

УДК 547.745 + 547.867.8 + 547.898 + 548.737

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-458-462

**Е.Е. Степанова, М.В. Дмитриев, А.Н. Масливец**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-БЕНЗОИЛПИРРОЛО[2,1-*c*][1,4]БЕНЗОКСАЗИН-1,2,4-ТРИОНА С *транс*-СТИЛЬБЕНОМ

*3-Бензоилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трион диастереоселективно реагирует с транс-стильбеном с образованием (1*S*\*,16*R*\*,17*S*\*)-14,16,17-трифенил-3,15-диокса-10-азатетрацикло[8.7.0.0<sup>1,13</sup>.0<sup>4,9</sup>]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-триона, структура которого подтверждена РСА.*

**Ключевые слова:** 1*H*-пиррол-2,3-дионы; гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионы; 1,4-бензоксазин; гетеро-реакция Дильса-Альдера; *транс*-стильбен; диастереоселективность; РСА

**E.E. Stepanova, M.V. Dmitriev, A.N. Maslivets**

Perm State University, Perm, Russia

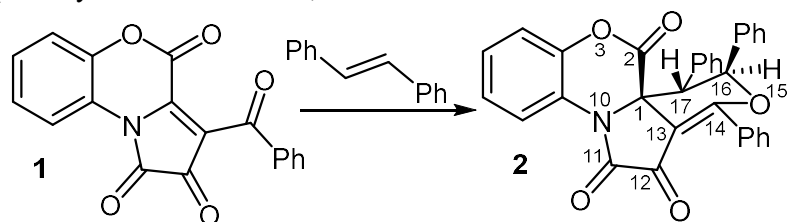
### INTERACTION OF 3-BENZOYLPYRROLO[2,1-*c*][1,4]BENZOXAZINE-1,2,4-TRIONE WITH *trans*-STILBENE

*3-Benzoylpyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-trione interacts with trans-stilbene to result in (1*S*\*,16*R*\*,17*S*\*)-14,16,17-triphenyl-3,15-dioxa-10-azatetracyclo[8.7.0.0<sup>1,13</sup>.0<sup>4,9</sup>]heptadeca-4,6,8,13-tetraene-2,11,12-trione. The reaction proceeds in a diastereoselective manner. The structure of the product was confirmed by XRD.*

**Keywords:** 1*H*-pyrrole-2,3-diones; hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones; 1,4-benzoxazine; Hetero-Diels-Alder reaction; *trans*-stilbene; diastereoselectivity; XRD.

Синтезы, основанные на реакции Дильса-Альдера, в последнее время привлекают все большее внимание в связи с «12 принципами зеленой химии» [1].

3-Ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы легко вступают в реакцию Дильса-Альдера в качестве гетеродиенов фрагментом  $O=C-C^3=C^{3a}$  по  $C=C$  связи алкилвиниловых эфиров с образованием соответствующих [4+2]-циклоаддуктов, причем преимущественно образуются *экзо*-циклоаддукты [2]. Взаимодействие ароилпирролобензоксазинтрионов с винилацетатом протекает по аналогичной схеме, причем диастереоселективно [3]. При взаимодействии ароилпирролобензоксазинтрионов со стирилом реализуется та же схема,



Соединение **2** – желтое кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при 221–222°C, труднорастворимое в ДМСО, ароматических и галогенированных углеводородах, этилацетате, ацетоне, 1,4-диоксане, нерастворимое в алканах и воде.

В ИК-спектре соединения **2**, записанного в виде пасты в вазелиновом масле, присутствуют полосы валентных колебаний лактонной карбонильной группы  $C^2=O$  при 1784  $cm^{-1}$ , лактамной карбонильной группы  $C^{11}=O$  и кетон-

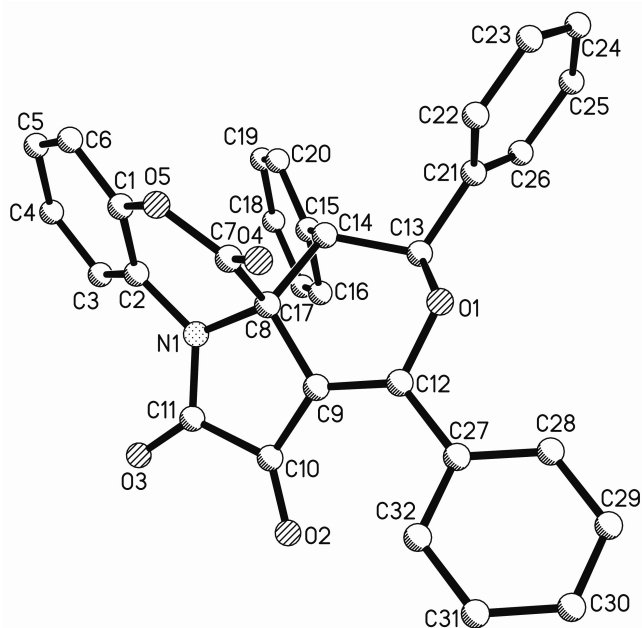
но доминирующим продуктом является *эндо*-циклоаддукт [4, 5]. С целью дальнейшего изучения влияния строения диенофила на направление и стереоселективность этой реакции нами изучено взаимодействие ароилпирролобензоксазинтрионов с *транс*-стильбеном.

Взаимодействием 3-бензоилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона **1** с *транс*-стильбеном, проводимом кипячением реагентов в соотношении 1:2 в безводном толуоле в течение 11 ч, получен (*1S^\**,*16R^\**,*17S^\**)-14,16,17-трифенил-3,15-диокса-10-азатетрацикло[8.7.0.0<sup>1,13</sup>.0<sup>4,9</sup>]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион **2**, структура которого подтверждена РСА:

ной карбонильной группы  $C^{12}=O$  при 1722  $cm^{-1}$ .

В спектре ЯМР  $^1H$  соединения **2**, записанного в растворе в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, кроме сигналов протонов ароматических колец присутствуют дублет метинового протона  $C^{17}H$  при 4,18 м.д. ( $^3J$  7,6 Гц) и дублет метинового протона  $C^{16}H$  при 5,89 м.д. ( $^3J$  7,6 Гц).

Структура соединения **2** доказана методом РСА.



Общий вид молекулы соединения **2** по данным РСА. (Атомы водорода не приводятся для облегчения восприятия)

Соединение **2** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе моноклинной сингонии. Все длины связей и валентные углы в молекуле близки к стандартным. Пиррольный цикл плоский в пределах 0,02 Å. Оксазиновый цикл находится в конформации *искаженная софа* с максимальным отклонением атома С8 от плоскости остальных пяти атомов на 0,64 Å. Пирановый цикл принимает конформацию *искаженная ванна*: атомы С8 и О1 выходят из среднеквадратичной плоскости С9С12С13С14 на 0,39 и 0,55 Å соответственно. Фенильные заместители при атомах С13 и С14 находятся в *псевдоэкваториальном* положении. Межмолекулярные водородные связи и иные значимые укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

Образование циклоаддукта **2** происходит вследствие участия бензоилпирролобензоксазинтриона **1** сопряженной системой связей  $O=C-C^3=C^{3a}$  в термически иницируемой реакции [4+2]-циклоприсоединения к  $C=C$  связи *транс*-стильбена. Образование соединения **2** протекает стереоспецифично. Относительные конфигурации хиральных центров определены с помощью данных РСА (см. рисунок). Следует отметить, что описанное взаимодействие протекает селективно в отношении *эндо*-циклоаддукта (относительно заместителя в положении *1б*), как и в случае со стиролом [4, 5].

Описанное взаимодействие является первым примером реакции термически иницируемого [4+2]-циклоприсоединения симметричного диенофила к 3-бензоилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триону.

#### Экспериментальная часть

Спектр ЯМР  $^1H$  записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС. ИК-спектр синтезированного соединения записывали на спектрофотометре Spectrum Two в виде пасты в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Оптимизацию условий реакций проводили методами *ультра*-ВЭЖХ-МС (на приборе Waters ACQUITY UPLC I-Class, колонка Acquity UPLC BEH C18 1.7 мкм, подвижные фазы – ацетонитрил–вода, скорость потока 0,3–0,6 мл/мин, масс-детектор Xevo TQD, УФ-детектор ACQUITY UPLC PDA eλ Detector) и ЯМР  $^1H$  спектроскопии (на приборе Bruker Avance III HD 400). Индивидуальность синтезированного соединения подтверждали методом ТСХ на пластинках Silufol, элюенты – бензол-

этилацетат, 5:1, бензол, этилацетат; проявляли парами иода.

**(1S\*,16R\*,17S\*)-14,16,17-Трифенил-3,15-диокса-10-азатетрацикло[8.7.0.0<sup>1,13</sup>.0<sup>4,9</sup>]-гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трион (2).** К раствору пирролобензоксазинтриона **1** (1,00 г, 3,1 ммоль) в 20 мл безводного толуола добавляли *транс*-стильбен (1,08 г, 6,2 ммоль), кипятили 11 ч (до исчезновения фиолетовой окраски), охлаждали. Маточный раствор упаривали досуха. Сухой остаток промывали 100 мл горячего тетрахлорметана, нерастворившийся осадок соединения **2** перекристаллизовывали из толуола. Выход: 0,19 г (12%), т.пл. 221–222°C (разл., толуол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1784 ( $C^2=O$ ), 1722 ( $C^{11}=O$ ,  $C^{12}=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 4,18 (1H, д,  $J$  7,6 Гц,  $C^{17}H$ ); 5,89 (1H, д,  $J$  7,6 Гц,  $C^{16}H$ ); 6,86–8,06 (19H, гр.с,  $H^A$ ). Найдено, %: С 76,81; Н 4,23; N 2,89.  $C_{32}H_{21}NO_5$ . Вычислено, %: С 76,94; Н 4,24; N 2,80.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 2.** Для рентгеноструктурного анализа использован желтый кристалл размером 0,34×0,18×0,07 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа *I*2/a, *a* 20.263(4), *b* 10.309(2), *c* 23.703(7) Å,  $\beta$  102.95(3)°, *V* 4826(2) Å<sup>3</sup>,  $C_{32}H_{21}NO_5$ , *Z* 8. Набор экспериментальных отражений получен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur R с CCD-детектором по стандартной методике (MoK $\alpha$ -излучение, 295(2) К,  $\omega$ -сканирование, шаг сканирования 1°) [6]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [6]. Структура определена прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL-97 [7]. Атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения:  $R_1$  – 0.0656,  $wR_2$  – 0.1374 [для 3196 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ],  $R_1$  – 0.1290,  $wR_2$  – 0.1644 (для всех 5733 независимых отражений),  $S$  – 1.019.

Результаты структурных экспериментов депонированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 1585143.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проекты № 4.6774.2017/8.9, 4.5894.2017/7.8) и РФФИ (гранты № 17-43-590035, 16-43-590613).

### Библиографический список

1. *Anastas P.T., Kirchhoff M.M.* Origins, current status, and future challenges of green chemistry // *Accounts of Chemical Research*. 2002. Vol. 35. No. 9. P. 686–694.
2. *Степанова Е.Е., Алиев З.Г., Масливец А.Н.* Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. ХСVIII. [4+2]-Циклоприсоединение алкилвиниловых эфиров к 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионам. Новый подход к синтезу гетероаналогов 13(14→8) *абео* стероидов // *Журнал органической химии*. 2013. Т. 49. Вып. 12. С. 1781–1786.
3. *Степанова Е.Е., Масливец А.Н.* [4+2]-Циклоприсоединение винилацетата к пирролобензоксазинтрионам – диастереоселективный синтез ангулярно аннелированных пирано[4,3-*b*]пирролов // *Журнал органической химии*. 2016. Т. 52. Вып. 6. С. 892–895.
4. *Степанова Е.Е., Масливец А.Н.* [4+2]-Циклоприсоединение стирола к 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионам // *Журнал органической химии*. 2014. Т. 50. Вып. 9. С. 1396–1397.
5. *Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.* Гетеро-реакция Дильса-Альдера 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазинов со стиролом. Синтез пирано[4',3':2,3]пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазинов // *Журнал органической химии*. 2018. Т. 54. В печати.
6. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
7. *Sheldrick G.M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A*. 2008. Vol. A64. No. 1. P. 112–122.
2. *Stepanova E.E., Aliev Z.G., Maslivets A.N.* Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: XCVIII. [4 + 2]-Cycloaddition of Alkyl Vinyl Ethers to 3-Aroyl-1*H*-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones. A New Synthetic Approach to Heteroanalogues of 13(14→8)-*Abeo* Steroids // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2013. Vol. 49. No. 12. P. 1762–1767.
3. *Stepanova E.E., Maslivets A.N.* [4 + 2]-Cycloaddition of Vinyl Acetate to Pyrrolobenzoxazinetriones. Diastereoselective Synthesis of Angularly Fused Pyrano[4,3-*b*]pyrroles // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 52. No. 6. P. 879–882.
4. *Stepanova E.E., Maslivets A.N.* [4 + 2]-Cycloaddition of Styrene to 3-Aroylpyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014. Vol. 50. No. 9. P. 1382–1383.
5. *Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N.* Hetero-Diels-Alder reaction of 3-aroilpyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazines with styrene. Synthesis of pyrano[4',3':2,3]pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazines // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2018. Vol. 54. In print.
6. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
7. *Sheldrick G.M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A*. 2008. Vol. A64. No. 1. P. 112–122.

### References

1. *Anastas P.T., Kirchhoff M.M.* Origins, current status, and future challenges of green chemistry // *Accounts of Chemical Research*. 2002. Vol. 35. No. 9. P. 686–694.

**Об авторах**

Степанова Екатерина Евгеньевна  
кандидат химических наук, научный сотрудник  
научно-исследовательской части  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
caterina.stepanova@yandex.ru

Дмитриев Максим Викторович  
кандидат химических наук, старший  
преподаватель кафедры органической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
maxperm@yandex.ru

Масливец Андрей Николаевич  
доктор химических наук, профессор, заведующий  
кафедрой органической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
koh2@psu.ru

**About the authors**

Stepanova Ekaterina Evgenievna  
Candidate of Chemical Sciences, Researcher of the  
Department of Scientific Research  
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,  
Perm, Russia  
caterina.stepanova@yandex.ru

Dmitriev Maksim Viktorovich  
Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer of  
the Department of Organic Chemistry  
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,  
Perm, Russia  
maxperm@yandex.ru

Maslivets Andrey Nikolaevich  
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the  
Department of Organic Chemistry  
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,  
Perm, Russia  
koh2@psu.ru

**Информация для цитирования**

Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Взаимодействие 3-бензоилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона с транс-стильбеном // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 4. С. 458-462. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-458-462.

Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. Vzaimodeistvie 3-benzoilpirrolo[2,1-c][1,4]benzoksazin-1,2,4-triona s trans-stilbenom [Interaction of 3-benzoylpyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-trione with trans- stilbene] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 4. P. 458-462 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-458-462