6)

плавления определяли на аппарате Mettler Toledo MP70 (Швейцария). Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub>, элюенты – толуол, этилацетат, толуол–этилацетат, 5:1, проявляли парами иода и УФ излучением 254 нм.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction, Англия) с CCD-детектором по стандартной методике (MoK $\alpha$ -излучение, 295(2) К,  $\omega$ -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [14]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [15] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL [16] с графическим интерфейсом OLEX2 [17]. Атомы водорода групп OH уточнены независимо в изотропном приближении. При уточнении остальных атомов водорода использована модель *наездника*.

Исходные пирролооксазинтрионы **1a–h** синтезированы взаимодействием соответствующих гетероциклических енаминов с оксалилхлоридом по ранее описанной методике [18]. Исходные енаминокетоны **2a, b** синтезированы по ранее описанной методике [19].

**3'-Бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-1-фенил-6,7-дигидропириро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1H,1'H,5H)-трион (3a).** К раствору 0.35 г (1.3 ммоль) соединения **1a** в 15 мл сухого хлороформа добавляли раствор 0.28 г (1.3 ммоль) соединения **2a** в 5 мл сухого хлороформа, кипятили 5 мин, растворитель удаляли, перекристаллизовывали в толуоле, осадок отфильтровывали. Выход 0.585 г (94%), т.пл. 231–233°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3529 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3155 (C<sup>4</sup>OH), 1749, 1691, 1650 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O,

C<sup>5</sup>=O), 1626 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.82 с (3H, Me), 1.05 с (3H, Me), 2.05 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  15.9 Гц), 2.23 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  18.1 Гц), 2.35 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  15.9 Гц), 2.64 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  18.3 Гц), 3.10–3.18 м (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.39–3.47 м (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.79 уш.с (1H, OH), 7.45–7.54 м (5H<sub>аром</sub>), 7.56–7.63 м (3H<sub>аром</sub>), 7.67 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  7.1 Гц), 11.85 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 26.5, 28.8, 33.9, 36.2, 43.5, 50.5, 58.6, 67.8 [C<sup>3(2)</sup>], 108.6, 117.4, 127.4, 128.1, 128.6, 129.5, 132.6, 133.4, 137.5, 152.4, 165.9 (C<sup>4</sup>OH), 166.3 (C<sup>5</sup>=O), 174.3 (C<sup>2</sup>=O), 189.2 (C<sup>4</sup>=O), 190.5 (COAr). Найдено, %: C 69.47; H 5.22; N 5.57. C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 69.12; H 5.39; N 5.76.

Соединения **3b–d** получены аналогично соединению **3a**.

**4'-Гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-3'-(4-хлорбензоил)-1-фенил-6,7-дигидропириро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1H,1'H,5H)-трион (3b).** Получен из 0.301 г (0.985 ммоль) соединения **1b**, 0.212 г (0.985 ммоль) соединения **2a**. Выход 0.401 г (79%), т.пл. 185–187°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3546 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3116 (C<sup>4</sup>OH), 1750, 1693, 1651 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1628 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.82 с (3H, Me), 1.05 с (3H, Me), 2.05 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  15.9 Гц), 2.23 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  18.1 Гц), 2.35 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  16.1 Гц), 2.65 д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J$  18.1 Гц), 3.11–3.17 м (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.37–3.46 м (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.64 уш.с (1H, OH), 7.47 т (2H<sub>аром</sub>,  $J$  7.3 Гц), 7.52 т (1H<sub>аром</sub>,  $J$  7.3 Гц), 7.56 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.6 Гц), 7.60 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  7.6 Гц), 7.65 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.1 Гц), 11.96 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 26.5, 28.7, 33.9, 36.2, 43.4, 50.5, 58.6, 67.6 [C<sup>3(2)</sup>], 108.5, 116.9, 127.3, 128.1, 129.5, 130.4, 133.3, 136.2, 137.4, 153.0, 165.9 (C<sup>4</sup>OH), 166.1 (C<sup>5</sup>=O), 174.2 (C<sup>2</sup>=O), 187.8 (C<sup>4</sup>=O), 190.5 (COAr). Найдено, %: C 64.92; H 4.52; N 5.14. C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 64.55; H 4.84; N 5.38.



**3'-(4-Бромбензоил)-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-1-фенил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион (3с).** Получен из 0.345 г (0.991 ммоль) соединения **1с**, 0.213 г (0.991 ммоль) соединения **2а**. Выход 0.479 г (86%), т.пл. 182–184°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3546 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3115 (C<sup>4'</sup>OH), 1750, 1693, 1646 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1627 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.82 с (3H, Me), 1.05 с (3H, Me), 2.05 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.22 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 2.36 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.65 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 3.11–3.17 м (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.39–3.47 м (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.46 уш.с (1H, OH), 7.47 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.1 Гц), 7.52 т (1H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.58 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 7.61 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.6 Гц), 7.70 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 12.00 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 26.5, 28.8, 33.9, 36.2, 43.5, 50.5, 58.6, 67.7 [C<sup>3(2)</sup>], 108.6, 116.9, 126.5, 127.4, 128.8, 129.5, 130.5, 131.3, 133.3, 136.6, 153.1, 166.0 (C<sup>4'</sup>OH), 166.2 (C<sup>5</sup>=O), 174.2 (C<sup>2</sup>=O), 188.1 (C<sup>4</sup>=O), 190.6 (COAr). Найдено, %: С 59.85; Н 4.21; N 4.61. C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 59.48; Н 4.46; N 4.95.

**4'-Гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)-1-фенил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион (3д).** Получен из 0.272 г (0.947 ммоль) соединения **1д**, 0.203 г (0.947 ммоль) соединения **2а**. Выход 0.363 г (77%), т.пл. 177–179°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3539 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3144 (C<sup>4'</sup>OH), 1750, 1692, 1651 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1628 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.80 с (3H, Me), 1.05 с (3H, Me), 2.03 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 16.1 Гц), 2.21 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 2.34 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.37 с (3H, Me), 2.64 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 3.09–3.17 м (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.39–3.47 м (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.73 уш.с (1H, OH), 7.28 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.8 Гц), 7.48 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.1 Гц), 7.52 т (1H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.57–7.62 м (4H<sub>аром</sub>), 12.03 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 21.1, 26.5, 28.8, 33.8, 36.2, 43.4, 50.5, 58.6, 67.8 [C<sup>3(2)</sup>], 108.6, 117.6, 127.3, 128.7, 128.8, 129.5, 133.4, 134.9, 143.0, 151.8, 165.8 (C<sup>4'</sup>OH), 166.4 (C<sup>5</sup>=O), 174.3 (C<sup>2</sup>=O), 188.7 (C<sup>4</sup>=O), 190.4 (COAr). Найдено, %: С 69.82; Н 5.38; N 5.43. C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 69.59; Н 5.64; N 5.60.

**3'-Бензоил-1-(4-бромфенил)-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-6,7-дигид-**

**роспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион (3е).** К раствору 0.350 г (1.29 ммоль) соединения **1а** в 15 мл сухого хлороформа добавляли раствор 0.380 г (1.29 ммоль) соединения **2б** в 5 мл сухого хлороформа, кипятили 5 мин, растворитель удаляли, перекристаллизовывали в толуоле, осадок отфильтровывали. Выход 0.727 г (99%), т.пл. 180–182°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3480 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3054 (C<sup>4'</sup>OH), 1763, 1694, 1650 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1635 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.83 с (3H, Me), 1.06 с (3H, Me), 2.05 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 16.0 Гц), 2.25 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 2.33 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.64 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 3.05–3.13 м (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.38–3.48 м (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.71 уш.с (1H, OH), 7.41–7.45 м (4H<sub>аром</sub>), 7.53 т (1H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.67 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.1 Гц), 7.81 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 8.7 Гц), 12.22 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 18.4, 26.6, 28.7, 33.8, 36.1, 43.4, 50.6, 56.0, 58.7, 67.8 [C<sup>3(2)</sup>], 109.3, 121.7, 127.8, 128.6, 129.5, 131.9, 132.5, 132.8, 138.1, 164.9 (C<sup>4'</sup>OH), 167.2 (C<sup>5</sup>=O), 174.8 (C<sup>2</sup>=O), 187.9 (C<sup>4</sup>=O), 190.4 (COAr). Найдено, %: С 59.84; Н 4.32; N 4.67. C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 59.48; Н 4.46; N 4.95.

Соединения **3f–i** получены аналогично соединению **3е**.

**1-(4-Бромфенил)-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-3'-(4-хлорбензоил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион (3f).** Получен из 0.344 г (1.13 ммоль) соединения **1б**, 0.331 г (1.13 ммоль) соединения **2б**. Выход 0.648 г (96%), т.пл. 207–209°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3479 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3094 (C<sup>4'</sup>OH), 1757, 1703, 1662 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1624 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.81 с (3H, Me), 1.06 с (3H, Me), 2.05 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.26 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 2.35 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.66 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 3.07–3.15 м (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.36–3.50 м (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.63 уш.с (1H, OH), 7.43 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.55 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.65 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.81 д (2H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 12.12 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 26.4, 28.7, 33.9, 36.1, 43.5, 50.5, 58.7, 67.6 [C<sup>3(2)</sup>], 108.7, 116.9, 121.9, 128.3, 129.4, 130.4, 132.5, 136.1, 137.5, 153.0, 165.5 (C<sup>4'</sup>OH), 166.1 (C<sup>5</sup>=O), 174.0 (C<sup>2</sup>=O), 187.9 (C<sup>4</sup>=O), 190.6 (COAr). Найдено, %: С 56.43; Н 3.82;

N 4.38. C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 56.06; H 4.03; N 4.67.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 3f.** Сингония кристалла (C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, *M* 640.90) триклинная, пространственная группа *P*-1, *a* 8.6375(16) Å, *b* 11.0918(14) Å, *c* 16.352(2) Å,  $\alpha$  79.102(12),  $\beta$  81.161(14),  $\gamma$  71.477(14)°, *V* 1451.3(4) Å<sup>3</sup>, *Z* 2, *d*<sub>выч</sub> 1.467 г/см<sup>3</sup>,  $\mu$  1.556 мм<sup>-1</sup>. Окончательные параметры уточнения: *R*<sub>1</sub> 0.0553 [для 4242 отражений с *I* > 2σ(*I*)], *wR*<sub>2</sub> 0.1428 (для всех 6697 независимых отражений), *S* 1.019.

Результаты PCA соединения **3f** зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2035546 и могут быть запрошены по адресу: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**3'-(4-Бромбензоил)-1-(4-бромфенил)-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,-1'*H*,5*H*)-трион (3g).** Получен из 0.262 г (0.748 ммоль) соединения **1c**, 0.220 г (0.748 ммоль) соединения **2b**. Выход 0.424 г (88%), т.пл. 211–213°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3464 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3151 (C<sup>4</sup>OH), 1731, 1701, 1660 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1630 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.81 с (3*H*, Me), 1.05 с (3*H*, Me), 2.05 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.26 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 2.35 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 16.1 Гц), 2.66 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 3.07–3.15 м (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.36–3.50 м (3*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.56 уш.с (1*H*, OH), 7.43 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 7.56 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 7.70 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.81 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 12.32 уш.с (1*H*, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 26.4, 28.8, 33.9, 36.1, 43.5, 50.5, 58.7, 67.6 [C<sup>3(2)</sup>], 108.7, 116.9, 121.9, 126.5, 129.4, 130.5, 131.3, 132.5, 132.6, 136.5, 153.1, 165.5 (C<sup>4</sup>OH), 166.1 (C<sup>5</sup>=O), 174.0 (C<sup>2</sup>=O), 188.0 (C<sup>4</sup>=O), 190.6 (COAr). Найдено, %: C 52.56; H 3.49; N 4.08. C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 52.20; H 3.75; N 4.35.

**1-(4-Бромфенил)-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трион (3h).** Получен из 0.278 г (0.975 ммоль) соединения **1d**, 0.287 г (0.975 ммоль) соединения **2b**. Выход 0.468 г (83%), т.пл. 186–

188°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3476 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·OH), 3095 (C<sup>4</sup>OH), 1747, 1698, 1656 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1629 (ArC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.79 с (3*H*, Me), 1.05 с (3*H*, Me), 2.03 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 16.1 Гц), 2.24 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 2.35 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 22.0 Гц), 2.36 с (3*H*, Me), 2.66 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 18.1 Гц), 3.07–3.14 м (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.36–3.48 м (3*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.55 уш.с (1*H*, OH), 7.27 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 7.8 Гц), 7.44 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 7.57 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.1 Гц), 7.81 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 12.12 уш.с (1*H*, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 21.1, 26.4, 28.8, 33.9, 36.1, 43.5, 50.5, 58.7, 67.8 [C<sup>3(2)</sup>], 108.7, 117.6, 121.8, 124.5, 128.7, 128.8, 129.4, 132.5, 134.8, 143.1, 153.8, 165.4 (C<sup>4</sup>OH), 166.3 (C<sup>5</sup>=O), 174.1 (C<sup>2</sup>=O), 188.8 (C<sup>4</sup>=O), 190.5 (COAr). Найдено, %: C 60.50; H 4.42; N 4.50. C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 60.11; H 4.70; N 4.83.

**3'-Бензоил-1-(4-бромфенил)-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксипропил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,-5*H*)-трион (3i).** Получен из 0.301 г (1.06 ммоль) соединения **1e**, 0.310 г (1.06 ммоль) соединения **2b**. Выход 0.458 г (75%), т.пл. 239–241°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3475 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3175 (C<sup>4</sup>OH), 1736, 1708, 1672 (C<sup>2</sup>=O, C<sup>4</sup>=O, C<sup>5</sup>=O), 1627 (ArC=O). Соотношение диастереомеров 70:30. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (мажорный): 0.80 с (3*H*, Me), 0.98 д (3*H*, Me, *J* 6.2 Гц), 1.05 с (3*H*, Me), 2.03 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.22 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 17.9 Гц), 2.34 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 16.0 Гц), 2.64 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 18.0 Гц), 2.99 д.д (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, *J* 14.1, 4.3 Гц), 3.43 д.д (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, *J* 14.1, 4.3 Гц), 3.79–3.86 м (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.68 уш.с (1*H*, OH), 7.41 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 7.47 т (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 7.9 Гц), 7.58 т (1*H*<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.65 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 7.1 Гц), 7.81 д (2*H*<sub>аром</sub>, *J* 8.7 Гц), 12.19 уш.с (1*H*, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д. (мажорный): 19.2, 26.3, 28.9, 33.8, 36.1, 48.5, 50.5, 64.5, 68.1 [C<sup>3(2)</sup>], 108.6, 117.8, 121.7, 128.1, 128.5, 129.4, 132.4, 132.7, 137.6, 165.4 (C<sup>4</sup>OH), 167.1 (C<sup>5</sup>=O), 173.8 (C<sup>2</sup>=O), 189.2 (C<sup>4</sup>=O), 190.5 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (минорный): 0.82 с (3*H*, Me), 1.02 д (3*H*, Me, *J* 6.2 Гц), 1.06 с (3*H*, Me), 2.05 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 15.9 Гц), 2.22 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 17.9 Гц), 2.34 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 16.0 Гц), 2.63 д (1*H*, CH<sub>2</sub>, *J* 18.0 Гц), 2.84 д.д (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, *J* 14.1, 4.3 Гц), 3.43 д.д (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, *J* 14.1, 4.3 Гц), 3.65–3.69 м (1*H*, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4.68 уш.с (1*H*, OH), 7.41 д (2*H*<sub>аром</sub>,

$J$  8.6 Гц), 7.47 т ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.9 Гц), 7.58 т ( $1H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.65 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.82 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 12.19 уш.с ( $1H$ ,  $OH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д. (минорный): 21.3, 26.5, 28.7, 33.9, 36.1, 48.5, 50.5, 64.9, 67.9 [ $C^{3(2)}$ ], 108.6, 117.8, 121.8, 128.1, 128.5, 129.4, 132.5, 132.7, 137.5, 165.4 ( $C^4OH$ ), 166.7 ( $C^5=O$ ), 173.8 ( $C^2=O$ ), 189.2 ( $C^4=O$ ), 190.5 ( $COAr$ ). Найдено, %: С 60.50; Н 4.34; N 4.52.  $C_{29}H_{27}BrN_2O_6$ . Вычислено, %: С 60.11; Н 4.70; N 4.83.

### ВЫВОДЫ

Предложенная в настоящей работе реакция представляет собой новый удобный препаративный метод синтеза труднодоступных функционально замещенных спиро[индол-3,2'-пирролов], содержащих гидроксипропановый фрагмент, способный к дальнейшей химической функционализации.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90222, Правительства Пермского края и Минобрнауки России (проект № FSNF-2020-0008).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машевская И.В., Толмачева И.А., Тиунова О.Ю., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ХГС*. **2002**, *418*, 563–565.
2. Машевская И.В., Дувалов А.В., Толмачева И.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2004**, *40*, 1405–1409. [Mashevskaya I.V., Duvalov A.V., Tolmacheva I.A., Aliev Z.G., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 1359–1363.] doi 10.1007/s11178-005-0020-6
3. Рачева Н.Л., Шуров С.Н., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2007**, *43*, 103–110. [Racheva N.L., Shurov S.N., Aliev Z.G., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 108–116.] doi 10.1134/S1070428007010149
4. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 848–851.
5. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 943–944.
6. Mashevskaya I.V., Duvalov A.V., Rozhkova Yu.S., Shklyayev Yu.V., Racheva N.L., Bozdyreva K.S., Maslivets A.N. *Mendeleev Commun.* **2004**, *14*, 75–76. doi 10.1070/MC2004v014n02ABEN001897
7. Рачева Н.Л., Шкляев Ю.В., Рожкова Ю.С., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2007**, *43*, 1335–1338. [Racheva N.L., Shklyayev Yu.V., Rozhkova Yu.S., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1330–1333.] doi 10.1134/S1070428007090114
8. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2012**, *48*, 1257–1258. [Konovalova V.V., Shklyayev Yu.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 1257–1258.] doi 10.1134/S1070428012090205
9. Рачева Н.Л., Белова М.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 587–591. [Racheva N.L., Belova M.A., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 582–586.] doi 10.1134/S1070428008040192
10. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 710–714. [Racheva N.L., Aliev Z.G., Belova M.A., Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 701–705.] doi 10.1134/S1070428008050114
11. Bozdyreva K.S., Maslivets A.N., Aliev Z.G. *Mendeleev Commun.* **2005**, *15*, 163–164. doi 10.1070/MC2005v015n04ABEN002138
12. Масливец А.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 1213–1214. [Maslivets A.A., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1194–1195.] doi 10.1134/S1070428015080254
13. Третьяков Н.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 1630–1632. [Tretyakov N.A., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1618–1620.] doi 10.1134/S1070428019100257
14. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33.
15. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
16. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
17. 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
18. Третьяков Н.А., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 1203–1210. [Tretyakov N.A., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1367–1373.] doi 10.1134/S1070428020080060
19. Schaefer H.J., Ellenberg W. *Heterocycles*. **1989**, *28*, 979–985. doi 10.3987/COM-88-S117

# Interaction of Pyrrolo[2,1-*c*][1,4]oxazine-1,6,7-triones with 3-(Arylamino)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-ones. Synthesis of Spiro[indole-3,2'-pyrrole]

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

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

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

Received October 6, 2020; revised October 17, 2020; accepted October 19, 2020

8-Aroyl-3,4-dihydropyrrolo[2,1-*c*][1,4]oxazine-1,6,7(*1H*)-triones react with 3-(arylamino)-5,5-dimethyl-2-cyclohexene-1-ones to form 1-aryl-3'-aroyl-4'-hydroxy-1'-(2-hydroxyalkyl)-6,6-dimethyl-6,7-dihydrospiro[indole-3,2'-pyrrole]-2,4,5'(*1H,1'H,5H*)-triones, the structure of which was confirmed by X-ray diffraction.

**Keywords:** pyrroloxazintrione, enaminoketone, 5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one, spiro[indole-3,2'-pyrrole], X-ray diffraction