

СИНТЕЗ 3-АРОИЛПИРРОЛО- [1,2-*c*][4,1]БЕНЗОКСАЗЕПИН-1,2,4(6*H*)-ТРИОНОВ РЕАКЦИЕЙ 2-МЕТИЛЕНБЕНЗО[*e*][1,4]ОКСАЗЕПИН- 3-ОНОВ С ОКСАЛИЛХЛОРИДОМ

© 2021 г. А. А. Масливец, 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 25.03.2021 г.
После доработки 10.04.2021 г.
Принята к публикации 12.04.2021 г.

Взаимодействием ароилпировиноградных кислот с *o*-аминобензиловым спиртом синтезированы (*Z*)-2-(2-арил-2-оксоэтилиден)-1,5-дигидробензо[*e*][1,4]оксазепин-3(2*H*)-оны, реагирующие с оксалилхлоридом с образованием 3-ароилпирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6*H*)-трионов.

Ключевые слова: енаминокетон, 2-метилбензоксазепин-3-он, пирролобензоксазепинтрион, гетарено[*e*]пиррол-2,3-дион, РСА

DOI: 10.31857/S0514749221100062

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее доступным и удобным методом синтеза гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов является аннелирование пирролдионовым циклом гетероциклических енаминокетонов. Внутримолекулярной циклизацией β-оксалильных производных 2-метиленимидазолидина [1–3], полученных взаимодействием 2-метиленимидазолидинов и диэтилоксалата [1] или имидазол *N*-оксидов и эфиров ацетилендикарбоновых кислот [2], а также рециклизацией имидазо[1,2-*b*]изоксазолов [3] синтезированы соответствующие имидазо[*e*]пиррол-2,3-дионы [1–3]. Взаимодействием гетероциклических енаминокетонов (ряда изохинолина [4], 1,3-тиазина и 1,3-тиазолидина [5], 2-тиа-4-азабицикло[3.1.0]гекс-3-ена [5], азепана [6], 1,4-бензоксазин-2-она [7–9], хиноксал-2-она [10–13], хиноксалина [14, 15], пиперазин-2-она [16], морфолин-2-она [17], хиразол-4-она [18]) с оксалилхлоридом получены соответствующие гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионы [4, 7–17] или 4-гетерилфуран-2,3-дионы [18], а также их смесь [14].

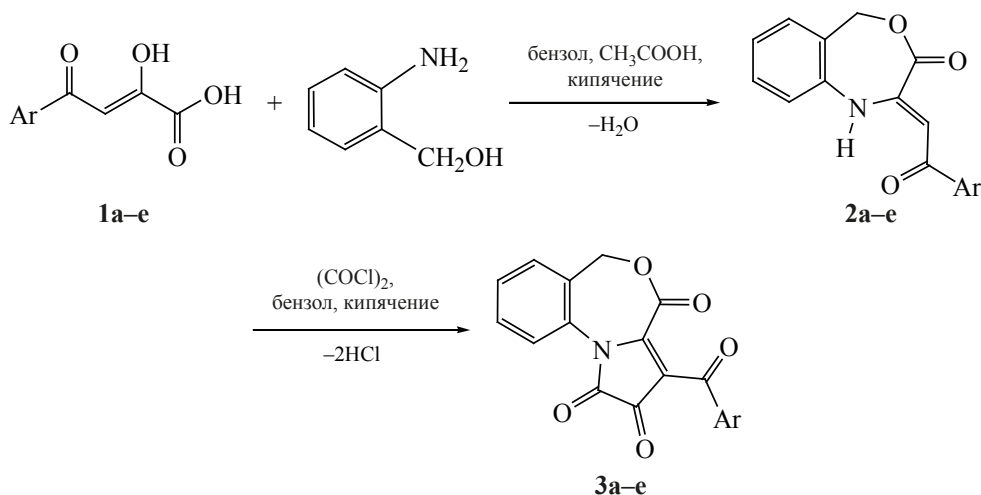
Нами синтезирован ряд новых гетероциклических енаминокетонов – замещенных 2-ацилметилбензо[*e*][1,4]оксазепин-3-онов и исследовано их взаимодействие с оксалилхлоридом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием ароилпировиноградных кислот **1a–e** с *o*-аминобензиловым спиртом в присутствии 2 эквивалентов уксусной кислоты при кипячении в бензоле в течение 5–6 ч получены (*Z*)-2-(2-арил-2-оксоэтилиден)-1,5-дигидробензо[*e*]-[1,4]оксазепин-3(2*H*)-оны **2a–e**, структура которых подтверждена методом рентгено-структурного анализа (РСА) на примере соединения **2b**. Соединения **2a, c** описаны ранее [19], соединения **2b, d, e** синтезированы нами впервые (схема 1).

Соединения **2a–e** – высокоплавкие ярко-желтые кристаллические вещества, легко растворимые в ДМСО, ДМФА, растворимые в ацетоне, этилацетате, хлороформе, 1,4-диоксане, толуоле, ацетонитриле, трудно растворимые в спиртах и аромати-

Схема 1



ческих углеводородах, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **2a–e** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH (3433–3442 см⁻¹), лактонной карбонильной группы C³=O (1727–1732 см⁻¹), ароильной карбонильной группы (1597–1600 см⁻¹), участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи (ВВС).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a–e**, кроме сигналов протонов метиленовых групп оксазепинового цикла и протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглет метинового протона (6.55–6.62 м.д.) и синглет протона группы NH (12.80–13.00 м.д.).

Для однозначного подтверждения структуры бензоксазепинов **2** выполнен РСА соединения **2b**.

По данным РСА соединение **2b** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной груп-

пе ромбической сингонии (рис. 1). Оксазепиновый цикл находится в конформации *искаженная ванна*. Енаминоновый фрагмент приблизительно плоский, аминогруппа образует внутримолекулярную водородную связь с карбонильной группой ароильного фрагмента: N¹–H¹ 0.84(2), H¹…O³ 1.91(4), N¹…O³ 2.612(5) Å, угол N¹H¹O³ 139(5)°. Значимые межмолекулярные укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

При взаимодействии бензоксазепинов **2a–e** с оксалилхлоридом, взятым в соотношении 1:1.1, и проводимом при кипячении в бензоле в течение 50–60 мин, образуются искомые 3-ароилпирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6*H*)-трионы **3a–e**, структура которых подтверждена методом РСА на примере соединения **3b**. Соединения **3a–e** описаны ранее [20], соединения **3d, e** синтезированы нами впервые.

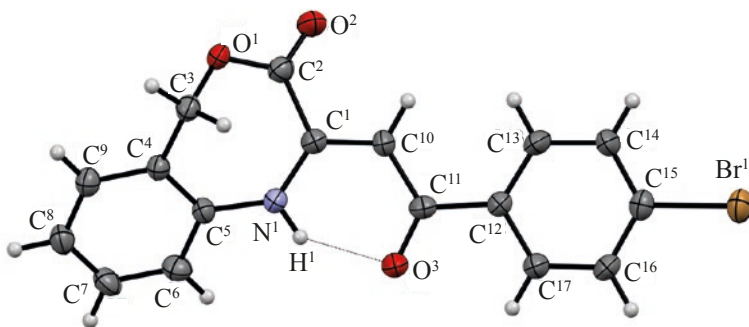


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **2b** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30% вероятности

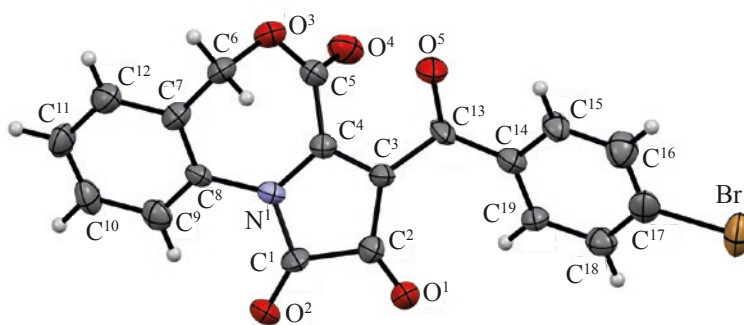


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **3b** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30 % вероятности

Соединения **3a–e** – высокоплавкие красные кристаллические вещества, легко растворимые в ДМСО, ДМФА, растворимые в ацетоне, этилацетате, хлороформе, 1,4-диоксане, ацетонитриле, трудно растворимые в толуоле и ароматических углеводородах, нерастворимые в алканах, реагирующие с водой и спиртами.

В ИК спектрах соединений **3a–e** присутствуют полосы валентных колебаний лактамной карбонильной группы $C^1=O$ ($1777\text{--}1783\text{ см}^{-1}$), лактонной карбонильной группы $C^4=O$ ($1732\text{--}1755\text{ см}^{-1}$), кетонной карбонильной группы $C^2=O$ ($1720\text{--}1732\text{ см}^{-1}$), ароильной карбонильной группы ($1600\text{--}1652\text{ см}^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **3a–e**, кроме протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дублеты метиленовых протонов ($5.31\text{--}5.38$ и $5.90\text{--}5.97$ м.д.).

Для однозначного подтверждения структуры пирролобензоксазепинонов **3** выполнен РСА соединения **3b**.

Две кристаллографически независимые молекулы соединения **3b** кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии в виде сольвата с одной молекулой хлороформа (на рис. 2 молекула хлороформа и вторая независимая молекула **3b** не изображены для облегчения восприятия). Оксазепиновые циклы в обеих молекулах находятся в конформации *искаженная ванна*, как и в молекуле исходного бензоксазепин-3-она.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two (США) в виде пасты в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 [400 и 100 МГц соответственно] (Швейцария), внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario Micro cube (Германия). Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F₂₅₄ (Германия), элюенты – толуол, этилацетат, толуол–этилацетат, 5:1, проявляли парами иода и УФ излучением 254 нм.

Исходные бензо[*e*][1,4]оксазепин-3(2*H*)-оны **2a–e** синтезированы модифицированным известным методом [19]. Остальные реактивы и растворители получены из коммерческих источников (Alfa Aesar, Merck Life Science LLC).

Рентгеноструктурное исследование соединений 2b и 3b. Набор экспериментальных отражений образцов соединений получен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies) 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 [21]. Структуры расшифрованы с помощью программы SHELXS [22] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [23] с графическим интерфейсом OLEX2 [24]. Атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* (за исключением атома водорода группы NH, уточненного независимо в изотропном приближении).

(Z)-2-(2-Оксо-2-фенилэтилиден)-1,5-дигидробензо[e][1,4]оксазепин-3(2H)-он (2a). К раствору 5.00 г (26 ммоль) бензоилпировиноградной кислоты в 100 мл бензола добавляли 2.98 мл (52 ммоль) уксусной кислоты и 3.20 г (26 ммоль) *o*-аминобензилового спирта, кипятили с насадкой Дина–Старка 6 ч (до прекращения выделения воды), растворитель удаляли, остаток затирали этиловым спиртом, осадок отфильтровывали. Выход 2.98 г (41%), т.пл. 164–166°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3433 (NH), 1727 (CO), 1597 (COC₆H₅). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 5.36 с (2H, CH₂), 6.56 с (1H, CH=), 7.23 т.д (1H, C⁷H, *J* 7.4, 1.3 Гц), 7.41–7.67 м (6H, C⁶H + C⁸⁻⁹H + 2 *m*-CH + *n*-CH в C₆H₅), 8.02 д (2H, 2 *o*-CH в SOC₆H₅, *J* 7.0 Гц), 12.83 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 67.0 (C⁵H₂), 96.4, 121.0, 125.0, 127.3, 127.4, 128.8, 129.5, 130.9, 132.5, 138.0, 139.0, 150.4, 164.1 (C³=O), 190.0 (COPh). Найдено, %: C 73.19; H 4.76; N 4.96. C₁₇H₁₃NO₃. Вычислено, %: C 73.11; H 4.69; N 5.02.

Соединения **2b–e** получены аналогично.

(Z)-2-[2-(4-Бромфенил)-2-оксоэтилиден]-1,5-дигидробензо[e][1,4]оксазепин-3(2H)-он (2b). Получен из 5 г соединения **1b**. Выход 2.77 г (42%), т.пл. 166–167°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3435 (NH), 1727 (CO), 1597 (COC₆H₄). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 5.35 с (2H, CH₂), 6.54 с (1H, CH=), 7.24 т.д (1H, C⁷H, *J* 7.4, 1.3 Гц), 7.42–7.54 м (3H, C⁶H + C⁸⁻⁹H), 7.73 д (2H, *n*-BrC₆H₄, *J* 8.6 Гц), 7.96 д (2H, 2 *o*-CH в SOC₆H₄Br-4, *J* 8.7 Гц), 12.80 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 67.0 (C⁵H₂), 96.2, 121.1, 125.1, 126.5, 127.5, 129.4, 129.5, 130.9, 131.8, 137.1, 138.9, 150.8, 164.0 (C³=O), 188.7 (COPh). Найдено, %: C 57.08; H 3.45; Br 22.22; N 3.81. C₁₇H₁₂BrNO₃. Вычислено, %: C 57.01; H 3.38; Br 22.31; N 3.91.

Ромбическая сингония, пространственная группа *Pbca*, C₁₇H₁₂BrNO₃, *M* 358.19, *a* 12.529(3) Å, *b* 7.2536(17) Å, *c* 32.242(6) Å, *V* 2930.1(12) Å³, *Z* 8, *d*_{выч} 1.624 г/см³, μ 2.818 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0575 [для 1860 отражений с *I* > 2σ(*I*)], *wR*₂ 0.1673 (для всех 3604 независимых отражений), *S* 1.036.

(Z)-2-[2-(4-Хлорфенил)-2-оксоэтилиден]-1,5-дигидробензо[e][1,4]оксазепин-3(2H)-он (2c).

Получен из 5 г соединения **1c**. Выход 3.11 г (45%), т.пл. 166–167°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3433 (NH), 1727 (CO), 1597 (COC₆H₄). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 5.36 с (2H, CH₂), 6.55 с (1H, CH=), 7.24 т (1H, C⁷H, *J* 7.4 Гц), 7.40–7.58 м (5H, C⁶H + C⁸⁻⁹H + 2 *m*-CH в C₆H₄Cl-*n*), 8.04 д (2H, 2 *o*-CH в SOC₆H₄Cl-4, *J* 8.3 Гц), 12.80 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 66.9 (C⁵H₂), 96.2, 121.1, 125.1, 127.5, 128.9, 129.3, 129.5, 130.9, 136.7, 137.4, 138.9, 150.7, 164.0 (C³=O), 188.5 (COPh). Найдено, %: C 65.14; H 3.94; Cl 11.19; N 4.40. C₁₇H₁₂ClNO₃. Вычислено, %: C 65.08; H 3.86; Cl 11.30; N 4.46.

(Z)-2-[2-(4-Толлил)-2-оксоэтилиден]-1,5-дигидробензо[e][1,4]оксазепин-3(2H)-он (2d). Получен из 5 г соединения **1d**. Выход 2.77 г (39%), т.пл. 189–190°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3442 (NH), 1732 (CO), 1600 (COC₆H₄). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.45 с (3H, CH₃), 5.21 с (2H, CH₂), 6.62 с (1H, CH=), 7.19–7.29, 7.34–7.40 м.м (3H, C⁶H + C⁸⁻⁹H), 7.30 д (2H, 2 *m*-CH в C₆H₄CH₃-*n*, *J* 8.0 Гц), 7.44 т.д (1H, C⁷H, *J* 7.7, 1.5 Гц), 7.91 д (2H, 2 *o*-CH в C₆H₄CH₃-*n*, *J* 8.3 Гц), 13.00 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 21.0 (CH₃), 67.1 (C⁵H₂), 97.1, 97.1, 120.4, 124.3, 126.4, 127.1, 127.2, 127.2, 128.7, 128.7, 128.8, 130.6, 135.5, 139.2, 142.7, 149.3, 164.0 (C³=O), 190.7 (COPh). Найдено, %: C 73.78; H 5.25; N 4.75. C₁₈H₁₅NO₃. Вычислено, %: C 73.71; H 5.15; N 4.78.

(Z)-2-[2-(4-Метоксифенил)-2-оксоэтилиден]-1,5-дигидробензо[e][1,4]оксазепин-3(2H)-он (2e). Получен из 5 г соединения **1e**. Выход 2.44 г (35%), т.пл. 164–166°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3416 (NH), 1728 (CO), 1600 ш (COC₆H₄). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.88 с (3H, OCH₃), 5.18 с (2H, CH₂), 6.58 с (1H, CH=), 6.96 д (2H, 2*m*-CH в C₆H₄CH₃-4, *J* 8.9 Гц), 7.10–7.33 м (3H, C⁶H + C⁸⁻⁹H), 7.41 т.д (1H, C⁷H, *J* 7.9, 1.6 Гц), 7.97 д (2H, 2 *o*-CH в C₆H₄CH₃-*n*, *J* 8.9 Гц), 12.94 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 55.0 (OCH₃), 67.1 (C⁵H₂), 97.0, 113.4, 120.3, 124.2, 126.4, 128.7, 129.3, 130.6, 130.9, 139.3, 149.0, 162.8 (COPh), 164.1 (C³=O), 189.7 (COPh). Найдено, %: C 69.89; H 4.89; N 4.53. C₁₈H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 69.89; H 4.89; N 4.53.

3-Бензоилпирроло[1,2-с][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6H)-трион (3a). К раствору 2.79 г (10 ммоль)

соединения **2a** в 40 мл безводного бензола при перемешивании добавляли раствор 1.10 мл (11 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл безводного бензола, кипятили 50 мин, охлаждали. Красный кристаллический осадок отфильтровывали, сушили под вакуумом. Выход 2.93 г (88%), т.пл. 212–213°C (C₆H₆). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1781 (C¹=O), 1755 (C⁴=O), 1720 (C²=O), 1652 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 5.37, 5.96 д.д (2H, CH₂, *J* 12.2 Гц), 7.46 т.д (1H, C⁸H, *J* 7.2, 1.7 Гц), 7.57 т (2H, *J* 7.6 Гц), 7.63–7.75 м (4H), 7.98 д (2H, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 67.1 (C⁶H₂), 113.8, 124.4, 127.7, 128.6, 129.0, 129.4, 130.3, 130.9, 133.6, 133.9, 136.6, 154.5, 159.7, 160.6 (C¹O, C^{3a}H, C⁴O), 177.7 (C²O), 186.7 (COPh). Найдено, %: C 68.57; H 3.45; N 4.12. C₁₉H₁₁NO₅. Вычислено, %: C 68.47; H 3.33; N 4.20.

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

3-(4-Бромбензоил)пирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6*H*)-трион (3b). Получен из 3.58 г соединения **2b**. Выход 3.79 г (92%), т.пл. 212–213°C (C₆H₆). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1783 (C¹=O), 1751 (C⁴=O), 1728 (C²=O), 1661 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 5.38, 5.94 д.д (2H, CH₂, *J* 11.2 Гц), 7.47 т.д (1H, C⁸H, *J* 7.4, 2.3 Гц), 7.70 т (3H_{аром}, *J* 8.0 Гц), 7.80 д (2H, 4-BrC₆H₅, *J* 8.5 Гц), 7.91 д (2H, 4-BrC₆H₅, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 67.7 (C⁶H₂), 113.8, 124.9, 128.3, 128.7, 128.8, 129.5, 130.9, 131.4, 131.8, 132.3, 134.0, 136.1, 155.0, 160.5, 161.0 (C¹O, C^{3a}H, C⁴O), 177.9 (C²O), 186.2 (COPh). Найдено, %: C 55.44; H 2.55; Br 19.27; N 3.27. C₁₉H₁₀BrNO₅. Вычислено, %: C 55.36; H 2.45; Br 19.38; N 3.40.

Триклинная сингония, пространственная группа *P*-1, 2(C₁₉H₁₀BrNO₅)·CHCl₃, *M* 943.75, *a* 9.2896(16) Å, *b* 13.441(3) Å, *c* 15.223(3) Å, α 83.067(17), β 78.059(16), γ 86.607(15)°, *V* 1844.9(6) Å³, *Z* 2, *d*_{выч} 1.699 г/см³, μ 2.478 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.1287 [для 3223 отражений с *I* > 2σ(*I*)], *wR*₂ 0.4232 (для всех 8624 независимых отражений), *S* 1.069.

3-(4-Хлорбензоил)пирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6*H*)-трион (3c). Получен из 3.13 г соединения **2c**. Выход 3.16 г (86%), т.пл. 216–217°C (C₆H₆). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1782 (C¹=O), 1751 (C⁴=O), 1728 (C²=O), 1660 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 5.31, 5.90 д.д (2H, CH₂, *J*

15.5 Гц), 7.40 т.д (1H, C⁸H, *J* 7.2, 2.1 Гц), 7.55–7.68 м (5H), 7.93 д (2H, 4-ClC₆H₅, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 67.2 (C⁶H₂), 113.4, 124.4, 127.8, 128.8, 129.0, 130.4, 130.9, 131.2, 133.5, 135.3, 139.0, 154.5, 160.0, 160.5 (C¹O, C^{3a}H, C⁴O), 177.5 (C²O), 185.5 (COPh). Найдено, %: C 62.19; H 2.79; Cl 9.52; N 3.80. C₁₉H₁₀ClNO₅. Вычислено, %: C 62.06; H 2.74; Cl 9.64; N 3.81.

3-(4-Метилбензоил)пирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6*H*)-трион (3d). Получен из 2.93 г соединения **2d**. Выход 3.16 г (91%), т.пл. 220–221°C (C₆H₆). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1775 (C¹=O), 1740 ш (C⁴=O), 1729 ш (C²=O), 1630 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.42 с (3H, CH₃), 5.35, 5.97 д.д (2H, CH₂, *J* 10.4 Гц), 7.37 д (2H, *n*-CH₃C₆H₅, *J* 7.9 Гц), 7.46 т.д (1H, C⁸H, *J* 7.3, 1.7 Гц), 7.64–7.74 м (3H), 7.89 д (2H, *J* 8.1 Гц, *n*-CH₃C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 21.8 (CH₃), 67.6 (C⁶H₂), 114.6, 124.9, 128.2, 129.5, 129.7, 130.1, 130.8, 131.4, 134.1, 134.6, 145.1, 155.0, 159.9, 161.1 (C¹O, C^{3a}H, C⁴O), 178.3 (C²O), 186.7 (COPh). Найдено, %: C 69.27; H 3.83; N 3.93. C₂₀H₁₃NO₅. Вычислено, %: C 69.16; H 3.77; N 4.03.

3-(4-Метоксибензоил)пирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6*H*)-трион (3e). Получен из 3.09 г соединения **2e**. Выход 3.49 г (96%), т.пл. 225–226°C (C₆H₆). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1777 (C¹=O), 1732 ш (C⁴=O, C²=O), 1620 (COPh). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.89 с (3H, OCH₃), 5.35, 5.96 д.д (2H, CH₂, *J* 12.3 Гц), 7.09 д (2H, *n*-OCH₃C₆H₅, *J* 8.8 Гц), 7.45 т.д (1H, C⁸H, *J* 7.3, 1.7 Гц), 7.64–7.77 м (3H), 7.97 д (2H, *n*-OCH₃C₆H₅, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 56.2 (COCH₃), 67.6, 114.4, 114.9, 124.9, 128.1, 129.5, 129.9, 130.8, 131.4, 132.5, 134.2, 155.0, 159.6, 161.2 (C¹O, C^{3a}H, C⁴O), 164.4 (COCH₃), 178.4 (C²O), 185.5 (COPh). Найдено, %: C 66.19; H 3.70; N 3.80. C₂₀H₁₃NO₆. Вычислено, %: C 66.12; H 3.61; N 3.86.

Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2072458 (**2b**) и 2072459 (**3b**) и могут быть запрошены по адресу: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

ВЫВОДЫ

При взаимодействии (*Z*)-2-(2-арил-2-оксоэтилен)-1,5-дигидробензо[*e*][1,4]оксазепин-3(2*H*)-

онов с оксалилхлоридом образуются 3-ароилпирроло[1,2-с][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6H)-трионы. Описываемая реакция представляет собой новый способ построения функционализированной системы пирроло[2,1-с]оксазин-1,6,7(6H)-триона.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-13-00290.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Масливец Анна Андреевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0555-0231>

Дмитриев Максим Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8817-0543>

Масливец Андрей Николаевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7148-4450>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jones R.S., Patel P., Hirst S.C., Smallridge M.J. *Tetrahedron*. **1998**, *54*, 6191–6200. doi 10.1016/S0040-4020(98)00312-3
- Jones R.C., Martin J.N., Smith P., Gelbrich T., Light M.E., Hursthouse M.B. *Chem. Commun.* **2000**, *19*, 1949–1950. doi 10.1039/B005530L
- Chukanov N.V., Popov S.A., Romanenko G.V., Reznikov V.A. *Tetrahedron*. **2008**, *64*, 7432–7436. doi 10.1016/j.tet.2008.05.038
- Sano T., Toda J., Machera N., Tsuda Y. *Canad. J. Chem.* **1987**, *65*, 94. doi 10.1139/v87-015
- Bhattia S.H., Davies G.M., Hitchcock P.B., Loakes D. and Young D.W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. **1999**, *17*, 2449–2454. doi 10.1039/A904482E
- Cheng Y., Yang H.B., Huang Z.T., Wang M.X. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1757–1759. doi 10.1016/S0040-4039(00)02357-1
- 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.]
- 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
- 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
- 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.
- 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
- 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
- Алиев З.Г., Масливец А.Н., Головнина О.В., Красных О.П., Атовмян Л.О. *ЖСХ*, **2002**, *43*, 576–579.
- 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
- Востров Е.С., Гилев Д.В., Масливец А.Н. *ХТС*. **2004**, *40*, 629–630. [Vostrov E.S., Gilev D.V., Maslivets A.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, *40*, 532–533.] doi 10.1023/B:COHC.0000033556.58356.5c
- 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
- Третьяков Н.А., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 1203–1210. [Tret'yakov N.A., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1–7.] doi 10.1134/S1070428020080060
- Масливец А.Н., Лисовенко Н.Ю., Головнина О.В., Востров Е.С., Тарасова О.П. *ХТС*. **2000**, *36*, 556–558. [Maslivets A.N., Lisovenko N.Yu., Golovnina O.V., Vostrov E.S., Tarasova O.P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, *36*, 483–484.] doi 10.1007/BF02269553
- Масливец А.Н., Кистанова Н.С., Боздырева К.С., Масливец О.А. *ХТС*. **2003**, *2*, 302–303. [Maslivets A.N., Kistanova N.S., Bozdyreva K.S., Maslivets O.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, *271–272*.] doi 10.1023/A:1023745130546
- Кистанова Н.С., Машевская И.В., Боздырева К.С., Масливец А.Н. *ХТС*. **2003**, *39*, 773. [Kistanova N.S., Mashevskaya I.V., Bozdyreva K.S., Maslivets A.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, *39*, 673–674.] doi 10.1023/A:1025170821406

21. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
22. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122. doi 10.1107/S0108767307043930
23. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis of 3-Aroylpyrrolo[1,2-*c*][4,1]benzoxazepine-1,2,4(6*H*)-triones by the Reaction of 2-Methylenbenzo[*e*][1,4]-oxazepin-3-one with Oxalyl Chloride

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

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

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

Received March 25, 2021; revised April 10, 2021; accepted April 12, 2021

By the reaction of aroylpyruvic acids with (2-aminophenyl)methanol synthesized (*Z*)-2-(2-oxo-2-phenylethylidene)-1,5-dihydrobenzo[*e*][1,4]oxazepin-3(2*H*)-ones which form 3-aryolpyrrolo[1,2-*c*][4,1]-benzoxazepine-1,2,4(6*H*)-triones by the reaction with oxalyl chloride.

Keywords: enamino-ketone, 2-methylenebenzoxazepine-3-one, pyrrolobenzoxazepinetriones, oxalyl chloride, hetero[*e*]pyrrole, X-ray diffraction