

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования «Пермский
государственный национальный исследовательский университет»

На правах рукописи

Силайчев Павел Сергеевич

**Функционально замещённые 1*H*-пиррол-2,3-дионы в синтезе
азагетероциклов**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
д.х.н., профессор
Масливец Андрей Николаевич

Пермь – 2017

Оглавление

Введение	3
1 Обзор литературы	9
1.1 Химические свойства 1 <i>H</i> -пиррол-2,3-дионов	9
1.1.1 Термолитические превращения 1 <i>H</i> -пиррол-2,3-дионов	9
1.1.2 1 <i>H</i> -пиррол-2,3-дионы в реакциях циклоприсоединения	18
1.1.3 Нуклеофильные превращения 1 <i>H</i> -пиррол-2,3-дионов	34
1.1.4 Другие реакции 1 <i>H</i> -пиррол-2,3-дионов	63
2 Обсуждение результатов	68
2.1 Синтез исходных соединений	68
2.2 Реакции 1 <i>H</i> -пиррол-2,3-дионов	70
2.2.1 Термолиз	70
2.2.2 Реакции [4+2]-циклоприсоединения	74
2.2.3 Реакции с нуклеофильными реагентами	82
3 Экспериментальная часть	186
Заключение	361
Список литературы	368

Введение

Актуальность проблемы. Одна из основных задач органической химии — исследование химических свойств простейших классов гетероциклов. Результаты таких исследований создают основу для решения теоретических вопросов и прикладных задач синтетической органической химии. Первые представители класса 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов были синтезированы в начале XX века С. Руэманном и О. Муммом. Это были 4,5-диарил- и 5-арил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионы. Такие соединения по своим химическим свойствам оказались весьма близки к достаточно хорошо изученным к тому времени их бензоаналогам — изатинам. В связи с этим 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионы не привлекли внимание исследователей. Такая ситуация продолжалась до тех пор, пока в 70-х годах XX века не был описан удобный метод синтеза 4-ацил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов, основанный на взаимодействии соответствующего енамина с оксалилхлоридом (Э. Циглер с сотрудниками, 1967 г.), и не были обнаружены реакции не характерные для изатинов. С этого времени химия 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов переживает период бурного развития. Стало ясно, что сходство в химическом поведении пирролдионов с изатинами является исключением, а не правилом. В отличие от изатинов 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионы вступают в реакции циклоприсоединения, в относительно мягких условиях претерпевают термическое декарбонилирование с образованием имидоилкетенов и претерпевают нехарактерные для изатинов превращения под действием нуклеофильных реагентов. Реакции циклоприсоединения с участием 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов и их термолитические превращения детально изучены. Имеющиеся данные позволяют в большинстве случаев достаточно точно прогнозировать результат таких реакций. Наличие нескольких электрофильных центров, особенно в случае функционально замещенных пирролдионов, создает богатые возможности для реализации различных направлений взаимодействия с нуклеофильными и осо-

бенно бинуклеофильными реагентами. Интенсивно изучаются трансформации 5-ароил-4-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием нуклеофильных реагентов. Однако реакции других доступных 1*H*-пиррол-2,3-дионов с нуклеофилами остаются мало изученным.

Продуктами реакций с участием 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов обычно являются разнообразные азатетрациклы — часто это аналоги или фрагменты алкалоидов. Неоднократно реакции с участием 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов применялись в качестве ключевых стадий в синтезе алкалоидов семейства *Erythrina* и *Amaryllidaceae*.

Цель работы. Раскрытие закономерностей влияния структуры заместителей в положениях 4,5 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионного цикла и строения нуклеофильных реагентов на направления их взаимодействия. Разработка методов синтеза недоступных ранее и новых методов синтеза известных азатетрациклов на основе трансформаций функционально замещенных 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием нуклеофильных реагентов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Синтезировать объекты исследования — 5-фенил-4-этоксикарбонил-, 4-изопроксалил-5-фенил-, 4,5-ди(метоксикарбонил)-, 4,5-диароил- и 4-(3-арилпропеноил)-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы.
- Исследовать термическую устойчивость полученных 1*H*-пиррол-2,3-дионов.
- Исследовать реакции 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с электроноизбыточными диенофилами.
- Исследовать взаимодействие 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с О- и N-мононуклеофилами.
- Исследовать взаимодействие 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,2-N,N-, 1,3-N,N-, 1,4-N,N- и 1,4-N,O-бинуклеофилами.

- Исследовать взаимодействие 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с енаминами и енолами различного строения.

Научная новизна. Впервые изучено термолитическое поведение 4,5-диароил- и 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов, исследовано взаимодействие 4-ацилзамещенных 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с электроноизбыточными диенофилами, проведено комплексное исследование взаимодействия моно- и дифункционально замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов с широким набором нуклеофильных реагентов. Обнаружено 11 направлений взаимодействия 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с бинуклеофильными реагентами. Раскрыты основные закономерности влияния структур заместителей в положениях 4,5 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов и строения реагентов на направления реакций. Впервые обнаружены *псевдо*-трехкомпонентные конденсации с участием моноциклических 1*H*-пирролдионов, необычные каскадные рециклизации 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием карбоциклических енаминов и спиро-*бис*-гетероциклизации 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием *N*-арилзамещённых карбоциклических енаминов, участвующих в реакции в качестве 1,5-С,С-бинуклеофилов.

Практическая значимость. Разработаны препаративные методы синтеза недоступных ранее или труднодоступных другими методами азатетероциклов, а также известных азатетероциклов с недоступным ранее сочетанием функциональных групп:

- моноциклических азатетероциклов: 1*H*-пиррол-2,3-дионов, 2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-онов, пирролидин-2,3-дионов, пиразолов;
- конденсированных гетероциклических систем: 1,4-дигидрохинолин-4-онов, пирано[3,2-*c*]хинолинов, 1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пирролов, 2,3,5а,7,8,9,9а,9b-октагидро-1*H*-пирано[3',2':5,6]пирано[4,3-*b*]пирролов, 1,2,3,3а,4,9,9а-гептагидропирроло[2,3-*b*]хинолин-2,3,4-трионов, 2-имино-1,2,5,6,7-пентагидропирроло[3,4-*d*]пиримидин-5,7-дионов, пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов, 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-2-онов, 3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-онов, 1,2,3-тригидроинде-

но[1,2-*b*]пиридин-2,5-дионов, 1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридинов и [1,2]оксазоло[5,4-*b*]пиридинов;

- спиро-бис-гетероциклических систем: 1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-2,4,7-трионов, 1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-3,8-диен-2,7-дионов, 2-имино-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионов, 1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нонан-4,7,8-трионов, 1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-онов, 1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дионов, 1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трионов, 1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дионов, 1',2',-4',5',6',7'-гексагидро-5*H*-спиро[фуран-2,3'-индол]-2,4'-дионов, 6',7'-дигидро-3*H*-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'*H*,5'*H*)-тетраонов и др.;
- мостиковых систем: 2,6-дiazабицикло[3.2.1]окт-3-енов и 2,9-дiazатрицикло[6.3.0.0^{1,5}]ундек-5,10-дионов;
- ансамблей сопряженных гетероциклов: 4-(4,5-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиден)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,5-дионов.

Среди продуктов синтеза обнаружены вещества, проявляющие анальгетическую активность, превышающую активность препаратов сравнения.

Методология и методы исследования. Оптимальные условия для протекания исследованных реакций подбирались путём варьировались полярность растворителя, температурного режима и времени проведения синтеза. Для установления структуры полученных соединений использовались спектральные методы (ЯМР и ИК), данные элементного анализа, а также рентгеноструктурный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

- Новые методы синтеза широкого набора функционально замещенных азаетероциклов основанные на превращениях 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием нуклеофильных реагентов.
- Результаты исследования влияния структур заместителей в положениях 4,5 1*H*-пиррол-2,3-дионов и строения нуклеофильных реагентов на направления реакций.

Личный вклад автора состоял в определении цели исследования, постановке задач и разработке методов их решения, непосредственном участии в проведении экспериментов и интерпретации полученных результатов, описании результатов исследования, формулировке выводов работы и подготовке материалов к защите.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на “International symposium on advanced science in organic chemistry” (Miskhor, 2010), II и III Международных конференциях “Новые направления в химии гетероциклических соединений” (Железноводск, 2011; Пятигорск, 2013), IV Международной конференции “Техническая химия от теории к практике” (Пермь, 2014), IV Всероссийской конференции “Енамины в органической синтезе” (Пермь, 2007), XI Всероссийской конференции “Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов” (Саратов, 2008), I и III Всероссийских конференциях с международным участием “Успехи синтеза и комплексообразования” (Москва, 2011, 2014), на Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений, посвященный 100-летию со дня рождения Алексея Николаевича Коста (Москва, 2015) “КОСТ-2015” и других.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 40 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК для размещения материалов диссертаций, 12 тезисах докладов международных, всероссийских и региональных конференций. Получено 12 патентов на методы синтеза недоступных ранее азаетероциклов и их анальгетическую активность.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на _____ страницах машинописного текста, содержит _____ рисунков и _____ схем.

Благодарность. Автор выражает благодарность д.х.н. Масливцу А.Н. (ПГНИУ, г. Пермь) за консультационную помощь, к.х.н. Кодессу М.И. и Ёжиковой М.А. за проведение исследований структуры полученных соединений методами ЯМР спектроскопии (ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург, ЦКП «Урал-ЯМР», г. Екатеринбург), к.ф.-м.н. Алиеву З.Г. (ИПХФ

РАН, г. Черноголовка), к.х.н. Слепухину П.А. (ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург) и к.х.н. Дмитриеву М.В. (ПГНИУ, г. Пермь) за проведение рентгеноструктурных исследований, ведущему инженеру ПГНИУ Шавриной Т.В. за запись ИК спектров, к.фарм.н. Махмудову Р.Р. за исследование биологической активности впервые синтезированных соединений (ЕНИ, г. Пермь), а также аспирантам и студентам принимавших участие в выполнении синтетической части работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 12-03-31157, 14-03-96014) и Министерства образования и науки РФ (проект № 965).

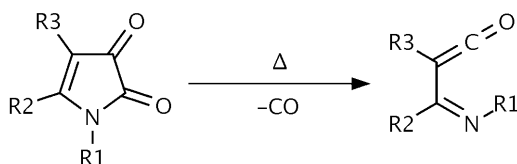
1. Обзор литературы

1.1. Химические свойства 1*H*-пиррол-2,3-дионов

1.1.1. Термолитические превращения 1*H*-пиррол-2,3-дионов

При нагревании замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов до температуры выше 160°C происходит их декарбонилирование. В виде оксида углерода (II) выделяется лактамная карбонильная группа пирролдионного цикла и образуется замещенные имидоилкетены [1–26]. Образование имидоилкетенов было экспериментально доказано Вентрупом с сотрудниками с помощью ИК спектроскопии по характерному поглощению в области 2113–2140 см⁻¹ [3–5, 7, 9] образцами, полученными “намораживанием” продуктов термоллиза на охлажденные до 77К диски KBr. Эта полоса исчезает из ИК спектров при повышении температуры образцов до 170–200К.

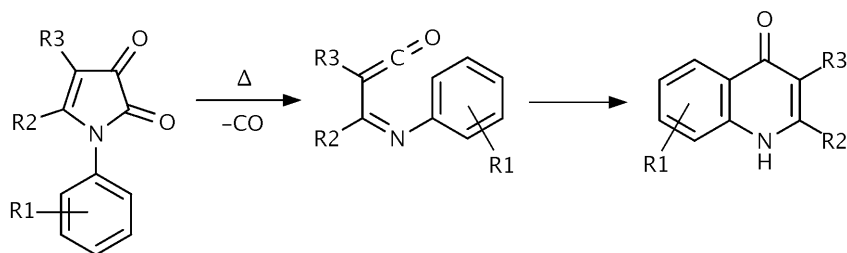
Схема 1.1



R1 = H, Me, COMe, COOEt, NO₂; R2 = Me, Ph, NEt₂, MeS, MeO; R3 = H, Me, Ph, Ad.

Химическое поведение имидоилкетенов, генерируемых при термоллизе пирролдионов, существенным образом зависит от характера заместителя при атоме азота. N-арилзамещенные имидоилкетены, генерируемые термоллизом 1-арил-1*H*-пиррол-2,3-дионов и в растворе [1–3, 5–8, 11, 12, 15, 26] и в газовой фазе [7–10, 14, 16], подвергающиеся внутримолекулярной циклизации с участием кетенового фрагмента и арильного заместителя при атоме азота и образованием замещенных хинолин-4-онов. Замечено, что образованию имидоилкетенов способствует введение электроноакцепторных заместителей в пирролдионный цикл [5].

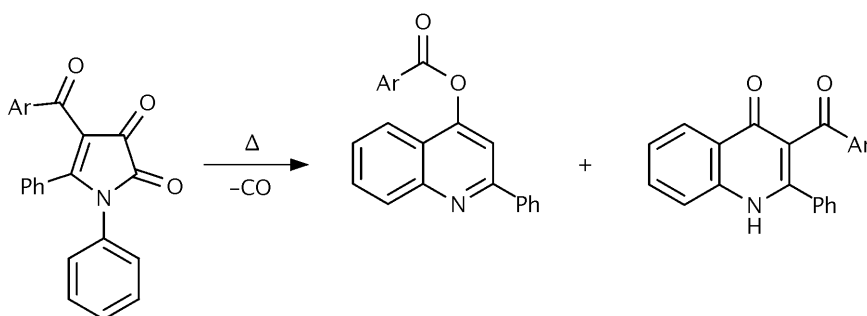
Схема 1.2



$\text{R1} = \text{H, Alk, Ph, CN, COAr, COOAlk, Br}$; $\text{R2} = \text{Ar, COOAlk, MeS, MeO}$; $\text{R3} = \text{H, Me, OMe, F, NO}_2, \text{C}_6\text{H}_4$.

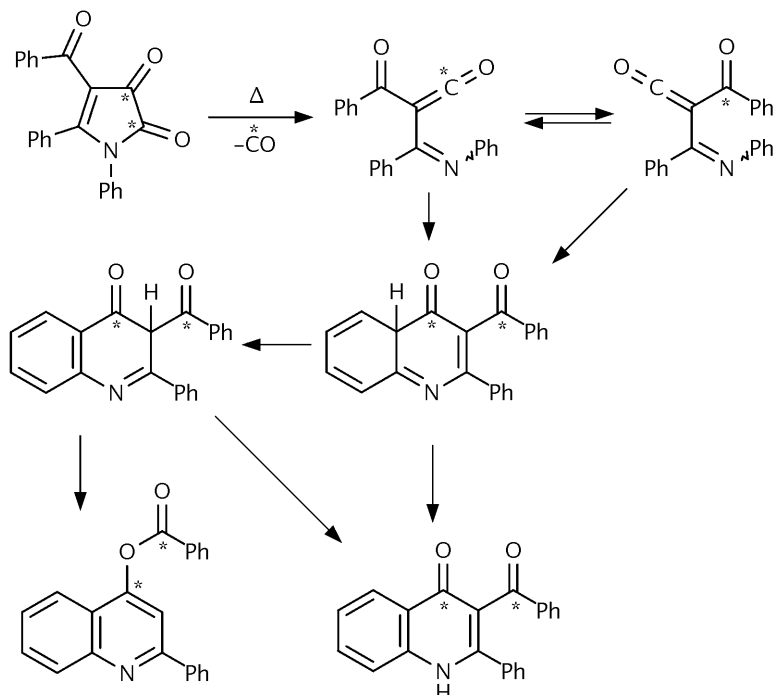
В некоторых случаях наряду с хинолин-4-онами образуются продукты более глубоких трансформаций. Так, при декарбонилировании 4-ароил-1,5-дифенил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов в газовой фазе при температуре 650°C образуются хинолин-4-оны и 4-ароилоксихинолины в примерном соотношении 1 : 2 [13]. 4-Ароилоксихинолины образуются из 4-хинолонов в результате [1, 3]-ацилотропного сдвига ароильной группы.

Схема 1.3



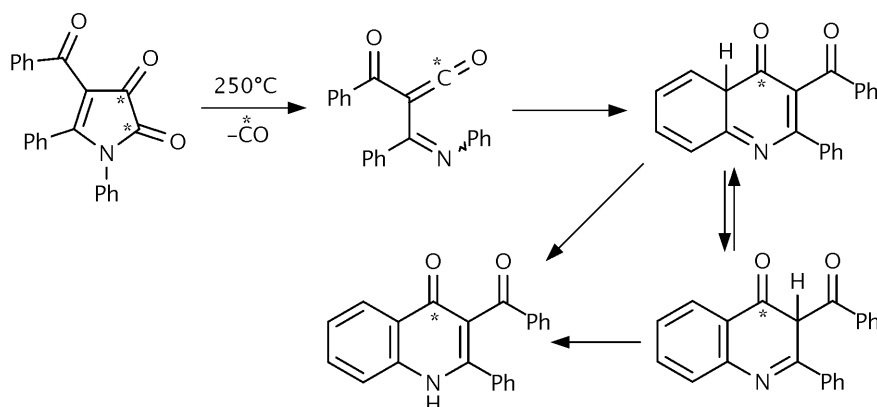
С помощью меченного изотопами углерода в положениях 2 и 3 4-бензоил-1,5-дифенил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-диона удалось зафиксировать ацилкетен-ацилкетеновую перегруппировку первоначально образующегося имидоилкетена, происходящую при температурах выше 510°C. Протекание такой перегруппировки приводит к распределению меток по двум позициям продуктов, что наблюдается в спектрах ЯМР ^{13}C в виде двух интенсивных сигналов [13].

Схема 1.4



Проведение данной реакции при 250°C приводит к формированию хинолин-4-она в качестве единственного продукта реакции. В углеродном спектре этого соединения наблюдается только один сигнал меченого атома углерода [13]. Это свидетельствует о том, что при данной температура ацилкетен-ацилкетеновая перегруппировка не происходит.

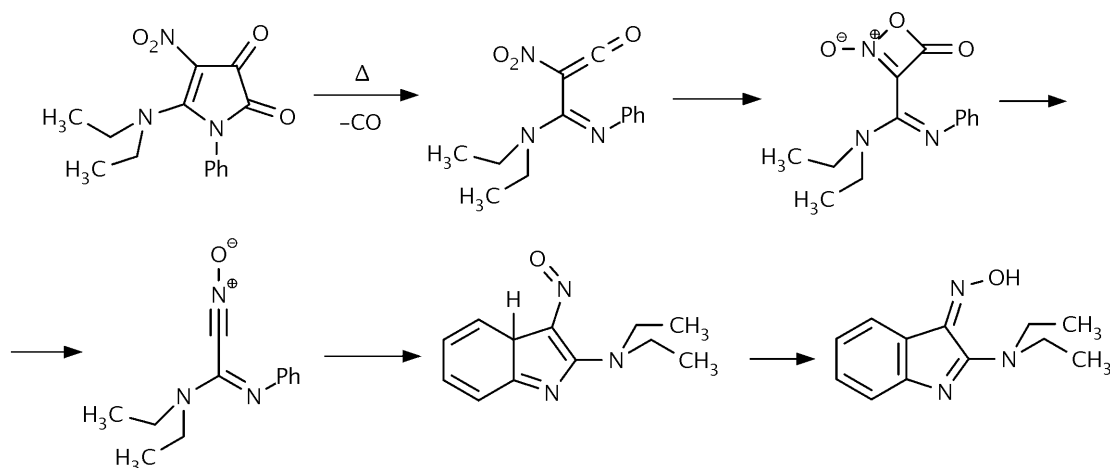
Схема 1.5



При термоллизе 5-диэтиламино-4-нитро-1-фенил-1H-пиррол-2,3-дион происходит выделение молекул CO и CO₂ с образованием 3-гидроксиимино-2-диэтиламино-3H-индола [5]. Структура продукта подтверждена РСА. Реакция, по-видимому, проходит через стадию генерирования замещенного нитро(имидоил)кетена, циклизующегося в 3-

замещенный 4-оксо-1,2-оксазет-2-оксид. Далее происходит элиминирование CO_2 с образованием имидоилнитрилоксида. Внутримолекулярная циклизация последнего и последующий прототропная перегруппировка приводят к образованию конечного продукта реакции — замещенного 3*H*-индола.

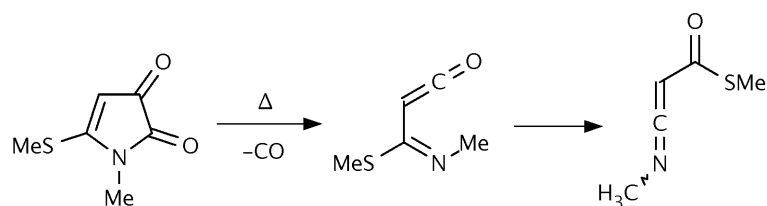
Схема 1.6



Имидоилкетены, образованные из 1-незамещенных и 1-алкил- 1*H*-пиррол-2,3-дионов, не имеют возможности циклизироваться с образованием хинолин-4-онов, вследствие этого реализуются другие направления их стабилизации.

(*N*-Метил)имидоилкетен, полученный при термолизе 1-метил-5-метилтио-1*H*-пиррол-2,3-диона, претерпевает имидоилкетен-оксокетениминовую перегруппировку. Вследствие [1,3]-сигматропного сдвига тиометильной группы образуется устойчивый при температуре ниже -30°C метилтиокарбонил(*N*-метил)кетенимин [3].

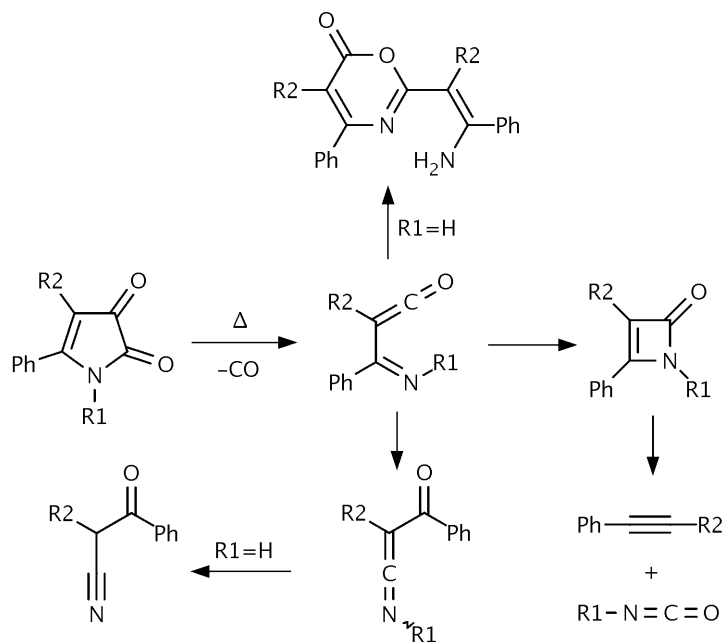
Схема 1.7



При термолизе 4,5-дифенил- и 1-адамантил-4-метил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов при $400\text{--}700^\circ\text{C}$ и выделении продуктов замораживанием в аргоновой матрице при 18К зафиксировано образование кетенов,

продуктов их перегруппировки вследствие [1, 3]-сигматропного сдвига фенольной группы в кетенимины и продуктов разложения — изоцианатов и ацетиленов. Последние образуются через стадию обратимой циклизации имидоилкетенов в 1,2-дигидроазет-2-оны [4,17]. Кетенимин, образующийся из 1-незамещенного пирролдиона, претерпевает [1, 3]-прототропный сдвиг с образованием более стабильного нитрила [17]. N-незамещенные имидоилкетены, стабильные при температуре ниже 170К, при повышении температуры выше этого значения димеризуются в результате [4 + 2]-циклоприсоединения имидоилкетенового фрагмента одной молекулы к кетонной карбонильной группе кетенового фрагмента второй молекулы с образованием 1,3-оксазина [17].

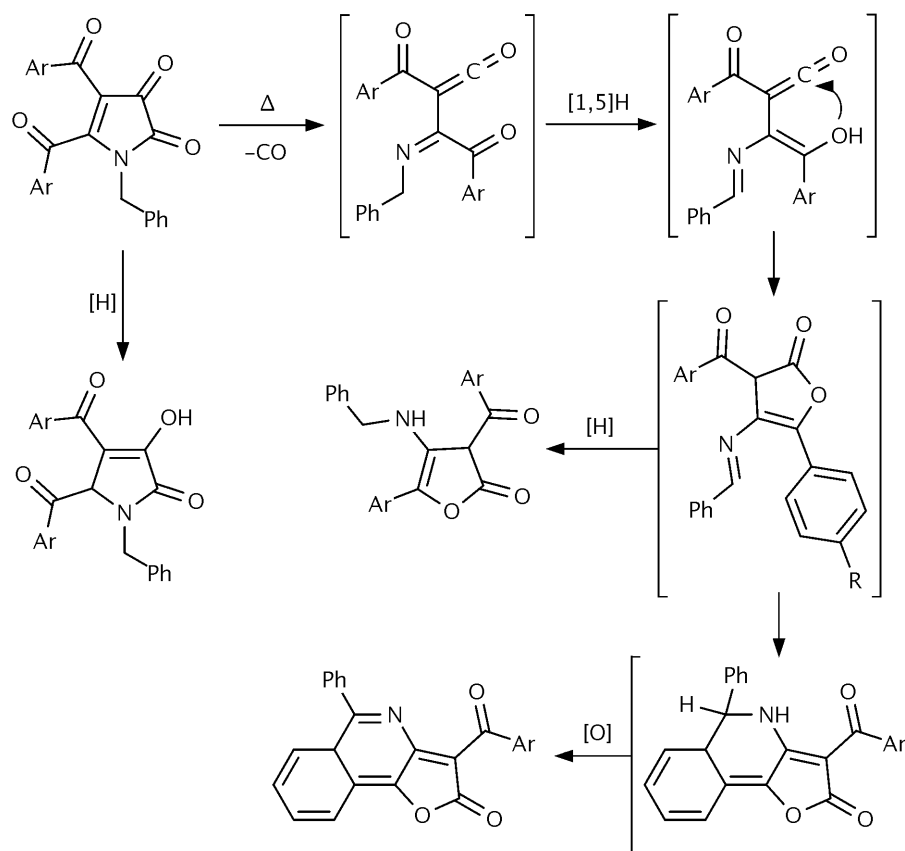
Схема 1.8



N-Бензилдibenзоилимидоилкетен, образующийся при термоллизе 4,5-диароил-1-бензил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов, циклизуется с участием карбонильной группы ароильного заместителя, находящегося в положении 5 исходного пирролдиона. В качестве продуктов реакции образуются фууро[3,2-с]изохинолины через стадии образования имидоилкетена, [1, 5]-прототропного сдвига, ацилирования оксигруппы кетеновым фрагментом, циклизации с участием арильного заместителя и азометиновой группы и последующего окисления [18,19]. Кроме этого выделены минорные продукты, образующиеся в результате восстановления исход-

ного пирролдиона и промежуточного фуранона [18].

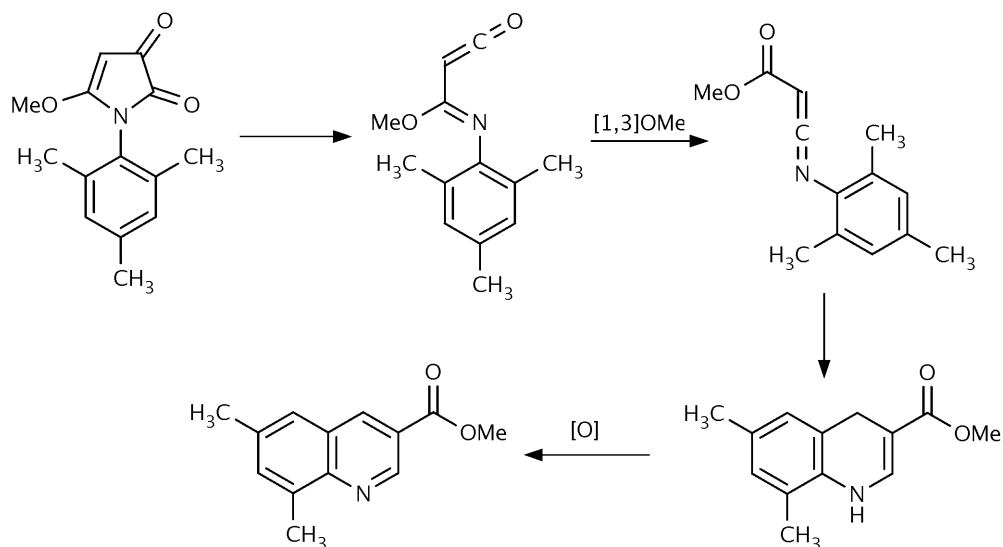
Схема 1.9



Введение заместителей в *орто*-положения арильного заместителя при атоме азота пирролдионов, также блокирует основное направление стабилизации имидоилкетенов с образованием замещенных хинолин-4-онов. В некоторых случаях термоллиз таких пирролдионов сопровождается сильным осмолением, что делает крайне затруднительным выделение продуктов реакции [1].

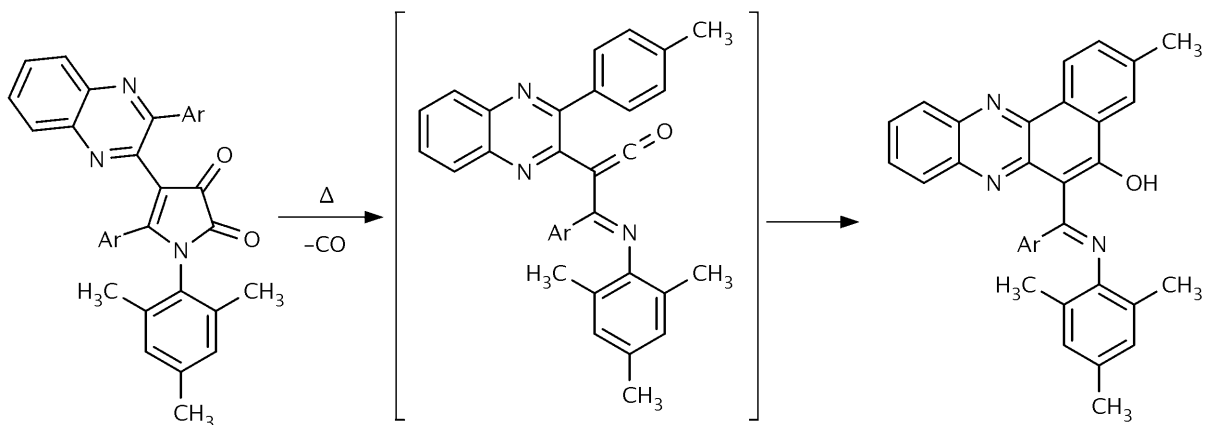
Имидоилкетен, полученный вакуумным флэш-термоллизом 5-метокси-1-(2,4,6-триметилфенил)-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-диона при температуре 600°C, изомеризуется вследствие [1, 3]-сигматропного сдвига оксиметильной группы в кетенимин. Последний претерпевает внутримолекулярную циклизацию с участием одной из метильных групп, находящихся в *орто*-положении фенильного кольца, с образованием дигидрохинолина, который на воздухе в течение короткого времени окисляется до соответствующего хинолина [21].

Схема 1.10



Диимидоилкетен, генерированный термолизом 5-толил-1-(2,4,6-тиметилфенил)-4-(3-толилхиноксалин-2-ил)-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-диона, претерпевает циклизацию с участием толилхиноксалинового фрагмента, расположенного благоприятным для этого образом относительно кетенового фрагмента, и формированием бензо[*a*]феназина [20].

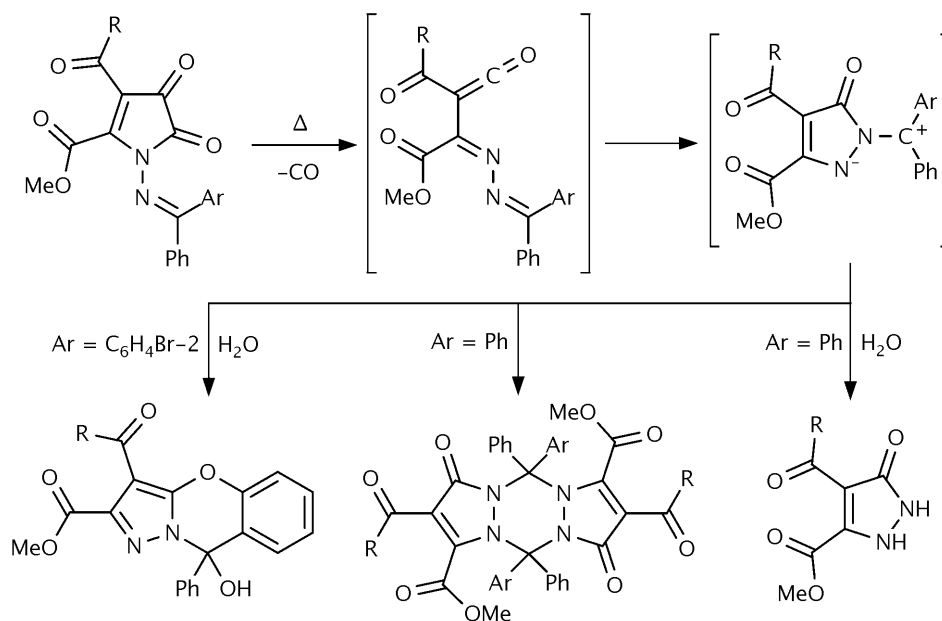
Схема 1.11



Имидоилкетены, полученные термолизом 1-метиленамино- и 1-диметиламинопирролдионов, циклизуются с участием атома азота заместителя, находящегося в положении 1 пирролдионов, и образованием производных пиразола. Так, ароил(гидразоноил)кетены, образующиеся при термолизе 1-(дифенилетиленамино)пирролдионов, циклизуются в азометин имины [23–25]. Последние легко гидролизуются под действием влаги воздуха с образованием пиразолонов [24, 25]. В отсутствие влаги

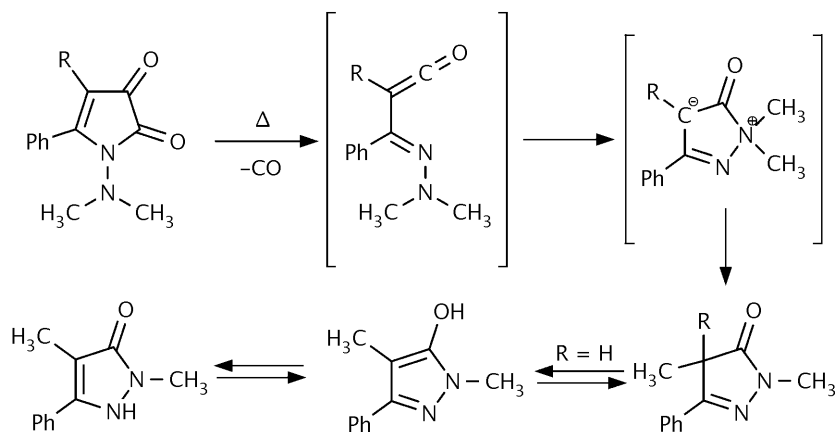
происходит их димеризация в тетразины [25]. Введение атома Br в *орто*-положение одного из фенильных колец дифенилметиленамино фрагмента создает возможность для внутримолекулярной циклизации промежуточного соединения с образованием пиразоло[3,2-*b*][1,3]бензоксазинов [23].

Схема 1.12



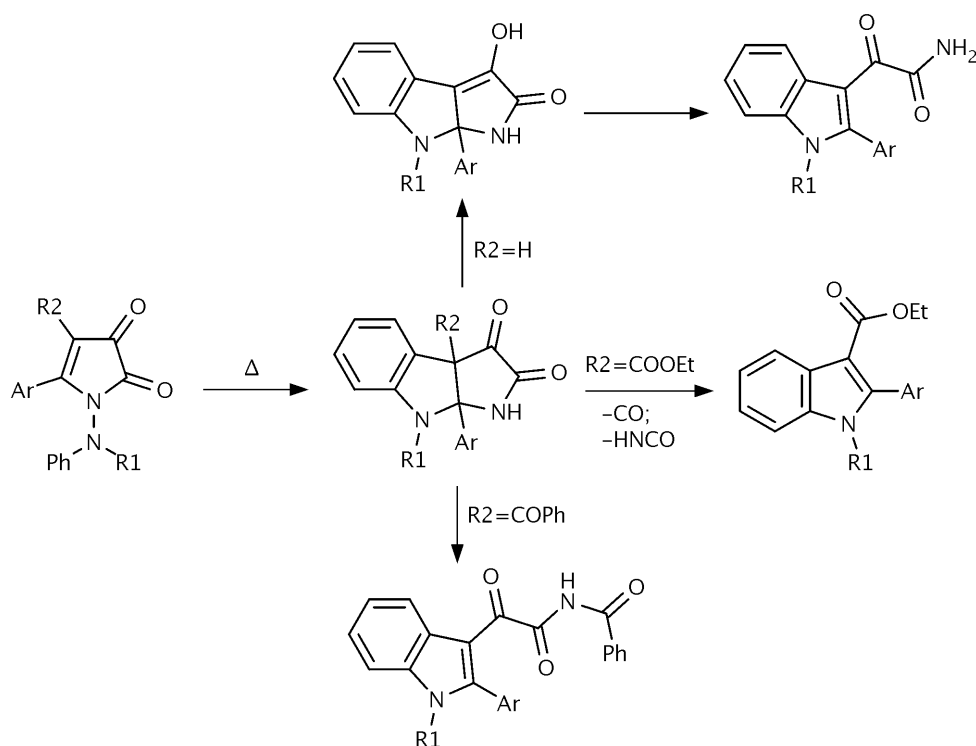
Термолиз 1-(диметиламино)пирролдионов приводит к формированию 1,4-диметилпиразолонов, вследствие элиминирования молекулы CO с образованием гидразоноилкетена, его внутримолекулярной циклизации и [1,4]-сигматропного сдвига одной из метильных групп. Пиразолон, полученный из 4-незамещенного пирролдиона, существует в виде смеси таутомеров, образующихся вследствие миграции атома водорода [22].

Схема 1.13



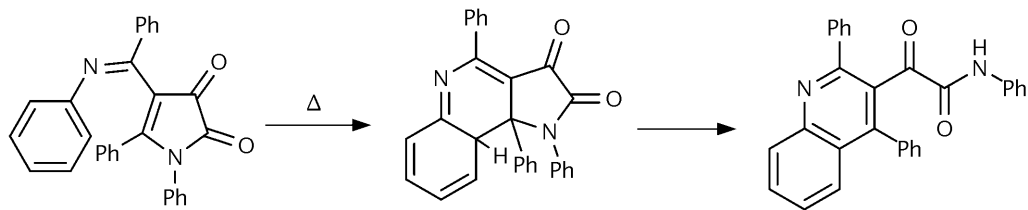
Некоторые пирролдионы претерпевают термически инициируемые перегруппировки при температурах ниже требуемых для генерирования имидоилкетенов. Так, 1-фениламино-1*H*-пиррол-2,3-дионы при температуре 130-160°C, рециклизуются в пирроло[2,3-*b*]индолы [27–31]. Механизм этой реакции близок к механизму перегруппировки Фишера. В ряде случаев реакция осложняется образованием замещенных индолов вследствие термических прототропных сдвигов или сигматропных перегруппировок, происходящих в первоначально образующихся пирроло[2,3-*b*]индолах [27, 29, 31].

Схема 1.14



Аналогично выше описанному 1,5-дифенил-4-(α -фенилимино)бензил-1*H*-пиррол-2,3-дион при 220°C, вместо генерирования диимидоилкетена, подвергается внутримолекулярной перегруппировке. В качестве единственного продукта образуется 2-(2,4-дифенилхинолин-3-ил)-2-оксо-N-фенилацетамид [32]. Продукт реакции образуется вследствие электроциклического замыкания дигидропиридинового цикла и последующего формирования хинолинового ядра вследствие β -элиминирования аминогруппы и атома водорода, которое облегчается формированием ароматической системы [32].

Схема 1.15

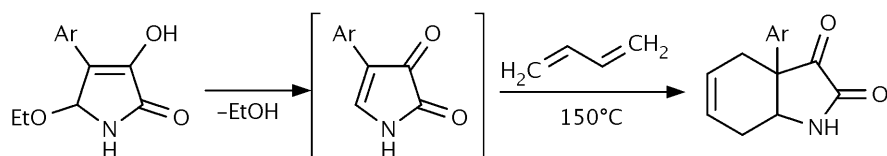


1.1.2. 1*H*-пиррол-2,3-дионы в реакциях циклоприсоединения

1*H*-Пиррол-2,3-дионы вступают в реакции термически и фотохимически инициируемого циклоприсоединения. В термически инициируемых реакциях циклоприсоединения с бутадиенами они выступают в качестве диенофилов. При этом возможна реализация двух направлений взаимодействия: с участием связи C4=C5 или кетонной карбонильной группы C3=O. Направление взаимодействия определяется стерической доступностью связи C4=C5. Использование кислот Льюиса в качестве катализаторов может изменить направление реакции. 4-Ацилзамещенные пирролдионы обычно выступают в реакции в качестве гетеродиенов, вступая во взаимодействие системой сопряженных связей C5=C4-C=O. Реакции циклоприсоединения с участием пирролдионов нашли применение в синтезе алкалоидов семейства *Erythrina* и *Amaryllidaceae*. Кроме этого на основе сигматропных перегруппировок продуктов [2 + 2]-циклоприсоединения разработаны методы синтеза недоступных или труднодоступных другими методами семичленных и каркасных азагетероциклов.

4-Арил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, генерируемые в ходе реакции из их аддуктов с этанолом, взаимодействуют с бутадиеном при температуре 150°C, давая 3а-арилгексагидроиндол-2,3-дионы с выходом 60-70% [33, 34].

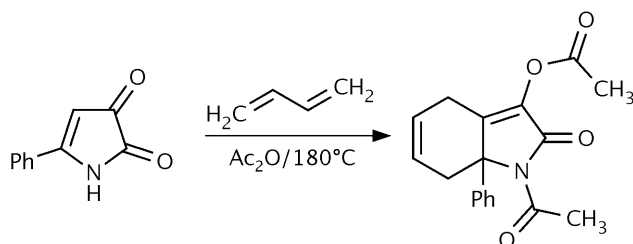
Схема 1.16



Ar = Ph; C₆H₃(OCH₂O)-3,4.

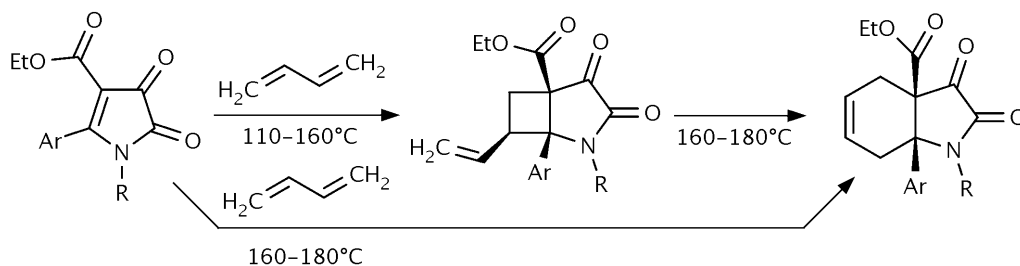
5-Арил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, в отличие от 4-арилзамещенных, оказались существенно менее реакционноспособны по отношению к бутadiену. Провести взаимодействие удалось лишь в уксусном ангидриде при 180°C. Продукт был выделен в виде 1-ацетил-3-ацетилокситерагидоиндол-2-она с выходом 5% [35].

Схема 1.17



5-Арил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы при взаимодействии с бутadiеном дают два типа продуктов в зависимости от температуры проведения реакции. При относительно низких температурах образуются 1,2-аддукты, а при высоких — 1,4-аддукты. 1,2-Аддукты при повышенных температурах претерпевают сигматропную перегруппировку с образованием 1,4-аддуктов. В случае 1-фенил замещенного пирролдиона выделены исключительно продукты [2 + 2]-циклоприсоединения, которые даже при температуре 200°C не перегруппировываются в 1,4-аддукты. Это указывает на сильную чувствительность сигматропной перегруппировки к природе заместителя при атоме азота пирролдионов [35, 36].

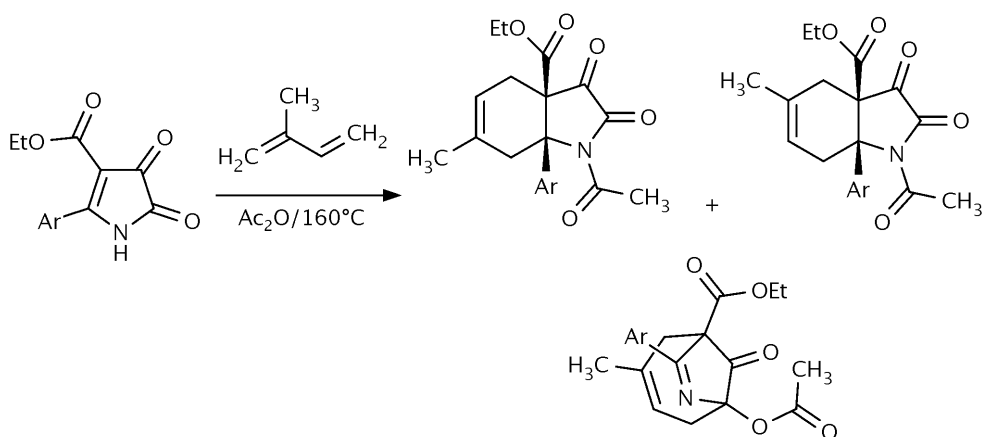
Схема 1.18



При взаимодействии 5-арил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионами с изопреном, проводимом в уксусном ангидриде при 160°C, получено три продукта: два региоизомерных 1,4-аддукта и 7-азабицикло[4.2.1]нонадиенон. Бициклические соединения образуются в

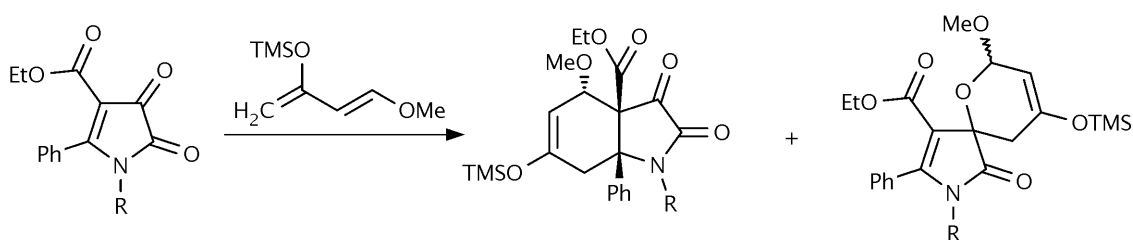
результате ацилирования атома кислорода лактамной карбонильной группы исходного пирролдиона и последующего $[4 + 4]$ -циклоприсоединения изопрена или в результате ацилирования лактамной карбонильной группы первоначально образующегося 1,2-аддукта и последующей $[3, 3]$ -сигматропной перегруппировки [37].

Схема 1.19



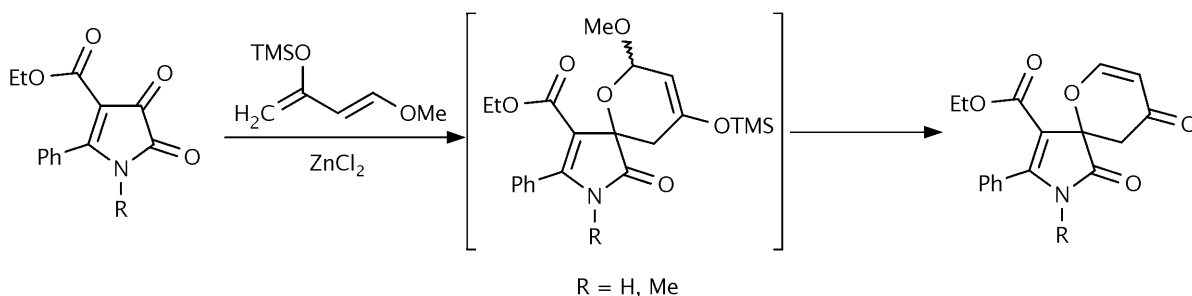
Взаимодействие 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с активированным диеном, 1-метокси-3-триметилсилилоксибутадиеном, проходит в более мягких условиях (при 130 °С, 10–30 мин) и с более высокими выходами (42–96%). Реакция протекает по связям $C4=C5$ и $C3=O$ с образованием соответствующих 1,4-аддуктов. Соотношение продуктов определяется объемом заместителя при атоме азота пирролдионов. Увеличении объема заместителя препятствует расположению фенильного кольца в плоскости пиррольного цикла, что в свою очередь затрудняет подход диена к связи $C4=C5$ [35, 38, 39]. В случае 1-незамещенного и 1-метилзамещенного пирролдионов образуется смесь продуктов, с преобладанием ен-аддуктов. В случае этильного и более объемных заместителей образуются только он-аддукты.

Схема 1.20



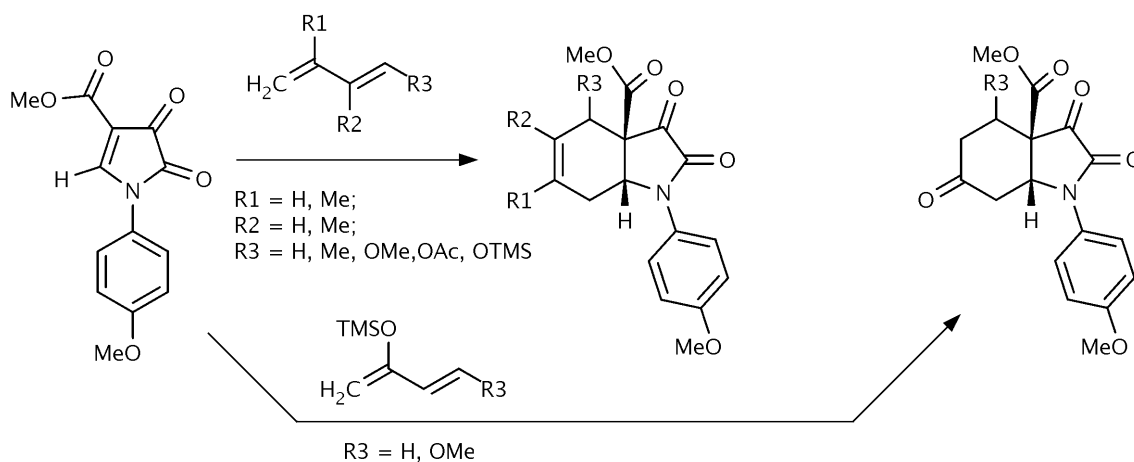
Добавление в реакционную массу ZnCl_2 не только существенно ускоряет реакцию, но и направляет диен на кетонную карбонильную группу независимо от объема заместителя при атоме азота пирролдионов. Так, в случае 1-незамещенного и 1-метилзамещенного пирролдионов в качестве продуктов реакции получены исключительно продукты присоединения диена к кетонной карбонильной группе пирролдионов [38].

Схема 1.21



Удаление фенильного заместителя из положения 5 5-фенил-4-алкоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов приводит к тому, что реакции с диенами, в том числе и активированными, протекают исключительно с участием связи $\text{C}4=\text{C}5$. Реакции проходят в соответствии с распределением зарядов в исходных молекулах. Исключение является изопрен, который дает в качестве продуктов смесь региоизомеров. 6-Триметилсилилокси замещенные продукты в условиях синтеза подвергаются гидролизу [40].

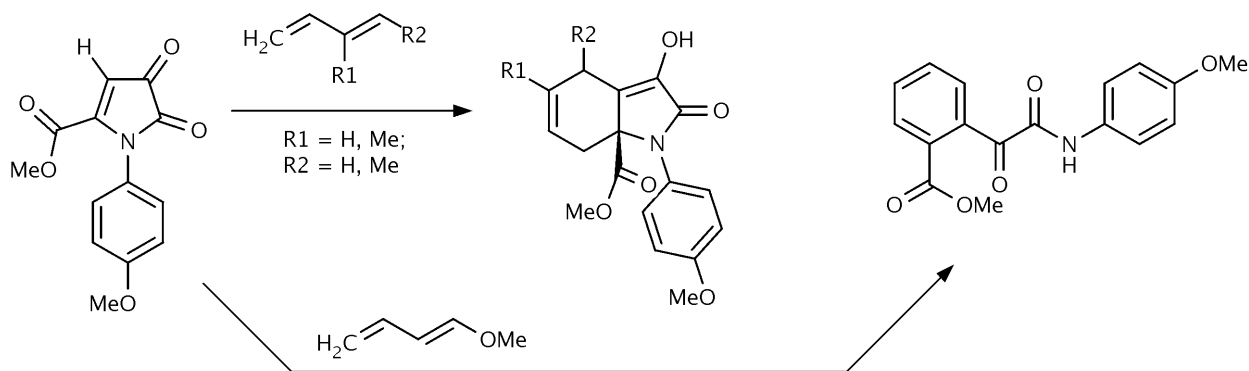
Схема 1.22



5-Метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дион также дает только ен-аддукты, выделяющиеся в виде таутомерных енолов. В

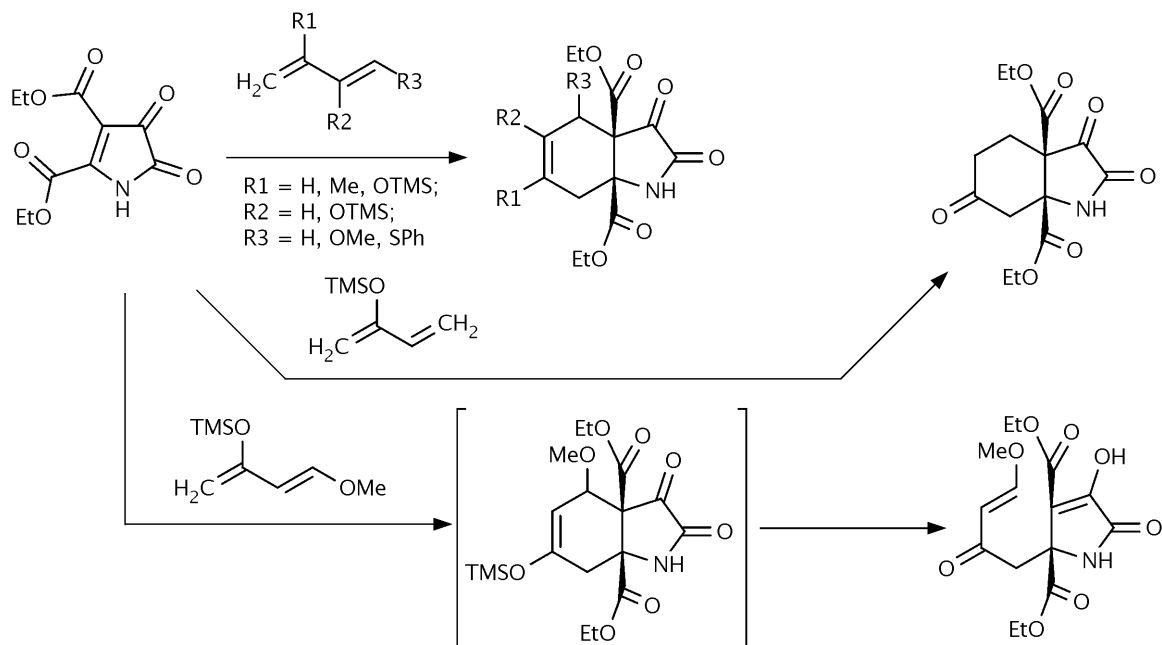
отличие от 4-метоксикарбонилпирролдиона взаимодействие 5-метоксикарбонилпирролдиона с изопреном приводит к образованию только одного аддукта, а взаимодействие с 1,3-пентадиеном дает смесь региоизомеров в соотношении 1 : 1. 1-Метоксибутадиеном дает не устойчивый аддукт, который при выделении переходит в амид 2-арил-2-оксоуксусной кислоты [40].

Схема 1.23



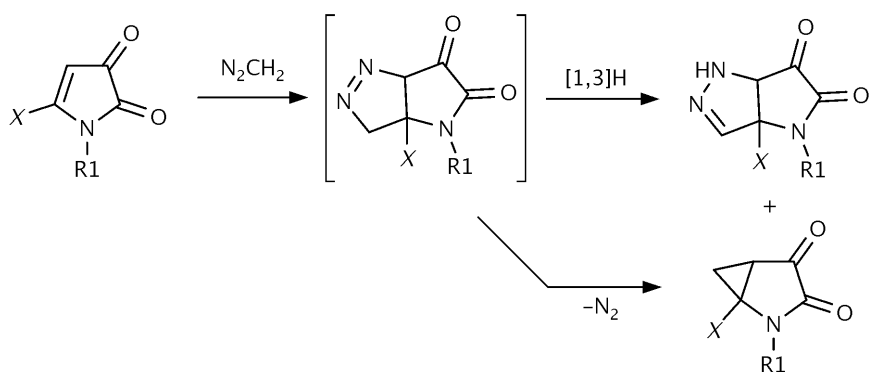
Аналогично, с участием только связи C4=C5, проходит взаимодействие диенов с 4,5-диэтоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионом. Аддукт, полученный из 2-триметилсилилоксибутадиена, подвергается в ходе реакции десилилированию с образованием индолтриона. Аддукт, полученный из 1-метокси-3-триметилсилилоксибутадиена, кроме этого подвергается децидцилизации по связи C3а–C4 с образованием замещенного 3-оксипиррол-2-она [41].

Схема 1.24



Аdditу́кты, образова́нные в результате $[3 + 2]$ -циклоприсоединения диазометана по связи $C4=C5$ 5-метокси- и 4-метилтио-1*H*-пиррол-2,3-дионов, являются неустойчивыми соединениями и в условиях синтеза претерпевают таутомеризацию с образованием пирролопиразолов и выделение азота с образованием 2-азабицикло[3.1.0]гексанов. Продукты образуются в примерном соотношении 1 : 1 [42].

Схема 1.25

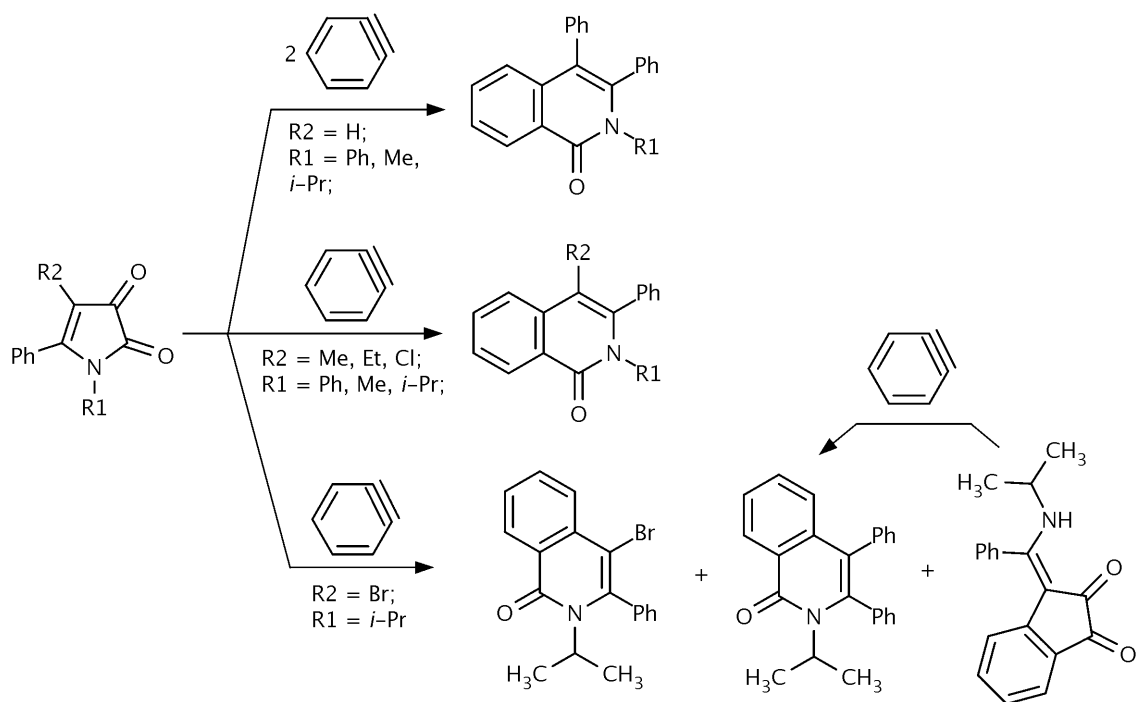


$X = OMe, SMe; R1 = Me, Ph, C_6H_4Me-4, C_6H_4OMe-4.$

1,5-Дифенил-, 1-метил- и 1-изопропил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с двукратным избытком бензина с образованием 4-фенилизохинолонов. Пирролдионы, содержащие в положении 4 алкильную группу или атом хлора, реагируют с бензином в соотноше-

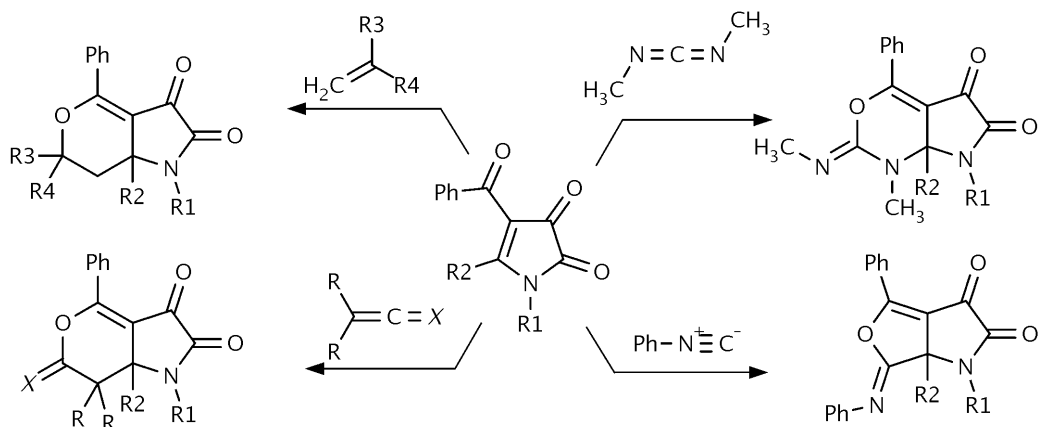
нии 1 : 1 с образованием соответствующих изохинолонов. В случае 4-бром-1-изопропил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона реакция с бензином приводит к образованию смеси продуктов — 4-бромизохинолона, 4-фенилизохинолона и индан-1,2-диона. Показано, что последнее соединение является промежуточным на пути к 4-фенилизохинолону. Введение в положение 5 объемной *трет*-бутильной группы делает протекание данной реакции не возможным [43].

Схема 1.26



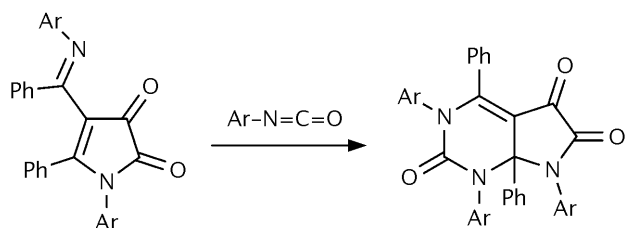
4-Бензоил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с активированными алкенами [2, 11, 44], кетенами, кетениминами и диметикарбодиимидом [26] по типу [4 + 2]-циклоприсоединения, а с фенилизоцианидом — по типу [4 + 1]-циклоприсоединения [6, 45] системой сопряженных связей C⁵=C⁴-C=O с образованием соответствующих конденсированных гетероциклических систем.

Схема 1.27



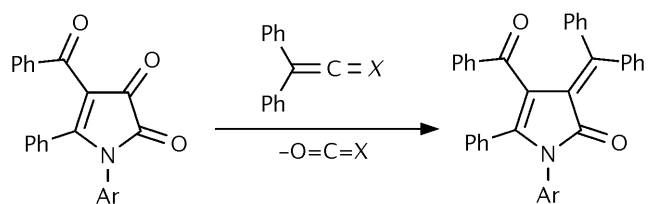
Аналогично по типу $[4 + 2]$ -циклоприсоединения протекает взаимодействие 1-арил-4-(α -арилимино)бензил-5-фенил-1H-пиррол-2,3-диона с арилизоцианатами. В качестве продуктов образуются пирроло[2,3-*d*]пиримидины [32].

Схема 1.28



В отличие от выше описанного реакции 1-арил-4-бензоил-5-фенил-1H-пиррол-2,3-дионов с дифенилкетеном и дифенилкетен-N-(4-метилфенил)-имином протекают с участием кетонной карбонильной группы пирролдионового цикла и образованием соответствующих 3-дифенилметиленипиррол-2-онов [46].

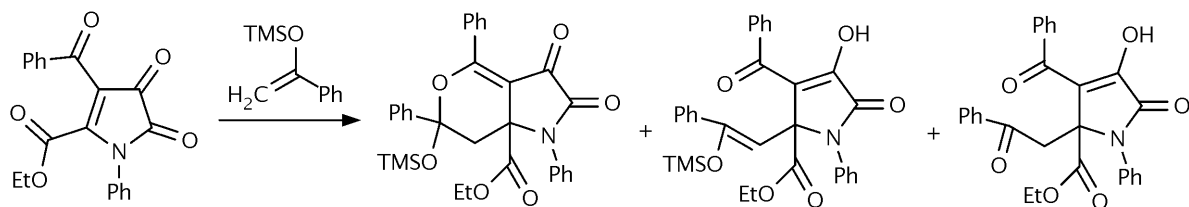
Схема 1.29



$\text{X} = \text{O}, \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$; $\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$.

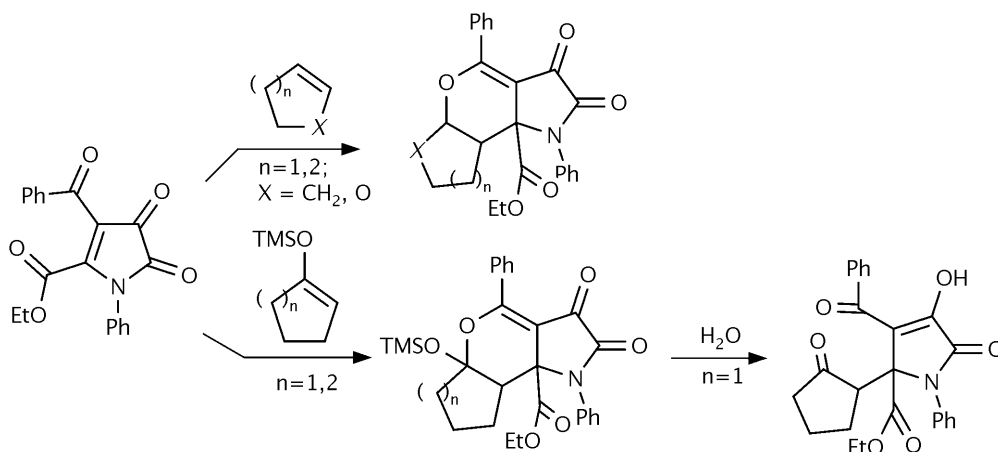
При взаимодействии 4-бензоил-5-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диона с α -триметилсилилоксистиролом, кроме соответствующего циклоаддукта, образуются продукт присоединения реагента к атому C5 и продукт его гидролиза [11].

Схема 1.30



Аналогично протекает взаимодействие 4-бензоил-5-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диона с цикlopентеном [11], циклогексеном [11], дигидрофураном [11] и дигидропираном [2, 11]. В случае 1-триметилсилилоксициклопентена первоначально образующийся [4 + 2]-циклоаддукт в условиях реакции подвергается гидролизу с последующим раскрытием пиранового цикла [2, 11]. В тоже время 1-триметилсилилоксициклогексен дает нормальный аддукт [11].

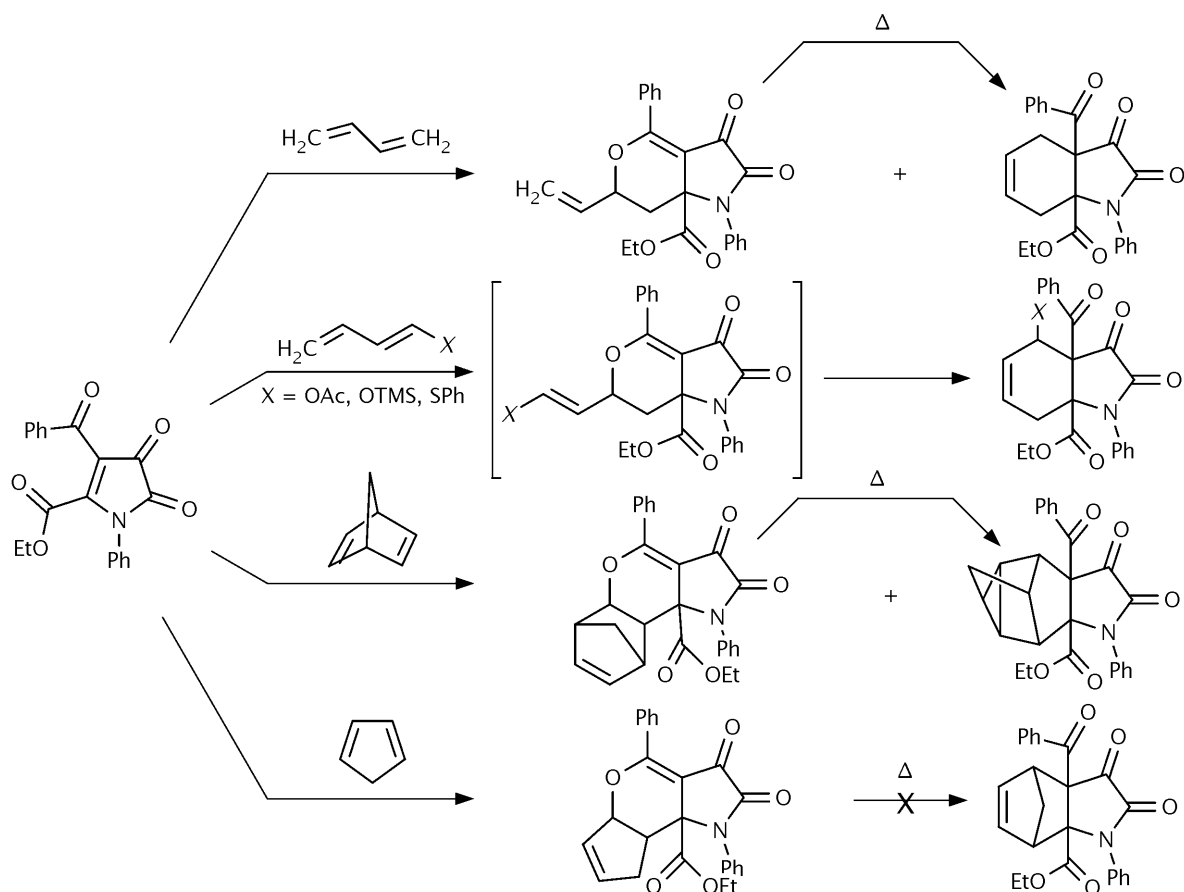
Схема 1.31



Диены присоединяются к замещенным 4-бензоил-1*H*-пиррол-2,3-дионам, как алкены, по типу [4 + 2]-циклоприсоединения. Первоначально образующиеся пирано[4,3-*b*]пирродионы в условиях синтеза в случае бутадиена частично, а в случае электроноизбыточных диенов полностью, подвергаются [3, 3]-сигматропной перегруппировке с образованием соответствующих гексагидроиндолов. Реакция с норборнендиеном также сопровождается [2, 2, 2]-перегруппировкой скелетного типа [44]. В отличие

от этого цикlopentadiен дает устойчивый аддукт, который даже при 180°C не дает продукта перегруппировки, что связано с невозможностью формирования переходного состояния согласованной перегруппировки, из-за ограничений, накладываемых на систему метиленовой группой, связывающей концы диеновой системы.

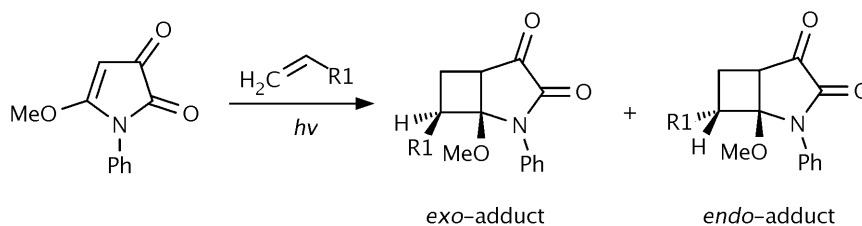
Схема 1.32



При облучении 1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с енолами и активированными алкенами по типу [2 + 2]-циклоприсоединения по связи C4=C5 пирролдиона с образованием азабицикло[3.2.0]гептандионов. Бициклы образуются в виде смеси *эндо*- и *экзо*-аддуктов, соотношение которых определяется структурой заместителя при двойной связи алкена. Часто первоначально образующиеся аддукты, вследствие их напряженности претерпевают разнообразные перегруппировки. Соответствующие продукты выделяются либо в виде примесей, либо являются основными продуктами реакции в зависимости от условий проведения синтеза. При этом пути трансформации *экзо*- и *эндо*-аддуктов существенно различаются.

5-Метокси-1*H*-пиррол-2,3-дион взаимодействует с электроноизбыточными алкенами при облучении с образованием смеси *эндо*- и *экзо*-аддуктов. В случае стирола основным продуктом является *экзо*-аддукт, а в случае алкенов активированных кислородсодержащими группами преобладает или является единственным *эндо*-аддукт [42].

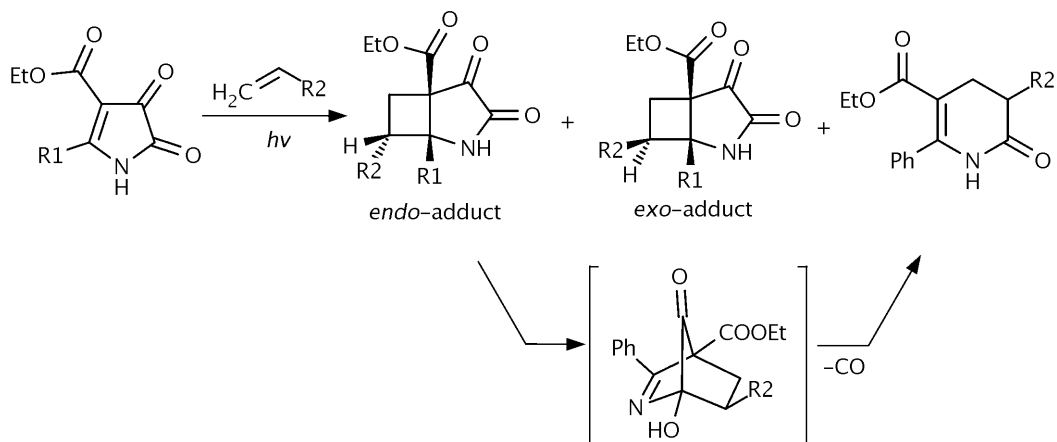
Схема 1.33



R1 = Ph, OEt, OPh, OC₆H₁₁.

Аналогичным образом ведут себя 5-фенил-4-этоксикарбонил- и 4,5-диэтоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы при фотохимически инициируемом взаимодействии с электроноизбыточными алкенами [47–52]. Отличием от выше описанного является образование с небольшими выходами в некоторых случаях тетрагидропиридин-2-онов. Последние образуются в результате сигматропной перегруппировки первоначально образующегося *эндо*-аддукта и последующего хелетропного декарбонилирования.

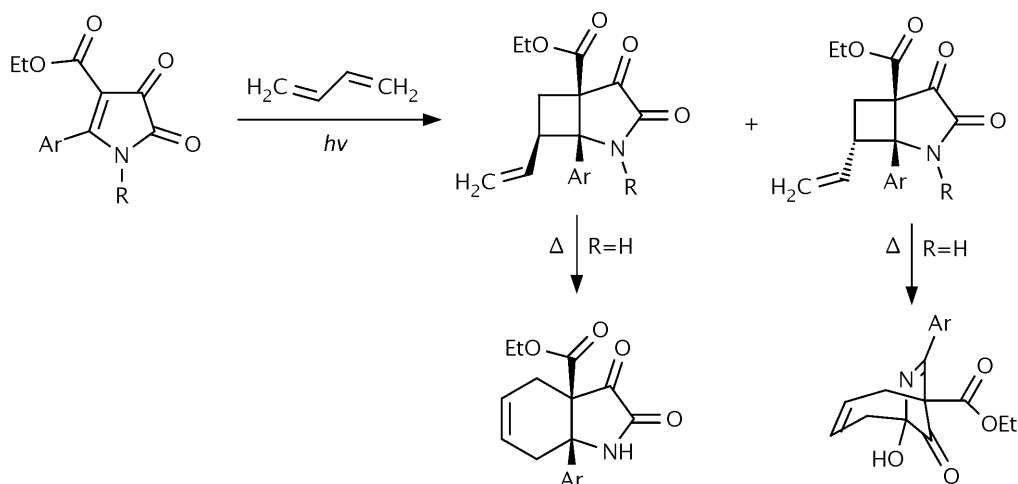
Схема 1.34



R1 = Ph, COOEt.

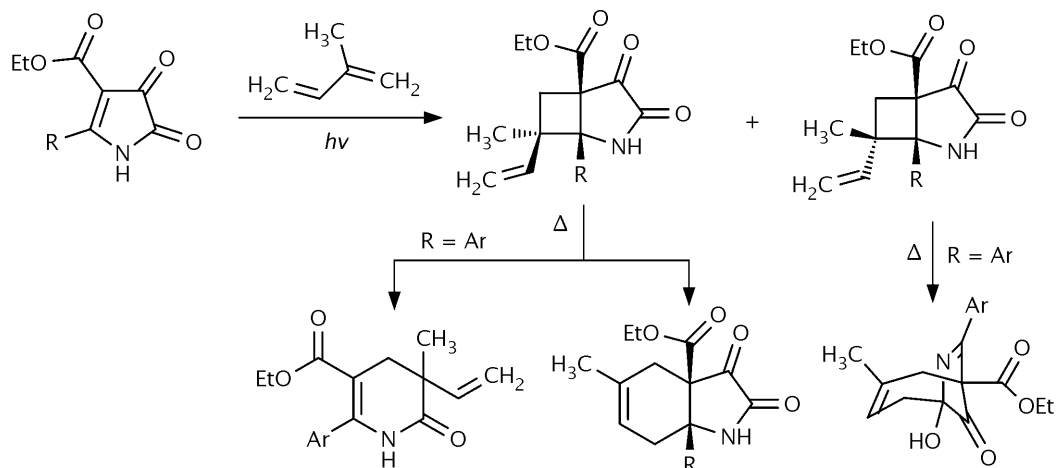
Взаимодействие 5-арил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с бутадиеном приводит к образованию смеси *экзо*- и *эндо*-аддуктов с перобладанием первого [36, 47, 49, 53, 54]. Аддукты, не содержащие заместителей при атоме азота, легко подвергаются термическим перегруппкам. При этом *экзо*-аддукты переходят в гексагидроиндолы вследствие [1, 3]-сигматропного сдвига, а *эндо*-аддукты — в 7-азабицикло[4.2.1]нона-3,7-диены вследствие [3, 3]-сигматропного сдвига [36, 54, 55].

Схема 1.35



Аналогично протекает реакция 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дион с изопреном. В отличие от вышеописанного термическая перегруппировка *экзо*-аддукта дает, наряду с гексагидроиндолом, небольшое количество тетрагидропиридин-2-она [37]. В случае 4,5-диэтоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диона зафиксировано образование только пары [2 + 2]-циклоаддуктов и гексагидроиндола.

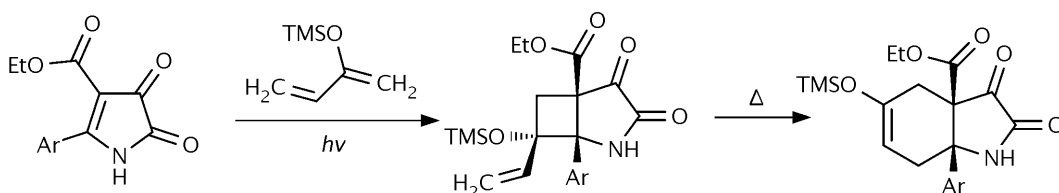
Схема 1.36



R = Ar, COOEt.

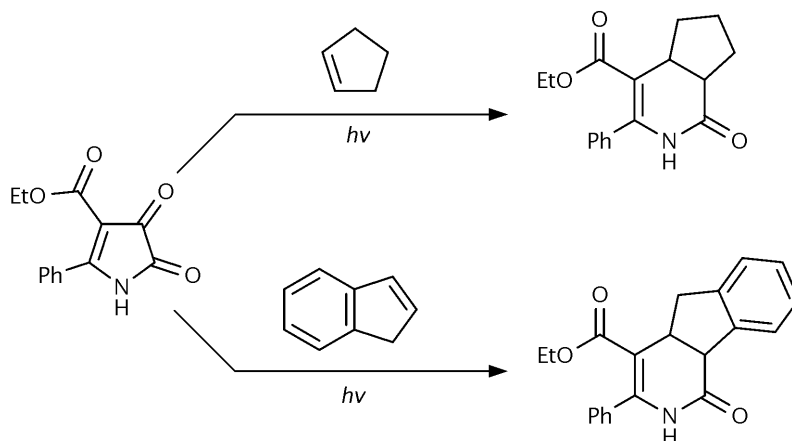
Более селективно протекает взаимодействие 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пирролдионов с 2-триметилсилилоксибутадиенами. В этом случае образуются только OTMS-эндо-аддукты, которые при нагревании перегруппировываются в соответствующие гексагидроиндолы [56–59].

Схема 1.37



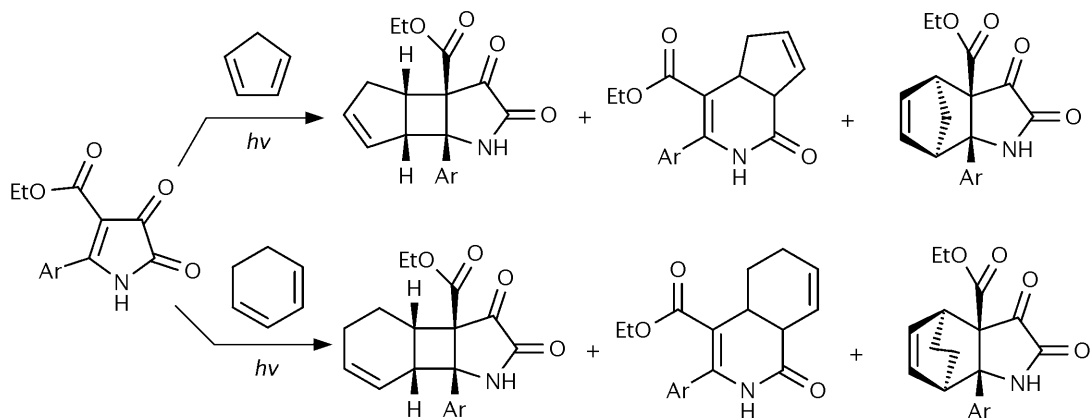
Использование в этой реакции пятичленных алкенов (циклопентена и индена) приводит к образованию соответствующих тетрагидропиридин-2-онов [60, 61].

Схема 1.38



Реакция фотоциклоприсоединения циклических диенов (циклопентадиена и циклогексадиена) к 4-арил-5-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диону приводит к образованию, кроме фотоаддуктов и тетрагидропиридин-2-онов, продуктов [4 + 2]-циклоприсоединения [61, 62]. Последние, как и тетрагидропиридин-2-оны, образуются в результате сигматропных перегруппировок первоначально образующихся продуктов [2 + 2]-циклоприсоединения.

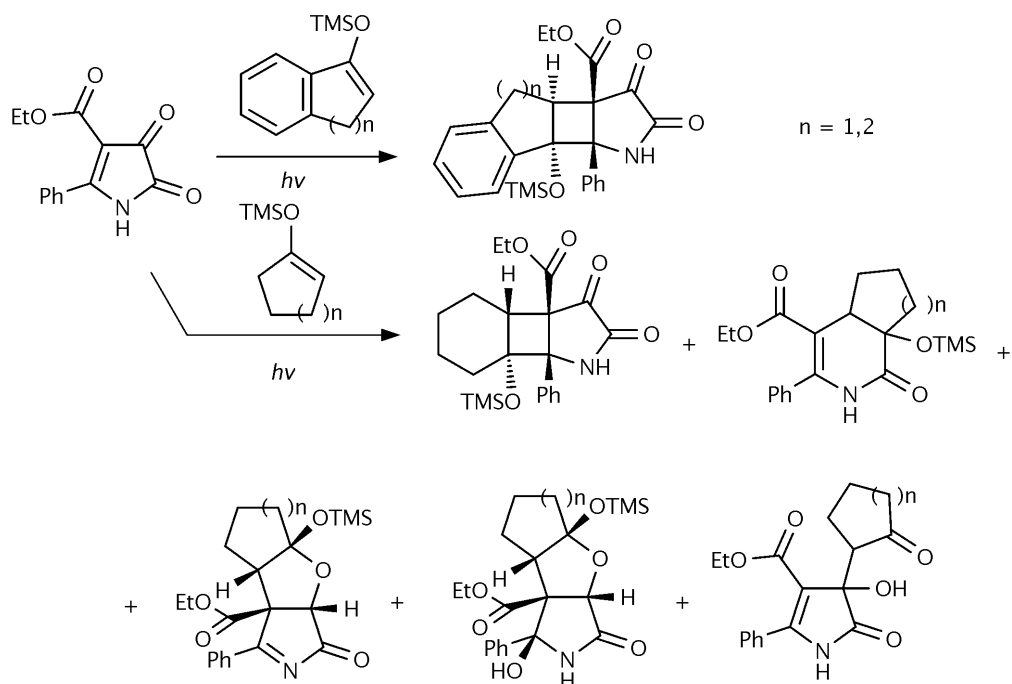
Схема 1.39



Ar = Ph, C₆H₄Me-4.

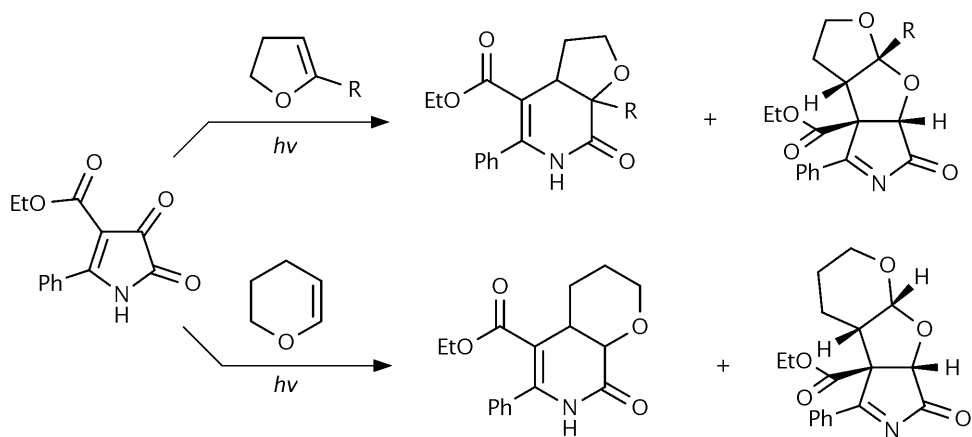
3-Метилсилилокси-1*H*-инден и 4-триметилсилилокси-1,2-дигидронафталин при облучении присоединяются к 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диону, давая соответствующие фотоаддукты [63]. В отличие от этого при взаимодействии триметилсилилоксициклопентена с указанным пирролдионом фотоаддукт в условиях реакции полностью переходит в продукты перегруппировок [63]. При этом наряду с тетрагидропиридин-2-оном, образующимся в результате сдвига сигма связи на атом С2 пирролдионного цикла, выделены продукт миграции сигма связи на атом кислорода кетонной карбонильной группы и его гидратная форма. Кроме этого получен 3-гидрокипирол-2-он, образующийся, по мнению авторов, в результате реакции [2 + 2]-циклоприсоединения реагента к кетонной карбонильной группе пирролдиона, гидролиза и последующего раскрытия оксетанового цикла. Аналогичные продукты образуются при использовании в качестве реагента триметисилилоксициклогесена [63]. Отличием является большая устойчивость первоначально образующегося фотоаддукта, который также удалось выделить.

Схема 1.40



Аналогичные перегруппировки претерпевают фотоаддукты 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-диона с дигидрофуранами и дигидропираном [63–65]. При этом *эндо*-аддукты перегруппировываются в тетрагидропиридин-2-оны, а *экзо*-аддукты претерпевают миграцию связи на атом кислорода кетонной карбонильной группы [65].

Схема 1.41

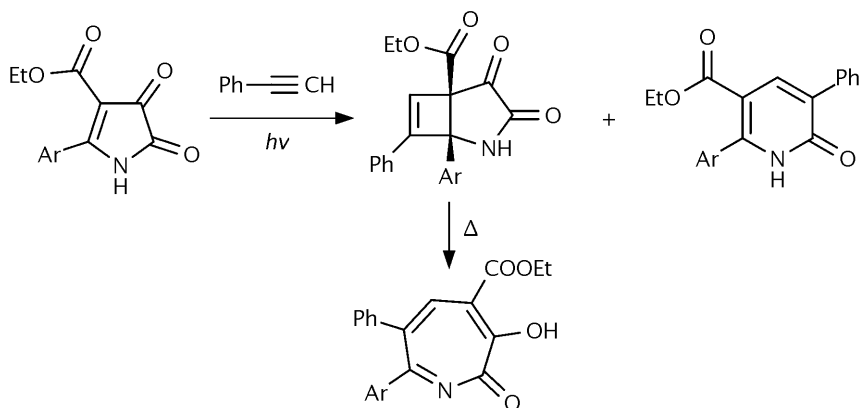


R = H, Me.

Фенилацетилен при облучении участвует в реакции [2 + 2]-циклоприсоединения по связи C4=C5 5-арил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов, давая соответствующие циклобутены в качестве ос-

новых продуктов и пиридин-2-оны. Нагревание цикlobутенов приводит к их перегруппировке в соответствующие азатрополоны [66, 67].

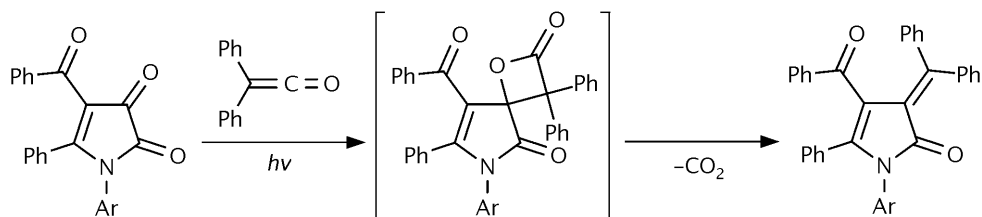
Схема 1.42



$\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$.

Дифенилкетен при облучении присоединяется к кетонной карбонильной группе пирролдионного цикла 1-арил-4-бензоил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов. Образующийся аддукт в условиях реакции распадается с выделением углекислого газа и образованием 3-дифенилметиленипиррол-2-онов [46].

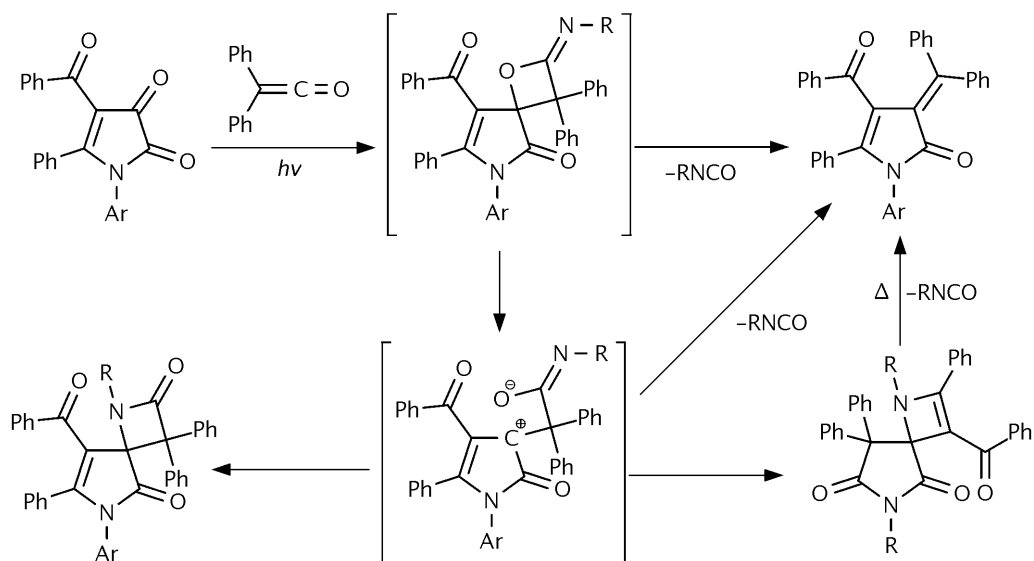
Схема 1.43



$\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$.

Фотохимически инициируемое взаимодействие этих пирролдионов с кетенимином приводит к образованию, кроме дифенилметиленипиррол-2-онов, 1,6-дiazаспиرو[3.4]окт-7-ен-2,5-дионов [46]. Кроме этого в случае 1-(4-метилфенил)-замещенного пирролдиона удалось выделить 1,6-дiazаспиرو[3.4]окт-2-ен-5,7-дион. Последнее соединение при нагревании переходит в дифенилметиленипиррол-2-он [46].

Схема 1.44



Ar = Ph, C₆H₄Me-4; R = C₆H₄Me-4.

1.1.3. Нуклеофильные превращения 1*H*-пиррол-2,3-дионов

Замещенные 1*H*-пиррол-2,3-дионы весьма склонны к реакциям с нуклеофильными реагентами. Простейшие представители ряда в этом отношении близки к изатинам. Образование того или иного типа продуктов, по мнению исследователей, изучавших эти реакции, объясняется сочетанием нескольких факторов:

- неароматичности пирролдионового цикла,
- влияния электроноакцепторных заместителей, повышающих частичный положительный заряд на одном из электронодефицитных атомов углерода C2, C3, C5 в цикле,
- стерического взаимодействия заместителей между собой, препятствующего их копланарному расположению и, следовательно, сопряжению с гетероядром,
- нуклеофильности и основности нуклеофильного реагента,
- условий проведения реакции.

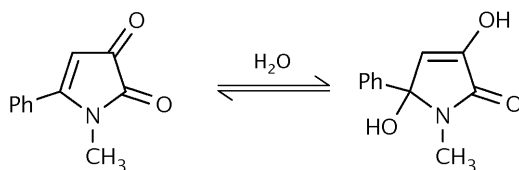
Как правило, NH- и OH-нуклеофилы взаимодействуют с пирролдионами в среде апротонных растворителей при слабом нагревании без катализаторов, в ряде случаев требуется сплавление реагентов.

Реакции с ОН-нуклеофилами

Еще в первых работах по синтезу 1*H*-пиррол-2,3-дионов отмечена их нестабильность в среде протонных растворителей. Высокая реакционная способность 1*H*-пиррол-2,3-дионов, по-видимому, является следствием неароматичности гетероцикла. Образование того или иного продукта в реакциях с ОН-нуклеофилами зависит от полярных и стерических свойств заместителей в положениях 1,4,5 пирролдионового ядра.

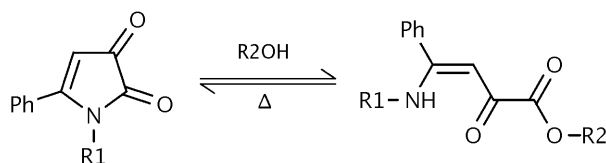
5-Фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионы при взаимодействии с водой и спиртами (метанолом и этанолом) дают два ряда продуктов в зависимости от строения заместителя при атоме азота. 1-Метил-5-фенил-1*H*-пирролдионы реагирует с водой, давая 3,5-дигидроксипирролон, вследствие присоединения реагента к атому С5. Присоединение воды является обратимым. Нагревание аддуктов приводит к регенерации исходного пирролдиона [68].

Схема 1.45



В отличие от выше описанной реакции 1-незамещенного [68] и 1-фенилзамещенного [69] 5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с ОН-нуклеофилами протекают с участием лактамной карбонильной группы и приводят к образованию после раскрытия цикла по связи N1–C2 соответственно 4-амино- и 4-фениламино-2-оксо-4-фенилбут-3-еновых и их эфиров. При нагревании продукты подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием исходных пирролдионов.

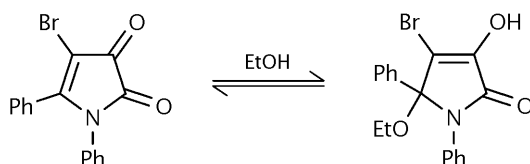
Схема 1.46



R1 = H, Ph; R2 = H, Me, Et.

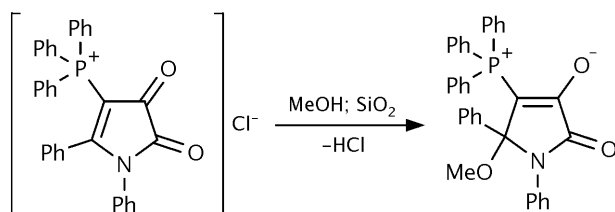
Интерсно, что введение атома брома в положение 4 1,5-дифенил-1*H*-пирролдиона меняет направление реакции со спиртами. В этом случае в качестве единственных продуктов получены 3-гидрокси-5-этоксипирролоны [69].

Схема 1.47



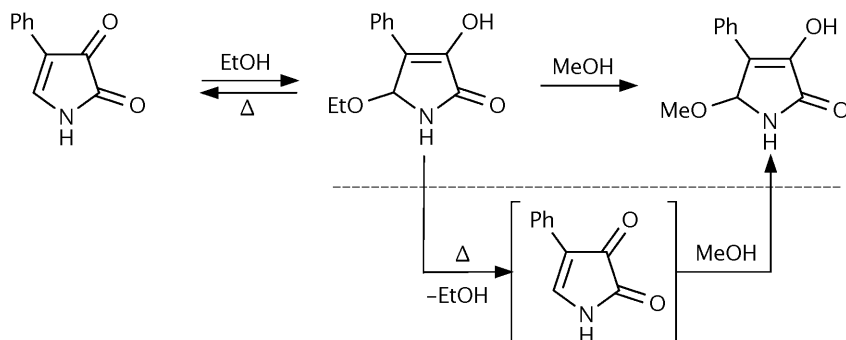
Аналогично поведение демонстрирует (4,5-диоксо-1,2-дифенил-4,5-дигидропиррол-3-ил)трифенилфосфония. Его элюирование метанолом через колонку с силикагелем приводит к образованию 5-метокси-2-оксо-1,5-дифенил-4-трифенилфосфино-2,5-дигидро-3-пиррололята [70] вследствие присоединения метанола к атому С5 пирролдионного цикла и последующего отщепления хлороводорода. Структура продукта подтверждена РСА.

Схема 1.48



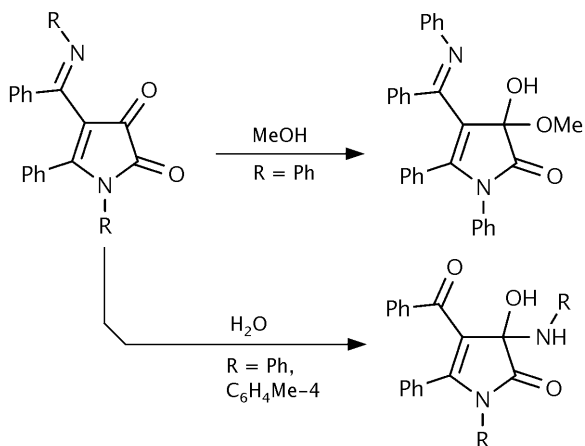
Перенос фенильного заместителя из положения 5 в положение 4 также направляет атаку нуклеофила на атом С5 пирролдионного цикла. 4-Фенил-1*H*-пиррол-2,3-дион при нагревании в этаноле переходит в 3-гидрокси-5-этоксипирролон. Присоединение этанола является обратимым, о чем свидетельствует появления ярко-красной окраски пирролдиона при нагревании аддукта в ДМСО. Авторами замечено, что добавление *n*-толуолсульфокислоты или триэтиламина существенно облегчает регенерацию пирролдиона. Перекристаллизация аддукта из метанола приводит к образованию 3-гидрокси-5-метоксипирролона через стадии отщепления этанола и последующего присоединения метанола, что также подтверждает обратимость реакции присоединения [33].

Схема 1.49



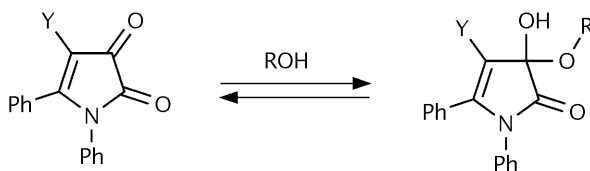
Описано присоединение метанола к кетонной карбонильной группе 1-арил-5-фенил-4-[фенил(арилимино)метил]-1*H*-пиррол-2,3-диона с образованием 3-гидрокси-3-метоксипирролона. Обработка этого пирролдиона водой приводит к формированию 3-ариламино-3-гидроксипирролона, по-видимому, вследствие присоединения воды к кетонной карбонильной группе, гидролиза имино группы и последующего замещения одной из гидроксильных групп фениламиногруппой по схеме отщепления-присоединения [71].

Схема 1.50



Аналогичные структуры были приписаны продуктам присоединения воды и этанола соответственно к 4-бензоил- [72] и 4-нитрил-1,5-дифенил-1*H*-пирролдионам [73].

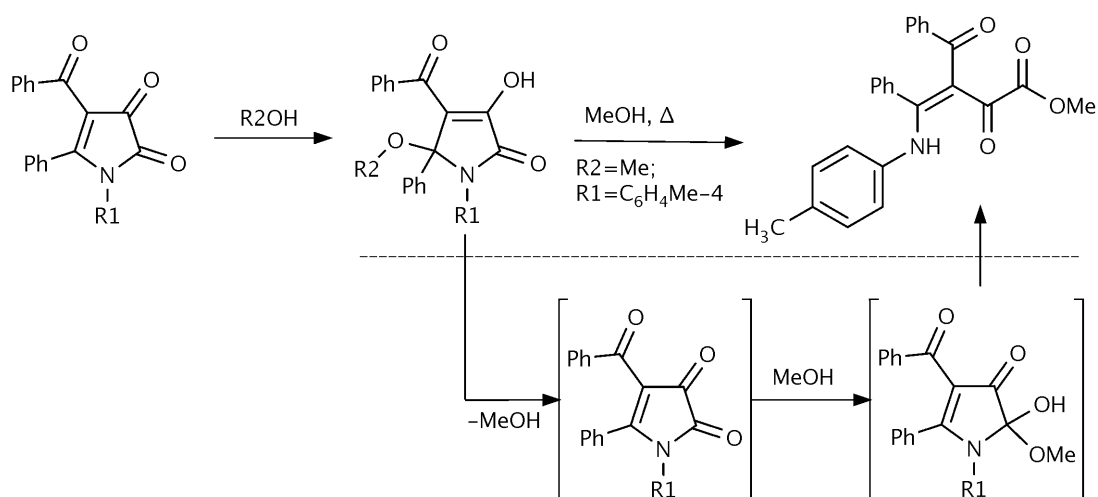
Схема 1.51



Y = CPh, CN; R = H, Et.

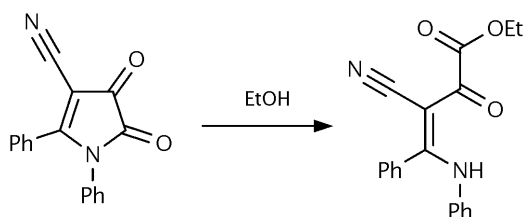
Позже эти данные были пересмотрены. На основании детального анализа спектральных данных и исследования продуктов методом РСА было установлено, что при взаимодействии 4-бензоилзамещенных пирролдионов с водой и метанолом в мягких условиях образуются соответственно 3,5-дигидрокси- и 3-гидрокси-5-метоксипирролоны. Кипячение 3-гидрокси-5-метоксипирролона в метаноле в течение нескольких часов приводит к образованию метилового эфира 3-бензоил-4-[(4-метилфенил)амино]-2-оксо-4-фенилбут-3-еновой кислоты, вследствие отщепления метанола, последующего его присоединения к лактамной карбонильной группе и раскрытия пиррольного цикла по связи N1–C2 [69].

Схема 1.52



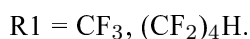
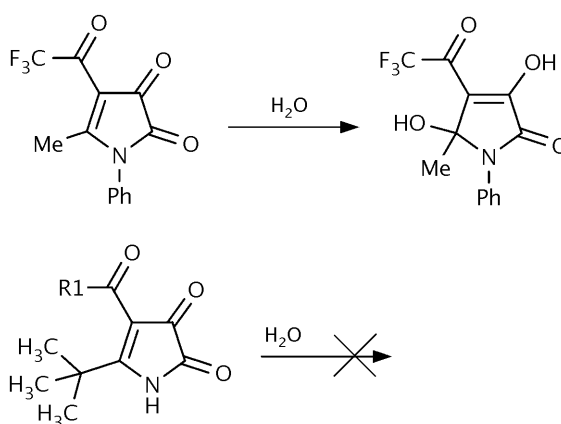
4-Нитрил-1,5-дифенил-1*H*-пиррол-2,3-дион при взаимодействии с этанолом даже в мягких условиях дает исключительно продукт дециклизации по связи N1–C2 [69].

Схема 1.53



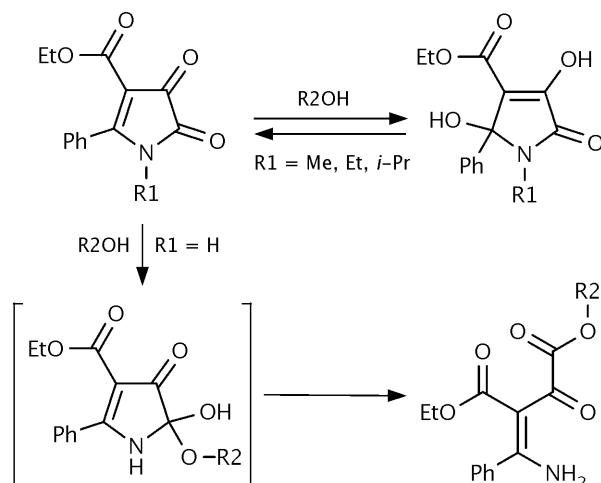
Описано взаимодействие 4-трифторацетил-5-метил-1-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона с водой. Реакция протекает с участием атома С5 и образованием соответствующего 3,5-дигидроксидигидропирролона. Интересно, что введение в положение 5 пирролдиона вместо метильной группы более объемного *трет*-бутильного заместителя и замена фенильного заместителя в положении 1 атомом водорода делает не восприимчивым к нуклеофильной атаке не только атом С5, но и лактамную карбонильную группу [74].

Схема 1.54



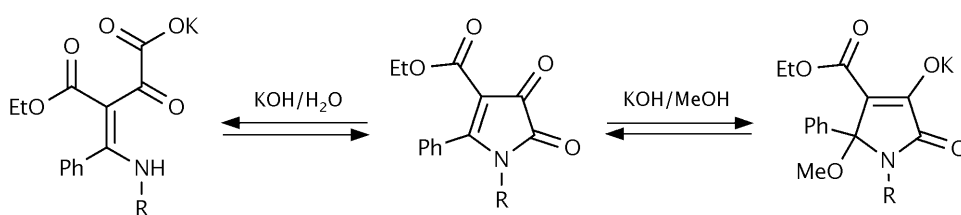
5-Фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы при взаимодействии с ОН-нуклеофилами дают два типа продуктов в зависимости от наличия или отсутствия заместителя при атоме азота. 1-Алкилзамещенные пирролдионы участвуют в реакции атомом С5 с образованием соответствующих дигидропирролонов [75, 76]. С другой стороны пирролдион, не содержащий заместителя при атоме азота, реагирует с участием лактамной карбонильной группой и образованием в качестве продуктов замещенной бут-3-еновой кислоты и ее эфиров [75].

Схема 1.55



Отмеченная зависимость направления реакции от заместителя при атоме азота исчезает при проведении взаимодействия в присутствии гидроксида калия. Авторами найлено, что в этом случае направление реакции определяется условиями проведения синтеза, а именно природой используемого растворителя. Проведение реакции в метаноле приводит к образованию продуктов присоединения метилата калия к атому C5. С другой стороны при добавлении водного раствора гидроксида калия к суспензии пирролдионов в дихлорэтано приводит к образованию продуктов дециклизации пирролдионов по связи N1–C2 [75].

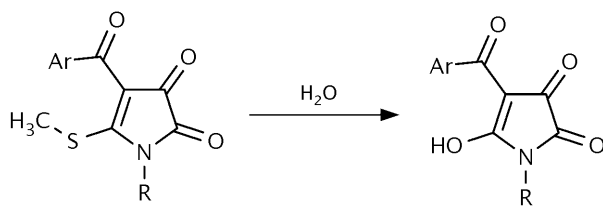
Схема 1.56



$R = \text{H, Me.}$

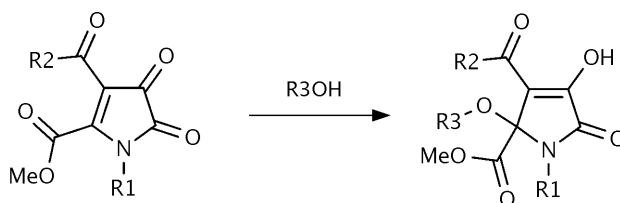
4-Ароил-5-(метилсульфанил)-1H-пирролдионы под действием воды переходят в 4-ароил-5-гидрокси-1H-пирролдионы, по-видимому, через стадии присоединения воды к атому C5 и последующего отщепления метантиола [77].

Схема 1.57



Введение метоксикарбонильной группы в положение 5 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов стабилизирует продукты присоединения ОН-нуклеофилов к атому С5 пирролдионного цикла [23, 25, 78–81].

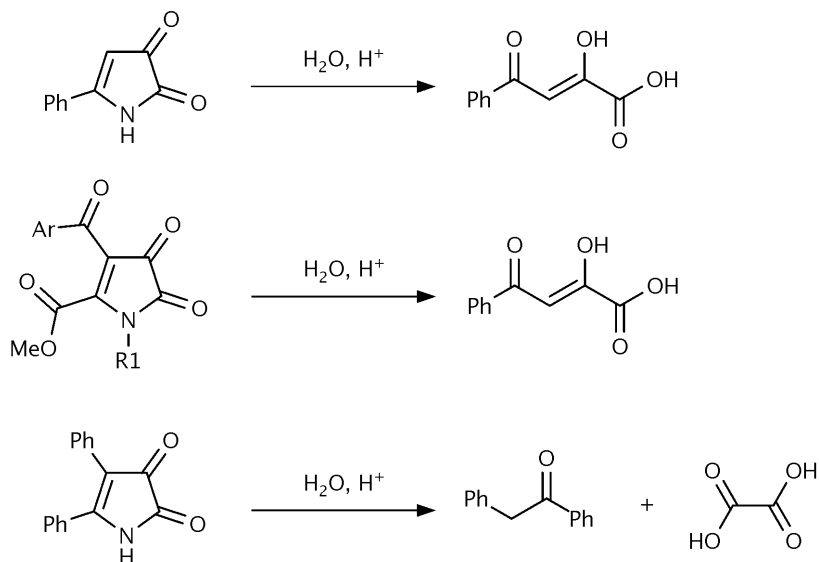
Схема 1.58



$R1 = -N=C(Ph)_2$, $N=C(Ph)C_6H_4Br-2$; $R2 = Ph$, $t-Bu$; $R3 = H$, Me .

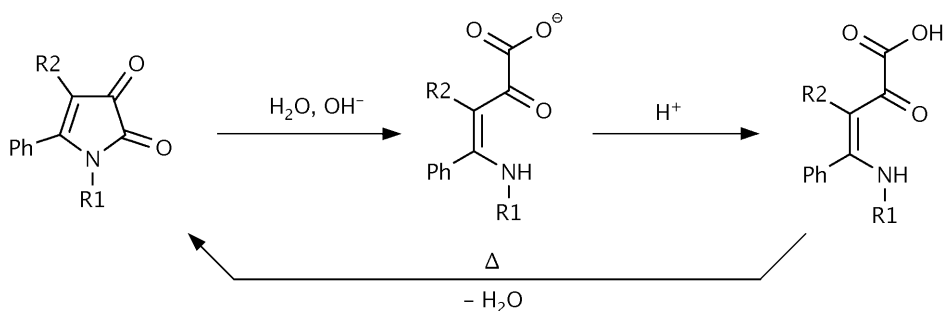
Кислотный гидролиз 5-фенил- и 4-ароил-5-метоксикарбонил приводит к формированию ароилпировиноградных кислот. В случае 4,5-дифенил-1*H*-пирролдиона образуются фенилбензилкетон и щавелевая кислота [78, 82, 83].

Схема 1.59



В отличие от кислотного гидролиза под действием щелочей пирроидоны раскрываются по связи N1–C2 с образованием соответствующих солей 4-амино-2-оксобут-3-еновых кислот. Последние при подкислении переходят в соответствующие кислоты, которые при нагревании циклизируются с образованием исходных пирролдионов [75, 82–85].

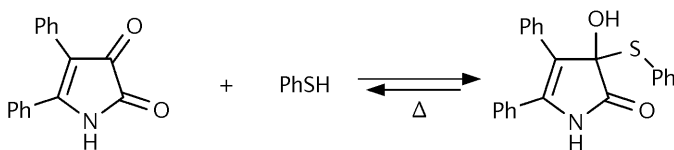
Схема 1.60



Реакции с SH-нуклеофилами

Фенилмеркаптан присоединяется атомом серы к кетонной карбонильной группе 4,5-дифенил-1*H*-пиррол-2,3-диона. Образующийся аддукт не стоек и легко распадается на исходные соединения при нагревании [86].

Схема 1.61



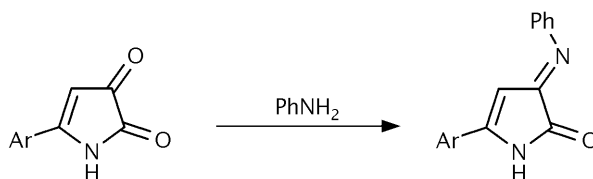
Реакции с аминами

Реакции с аминами протекают, как и в случае OH-нуклеофилов, по двум основным направлениям: с участием атома C5 или лактамной карбонильной группы пирролдионного цикла. На направление реакции оказывают влияние как электрофильность пирролдионного цикла (наличия или отсутствия электроноакцепторных заместителей), так и от нуклеофильность используемого амина. Кроме этого есть примеры протекания

реакции с участием кетонной карбонильной группы. В некоторых случаях изменения структуры конечного продукта можно добиться изменением условий проведения синтеза.

Взаимодействие 5-(4-метилфенил)-1*H*-пирролдиона с анилином протекает с участием кетонной карбонильной группы и приводит к образованию соответствующего 3-фенилиминопирролона [84].

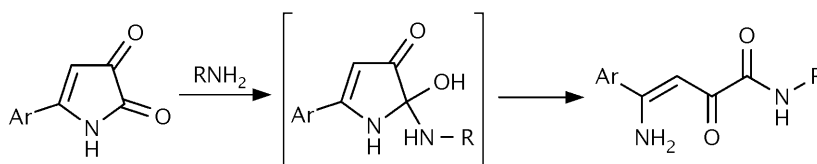
Схема 1.62



Ar = C₆H₄Me-4.

При взаимодействии 5-арил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с аммиаком и метиламином реакция протекает с участием лактамной карбонильной группы. Первоначально образующиеся аддукты раскрываются по связи N1–C2 с образованием соответствующих амидов 4-амино-4-арил-2-оксобут-3-еновой кислоты [84].

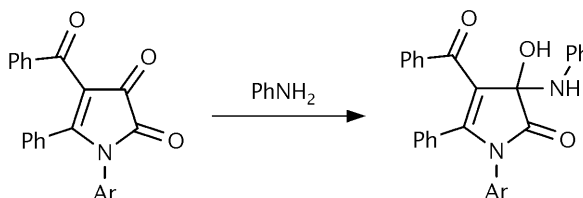
Схема 1.63



Ar = C₆H₄Me-4; R = H, Me.

Коленцом с сотрудниками было описано обратимое присоединение аналина к кетонной карбонильной группе 4-бензоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов [87].

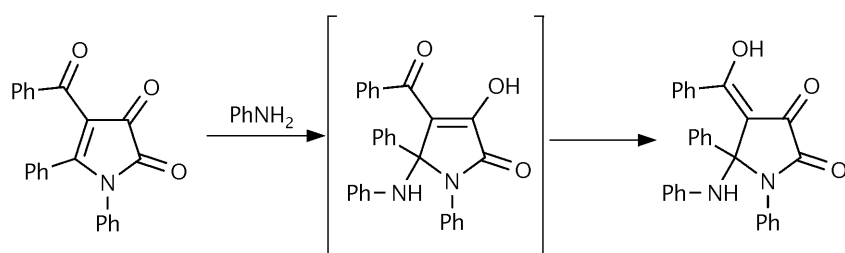
Схема 1.64



Ar = Ph, C₆H₄Me-4.

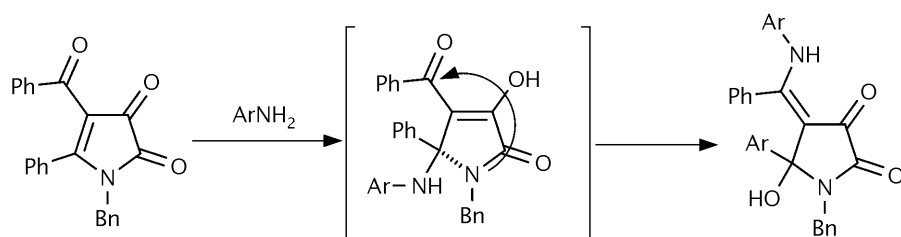
Позже структура этих продуктов была пересмотрена. На основании анализа углеродного спектра аддукта, полученного взаимодействием меченного изотопами углерода в положениях 2 и 3 пирролдиона с анилином, ему была приписана структура 4-[гидрокси(фенил)метилен]-1,5-дифенил-5-(фениламино)пирролидин-2,3-диона [69].

Схема 1.65



Продукт присоединения ариламина к 1-бензил-4-бензоил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диону, при длительном выдерживании в растворе, рециклизуется с образованием 1-бензил-5-гидрокси-5-фенил-4-[фенил(фениламино)метилен]пирролидин-2,3-диона вследствие раскрытия цикла по связи N1–C5 и присоединения амидной группы NH к кетонной группе бензоильного фрагмента [88].

Схема 1.66

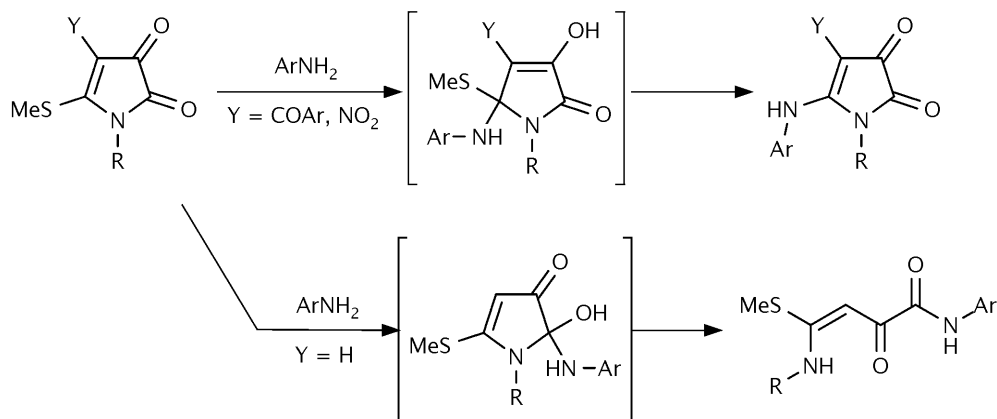


Ar = C₆H₄Me-4.

5-(Метилсульфанил)-1*H*-пирролдионы, содержащие в положении 4 ароильную или нитрогруппу, реагируют с ариламином атомом C5. В условиях синтеза образующиеся аддукты неустойчивы и претерпевают отщепление метантиола с образованием соответствующих 5-ариламино-1*H*-пирролдионов [69, 77]. В отличие от этого 4-незамещенный 5-(метилсульфанил)-1*H*-пирролдионы под действием анилина дает анилид

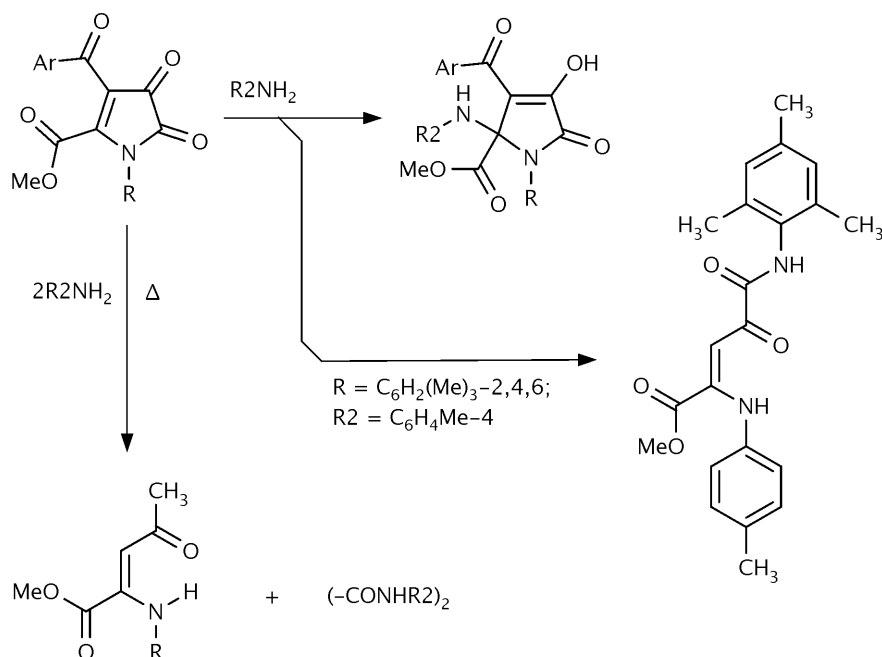
3-фениламино-2-оксобут-3-еновой кислоты [69], образующийся вследствие присоединения реагента к лактамной карбонильной группе и последующего раскрытия цикла по связи N1–C2.

Схема 1.67



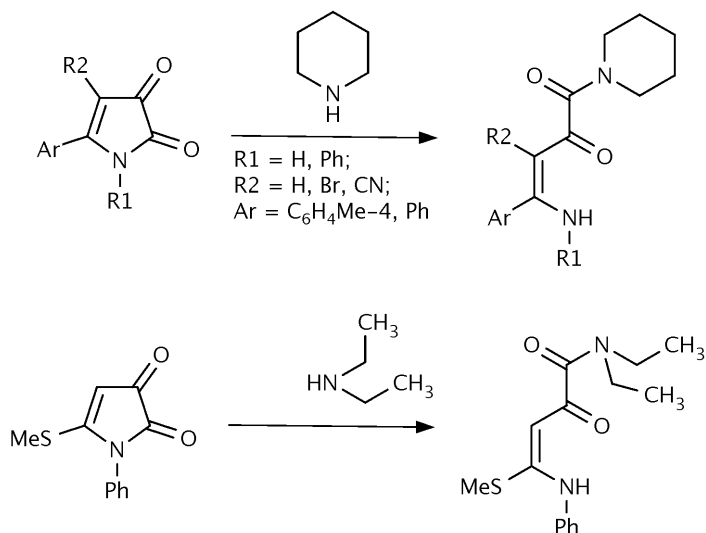
4-Ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пирролдионами присоединяют ариламины в мягких условиях к атому C5. Вслучае 1-мезитилзамещенного пирролдиона образующийся аддукт раскрывается по связи N1–C5 с образованием соответствующего амида 4-ариламино-2-оксобут-3-еновой кислоты. Проведение реакции в среде кипящего бензола с двукратным избытком ариламина приводит к разрушению пирролдионного цикла по связям N1–C5 и C3–C4 с образованием амидов щавелевой кислоты и эфиров 2-ариламино-4-арил-4-оксобут-2-еновых кислот [79].

Схема 1.68



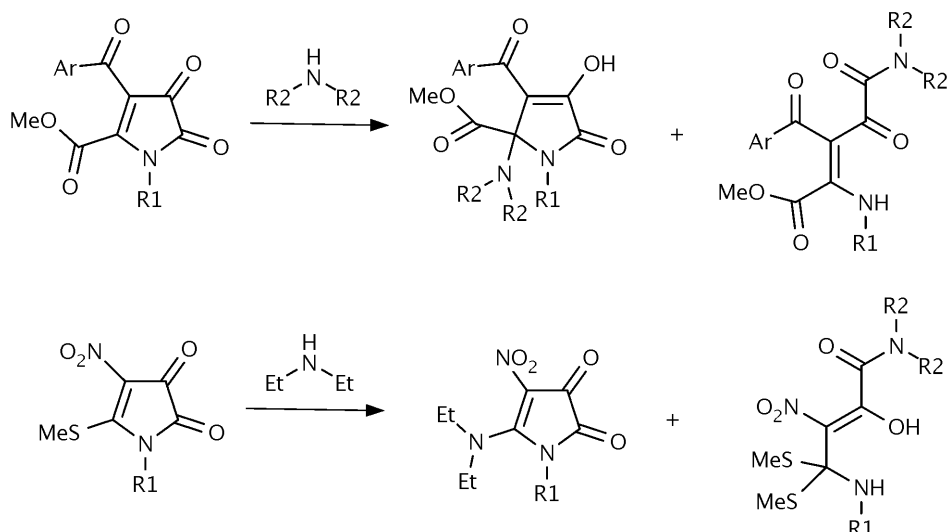
Вторичные амины при взаимодействии с 1*H*-пиррол-2,3-дионами обычно присоединяются к лактамной карбонильно группе с последующим раскрытием пирролдионового цикла по связи N1–C2 и образованием соответствующих амидов 4-амино-2-оксо-бут-3-еновых кислот [69, 84].

Схема 1.69



4-Ароил-5-метоксикарбонил- и 4-нитро-5-(метилсульфанил)-1*H*-пиррол-2,3-дионы при взаимодействии с вторичными аминами дают смеси продуктов. В первом случае, кроме производных 4-аминобут-3-еновых кислот, образуются продукты присоединения амина к атому C5 [89], а во втором — продукт замещения метилсульфанильной группы аминогруппой. Выделяющийся во втором случае метантиол присоединяется к двойной углерод-углеродной связи амида 4-амино-2-оксобут-3-еновой кислоты [69].

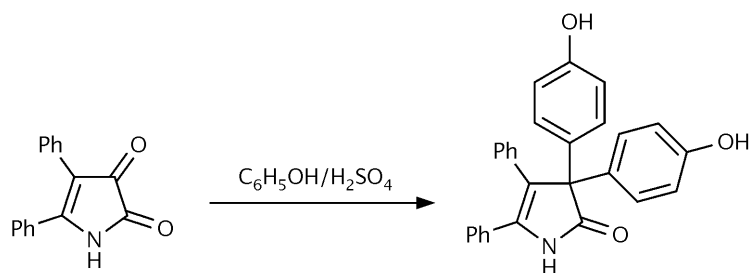
Схема 1.70



Реакции с СН-нуклеофилами

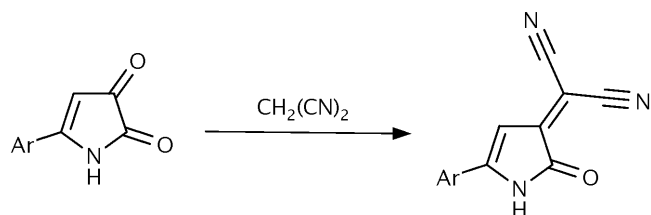
4,5-Дифенил-1*H*-пиррол-2,3-дион в присутствии концентрированной серной кислоты вступает в реакцию конденсации с фенолом. Реакция проходит с участием кетонной карбонильной группы пирролдиона и приводит к образованию 3,3-ди(4-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1*H*-пиррол-2-она [86].

Схема 1.71



Динитрил малоновой кислоты в мягких условиях взаимодействует с 5-(4-метилфенил)- [84] и 5-метокси- [90] 1*H*-пиррол-2,3-дионами. Реакция протекает с участием метиленовой группы динитрила малоновой кислоты и кетонной карбонильной группы 1*H*-пиррол-2,3-дионов с образованием соответствующих продуктов кротоновой конденсации [84, 90].

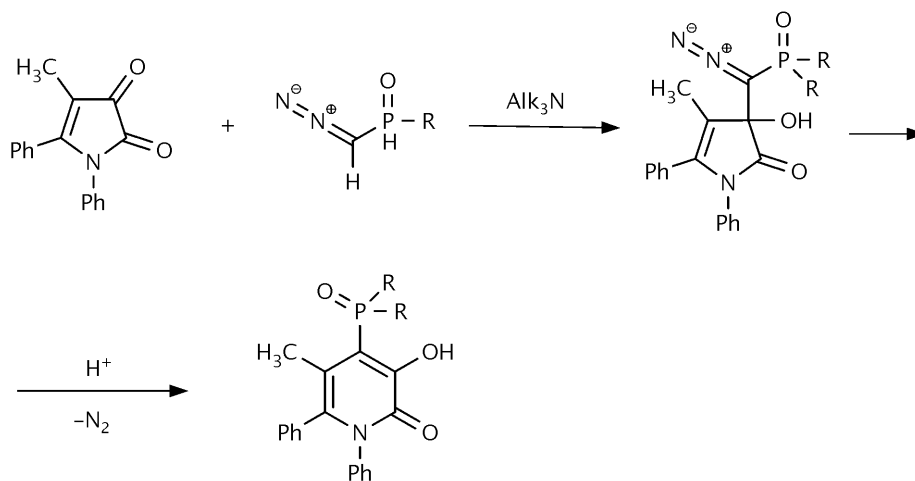
Схема 1.72



Ar = C₆H₄Me-4.

Фосфорилдiazометаны в присутствии триалкиламинов ведут себя по отношению к 4-метил-1,5-дифенил-1*H*-пиррол-2,3-диону как СН-нуклеофилы. Реакция протекает с участием кетонной карбонильной группы пирролдиона и приводит к образованию соответствующих 3-гидрокси-пиррол-2-онов. Аддукты в кислой среде выделяют азот и перегруппировываются в соответствующие пиридин-2-оны [91].

Схема 1.73



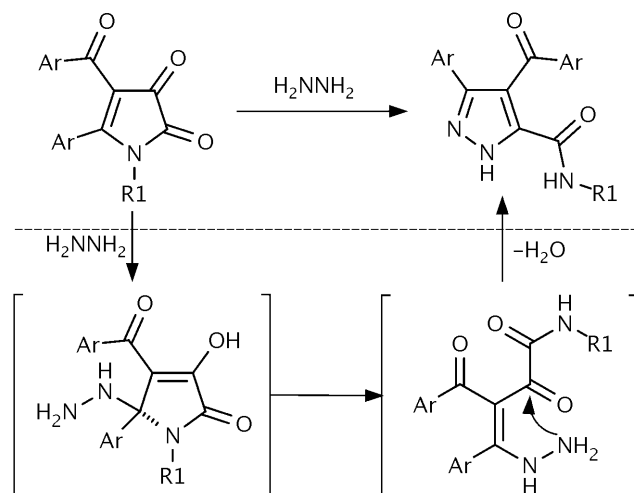
R = Ph, OMe.

Взаимодействие 1-бензил-4-бензоил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона с диэтоксиэтиленом приводит к образованию 1-бензил-4-бензоил-3-гидрокси-5-фенил-4-этоксикарбонилметил-2,5-дигидропиррол-2-она [92]. По мнению авторов продукт образуется в результате присоединения электроноизбыточного атома углерода к атому С5 пирролдиона и последующего гидролиза в условиях синтеза образующегося аддукта.

Схема 1.74

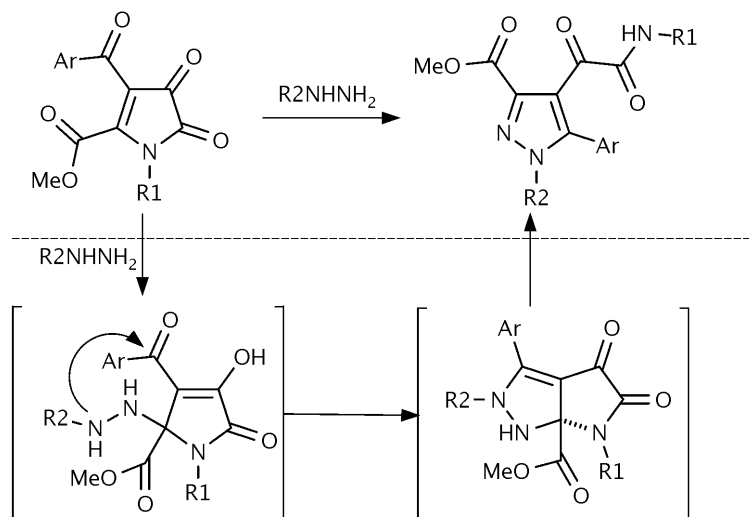
происходит присоединение гидразина к атому C5 пирролдионов, аналогично их взаимодействию с первичными аминами. Далее в зависимости от структуры заместителя в положении 5 пирролдионного цикла происходит либо раскрытие пиррольного цикла по связи N1–C5 и последующая циклизация с участием более электрофильной кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента, либо циклизация с участием кетонной карбонильной группы ароильного заместителя и последующее раскрытие пиррольного цикла по связи N1–C5. Первое из указанных направлений реализуется в случае взаимодействия 4-ароил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с гидразином, приводящего к образованию 3-арил-4-ароил-1*H*-пиразол-5-карбоксамидов [97].

Схема 1.77



Реализация второго направления наблюдается в случае 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пирролдионов, взаимодействие которых с гидразинами приводит к образованию метил 5-арил-4-[(арилкарбамоил)карбонил]-1*H*-пиразол-3-карбоксилатов. По-видимому, такое изменение направления реакции связано с более электроноакцепторными свойствами метоксикарбонильной группы по сравнению с арильной, что затрудняет раскрытие пирролдионного цикла, происходящее теперь только после замыкания пиразольного цикла [98].

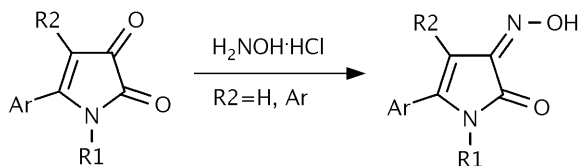
Схема 1.78



Реакции с гидросиламином

5-Арил- и 4,5-диарил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с гидрохлоридом гидросиламина, подобно их взаимодействию с первичными аминами и гидразинами, кетонной карбонильной группой с образованием соответствующих оксимов [82, 94].

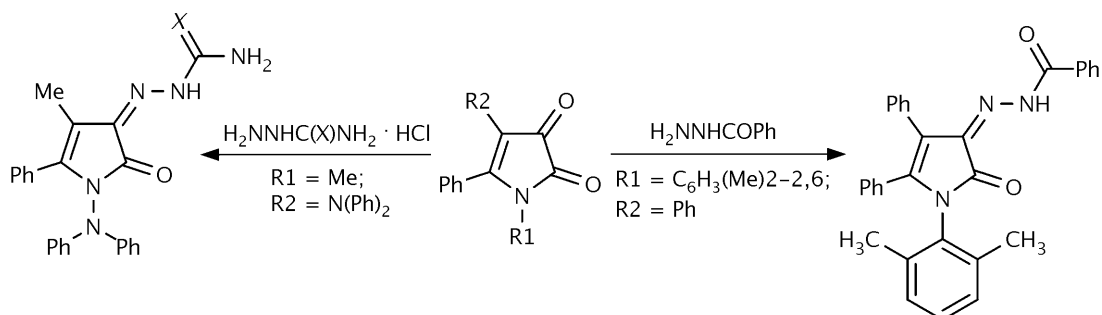
Схема 1.79



Реакции с гидразидом и семикарбазидами

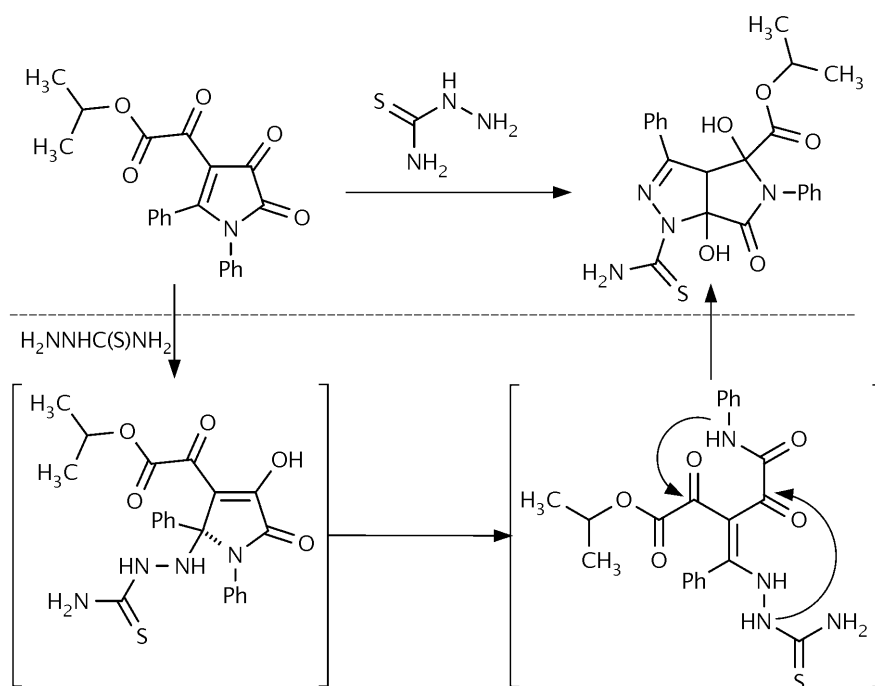
Капуано и Мёрсдорф описали взаимодействие 4,5-дифенил-1*H*-пирролдиона с гидразидом бензойной кислоты [96], а Коленц — взаимодействие 4-метил-5-фенил-1*H*-пирролдионов с гидрохлоридами семикарбазида и тиосемикарбазида [27]. В этих случаях реагенты ведут себя как моноклеофилы, атакуя наиболее нуклеофильной аминогруппой кетонную карбонильную группу пирролдионов.

Схема 1.80



Появление изопропоксалильного заместителя в положении 4 меняет как направление первоначальной атаки, так и поведение тиосемикарбазида, который в этом случае ведет себя как 1,2-NH,NH-бинуклеофил. В качестве продукта реакции образуется 1,3a,4,5,6,6a-гексагидропирроло[3,4-*c*]пиразол вследствие присоединения наиболее нуклеофильной аминогруппы реагента к атому C5, раскрытия цикла по связи N1–C5, внутримолекулярной циклизации с участием вторичной аминогруппы реагента и кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента и последующего присоединения амидной группы NH и кетонной карбонильной группы изопропоксалильного фрагмента [99].

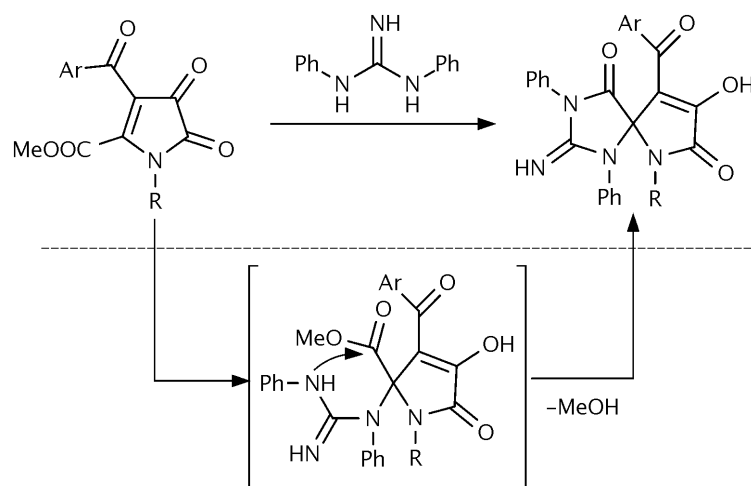
Схема 1.81



Реакции с 1,3-NH,NH-бинуклеофилами

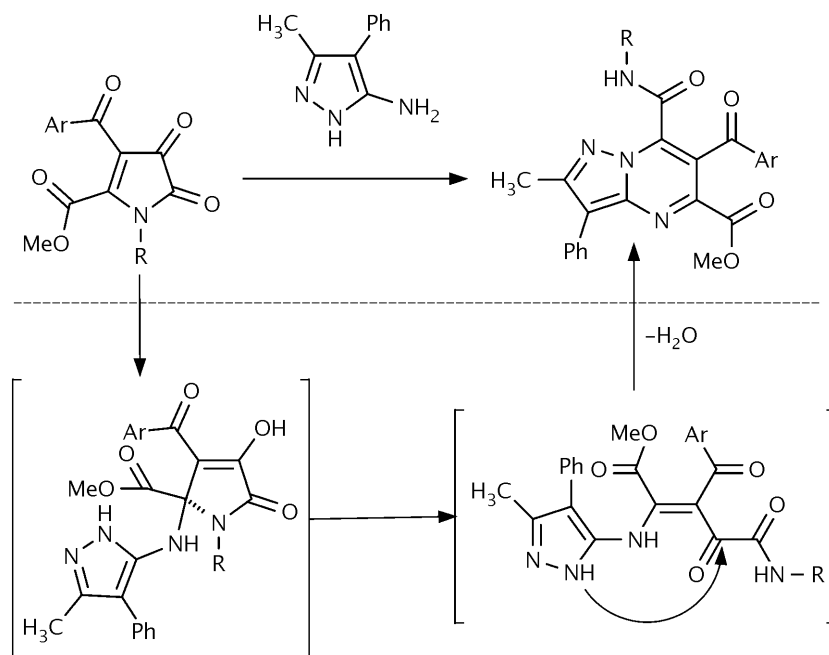
Дифенилгуанидин на первой стадии реакции присоединяется вторичной аминогруппой, как и другие NH-нуклеофилы, к атому C5 4-ароил-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дион-нов. Последующая внутримолекулярная циклизация с участием вторичной аминогруппы и метоксикарбонильного фрагмента приводит к формированию триазаспиро[4.4]нон-3-енов [100, 101].

Схема 1.82



По-другому протекает взаимодействие этих пирролдионов с аминопиразолом. В качестве продуктов реакции образуются пиразоло[1,5-*a*]пиримидины вследствие присоединения первичной аминогруппы реагента к атому C5, последующей дециклизации пиррольного цикла по связи N1–C5 и последующего замыкания пиридинового цикла в результате взаимодействия эндоциклической аминогруппы реагента с кетонной карбонильной группой оксамоильного фрагмента [102, 103].

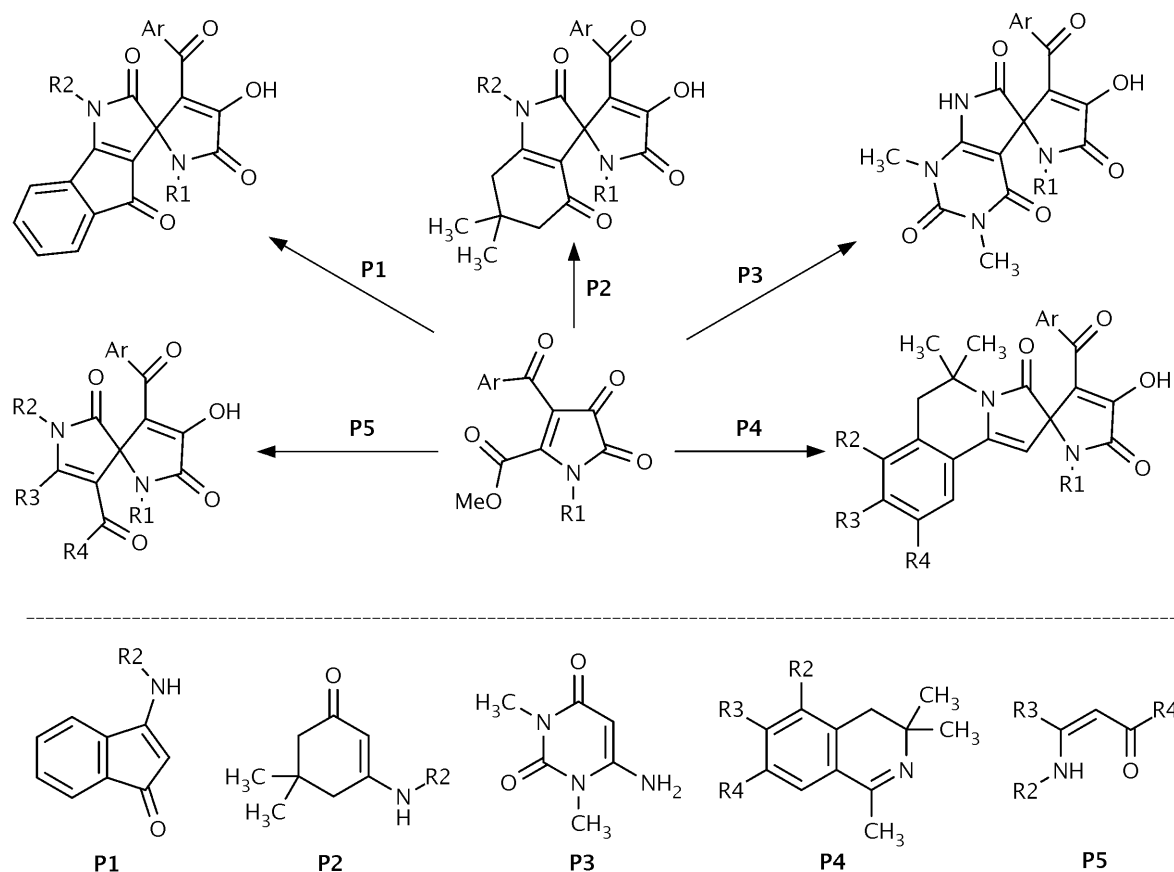
Схема 1.83



Реакции с енаминами

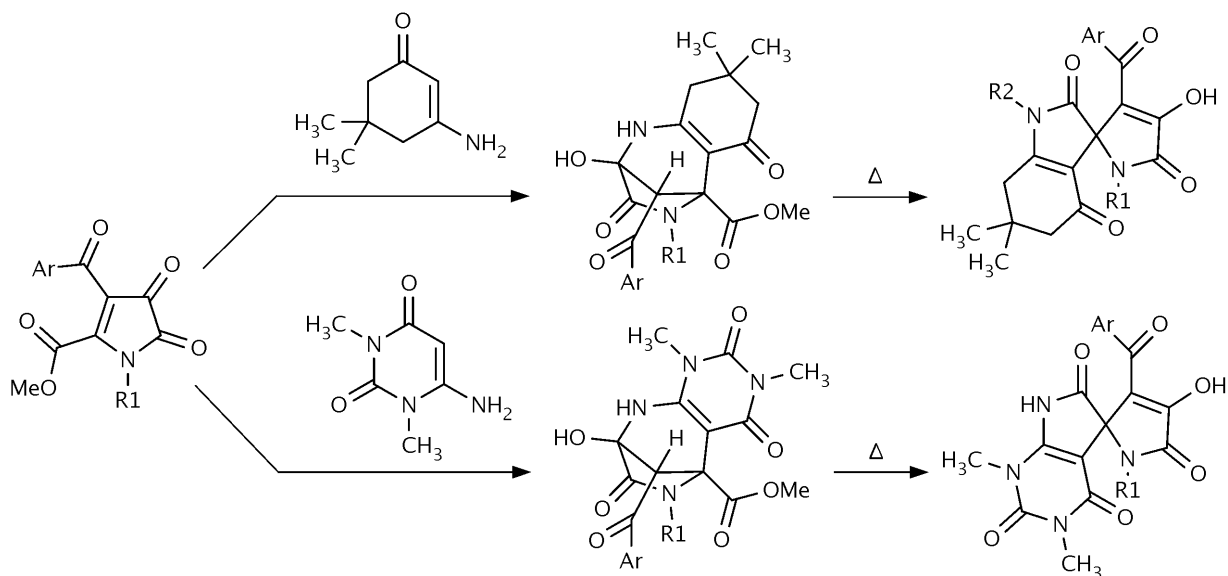
Последние пятнадцать лет проводилось интенсивное изучение взаимодействия 4-ароил-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с енаминами различного строения. Показано, что основным направлением реакции является формирование спиросоединения вследствие присоединения нуклеофильных центров енамина к атому С5 пирролдиона и метоксикарбонильной групп с последующим отщеплением метанола. По этой схеме протекает взаимодействие указанных пирролдионов с 3-ариламино-1*H*-инден-1-онами [104, 105], 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами [106–109], 6-амино-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-диоами [110] и 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами [111, 112], а также ациклическими енаминокетонами [113] и енаминоэфирми [114, 115].

Схема 1.84



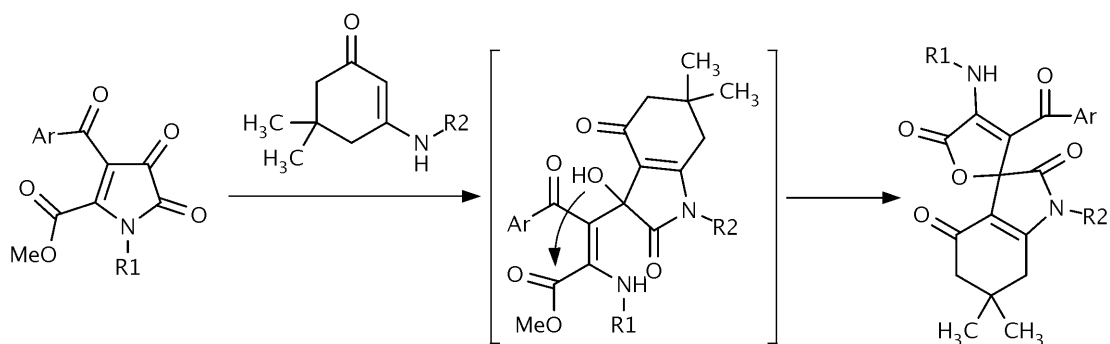
3-Амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он [109, 116] и 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дион [110, 117], содержащие в своем составе первичную аминогруппу, в мягких условиях присоединяются атомами углерода и азота енаминофрагмента соответственно к атомам C5 и C3 с образованием соответствующих мостиковых структур, которые при повышенной температуре рециклизуются в спиросоединения [109, 110].

Схема 1.85



В некоторых случаях при взаимодействии 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 3-аминоциклогекс-2-ен-1-онами наблюдается образование спиро[фуран-2,3'-индолов], обычно в качестве минорных продуктов, вследствие каскадной рециклизации с участием атомов C2, C3 и метоксикарбонильной группы пирролдионов [108,109,118].

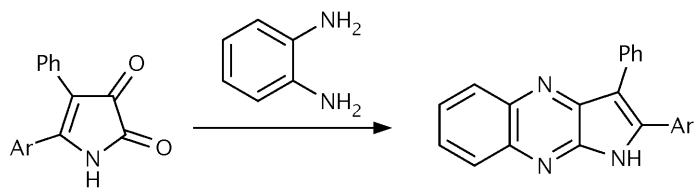
Схема 1.86



Реакции с *o*-фенилендиамином

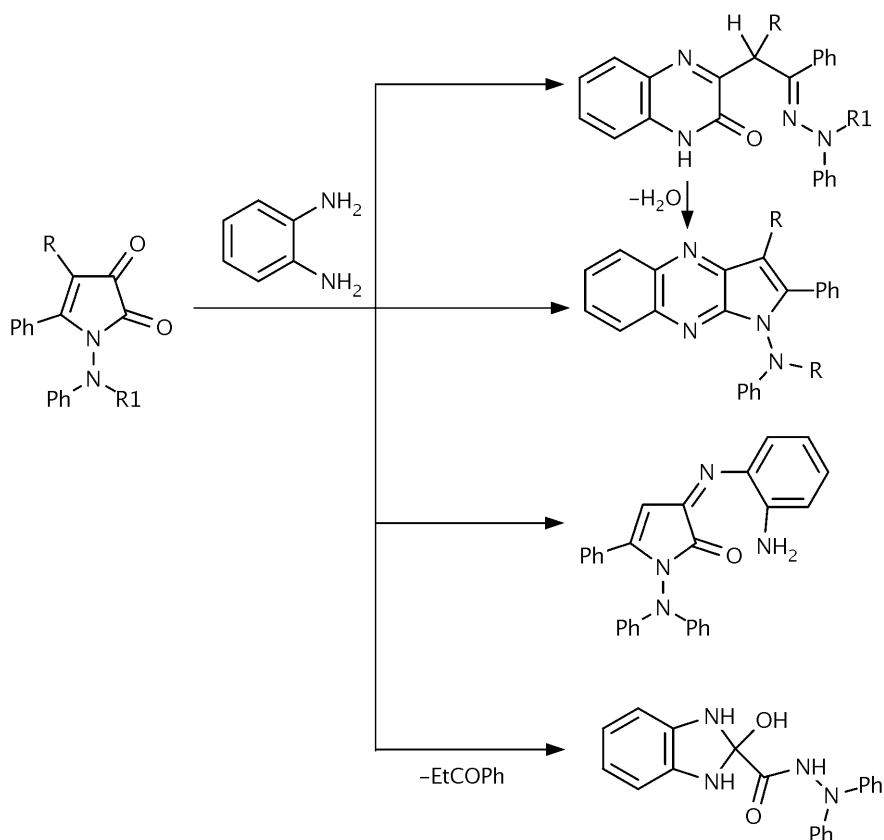
Руэманом в одной из первых работ по химии пирролдионов было описано взаимодействие 5-арил-4-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином. Реакция протекает в среде разбавленной уксусной кислоты с образованием пирролохиноксалинов [119].

Схема 1.87



Позже Колленцом было исследовано взаимодействие *o*-фенилендиаминa с 5-фенил- и 4-алкил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионами. Реакция проводилась в этаноле в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. В этом случае кроме пирролохиноксалинов были получены хиноксалин-2-оны и пирролиноны, которые можно рассматривать как полупродукты на пути к пирролохиноксалину. Кроме этого в случае 4-метил-5-фенил-1*H*-пирролдиона было зафиксировано образование с выходом 14% бензимидазолидина, который формируется в результате атаки обеими аминогруппами реагента кетонной карбонильной группы пирролдиона и последующего гидролитического отщепления 1-фенилпропан-1-она [85].

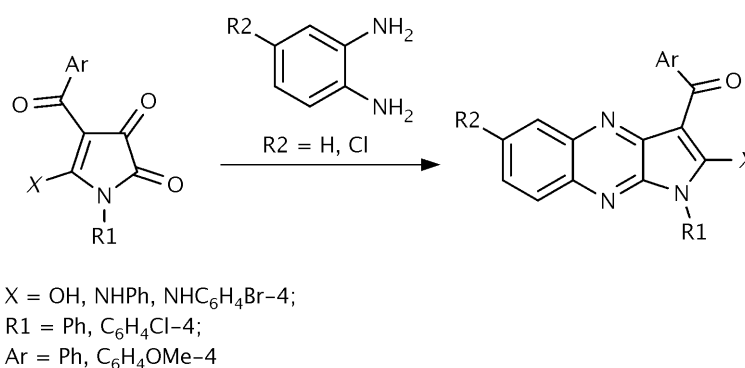
Схема 1.88



Направление реакции *o*-фенилендиамина с 4-ароил-1*H*-пиррол-2,3-дионами зависит как от природы заместителей в положениях 1 и 5 пирролдионного цикла, так и от условий проведения реакции.

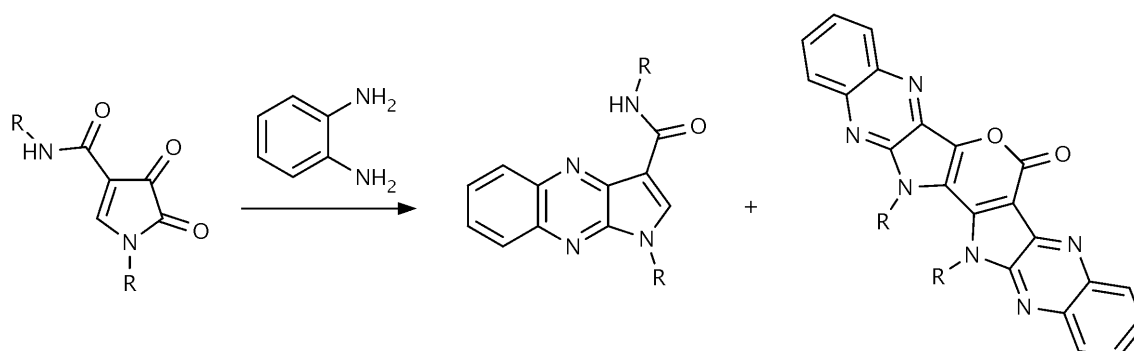
5-Гидрокси- и 5-ариламино-4-ароил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионы взаимодействуют с *o*-фенилендиаминами по общей схеме с участием кетонной и лактамной карбонильных групп пирролдионного цикла и образованием соответствующих пирроло[2,3-*b*]хиноксалинов [77].

Схема 1.89



При взаимодействии 4-карбамоил-1*H*-пирролдионов с *o*-фенилендиаминами, проводимом в среде кипящего бутанола в присутствии уксусной кислоты, кроме соответствующих пирроло[2,3-*b*]хиноксалинов с выходом 3.7–6.5% выделены продукты их димеризации — пирано[2'',3'':4,5:4'',5'':5',4']дипирроло[2,3-*b*:2',3'-*b'*]дихиноксалины [120].

Схема 1.90

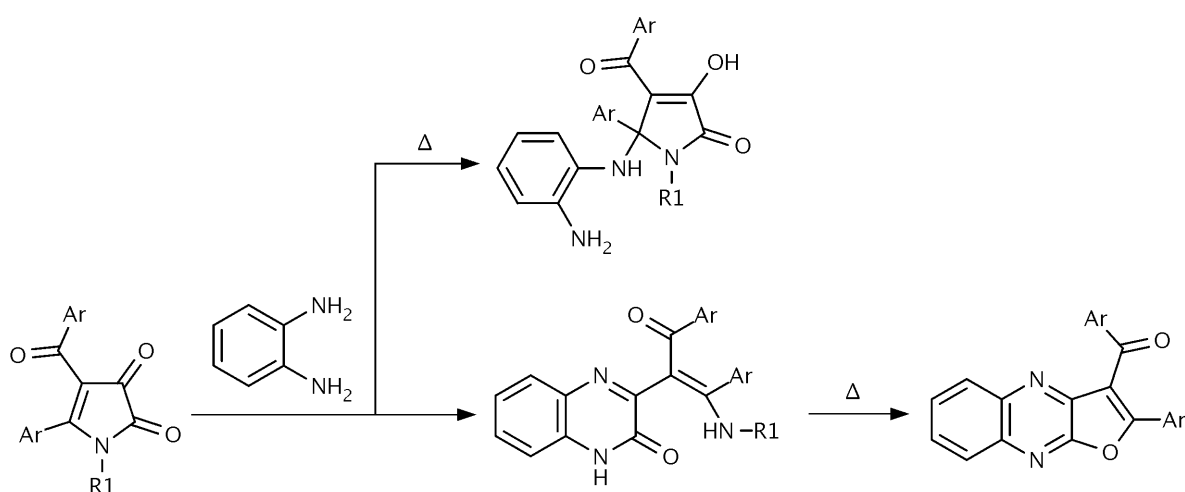


$R = \text{Me}, \text{цикло-C}_6\text{H}_{11}, \text{Bn}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}.$

Направление взаимодействия 1,5-диарил-4-ароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином зависит от температуры. При проведении

взаимодействия в кипящем бензоле образуются пирролоны в результате присоединения аминогруппы реагента к атому С5 пирролдиона. Реакция, проводимая при комнатной температуре, приводит к формированию хиноксалонов вследствие взаимодействия аминогрупп реагента с кетонной и лактамной карбонильными группами пирролдионного цикла с последующей дециклизацией пиррольного цикла по связи N1–C2 [97]. Хиноксалины в среде кипящего бутанола претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием соответствующих фууро[2,3-*b*]хиноксалинов.

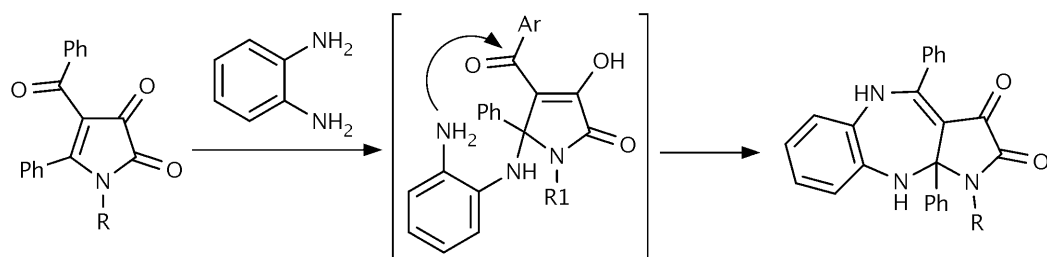
Схема 1.91



Ar = C₆H₄OMe-4; R1 = Ph, C₆H₄Me-2, C₆H₄Me-4, α -C₁₀H₇.

1-Алкил-замещенные 4-бензоил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионы под действием *o*-фенилендиамин переходят в пирролидино[2,3-*b*][1,5]бензодиазепины. Продукты реакции образуются в результате присоединения реагента к атому С5 и последующей внутримолекулярной циклизации с участием второй аминогруппы реагента и кетонной карбонильной группы бензоильного заместителя пирролдиона [121].

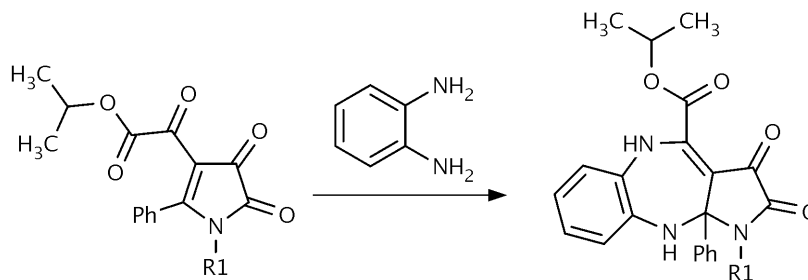
Схема 1.92



R = Me, *n*-Bu.

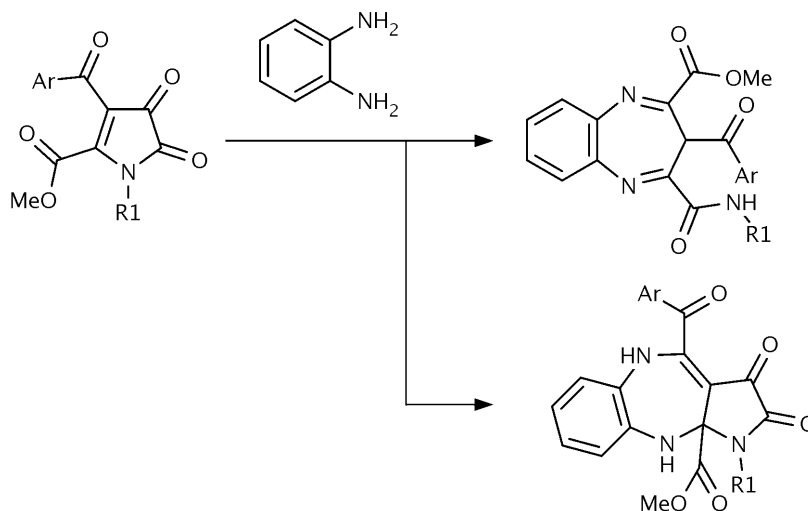
Аналогично с образованием пирролидино[2,3-*b*][1,5]бензодиазепинов протекает взаимодействие *o*-фенилендиамин с 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-дионом [122].

Схема 1.93

R1 = Ph, C₆H₄Me-4, C₆H₄OMe-4.

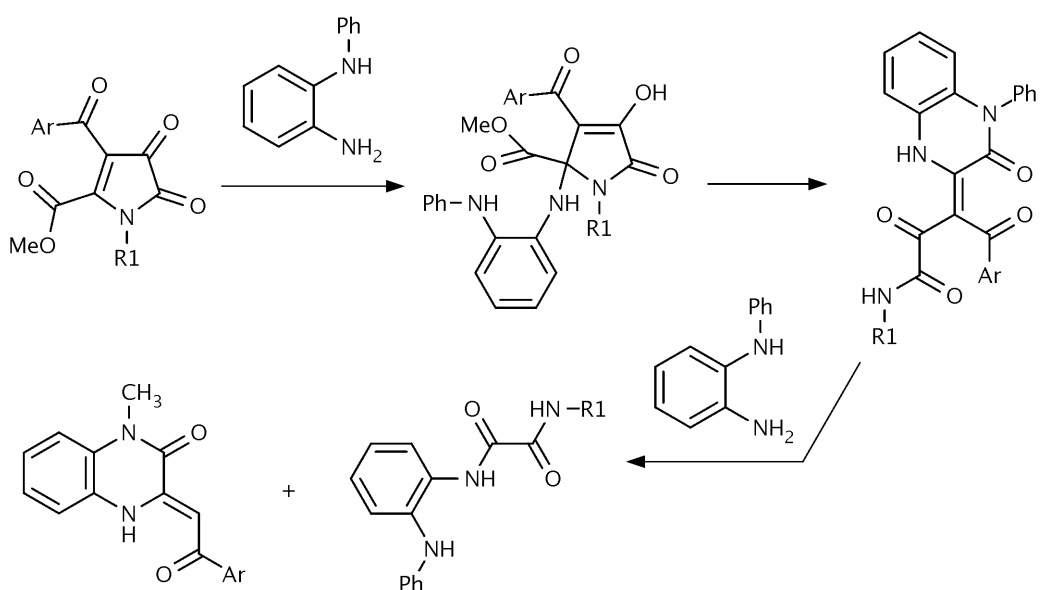
Продуктам взаимодействия 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пирролдионов с *o*-фенилендиамином вначале была приписана структура бензазепинов [79, 123], образующихся вследствие участия в реакции атомов С5 и С3 пирролдионного цикла с его раскрытием по связи N1–С5. Позже было показано, что реакция протекает с участием атома С5 и кетонной карбонильной группы ароильного заместителя с образованием пирролидино[2,3-*b*][1,5]бензодиазепинов аналогично выше описанному [122, 124].

Схема 1.94



N-Фенил-*o*-фенилендиамин при взаимодействии с 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионами атакует первичной и вторичной аминогруппами соответственно атом C5 и метоксикарбонильную группу. Реакция сопровождается раскрытием пиррольного цикла по связи N1–C5. При проведении взаимодействия в мягких условиях получены первоначально образующиеся пирролоны. Ужесточение условий синтеза и использование избытка реагента приводит к отщеплению арилоксамоильного фрагмента [125].

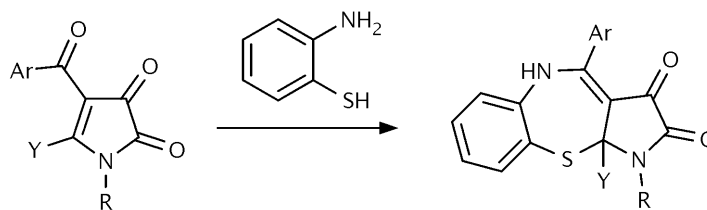
Схема 1.95



Реакции с *o*-аминотиофенолом

При взаимодействии 4-бензил-5-фенил- и 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пирролдионов с *o*-аминотиофенолом образуются пирролбензтиазепины вследствие присоединения атома серы реагента к атому C5 пирролдионов и последующей циклизации с участием первичной аминогруппы и кетонной карбонильной группы ароильного заместителя [124].

Схема 1.96

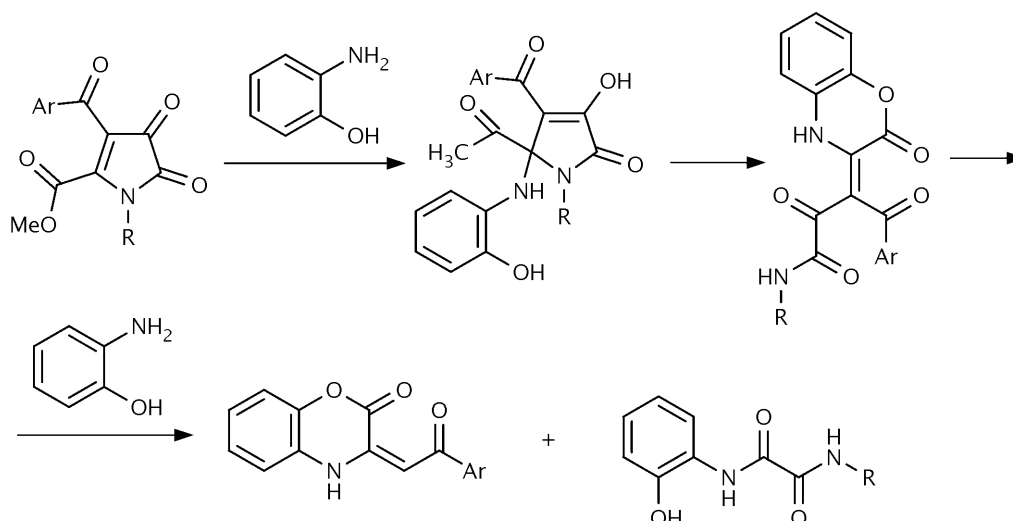


Y = Ph, COOMe; R = Bn, Ph, C₆H₄OEt-4; Ar = Ph, C₆H₄Cl-4, C₆H₄Br-4.

Реакции с *o*-аминофенолом

o-Аминофенол в мягких условиях присоединяется амино группой к атому С5 4-арил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов. Аддукты при их перекристаллизации рециклизуются в амиды 3-(2-оксо-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-3-илиден)арилпировиноградных кислот вследствие взаимодействия оксигруппы *o*-аминофенола с метоксикарбонильной группой и раскрытия пиррольного цикла по связи N1–С5. Продукты рециклизации под действием избытка нуклеофила подвергаются аминолиту с образованием диамидов щавелевой кислоты и 3-арил-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензоксазин-2-онов [125, 126].

Схема 1.97

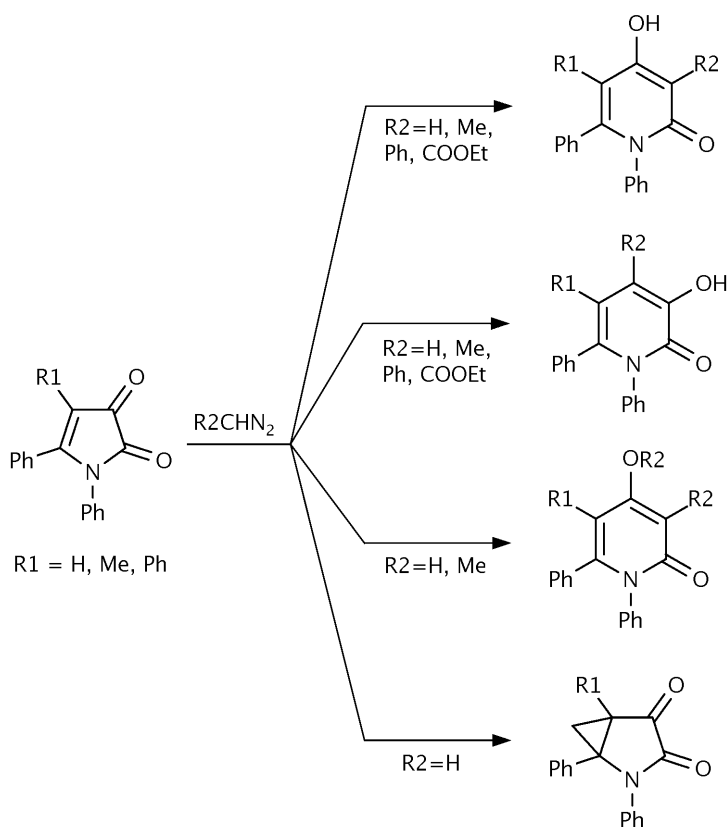


1.1.4. Другие реакции 1*H*-пиррол-2,3-дионов

Взаимодействие с диазосоединениями

Карбены, генерируемые разложением диазосоединений, внедряются по связям C2-C3 и C3-C4 1,5-дифенил-, 4-метил-1,5-дифенил- и 1,4,5-трифенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с образованием соответствующих 3-гидрокси- или 4-гидроксипиридин-2-онов. В случае диазометана реакция осложняется образованием 4-метоксипиридин-2-онов и 2-азабицикло[3.1.0]гексан-3,4-дионов. Реакция с диазометаном протекает более селективно. В этом случае кроме основных продуктов образуются только 4-этоксипиридин-2-оны с выходом не более 6% . В случае фенил-диазометана и диазоуксусного эфира образование побочных продуктов не зафиксировано [127].

Схема 1.98

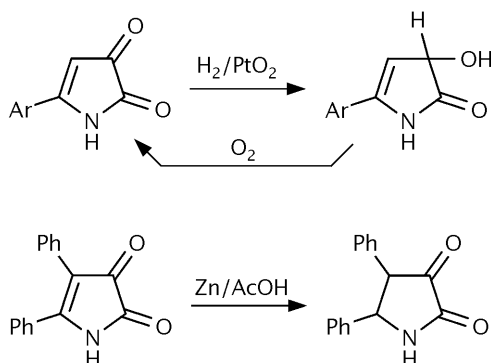


Восстановление

При гидрировании замещенных 5-(4-метилфенил)-1*H*-пиррол-2,3-диона в присутствии PtO₂ [84] происходит восстановление кетонной кар-

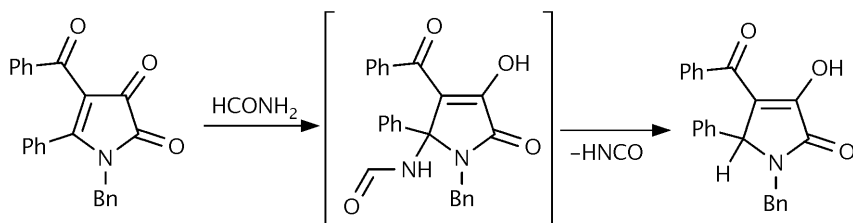
бонильной группы. Продукт восстановления на воздухе окисляется с образованием исходного пирролдиона. При восстановлении 4,5-дифенил-1*H*-пиррол-2,3-диона цинком в уксусной кислоте происходит восстановление двойной связи C4=C5 [83].

Схема 1.99



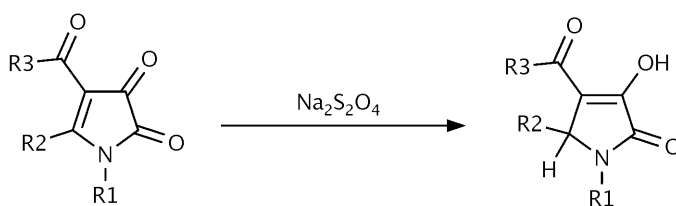
Описано восстановление 4-бензоил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона амидом муравьиной кислоты [128]. Реакция протекает через стадию образования продукта присоединения формамида атомом азота к атому C5 пирролдиона, который при повышенной температуре разлагается с выделением изоциановой кислоты.

Схема 1.100



Сано и Цуда с сотрудниками разработали метод восстановления 5-фенил-4-этоксикарбонил-, 4-бензоил-5-фенил- и 4-бензоил-5-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов гидросульфитом натрия. Реакция протекает, как и в предыдущем случае, по связи C4=C5 с образованием соответствующих 3-гидрокси-1-алкил-2-оксо-1,4-дигидропирролов [76].

Схема 1.101

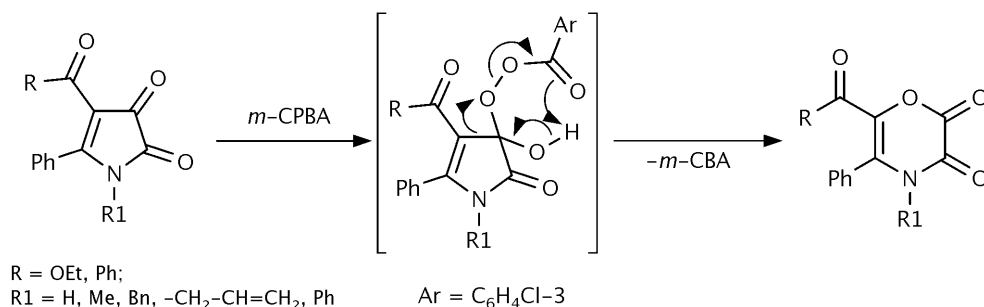


R1 = H, Me, Ph, Bn; R2 = Ph, COOEt; R3 = OEt, Ph.

Окисление

4-Бензоил- и 4-этоксикарбонил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионы окисляются *m*-хлорпербензойной кислотой с образованием 2,3-диоксо-1,4-оксазинов [129]. Продукты образуются в результате присоединения реагента к кетонной карбонильной группе пирролдионного цикла и последующего расширения цикла вследствие миграции связи C3-C4 на атом кислорода.

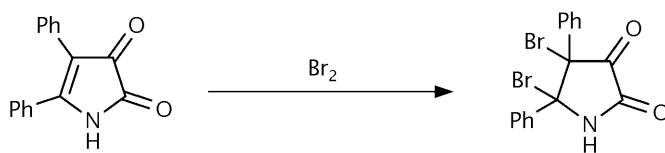
Схема 1.102



Галогенирование

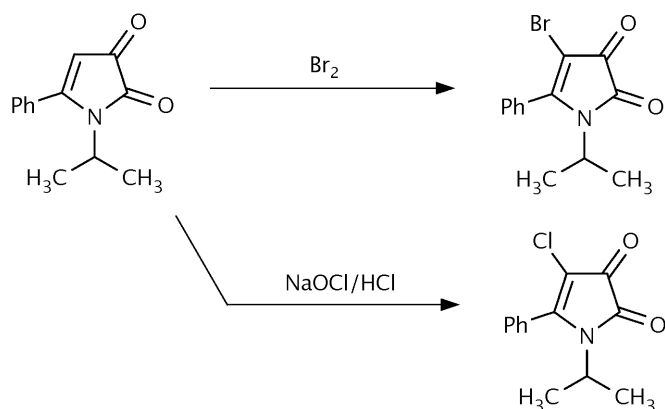
4,5-Дифенил-1*H*-пиррол-2,3-дион в мягких условиях присоединяет бром по двойной связи C4=C5 [94].

Схема 1.103



В отличие от этого при взаимодействии брома с 1-изопропил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-диона происходит замещение атома водорода в положении 4 пирролдионного цикла на атом брома [43], по-видимому, через стадии присоединения брома к связи C4=C5 и последующего отщепления бромоводорода. Взаимодействие этого пирролдиона с гипохлоридом натрия в присутствии соляной кислоты приводит к 4-хлорпирролдиону [43].

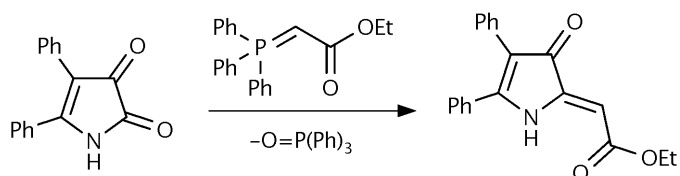
Схема 1.104



Взаимодействие с реактивом Виттига

4,5-Дифенил-1*H*-пиррол-2,3-дион взаимодействует с реактивом Виттига лактамной карбонильной группой с образованием соответствующего 2-метилен-замещенного пиррол-3-она в виде *Z*-изомера [130]. Такое направление реакции авторы объясняют образованием внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей интермедиат, что не возможно при протекании реакции по кетонной карбонильной группе пирролдиона.

Схема 1.105



Заключение

В обзоре литературных данных по превращениям моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов показаны примеры разнообразных реакций с образованием труднодоступных другими методами соединений, многие из которых относятся к различным гетероциклическим системам, среди них моноциклические, спиро-бис-гетероциклические, мостиковые и конденсированные гетеросистемы. 1*H*-Пиррол-2,3-дионы, особенно функционально замещенные, являются интересными соединениями и перспективными объектами исследования как с теоретической, так и с практической, в том числе препаративной точек зрения. Большинство синтезов описанных

превращений просты по исполнению и не требуют сложного оборудования, причем выходы конечных продуктов, как правило, хорошие.

2. Обсуждение результатов

Из литературного обзора следует, что к началу работы над диссертацией были детально изучены реакции циклоприсоединения с участием моноциклических 1Н-пиррол-2,3-дионов и их термолитические превращения. Имеющиеся данные позволяют надежно предсказывать направления таких превращений и соответственно структуры продуктов. Сложнее обстоит ситуация с превращениями пиррол-2,3-дионов под действием нуклеофильных и особенно бинуклеофильных реагентов. Большое количество возможных направлений протекания реакций, особенно в случае взаимодействия бинуклеофильных реагентов с функционально замещенными 1Н-пиррол-2,3-дионов, и отсутствие систематического исследования таких превращений делает предсказание затруднительным, что препятствует использованию данных реакций в направленном синтезе. Богатый потенциал таких превращений продемонстрирован на примере 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1Н-пиррол-2,3-дионов. Исследование нуклеофильных превращений с участием других функционально замещенных 1Н-пиррол-2,3-дионов носят отрывочный характер. В связи с этим представлялось актуальным провести систематическое изучение таких превращений.

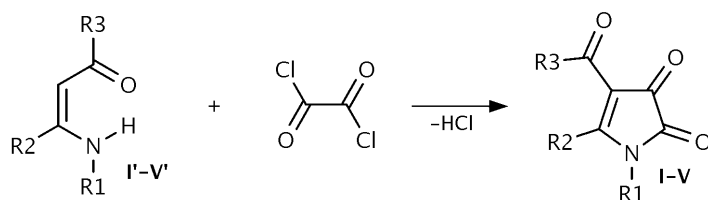
2.1. Синтез исходных соединений

Пирролдионы, не содержащие в положениях 4,5 пирролдионового цикла функциональных заместителей, по своим химическим свойствам весьма близки к достаточно хорошо изученным изатинам. Введение одной или двух функциональных групп существенно изменяет их химическое поведение. В связи с этим, в качестве объектов исследования были выбраны 1Н-пиррол-2,3-дионы, содержащие в указанных положениях одну или две функциональные группы: 4-этоксикарбонил-, 4-изопропоксалил-, 4,5-диметоксикарбонил-, 4,5-диароил- и 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-Н-

пиррол-2,3-дионы. Удобным методом синтеза таких соединений является взаимодействие соответствующих енаминов с оксалилхлоридом.

1*H*-Пиррол-2,3-дионы **I-V** получены взаимодействием енаминов **I'-V'** с оксалилхлоридом [12, 68, 122, 131, 132], проводимым путём выдерживания реагентов в среде кипящего абсолютного бензола (**I,III-V**) или хлороформа (**II**) в течении 15–150 мин (схема 2.1) до прекращения выделения хлороводорода. Пирролдионы **I-V** образуются вследствие последовательного ацилирования групп β -СН и NH енамино-фрагментов соединений **I'-V'** оксалилхлоридом, проходящего через стадию изомеризации.

Схема 2.1



Ia: R2 = Ph, R3 = OEt, R1 = Bn; **Ib:** R2 = Ph, R3 = OEt, R1 = *цикло*-C₆H₁₁; **Ic:** R2 = Ph, R3 = OEt, R1 = Ph; **Id:** R2 = Ph, R3 = OEt, R1 = C₆H₄Me-4; **Ie:** R2 = Ph, R3 = OEt, R1 = C₆H₄OMe-4; **IIa:** R2 = Ph, R3 = COOCH(CH₃)₂, R1 = Ph; **IIb:** R2 = Ph, R3 = COOCH(CH₃)₂, R1 = C₆H₄Me-4; **IIc:** R2 = Ph, R3 = COOCH(CH₃)₂, R1 = C₆H₄OMe-4; **IId:** R2 = Ph, R3 = COOCH(CH₃)₂, R1 = C₆H₄Br-4; **IIe:** R2 = Ph, R3 = COOCH(CH₃)₂, R1 = C₆H₂(Me)₃-2,4,6; **IIIa:** R2 = COOMe, R3 = OMe, R1 = Bn; **IIIb:** R2 = COOMe, R3 = OMe, R1 = Ph; **IIIc:** R2 = COOMe, R3 = OMe, R1 = C₆H₄Me-4; **IIId:** R2 = COOMe, R3 = OMe, R1 = C₆H₄OMe-4; **IIIe:** R2 = COOMe, R3 = OMe, R1 = C₆H₄Cl-4; **IIIf:** R2 = COOMe, R3 = OMe, R1 = C₆H₄Br-4; **IVa:** R2 = COPh, R3 = Ph, R1 = Ph; **IVb:** R2 = COPh, R3 = Ph, R1 = C₆H₄Me-4; **IVc:** R2 = COPh, R3 = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4; **IVd:** R2 = COPh, R3 = Ph, R1 = C₆H₄Br-4; **IVe:** R2 = COC₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄Me-4, R1 = Ph; **IVf:** R2 = COC₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Me-4; **IVg:** R2 = COC₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4; **IVh:** R2 = COC₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Br-4; **IVi:** R2 = COC₆H₃(Me)₂-2,5, R3 = C₆H₃(Me)₂-2,5, R1 = Ph; **IVj:** R2 = COC₆H₃(Me)₂-2,5, R3 = C₆H₃(Me)₂-2,5, R1 = C₆H₄Me-4; **IVk:** R2 = COC₆H₃(Me)₂-2,5, R3 = C₆H₃(Me)₂-2,5, R1 = C₆H₄OMe-4; **IVl:** R2 = COC₆H₄Cl-4, R3 = C₆H₄Cl-4, R1 = C₆H₄OMe-4; **Va:** R2 = COOMe, R3 = -CH=CHCOPh, R1 = Ph; **Vb:** R2 = COOMe, R3 = -CH=CHCOPh, R1 = C₆H₄Me-4; **Vc:** R2 = COOMe, R3 = -CH=CHCOPh, R1 = C₆H₄OMe-4; **Vd:** R2 = COOMe, R3 = -CH=CHCOPh, R1 = C₆H₄Br-4; **Ve:** R2 = COOMe, R3 = -CH=CHCOC₆H₄OMe-4, R1 = C₆H₄Me-4; **Vf:** R2 = COOMe, R3 = -CH=CHCOC₆H₄OMe-4, R1 = C₆H₄OMe-4.

1*H*-Пиррол-2,3-дионы **I-V** — это ярко-оранжевые или красные кристаллические вещества, разлагающиеся при плавлении и обесцвечивающиеся при хранении на воздухе вследствие взаимодействия с водой, присутствующей в атмосфере.

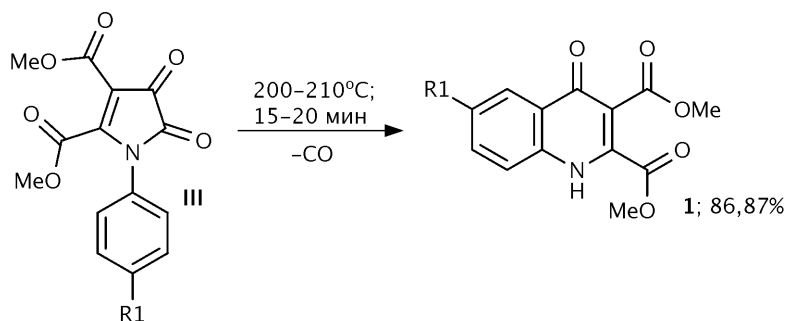
2.2. Реакции 1*H*-пиррол-2,3-дионов

2.2.1. Термолиз

Ранее было показано, что термолиз 1-арил-4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов приводит к образованию 2,3-ди(метоксикарбонил)хинолин-4-онов [12]. Однако среди описанных соединений отсутствовали пирролдионы, содержащие атомы галогена в арильном заместителе. С целью исследования возможности синтеза 6-галоген-замещенных 2,3-ди(метоксикарбонил)хинолин-4-онов этим методом нами было проведено изучение термолитического поведения 4,5-ди(метоксикарбонил)-[1-(4-бромфенил-) и 1-(4-хлорфенил)]-1*H*-пиррол-2,3-дионов в отсутствии партнеров по реакции.

Выдерживание раствора 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IIIe,f** в среде высококипящего инертного апротонного растворителя (даутерм А) при 200–210°C в течение 15–20 мин (до прекращения выделения пузырьков СО) приводит к образованию ожидаемых 6-бром- и 6-хлор-замещенных 2,3-ди(метоксикарбонил)хинолин-4-онов **1a,b** с хорошими выходами [133].

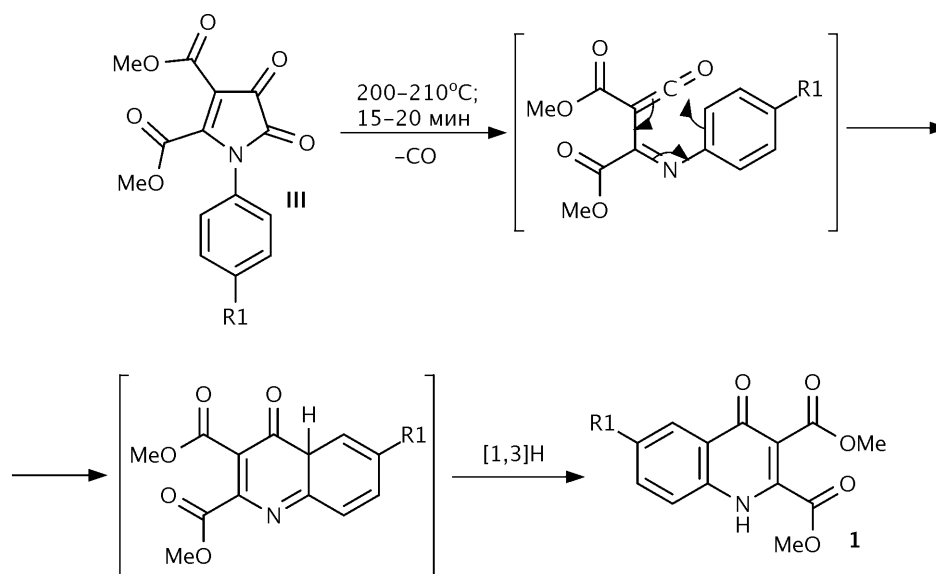
Схема 2.2



1a: R1 = Cl; **1b**: R1 = Br.

Соединения **1a,b** — бесцветные ($R1 = Cl$) или светло-желтые ($R1 = Br$) кристаллические вещества с высокими температурами плавления, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в воде и алканах. В ИК спектрах соединений **1a,b** имеются полосы валентных колебаний группы NH в области $3160\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, двух сложноэфирных карбонильных групп в области $1734\text{--}1770\text{ см}^{-1}$, кетонной карбонильной группы хинолонового цикла в области $1614\text{--}1647\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H растворов соединений **1a,b** в ДМСО- d_6 , кроме сигналов протонов ароматических фрагментов, имеются два синглетных сигнала протонов двух метоксикарбонильных групп в области 3.78–3.97 м.д. и уширенный сигнал протона аминогруппы хинолонового цикла в области 12.36–12.57 м.д. Спектральные характеристики хинолин-4-онов **1a,b** весьма близки к таковым модельных замещенных хинолин-4-онов [12, 134]. Продукты реакции образуются, по-видимому, вследствие электроциклической циклизации имидоилкетенов, протекающей с участием кетенового и иминоарильного фрагментов, и последующего [1, 3]-прототропного сдвига.

Схема 2.3



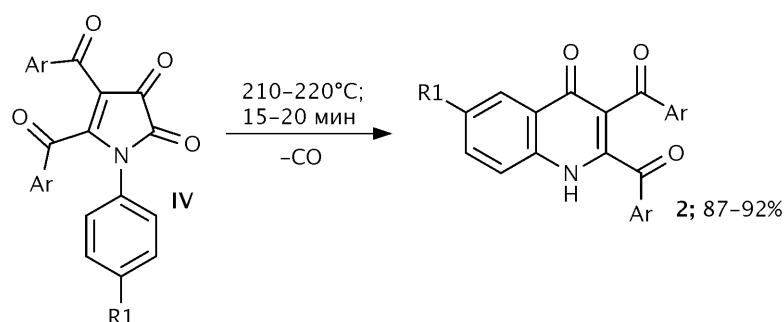
Таким образом введение атомов галогена в ароматический заместитель пирролдионов **IIIe,f** не препятствует внутримолекулярной циклизации первоначально образующихся имидоилкетенов.

Структурные особенности имидоилкетенов, генерируемых термоллизом 4,5-диароил-1*H*-пирролдионов, позволяют предположить возмож-

ность реализации путей внутримолекулярной циклизации, отличных от выше описанного. Например, возможно протекание внутримолекулярной циклизации с участием *орто*-положения арильного заместителя одного из ароильных фрагментов по схеме, подобной схеме стабилизации замещенных бис(имидоил)кетенов [20]. С другой стороны возможна их циклизация с участием атома кислорода ароильного заместителя в положении 5 исходного пирролдиона.

Выдерживание 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IV** в среде инертного апротонного растворителя (даутерм А) при 210–220°C в течение 15–20 мин (до прекращения выделения пузырьков CO) приводит к образованию с хорошими выходами 2,3-диароилхинолин-4(1*H*)-онов **2a–f** [131, 135]. Образование продуктов реализации других направлений реакции зафиксировано не было.

Схема 2.4



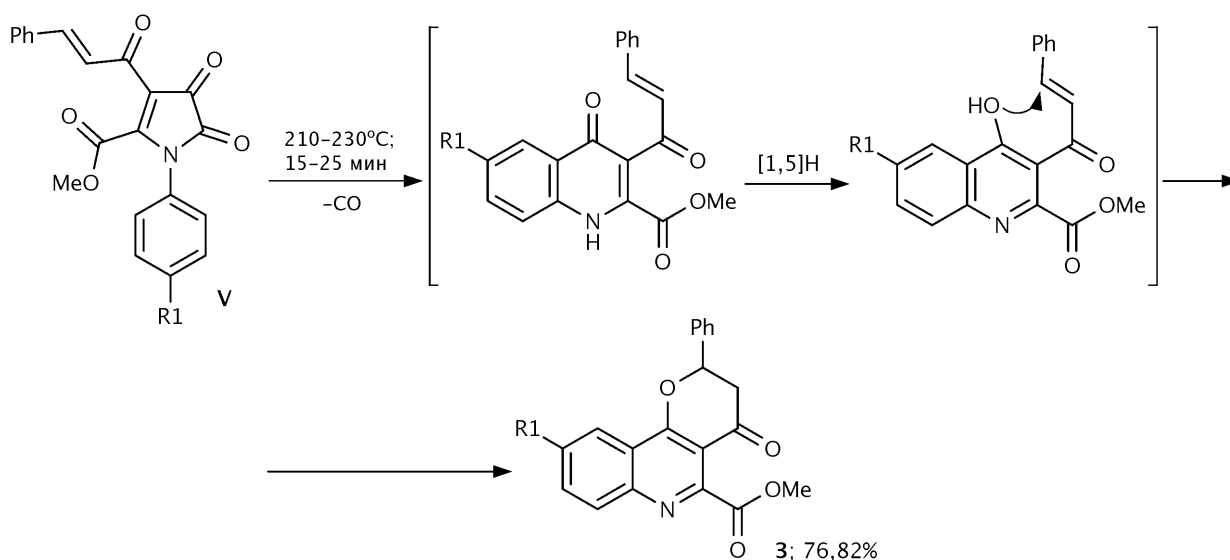
2a: Ar = Ph, R1 = H; **2b**: Ar = Ph, R1 = OMe; **2c**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = H; **2d**: Ar = C₆H₃Me₂-2,5, R1 = H; **2e**: Ar = C₆H₃Me₂-2,5, R1 = OMe; **2f**: Ar = C₆H₃Cl-4, R1 = OMe.

Соединения **2a–f** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в воде и алканах. В ИК спектрах хинолинонов **2a–f** имеются полосы валентных колебаний группы NH в виде широкой полосы в области 3200–3265 см⁻¹, кетонных карбонильных групп ароильных заместителей и карбонильной группы хинолонового цикла в виде одной или двух полос в области 1635–1682 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H хинолинонов **2a–f** кроме сигналов протонов ароматических фрагментов и связанных с ними групп присутствует сигнал протона группы NH

в виде уширенного синглета в области 12.77–12.86 м.д. Спектральные характеристики хинолин-4-онов **2a–f** весьма близки к таковым модельных замещенных хинолин-4-онов [134].

Термолиз 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** в аналогичных условиях приводит к образованию с хорошими выходами метил 4-оксо-2-фенил-3,4-дигидро-2*H*-пирано[3,2-*c*]хинолин-5-карбоксилатов **3a,b** [136]. Продукты реакции образуются, по-видимому, вследствие образования хинолин-4-онов по схеме аналогичной выше описанному, которые в условиях реакции подвергаются дополнительной гетероциклизации в результате присоединения окси-группы их таутомерной формы к активированной двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента.

Схема 2.5



3a: R1 = Me; **3b**: R1 = OMe.

Соединения **3a,b** — бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, плохо растворимые в обычных органических растворителях. В ИК спектрах соединений **3a,b** присутствуют полосы валентных колебаний метоксикарбонильной (1745–1750 см⁻¹), кетонной (1651–1654 см⁻¹) карбонильных групп. В ЯМР ¹H спектрах соединений **3a,b**, кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствуют мультиплеты протонов метиленой группы (2.64–2.79 м.д.),

синглет протонов метоксикарбонильного фрагмента (3.78–3.82 м.д.) и дублет дублетов протона метиновой группы (5.48–5.50 м.д.). Структура соединений **3a,b** подтверждена РСА соединения **3a**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.1). Согласно данным РСА, молекула характеризуется близкими к стандартным величинам длинами связей и валентными углами. Гетероциклическая система плоская, кроме атома C5, который выходит из плоскости на 0.441 Å.

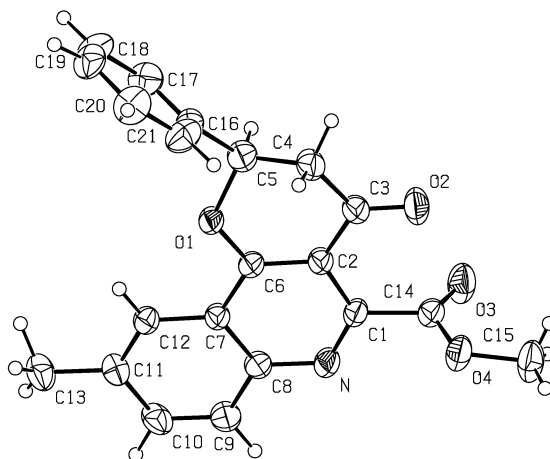


Рис. 2.1. Структура соединения **3a**, по данным РСА.

Таким образом основным направлением стабилизации имидаилкетенов, генерируемых термолизом 1-арил-4,5-диацил-1*H*-пирролдионов, является их внутримолекулярная циклизация с участием арильного заместителя при атоме азота с образованием 2,3-диацилхинолин-4-онов. В случае 4-циннамоил замещенных пирролдионов происходит более глубокая трансформация, но направление реакции при этом остается тем же.

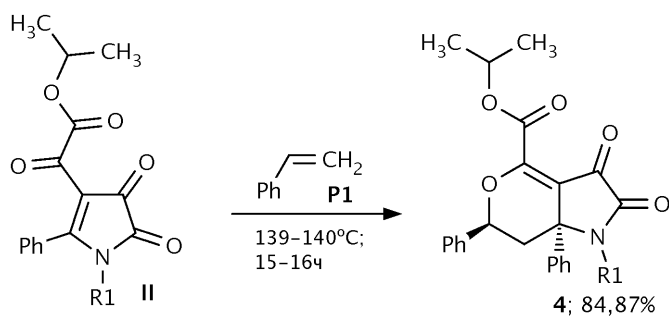
2.2.2. Реакции [4+2]-циклоприсоединения

Ранее было показано, что 1*H*-пиррол-2,3-дионы легко вступают в реакции циклоприсоединения с соединениями, содержащими в своем составе двойные, тройные связи и системы сопряженных двойных связей. Эти реакции обычно проходят с участием связей C4=C5, C3=O или системы сопряженных связей C5=C4–C=O 1*H*-пиррол-2,3-дионов. В некоторых случаях первоначально образующиеся циклоаддукты претерпевают разнообразные внутримолекулярные перегруппировки. Реакции [4 + 2]-

циклоприсоединения с участием 1*H*-пиррол-2,3-дионов **II**, **IV**, **V** ранее не изучались. Нами исследована как сама возможность протекания таких реакций, так и их направление на примере взаимодействия указанных пирролдионов со стиролом, алкилвиниловыми эфирами и их гетероциклическим аналогом — 3,4-дигидро-2*H*-пираном.

При взаимодействии 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **II** со стиролом (**P1**), проводимом путем выдерживания реагентов в среде кипящего абсолютного *m*-ксилола в течение 15–16 ч, образуются пирано[4,3-*b*]пирролдионы **4a,b** [137]. Соединения **4a,b** образуются, по-видимому, вследствие участия пирролдионов системой сопряженных связей O=C–C4=C5 в термически инициируемой реакции [4 + 2]-циклоприсоединения с поляризованной C=C связью стирола.

Схема 2.6



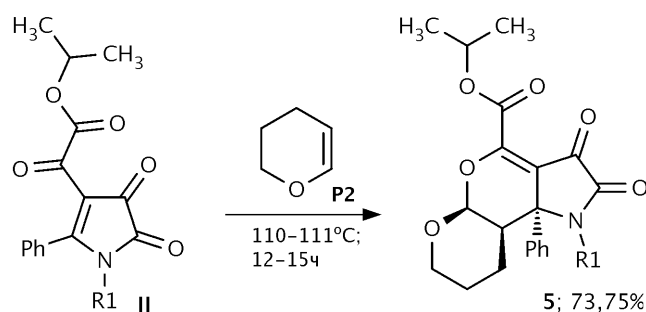
4a: R₁ = Ph; **4b**: R₁ = C₆H₄OMe-4.

Соединения **4a,b** — бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в ДМСО, ДМФА и обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. В спектрах ЯМР ¹H соединений **4a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют два дублет дублетных сигнала протонов метиленовой группы C7H₂ в области 2.61–2.73 м.д., дублет дублетный сигнал протона метиновой группы C6H в области 5.63–5.69 м.д., а также один или два дублетных сигнала в области 1.14–1.17 м.д. и мультиплетный сигнал в области 5.06–5.07 м.д. протонов 2-пропильного фрагмента.

Аналогично, но в более мягких условиях (кипящий толуол), протекает взаимодействие этих пирролдионов с 3,4-дигидро-2*H*-пираном (**P2**).

В качестве продуктов реакции образуются пирано[3',2':5,6]пирано[4,3-*b*]пирролдионы **5a,b**.

Схема 2.7

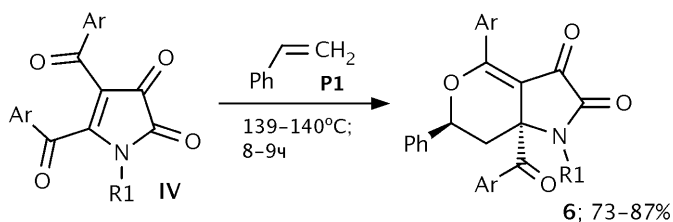


5a: R1 = Ph; **5b**: R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **5a,b** — светло-жёлтые или бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. В спектрах ЯМР ¹H соединений **5a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют группа сигналов метиленовых протонов C8H₂ и C9H₂ в области 1.20–1.67 м.д., мультиплет метинового протона C9aH в области 2.83–2.93 м.д., мультиплет метиленовых протонов C7H₂ в области 3.83–3.85 м.д., дублет метинового протона C5aH в области 6.08–6.15 м.д., а также один или два дублетных сигнала в области 1.14–1.17 м.д. и мультиплетный сигнал в области 5.05–5.07 м.д. протонов 2-пропильного фрагмента.

В случае 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IV** возможна реализация альтернативного направления реакции — с участием системы сопряженных связей C4=C5–C=O. Однако кипячение раствора этих пирролдионов и стирола (**P1**) в среде *m*-ксилола в течение 8–9 ч приводит к образованию пирано[4,3-*b*]пиррол **6a–g** [135, 138] в качестве единственных продуктов реакции.

Схема 2.8



6a: R1 = Ar = Ph; **6b**: R1 = C₆H₄Me-4, Ar = Ph; **6c**: R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = Ph; **6d**: R1 = Ph, Ar = C₆H₄Me-4; **6e**: R1 = Ar = C₆H₄Me-4; **6f**: R1 = Ph, Ar = C₆H₃Me₂-2,5; **6g**: R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = C₆H₃Me₂-2,5.

Соединения **6a–g** — светло-жёлтые или бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. В ИК спектрах соединений **6a–g** присутствуют полосы валентных колебаний лактамной C2=O и кетонной C3=O карбонильных групп в виде одной широкой или двух узких полос в области 1698–1725 см⁻¹ и ароильной карбонильной группы в области 1684–1688 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **6a–g** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют мультиплеты протона метиновой группы в области 5.36–5.67 м.д. и протонов метиленовой группы в области 2.63–2.98 м.д., образующих типичную систему ABX. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **6a** и **6e** кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют сигналы атомов углерода ароильной карбонильной группы в области 197.52–198.60 м.д., кетонной и лактамной карбонильных групп пирролдионного цикла в области 177.64–177.67 м.д. и 162.05–162.17 м.д. соответственно, а также сигналы атомов углерода в положениях 6, 7 и 7a пирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дионного цикла при 79.48–79.51, 34.62–35.09 и 66.05–66.10 м.д. соответственно. Кроме этого структура соединения **6g** подтверждена данными РСА (рис. 2.2).

По данным РСА пирановый цикл молекулы соединения **6g** имеет конформацию конверт. Перегиб по линии C1...C6 составляет 49.6°, а отклонение атома C7 от плоскости пяти атомов 0.67 Å. Все связи и валентные углы в молекуле имеют обычные для соответствующих атомов

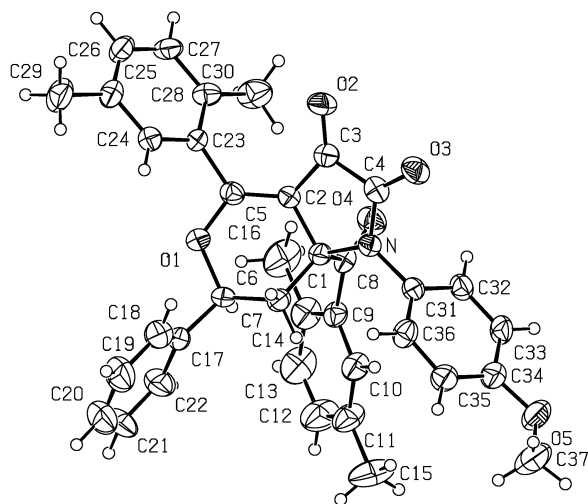
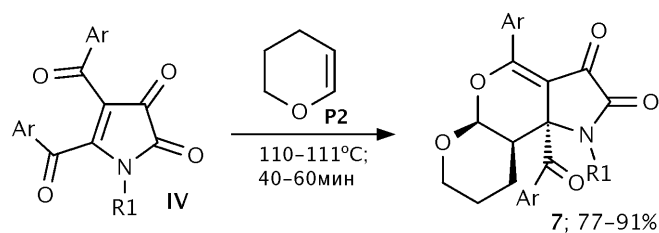


Рис. 2.2. Структура соединения **6g**, по данным РСА.

значения. Связь C2=C5 локализованная двойная, 1.354(5) Å. Пиррольный цикл в пределах 0.01 Å плоский и образует с плоскостью пяти атомов пиранового кольца диэдральный угол 153.4°. В кристалле нет ни водородных связей, ни укороченных межмолекулярных контактов.

При взаимодействии пирролдионов **IV** с 3,4-дигидро-2*H*-пираном (**P2**), проводимом путем кипячения реагентов в соотношении 1:1.5 в среде толуола в течение 40–60 мин, получены продукты [4 + 2]-циклоприсоединения поляризованной C=C связи 3,4-дигидро-2*H*-пирана к сопряженной системе связей O=C-C4=C5 исходных пирролдионов — пирано[3',2':5,6]-пирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дионы **7a–e** [135, 139].

Схема 2.9



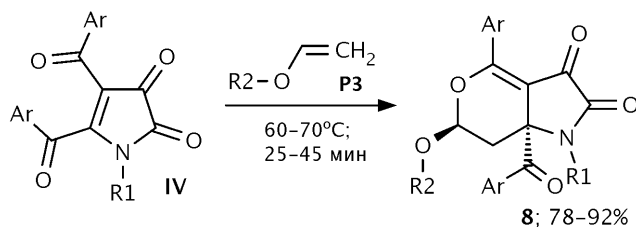
7a: R1 = C₆H₄Me-4, Ar = Ph; **7b**: R1 = C₆H₄Me-4, Ar = C₆H₄Me-4; **7c**: R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = C₆H₄Me-4; **7d**: R1 = Ph, Ar = C₆H₃Me₂-2,5; **7e**: R1 = C₆H₄Me-4, Ar = C₆H₃Me₂-2,5.

Соединения **7a–e** — светло-жёлтые или бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и во-

де. В ИК спектрах соединений **7a–e** присутствуют полосы валентных колебаний лактамной $C2=O$ и кетонной $C3=O$ карбонильных групп в виде одной широкой или двух узких полос в области $1703\text{--}1728\text{ см}^{-1}$, ароматической карбонильной группы в области $1680\text{--}1692\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H соединений **7a–e** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют группа сигналов метиленовых протонов $C8H_2$ и $C9H_2$ в области $1.14\text{--}1.80$ м.д., мультиплет метинового протона $C9aH$ в области $3.14\text{--}3.21$ м.д., мультиплет метиленовых протонов $C7H_2$ в области $3.81\text{--}3.86$ м.д. и дублет метинового протона $C5aH$ в области $5.94\text{--}6.10$ м.д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **7d** кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей, метильных и метиленовых групп присутствуют сигналы атомов углерода ароматической карбонильной группы при 202.80 м.д., кетонной ($C3=O$) и лактамной ($C2=O$) карбонильных групп пирролдионного цикла при 177.20 и 161.94 м.д. соответственно, а также сигналы атомов углерода в положениях *5a*, *9a* и *9b* пирано[3',2':5,6]пирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дионного фрагмента при 98.20 , 32.01 и 68.89 м.д. соответственно.

При взаимодействии пирролдионов **IV** с алкилвиниловыми эфирами (**P3**), проводимом путем выдерживания реагентов в соотношении $1 : 1.5$ в среде бензола при температуре $60\text{--}70^\circ C$ в течение $20\text{--}30$ мин, получены продукты $[4 + 2]$ -циклоприсоединения поляризованной $C=C$ связи алкилвиниловых эфиров **P3** к сопряженной системе связей $O=C-C4=C5$ пирролдионов **IV** — пирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дионы **8a–d** [135, 140].

Схема 2.10



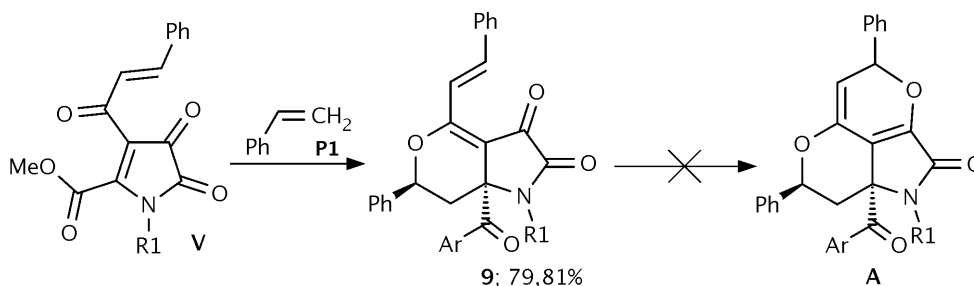
8a: $R1 = Ph$, $Ar = C_6H_4Me-4$, $R2 = Et$; **8b**: $R1 = C_6H_4Me-4$, $Ar = C_6H_4Me-4$, $R2 = Et$; **8c**: $R1 = C_6H_4OMe-4$, $Ar = C_6H_3Me_2-2,5$, $R2 = Et$; **8d**: $R1 = C_6H_4Me-4$, $Ar = C_6H_4Me-4$, $R2 = Bu$.

Соединения **8a–d** — светло-жёлтые или бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые

в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. В ИК спектрах соединений **8a–d** присутствуют полосы валентных колебаний лактамной C2=O и кетоной C3=O карбонильных групп в виде одной широкой или двух узких полос в области 1720–1736 см⁻¹, ароильной карбонильной группы в области 1674–1686 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **8a–d** кроме сигналов протонов ароматических колец, метильных и алкоксильных групп, присутствуют дублет-дублетный сигнал метинового протона C6H в области 5.64–5.83 м.д., а также дублет-дублетные сигналы метиленовых протонов C7H₂ в области 2.37–3.34 м.д., образующих типичную ABX-систему.

В случае 4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** имеется возможность реализации дополнительной гетероциклизации с участием двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента и образованием 5,9-диокса-2-азатрицикло[6.3.1.0^{4,12}]додекенов **A**. Однако в качестве единственных продуктов взаимодействия этих пирролдионов со стирилом (**P1**), проводимом в среде кипящего толуола, были выделены соответствующие пирано[4,3-*b*]пирролдионы **9a,b** [136].

Схема 2.11



9a: R1 = C₆H₄Me-4; **9b**: R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **9a,b** — желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. В ИК спектрах соединений **9a,b** присутствуют полосы валентных колебаний метоксикарбонильной (1741–1742 см⁻¹), лактамной (1728–1729 см⁻¹), кетонной (1694–1697

см⁻¹) карбонильных групп, а также двойной связи стирильного фрагмента (1622 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H соединений **9a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют мультиплетные сигналы протонов метиленой группы при 2.47–2.62 м.д., синглетный сигнал протонов метоксикарбонильного фрагмента при 3.79–3.80 м.д., дублет дублетный сигнал протона метиновой группы при 5.56–5.58 м.д., дублетные сигналы протонов двойной связи циннамоильного заместителя в области 7.54–7.88 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия $J = 16.1$ Гц, что характерно для *транс*-замещенных алкенов [141]. В спектре ЯМР ¹³C соединения **9b**, кроме сигналов атомов углерода ароматических, алифатических фрагментов и стирильного заместителя, присутствуют сигналы атомов углерода кетонной, сложноэфирной, лактамной карбонильных групп при 181.0 м.д., 159.7 м.д. и 162.3 м.д. соответственно, а также сигналы атомов углерода в положениях 4, 3a, 6, 7a пирано[4,3-*b*]пиррольного цикла при 170.2, 106.3, 78.1, 62.5 соответственно.

Структура соединений подтверждена РСА соединения **9a** (рис. 2.3).

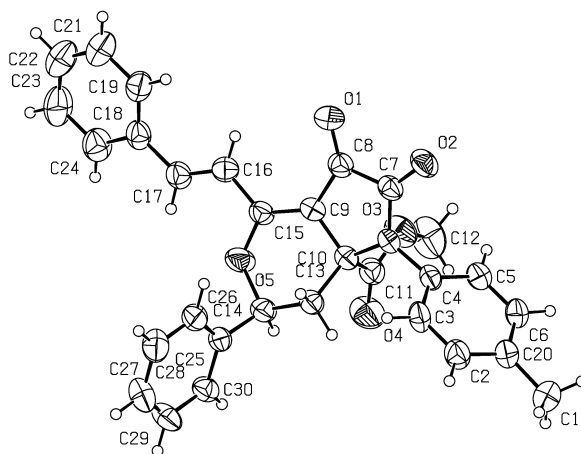


Рис. 2.3. Структура соединения **9a**, по данным РСА.

Описанные реакции циклоприсоединения протекают диастереоселективно. Пара образующихся энантиомеров характеризуется *транс*-расположением заместителей в положениях 6 и 7a относительно "плоскости" цикла, что подтверждено данными РСА для кристаллов соединений **6g** и **9a** и анализом констант спин-спинового взаимодействия сигналов протонов в положения 6 и 7 образующихся гетероциклов для остальных

продуктов.

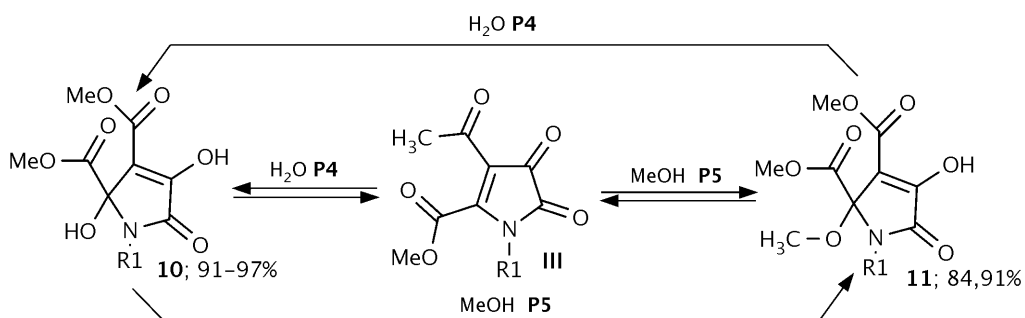
2.2.3. Реакции с нуклеофильными реагентами

Наличие нескольких электрофильных центров в молекулах пирролдионов в сочетании с напряженностью пятичленного диоксогетероцикла делает их чрезвычайно реакционноспособными по отношению к нуклеофильным реагентам. На направление реакции оказывают влияние как строение заместителей в положениях 4,5 пирролдионного цикла, так и строение реагента: количество нуклеофильных центров, их взаимное расположение и их природа. В некоторых случаях направление взаимодействия зависит от условий проведения реакции.

Взаимодействие с моонуклеофильными реагентами

Пирролдионы **III** взаимодействуют с ОН-нуклеофилами — водой (**P4**) и метанолом (**P5**) — с образованием продуктов присоединения к атому С5 — дигидропирролонов **10a-f** и **11a,b** [133]. Реакции проходят при комнатной температуре в течение нескольких секунд, что заметно по быстрому исчезновению ярко-красной окраски пирролдионов. Присоединение воды и метанола является обратимым. Растворы аддуктов **10** и **11** при их нагревании приобретают ярко-красную окраску, свидетельствующую о регенерации пирролдионов **III**. 5-Гидрокси-пирролоны **10a,c** под действием избытка метанола **P5** переходят в 5-метокси-пирролоны **11a,b** и, наоборот, соединения **11a,b** переходят в соединения **10a,c** под действием избытка воды (**P4**). Эти переходы осуществляются через стадии отщепления и присоединения.

Схема 2.12



10a: R1 = Bn; **10b**: R1 = Ph; **10c**: R1 = C₆H₄Me-4; **10d**: R1 = C₆H₄OMe-4; **10e**: R1 = C₆H₄Cl-4; **10f**: R1 = C₆H₄Br-4; **11a**: R1 = Bn; **11b**: R1 = C₆H₄Me-4.

Соединения **10a–f** и **11a,b** — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. Продукты **10a–f** и **11a,b** дают положительную реакцию (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III). Спектральные характеристики соединений свидетельствуют о существовании их в кристаллическом состоянии и в растворах в полностью енолизovanном виде, что характерно для моноциклических 4-ацил-3-гидрокси-2,5-дигидропиррол-2-онов.

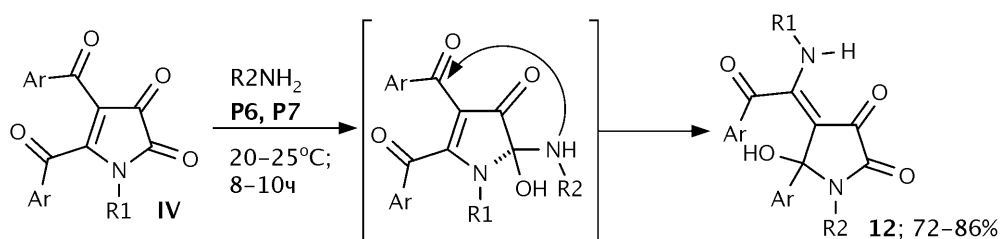
В ИК спектрах соединений **10a–f** присутствуют полосы валентных колебаний двух гидроксильных групп в виде широкой полосы в области 3121–3200 см⁻¹, двух метоксикарбонильных групп в области 1732–1767 см⁻¹ и лактамной карбонильной группы 1678–1711 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **10a–f** кроме сигналов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют два синглета протонов двух метоксикарбонильных групп в области 3.10–3.70 м.д., уширенный сигнал протона гидроксильной группы при атоме C5 в области 7.10–7.17 м.д., уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы в области 12.34–12.56 м.д..

В ИК спектрах соединений **11a,b** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы в области 3158–3193 см⁻¹, двух метоксикарбонильных групп и лактамной карбонильной группы в области 1730–1779 см⁻¹ и в области 1682–1707 см⁻¹ соответственно. В спектрах ЯМР ¹H соединений **11a,b** кроме сигналов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют трехпротонный синглет протонов метоксигруппы в положении 5 в области 2.90–3.15 м. д., два трехпротонных синглета протонов двух метоксикарбонильных групп в области 3.57–3.68 м.д. и уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы в области 12.44–12.96 м.д..

При взаимодействии 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионон **IV** с арилами **P6** и алкилами **P7**, проводимом путем выдержива-

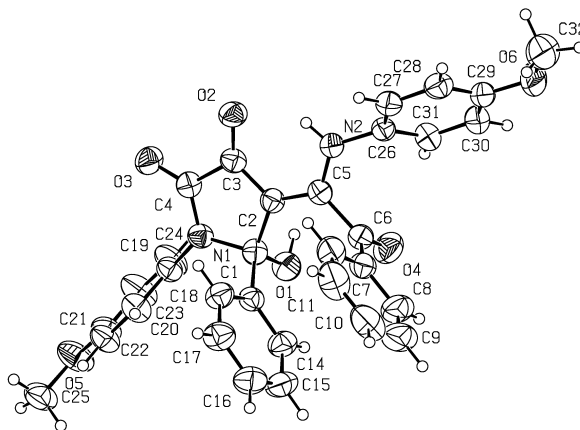
ния раствора реагентов в абсолютном хлороформе при комнатной температуре в течение 8–10 ч с хорошими выходами получены замещенные (Z)-5-арил-5-гидрокси-4-[2-арил-1-(4-ариламино)-2-оксоэтилиден]пирролидин-2,3-дионы **12a–e** [135, 142], образующиеся, по видимому, вследствие присоединения ариламина к атому C2, раскрытия цикла по связи N1–C2 и замыкания “нового”, в результате взаимодействия амидной группы NH и ароильной группы в положении 4 исходного пирролдiona.

Схема 2.13



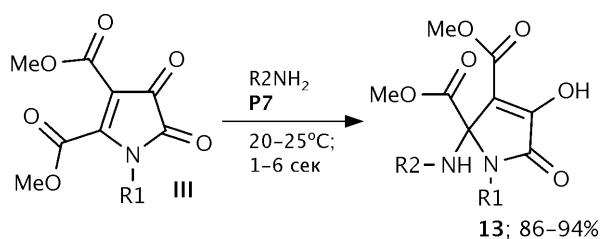
12a: R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = Ph, R2 = C₆H₄OMe-4; **12b**: R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = C₆H₄Cl-4, R2 = C₆H₄OMe-4; **12c**: R1 = C₆H₄Me-4, Ar = Ph, R2 = Bn; **12d**: R1 = Ph, Ar = C₆H₄Me-4, R2 = Bn; **12e**: R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = C₆H₄Me-4, R2 = Bn.

Соединения **12a–e** — ярко-желтые высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. Структура соединений **12a–e** подтверждена РСА кристалла соединения **12a**, выращенного из разбавленного раствора в метаноле (рис. 2.4).

Рис. 2.4. Структура соединения **12a**, по данным РСА.

При взаимодействии 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с ариламинами **P6**, проводимом путём смешения растворов реагентов в безводном инертном растворителе при комнатной температуре, в течение нескольких секунд образуются диметил 2-ариламино-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбксилаты **13a–f** [133] практически с количественным выходом. Реакция в отличие от выше описанных случаев останавливается на стадии присоединения, по-видимому, вследствие пониженной электрофильности метоксикарбонильной группы, которая оказывается не достаточной для взаимодействия с амидной группой NH.

Схема 2.14



13a: $R_1 = \text{Bn}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$; **13b**: $R_1 = \text{Bn}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$; **13c**: $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$; **13d**: $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$; **13e**: $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$; **13f**: $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$.

Соединения **13a–f** — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III). В ИК спектрах соединений **13a–f** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH и енольной гидроксильной группы в виде широких полос в области 3164–3310 cm^{-1} и в области 3370–3399 cm^{-1} соответственно, двух метоксикарбонильных групп и лактамной карбонильной группы в области 1727–1757 cm^{-1} и в области 1682–1692 cm^{-1} соответственно. В спектрах ЯМР ^1H соединений **13a–f** присутствуют два трехпротонных синглета двух метоксикарбонильных групп в области 3.11–3.75 м.д., синглет протона группы NH в области 6.25–6.29 м.д. и уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы в области 10.17–12.17 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **13a** присутствуют сигналы четвертичного

атома углерода при 76.02 м.д., атомов углерода лактамной карбонильной группы и двух метоксикарбонильных групп при 161.35, 164.43 и 167.68 м.д. соответственно, а также сигналы α - и β -атомов углерода енольного фрагмента при 167.68 и 108.22 м.д. соответственно.

Структура соединений **13a–f** подтверждена РСА соединения **13a**, общий вид молекулы которого представлена на рисунке (рис. 2.5).

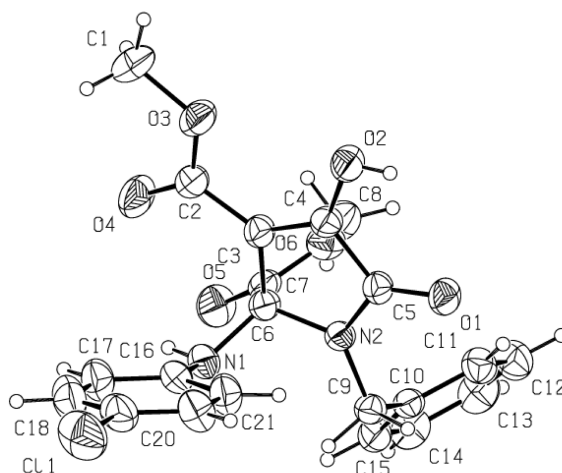
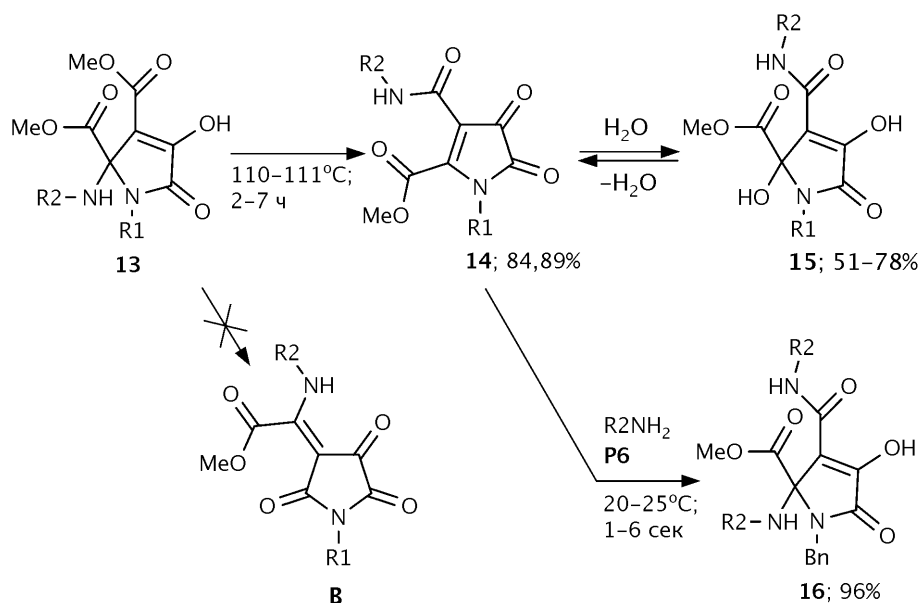


Рис. 2.5. Структура соединения **13a**, по данным РСА.

Кипячение соединений **13** в толуоле в течение 4 часов приводит к формированию 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов **14**, вместо ожидаемых продуктов рециклизации — пирролидин-2,3,5-трионов **B**. 1*H*-Пиррол-2,3-дионы **14** легко присоединяют воду и первичные амины с образованием соответствующих аддуктов **15** и **16**.

Схема 2.15



14a: R1 = Bn, R2 = C₆H₄Cl-4; **14b:** R1 = Bn, R2 = C₆H₄Br-4; **15a:** R1 = Bn, R2 = Ph; **15b:** R1 = Bn, R2 = C₆H₄Me-4; **15c:** R1 = Bn, R2 = C₆H₄Cl-4; **15d:** R1 = Bn, R2 = C₆H₄Br-4; **15e:** R1 = R2 = Ph; **15f:** R1 = R2 = C₆H₄Me-4; **15g:** R1 = R2 = C₆H₄Cl-4; **16a:** R1 = Bn, R2 = C₆H₄Cl-4.

Соединения **14a,b** — ярко-красные высокоплавкие вещества, обесцвечивающиеся на воздухе. В ИК спектрах соединений **14a,b** присутствуют полосы поглощения группы NH 3327–3327 см^{–1} и полосы четырех карбонильных групп в области 1670–1772 см^{–1}. В спектрах ЯМР 1H соединений **14a,b** присутствуют сигналы протонов метоксикарбонильной группы при 3.83 м.д., метиленовой группы бензильного фрагмента при 4.79 м.д., ароматических фрагментов в области 7.23–7.52 и группы NH при 8.72 м.д.

Соединения **15a–g** и **16a** — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

Структура соединений **15a–g** и **16a** подтверждена РСА соединения **16a**, общий вид которого представлен на рисунке (рис. 2.6).

Присоединение воды является обратимым, о чем свидетельствует появление интенсивной ярко-красной окраски у растворов соедине-

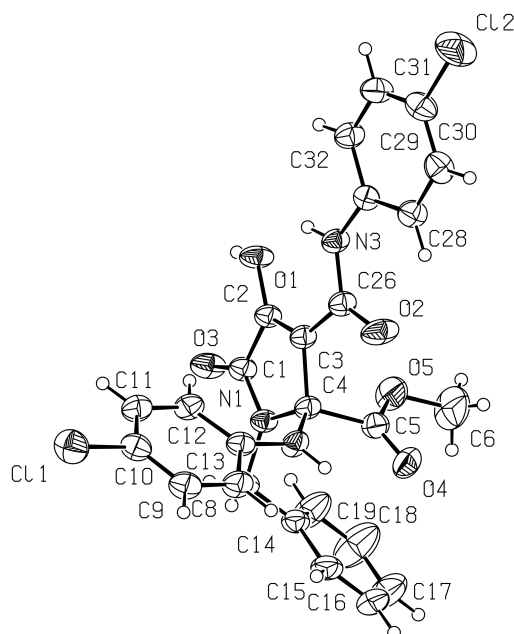
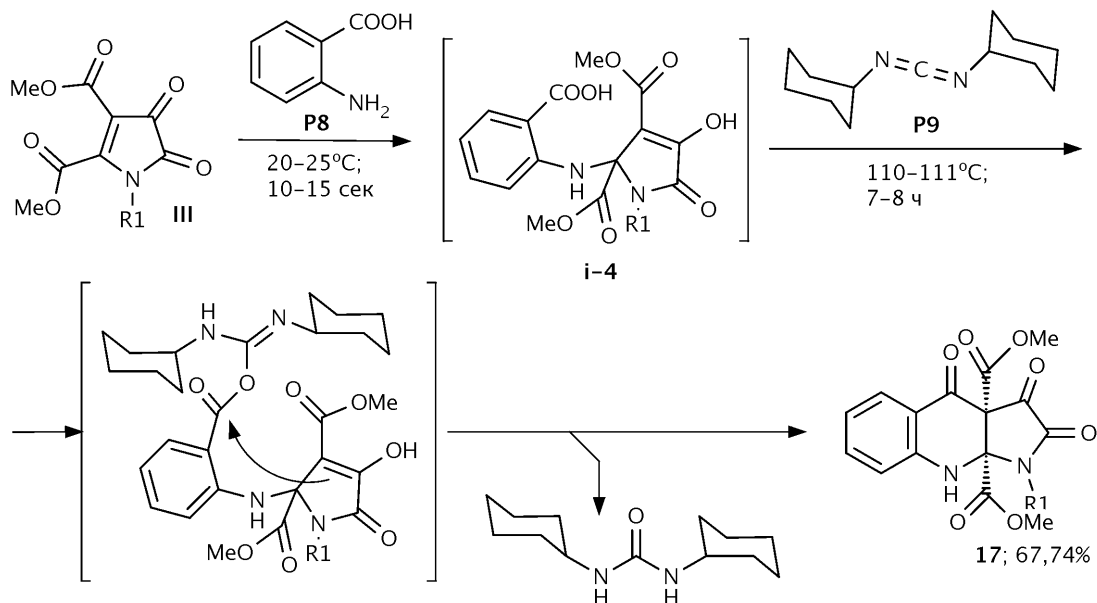


Рис. 2.6. Структура соединения **16a**, по данным РСА.

ний **15a–g** в толуоле при их кипячении. Следует отметить, что представленная реакция является подходом к синтезу недоступных ранее 4-арилкарбамоил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов.

Хорошие выходы продуктов присоединения аминов к 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионам и относительная устойчивость 1-арил-замещённых диметил 2-ариламино-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилатов позволили разработать препаративный метод синтеза 3а,9а-диметил 2,3,4-триоксо-1,2,3,3а,4,9,9а-гептагидропирроло[2,3-*b*]хинолин-3а,9а-дикарбоксилатов. Как оказалось, антраниловая кислота (**P8**), несмотря на пониженную нуклеофильность, с количественным выходом присоединяется к 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионам **III** при комнатной температуре в течение нескольких секунд с образованием соответствующих аддуктов **i-4**. Соединения **i-4**, образование которых фиксировалось с помощью ТСХ, использовались нами в дальнейших превращениях без выделения и очистки. Как оказалось аддукты **i-4** под действием циклогексилкарбодиимида (**P9**) в среде кипящего толуола в течение 7–8 ч претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием целевых пирроло[2,3-*b*]хинолинов **17a,b**.

Схема 2.16



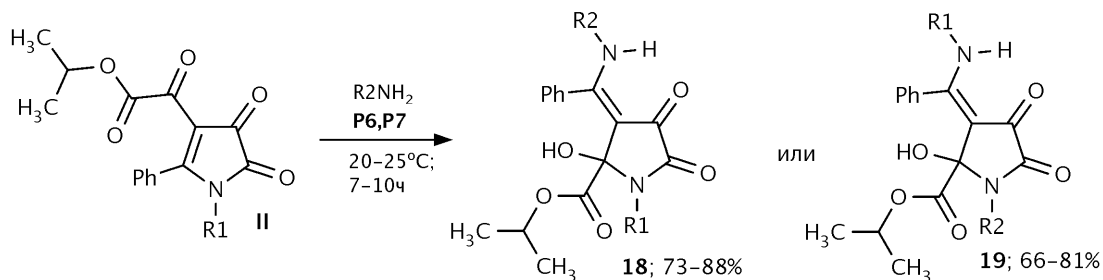
17a: R1 = Ph; **17b**: R1 = C₆H₄Me-4.

Соединения **17a,b** — бледно-желтые высокоплавкие кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, не дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **17a,b** присутствуют два трехпротонных синглета в области 3.74–3.91 м.д., принадлежащие протонам метоксикарбонильных групп, и однопротонные синглеты в области 8.54–8.60, принадлежащие протонам вторичной аминогруппы. В области 158.1–182.1 м.д. спектра ЯМР ¹³C соединения **17a** присутствует пять сигналов при 182.09, 177.23, 166.78, 161.21, 158.11 м.д., принадлежащих атомам углерода карбонильных групп, и два сигнала при 71.1 и 78.5 м.д., принадлежащие четвертичным атомам углерода.

Взаимодействие 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **II** с первичными аминами (**P6** и **P7**), проводимое путём выдерживания раствора реагентов в абсолютном хлороформе в течение 8–10 ч, приводит к образованию (Z)-изопропил 1-арил-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[фенил(алкил- и ариламино)метиле]пирролидин-2-карбоксилатов **18a–j** и **19a–h** [143–146].

Схема 2.17



18a: R1 = Ar = Ph; **18b:** R1 = Ph, Ar = C₆H₄Me-4; **18c:** R1 = Ph, Ar = C₆H₄OMe-4; **18d:** R1 = Ph, Ar = C₆H₄Br-4; **18e:** R1 = C₆H₄Me-4, Ar = Ph; **18f:** R1 = C₆H₄Me-4, Ar = C₆H₄OMe-4; **18g:** R1 = C₆H₄Me-4, Ar = C₆H₄Br-4; **18h:** R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = Ph; **18i:** R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = C₆H₄OMe-4; **18j:** R1 = C₆H₄OMe-4, Ar = C₆H₄Br-4; **19a:** R1 = Ph, R2 = CH₂-CH=CH₂; **19b:** R1 = Ph, R2 = Bn; **19c:** R1 = Ph, R2 = *цикло*-C₆H₁₁; **19d:** R1 = Ph, R2 = *изо*-C₅H₁₁; **19e:** R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = CH₂-CH=CH₂; **19f:** R1 = C₆H₄Br-4, R2 = *цикло*-C₆H₁₁; **19g:** R1 = C₆H₄Br-4, R2 = *изо*-C₅H₁₁; **19h:** R1 = C₆H₂Me₃-2,4,6, R2 = Bn.

Соединения **18a–j** и **19a–h** — ярко-желтые или оранжевые высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. Спектральные характеристики соединений свидетельствуют о существовании их полностью в енаминокетонной форме с прочной внутримолекулярной водородной связью Н-хелатного типа. В спектре ЯМР ¹³С соединения присутствуют сигналы трех карбонильных групп в области 164.0–176.8, а также характерный сигнал четвертичного атома углерода при 87.71 м.д.

Строение соединений **18a–j** и **19a–h** подтверждено РСА кристалла соединения **18a**, выращенного из разбавленного раствора в этилацетате (рис. 2.7a).

Соединение **18a** кристаллизуется в эквимольном отношении с молекулой воды. Молекула стабилизирована внутримолекулярной водородной связью N2H2...O2 2.756(4) Å, что приводит к образованию плоской псевдобициклической системы. В кристалле молекулы соединения связаны через молекулы воды водородными связями в димерные ассоциаты (см. 2.7b). Димерные ассоциаты, размноженные плоскостью скользящего отражения, связаны более слабой водородной связью O6H...O1, образуя бесконечную цепочку.

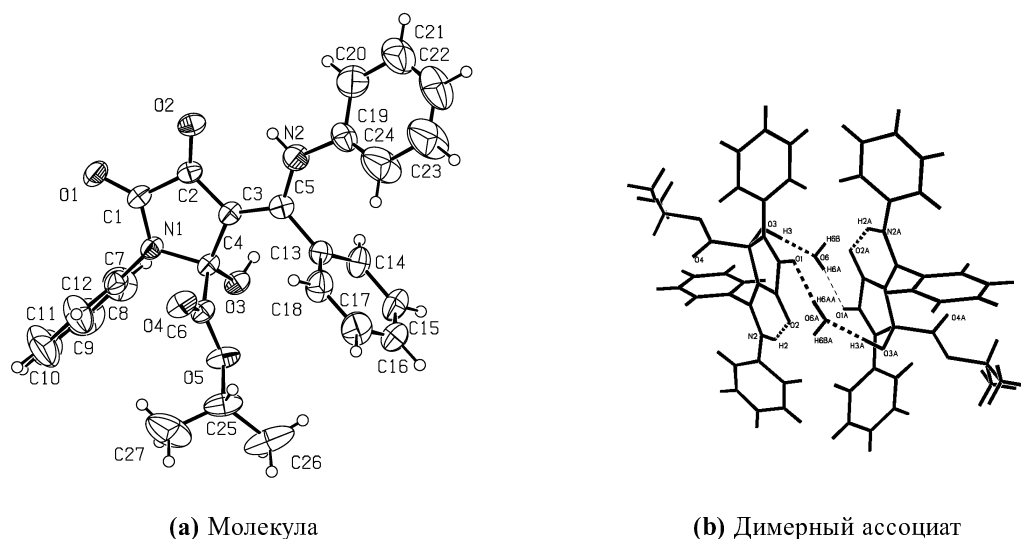
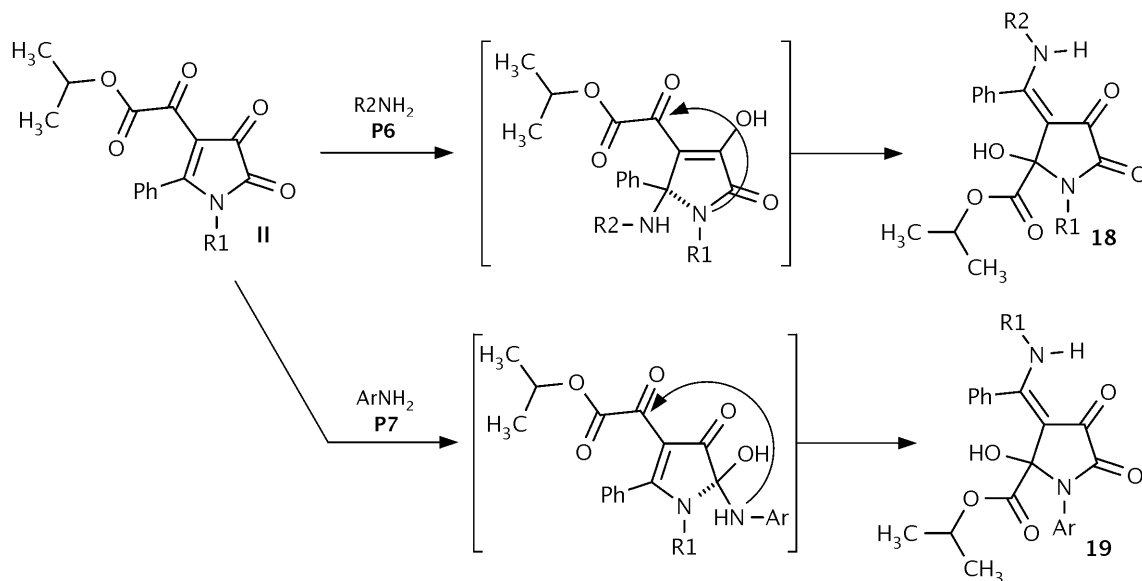


Рис. 2.7. Структура изопропилового эфира 2-гидрокси-4,5-диоксо-1-фенил-3-[фенил(фениламино)метил]пирролидин-2-карбоновой кислоты **18a**, по данным РСА.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **19a–h** обращает на себя внимание сигнал группы NH, который наблюдается в области 11.12–12.35 м.д. в виде дублета или триплета, что свидетельствует о связи этой группы с алкильным заместителем. Сигналы метильной и оксиметильной групп арильных заместителей при экзо-циклическом атоме азота наблюдаются в более слабом поле по сравнению с сигналами этих групп в ариламино-метиленовом фрагменте. Это позволило, в случае наличия хотя бы одной такой группы, сделать заключение о положении заместителей R1 и Ar в продуктах и пути образования этих соединений.

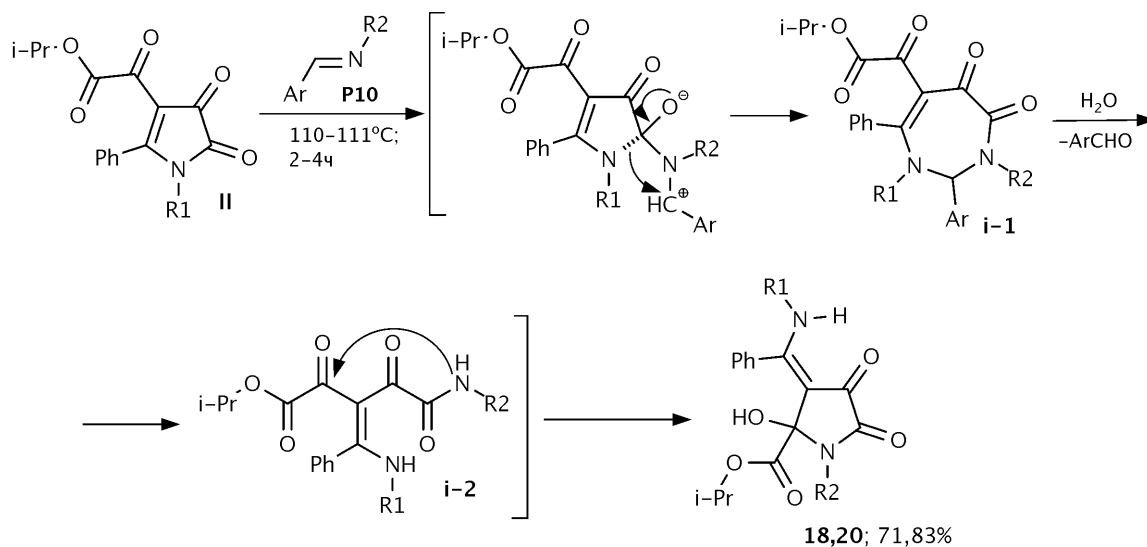
Продукты **18a–j** и **19a–h** образуются, по-видимому, вследствие первоначального присоединения аминогруппы реагента к атому C5 или лактамной карбонильной группе пирролдiona C2=O, раскрытия пиррольного цикла соответственно по связи N1–C5 или N1–C2 и последующей внутримолекулярной циклизации с участием амидной группы NH и кетонной карбонильной группы изопропоксалильного фрагмента. Как оказалось взаимодействие с аминами протекает региоселективно, а направление реакции зависит от природы заместителя при атоме азота реагента. Первое направление реакции наблюдается в случае взаимодействия 1*H*-пиррол-2,3-дионов **II** с алкиламинами, а второе — в случае их взаимодействия с ариламинами.

Схема 2.18



Непосредственное взаимодействие 1*H*-пирро-2,3-дионов **II** с первичными аминами не позволяет синтезировать 1-алкил-2-[(ариламино)метил]пирролидин-2,3-дионы. Нами найдено, что такие соединения могут быть получены при взаимодействии 1*H*-пиррол-2,3-дионов **II** с основаниями Шиффа (**P10**), проводимом путем кипячения смеси реагентов в среде толуола в течение 2–3 ч. В этом случае первоначальная атака направлена на атом C2 пирролдионного цикла, независимо от того алкильный или арильный заместитель связан с атомом азота реагента. Продукты образуются, по-видимому, вследствие внедрения иминов **P10** по связи N1–C2 1*H*-пиррол-2,3-дионов **II** с образованием 1,3-дiazепинов **i-1**, которые в условиях проведения реакции гидролизуются с образованием промежуточных соединений **i-2**. Последние, как и в выше описанных случаях, претерпевают внутримолекулярную циклизацию вследствие присоединения амидной группы NH к кетонной карбонильной группе изопропоксалильного фрагмента.

Схема 2.19



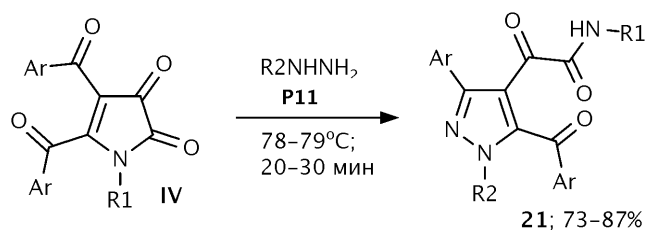
18c: R1 = Ph, R2 = C₆H₄OMe-4; **20a:** R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Bn.

Взаимодействие с бинуклеофильными реагентами

Введение в молекулу реагента дополнительного нуклеофильного центра создает возможность для протекания рециклизаций с его участием. С целью оценки влияния на направление реакции взаимного расположения нуклеофильных центров в качестве реагентов были использованы 1,2- и 1,3- и 1,4-бинуклеофилы.

Взаимодействие 1-арил-4,5-диароил-1H-пиррол-2,3-дионон **IV** с монозамещенными гидразинами **P11** в соотношении 1 : 1, проводимое путём кипячения реагентов в среде бензола и 1,4-диоксан (1 : 1) в течение 15–20 мин приводит к образованию N-ариламидов 2-(5-арил-3-ароил-1H-пиразол-4-ил)-2-оксоуксусных кислот (**21a–m**) [135, 147, 148].

Схема 2.20



21a: Ar = Ph, R1 = Ph, R2 = Bn; **21b**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Bn; **21c**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Bn; **21d**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = Ph, R2 = Bn; **21e**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Bn; **21f**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Bn; **21g**: Ar = Ph, R1 = Ph, R2 = Ph; **21h**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **21i**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph; **21j**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = Ph, R2 = Ph; **21k**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **21l**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph; **21m**: Ar = C₆H₄Cl-4, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph.

Пиразолы **21a–m** — светло-желтые и бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **21a–m** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH в виде уширенного пика в области 3248–3380 см⁻¹, кетонной и амидной карбонильных групп оксамоильного фрагмента в области 1660–1690 см⁻¹ и кетонной карбонильной группы ароильного заместителя в области 1640–1664 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **21a–m** присутствуют сигналы протонов ароматических ароматических заместителей и однопротонный синглет группы NH в области 10.52–10.76 м.д.. Кроме этого в спектрах соединений **21a–f** присутствует двупротонный синглет метиленовой группы бензильного заместителя в области 5.38–5.41 м.д. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **21a** и **21g** присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп ароильного и оксамоильного фрагментов при 187.39–187.40 и 184.86–185.10 м.д. соответственно, а также сигнал углерода амидной карбонильной группы в области 160.18–160.40 м.д.

Окончательный вывод о структуре продуктов сделан на основании данных РСА кристалла соединения **21c**, выращенного из разбавленного раствора в этаноле, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.8a).

Молекула характеризуется обычными значениями длин связей и валентных углов. Стерическая перегруженность объемными заместителями при пиразольном цикле предопределяет отсутствие π -сопряжения между карбонильными группами бензоильного заместителя и оксамоильного фрагментов. В кристалле молекулы связаны в centrosymmetric димерные ассоциаты межмолекулярными водородными связями N3H3...O2

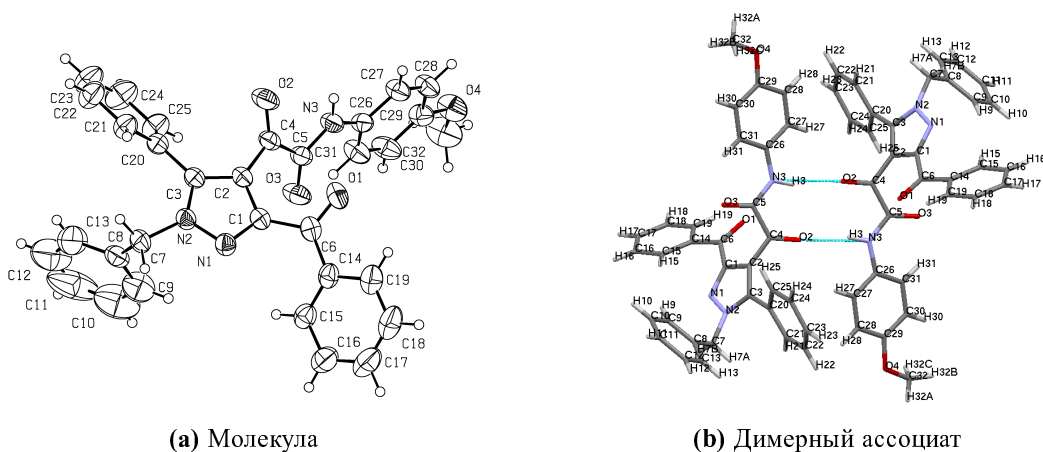
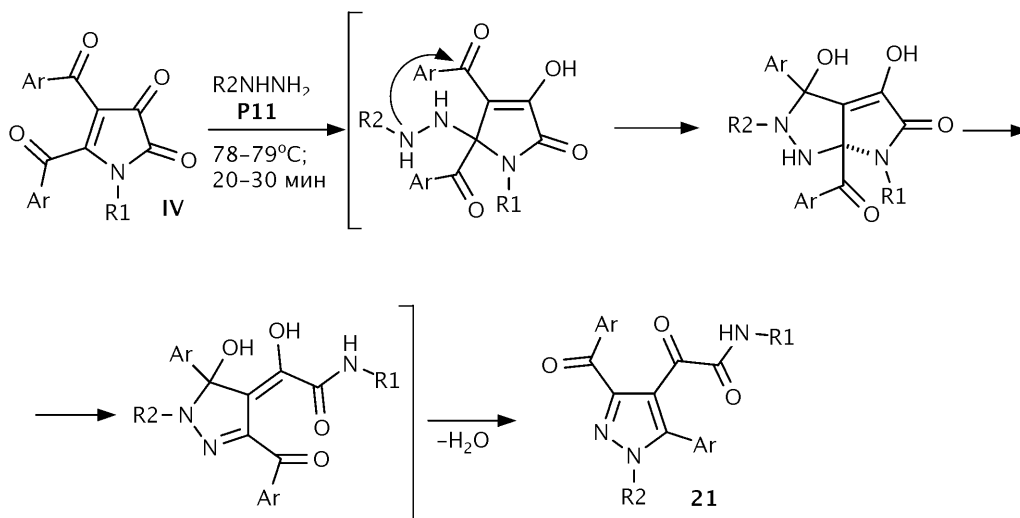


Рис. 2.8. Структура *N*-(4-метоксифенил)амида 2-(1-бензил-3-бензоил-5-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксоуксусной кислоты (**21c**), по данным РСА.

(см. рис. 2.8b). Иных укороченных контактов в кристалле не обнаружено.

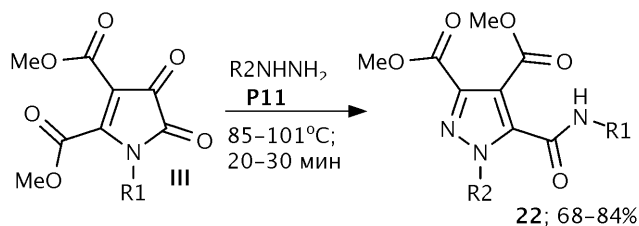
Продукты реакции **21a–m** образуются, по-видимому, вследствие присоединения первичной аминогруппы гидразина к атому C5, циклизации с участием второй группы NH гидразина и ароильного заместителя в положении 4 дигидропиirroлонового цикла, последующего раскрытия дигидропиirroлонового цикла и отщепления воды.

Схема 2.21



При взаимодействии 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиirroлдионов **III** с гидразинами **P11**, проводимом путем кипячения раствора реагентов в смеси бензола и 1,4-диоксана (2 : 1) в течение 20–30 мин, с хорошими выходами образуются диметил 5-карбамоил-1*H*-пиразол-3,4-дикарбоксилаты **22a–g** [133, 149, 150].

Схема 2.22



22a: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Bn; **22b**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Bn; **22c**: R1 = Bn, R2 = Ph; **22d**: R1 = Ph, R2 = Ph; **22e**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **22f**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph; **22g**: R1 = C₆H₄Cl-4, R2 = Ph.

Соединения **22a–g** — бесцветные или светло-желтые кристаллические вещества, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. Растворимость N-фенильных производных соединений **22c–g** заметно хуже растворимости соответствующих N-бензильных производных соединений **22a,b**.

В ИК спектрах соединений **22a–g** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH в области 3248–3380 см⁻¹, «свободной» метоксикарбонильной группы в области 1736–1752 см⁻¹ и метоксикарбонильной группы, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи (ВВС), в области 1698–1712 см⁻¹, соответственно, амидной карбонильной группы в области 1661–1680 см⁻¹, полоса «амид II» в области 1557–1568 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **22a–g** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют два синглета протонов двух метоксильных групп метоксикарбонильных фрагментов в области 3.70–3.91 м.д. и синглет протона группы NH в области 10.73–11.03 м.д. В спектрах ЯМР ¹H соединений **22a,b** кроме вышеописанных сигналов присутствует синглет метиленовой группы бензильного заместителя в области 5.48–5.49 м.д. В спектре ЯМР ¹³C соединения **22e** кроме сигналов атомов углерода пиразольного цикла, ароматических заместителей и метильных групп присутствуют сигналы атомов углерода сложноэфирных карбонильных групп при 156.30 м.д. и при 161.79 м.д., амидной карбонильной группы при 160.92 м.д.

Для подтверждения структуры полученных соединений **22a–g** и установления особенностей их пространственного строения было предпринято рентгеноструктурное исследование соединения **22a**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.9).

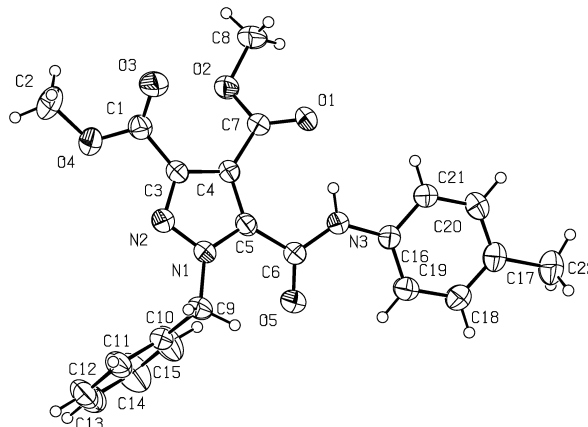
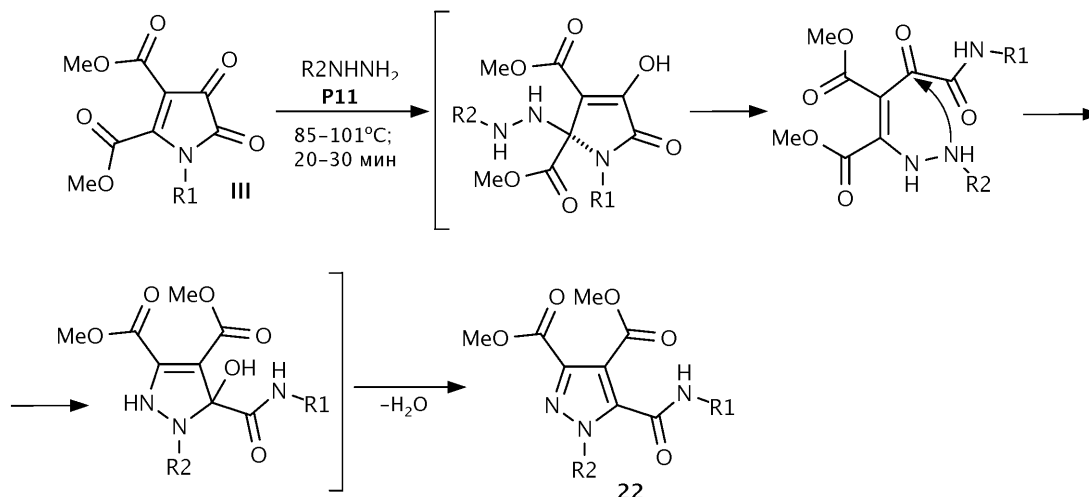


Рис. 2.9. Структура соединения **22a**, по данным РСА.

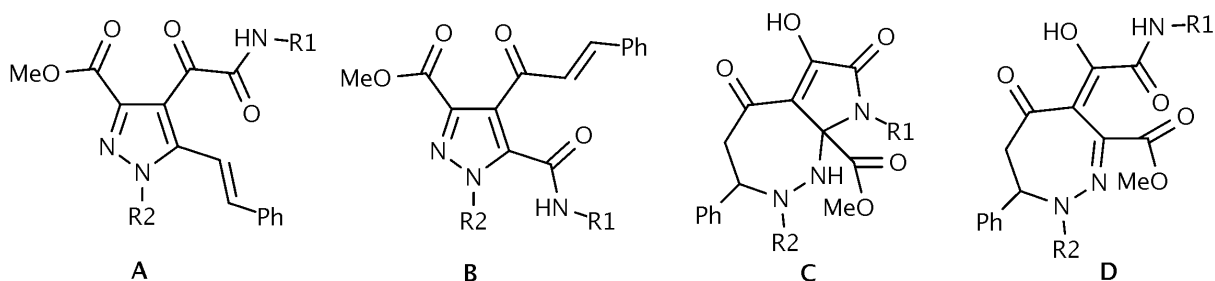
Согласно данным РСА, соединение **22a** кристаллизуется в centrosymmetричной пространственной группе моноклинной сингонии. Длины связей молекулы близки к стандартным. Конформация определяется наличием внутримолекулярной водородной связи $N3H \cdots O1$ длиной 2.731(2) Å. Полярные метоксикарбонильные и амидная группы развёрнуты относительно плоскости пиразольного цикла [торсионные углы $C4C5C6N3$ 25.3(2), $O1C7C4C5$ -30.4(2), $C4C3C1O3$ -35.9(2)°]. Стереометрия молекулярной укладки определяется контактами Ван-дер-Ваальса без существенного вклада специфических контактов (π - π взаимодействий, межмолекулярных водородных связей и т.п.).

Образование соединений **22a–g** происходит, по-видимому, вследствие присоединения первичной аминогруппы гидразина к атому C5, раскрытия пиррольного цикла по связи N1–C5 и последующей циклизации с участием второй группы NH гидразина и кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента.

Схема 2.23

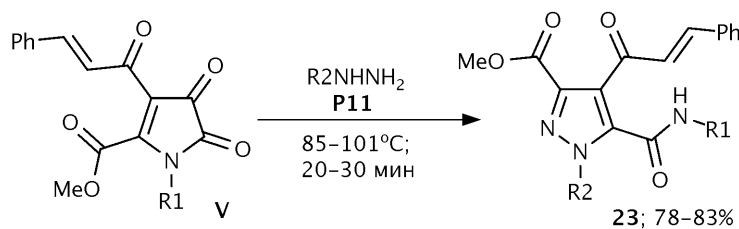


При взаимодействии гидразинов с 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионами можно было ожидать протекания реакции как по выше описанным схемам с образованием пиразолов типа **A** и **B**, так и реализации схем не возможных в случае других пирролдионов — реакции протекающих с участием двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента и приводящих к образованию 1,2-дiazепинов **C** или пирроло[2,3-*c*][1,2]diazепинов **D**.



При взаимодействии 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с фенилгидразином **P11a** и бензилгидразином **P11b** в соотношении 1 : 1, проводимом путём кипячения раствора реагентов абсолютном 1,4-диоксане, в течение 20–30 мин с хорошими выходами образуются метил 5-(арилкарбамоил)-1-(фенил и бензил)-4-циннамоил-1*H*-пиразол-3-карбоксилаты **23a–f** [136, 151, 152]. Возможные продукты рециклизации с участием кетонной карбонильной группы пирролдионного цикла или двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента не образуются.

Схема 2.24



23a: R3 = CH=CHPh, R1 = Ph, R2 = Bn; **23b:** R3 = CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Bn; **23c:** R3 = CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Bn; **23d:** R3 = CH=CHPh, R1 = Ph, R2 = Ph; **23e:** R3 = CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **23f:** R3 = CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph.

Соединения **23a–f** — бесцветные или светло-желтые кристаллические вещества, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. Данные одномерных ЯМР экспериментов на ядрах ¹H и ¹³C позволяют исключить из рассмотрения структуры **C** и **D** однако не дают возможности провести однозначный выбор между структурами **A** и **B**.

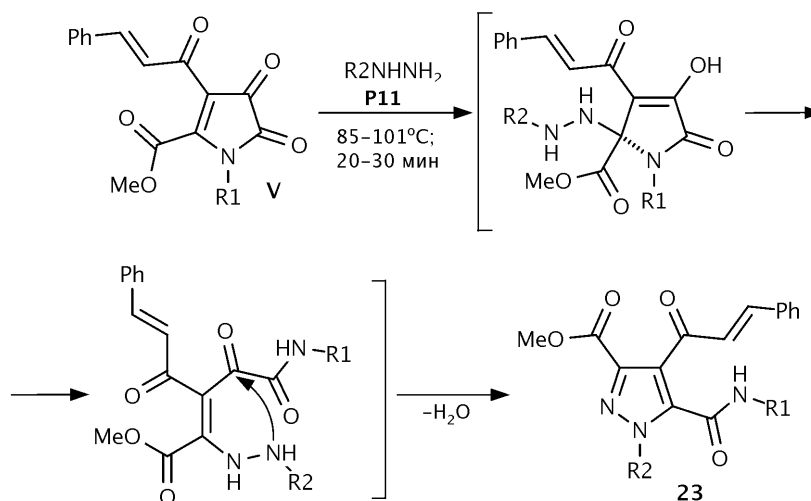
Выбор в пользу структуры пиразолов типа **B** сделан на основании анализа данных 2D ЯМР экспериментов на примере соединений **23f** и **23b**. Самый слабопольный сдвиг в спектрах ¹³C соответствует карбонильному углероду циннамоильного фрагмента (δC 185.77 и 185.87 м.д., соответственно), что подтверждается корреляциями в спектре 2D ¹H-¹³C HMBC этих углеродов с протонами при двойной связи H2', H3'. В спектре 2D HMBC соединения **23b** наблюдаются кросс-пики между протонами NCH₂-группы и углеродами C_i, C_o и C5 (δC 140.22 м.д.). Химический сдвиг пиразольного углерода C5 в соединении **23f** имеет близкое значение (δC 140.11 м.д.). Для обоих соединений **23f** и **23b** характерно наличие в спектрах HMBC слабоинтенсивного кросс-пика между протонами H2' и углеродами C4, имеющими сдвиги δC 122.80 и 123.34 м.д., соответственно.

Предложенная структура типа **B** также подтверждается данными экспериментов 2D ¹H-¹H NOESY, результаты которых свидетельствуют о пространственной сближенности заместителей при N1 и C5 пиразола. В частности, NH-протон арилкарбомоильного заместителя при C5 в соединении **23b** дает кросс-пик с метиленовыми протонами бензильного

заместителя при N1, а в соединении **23f** — с *орто*-протонами фенильного заместителя при N1.

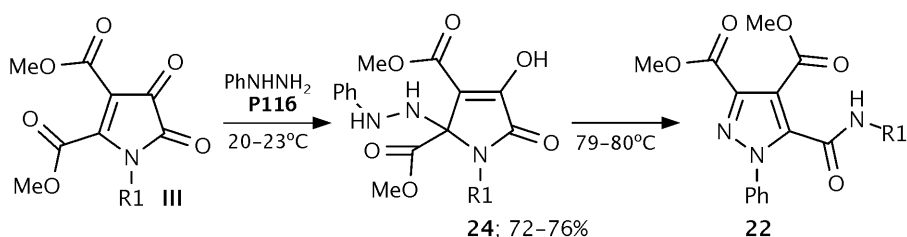
Образование соединений **23a–f** происходит, по-видимому, вследствие присоединения первичной аминогруппы монозамещенного гидразина к атому C5 пирролдионов **V**, расщепления дигидропирролонового цикла по связи N1–C5 и последующего замыкания пиразольного цикла в результате взаимодействия вторичной аминогруппой гидразина с кетонной карбонильной группой оксамоильного фрагмента по схеме аналогичной схеме взаимодействия гидразинов с 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионами **III**.

Схема 2.25



При взаимодействии пирролдионов **III** с фенилгидразином (**P11a**) в мягких условиях (при комнатной температуре), нам удалось получить продукты присоединения первичной аминогруппы реагента к атому углерода в положении 5 пирролдионов – 2,3-диметил 4-гидрокси-5-оксо-2-(2-фенилгидразинил)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилаты **24a–c**. Выдерживание аддуктов **24a–c** в среде кипящего этанола приводит к их рециклизации в пиразолы **22c,e,f**.

Схема 2.26

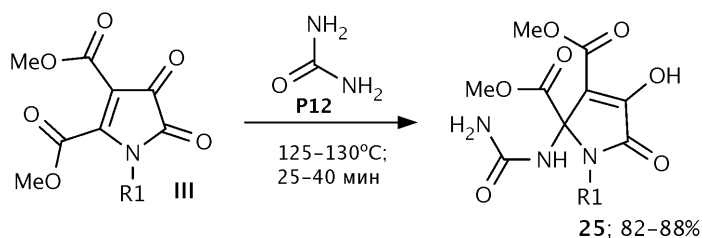


22c: R1 = Bn; **22e:** R1 = C₆H₄Me-4; **22f:** R1 = C₆H₄OMe-4; **24a:** R1 = Bn; **24b:** R1 = C₆H₄Me-4;
24c: R1 = C₆H₄OMe-4.

Увеличение расстояния между нуклеофильными центрами реагента создает возможность реализации других, по сравнению с выше описанными, направлений взаимодействия пирролдионов с бинуклеофилами.

При сплавлении 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с мочевиной (**P12**) при температуре 125–130°C в течение 30–40 мин получены диметил 2-(карбамоиламино)-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилаты **25a–e** [133], образующиеся вследствие присоединения аминогруппы мочевины к атому C5 исходного пирролдиона.

Схема 2.27



25a: R1 = Ph; **25b:** R1 = C₆H₄Me-4; **25c:** R1 = C₆H₄OMe-4; **25d:** R1 = C₆H₄Cl-4; **25e:** R1 = C₆H₄Br-4.

Соединения **25a–e** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **25a–e** присутствуют полосы валентных колебаний групп NH и NH₂ области 3337–3472 см⁻¹, енольной группы OH в виде широкой полосы в области 3160–3169 см⁻¹, двух метоксикарбонильных групп в области 1757–1762 см⁻¹, лактамной карбонильной группы C2=O в области 1694–1703 см⁻¹, карбонильной группы мочевины в области 1624–1657 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **25a–e** кроме сигналов ароматического заместителя присутствуют два трехпротонных синглетных сигнала в

области 3.68–3.77 м.д., принадлежащих протонам двух метоксикарбонильных групп, двухпротонный синглетный сигнал в области 5.96–5.98 м.д. и однопротонный синглетный сигнал в области 6.81–6.86 м.д., принадлежащие соответственно протонам первичной и вторичной аминогрупп, а также уширенный однопротонный синглетный сигнал в области 12.08–12.14 м.д., принадлежащий протону енольной гидроксильной группы.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **25b** кроме сигналов атомов углерода ароматического фрагмента и алифатических заместителей присутствуют сигналы атомов лактамной карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) при 154.58 м.д., карбонильной группы амидного фрагмента при 155.85 м.д., двух сложноэфирной карбонильных групп при 164.79 и 168.23 м.д.

Спектральные характеристики пирролонов **25a–e** близки к таковым продуктов присоединения ариламинов к пирролдионам **III** и свидетельствуют о существовании пирролонов **25** в кристаллическом состоянии и в растворах полностью в енолизированной форме, что характерно для 4-ацил-3-гидрокси-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов.

Для подтверждения структуры полученных соединений **25a–e** и установления особенностей их пространственного строения было проведено рентгеноструктурное исследование соединения **25b**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.10).

Все связи в молекуле находятся в пределах значений наблюдаемых для соответствующих атомов в кристаллах органических соединений.

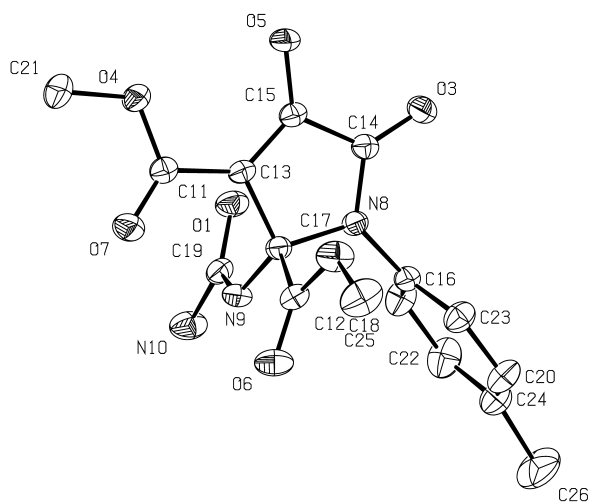


Рис. 2.10. Структура соединения **25b**, по данным РСА.

Особенностью строения кристаллов является образование centrosимметричных димеров с очень короткой водородной связью O3...H5-O5 (рис. 2.11). Расстояние O3...O5 равно 2.599 Å, что заметно меньше суммы радиусов. Расстояние O3...H5 равно 1.78 Å, а угол при атоме водорода 155.6°. Кроме того молекулы в кристалле водородными связями N9-H9...O1 (2.881 Å), N10-H10b...O1 (2.838 Å) и N10-H10a...O6 (3.045 Å) образуют трехмерный каркас.

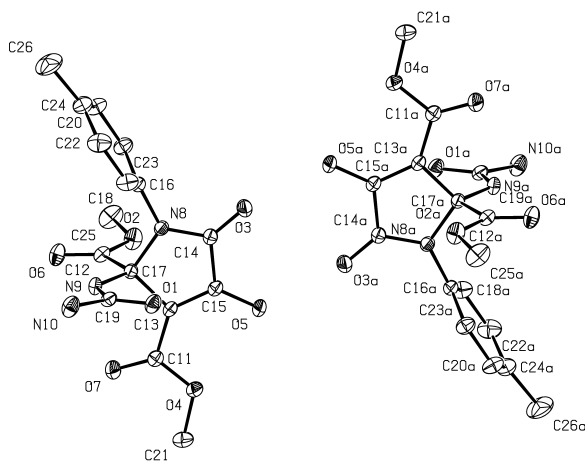
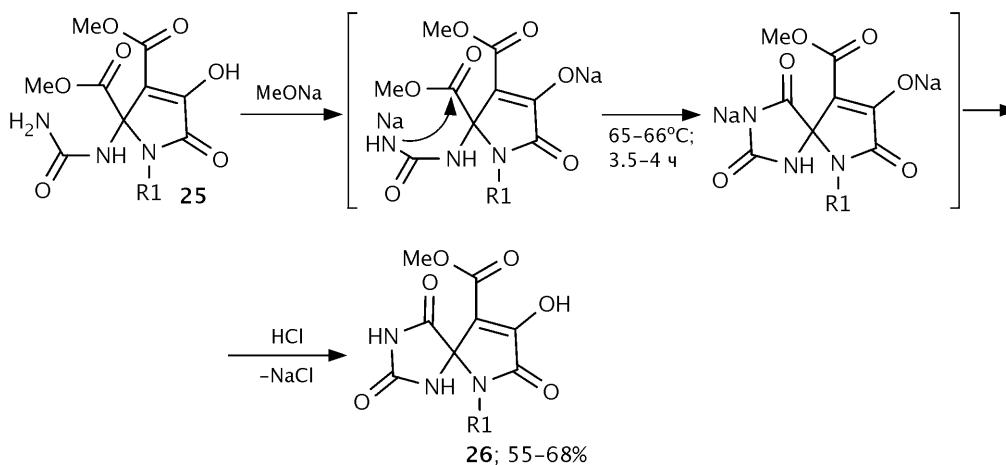


Рис. 2.11. Димерный ассоциат соединения **25b**, по данным РСА.

Обработка пирролонов **25a–e** метилатом натрия в среде кипящего метанола и последующий гидролиз разбавленным раствором соляной кислоты приводит к образованию метил 1-арил-8-гидрокси-2,4,7-триоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-9-карбоксилатов **26a–e** [133]. Продукты реакции образуются вследствие внутримолекулярной циклизации с участием активированной аминогруппы и метоксикарбонильного заместителя в положении 5 пирролонового цикла.

Схема 2.28



26a: R1 = Ph; **26b:** R1 = C₆H₄Me-4; **26c:** R1 = C₆H₄OMe-4; **26d:** R1 = C₆H₄Cl-4; **26e:** R1 = C₆H₄Br-4.

Соединения **26a–e** представляют собой бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, труднорастворимые в обычных органических растворителях, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

Спектральные характеристики 1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-енов **26a–e** свидетельствуют об их существовании в кристаллическом состоянии и в растворах полностью в енолизованной форме.

В ИК спектрах соединений **26a–e** присутствуют полосы валентных колебаний групп NH в областях 3462–3465 см⁻¹, енольной группы OH в виде широкой полосы в области 3158–3169 см⁻¹, карбонильной группы (C4=O) в области 1736–1782 см⁻¹, лактамной (C8=O) и метоксикарбонильной групп в области 1701–1716 см⁻¹ и карбонильной группы мочевины (C2=O) в области 1645–1669 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **26a–e** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют синглет протонов метоксикарбонильной группы в области 3.48–3.77 м.д., синглет протонов N3H группы в области 8.16–8.52 м.д., синглет протона N5H группы в области 10.47–11.18 м.д. и уширенный синглет протона группы OH в области 11.10–13.00 м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединения **26a** кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей присутствуют сигналы атомов углерода трех лактамных ($\text{C8}=\text{O}$, $\text{C4}=\text{O}$ и $\text{C2}=\text{O}$) при 170.93, 156.00, 155.40 м.д. соответственно, сложноэфирной карбонильных группы при 161.74 м.д, а также сигнал спиро-углеродного атома при 78.70 м.д.

Структуры полученных соединений **26a–e** подтверждены 2D экспериментами (^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC и HMBC), выполненными для соединения **26a**.

Наиболее информативные кросс-пики, наблюдаемые в спектрах NOESY и HMBC, представлены на рисунке (см. рис. 2.12).

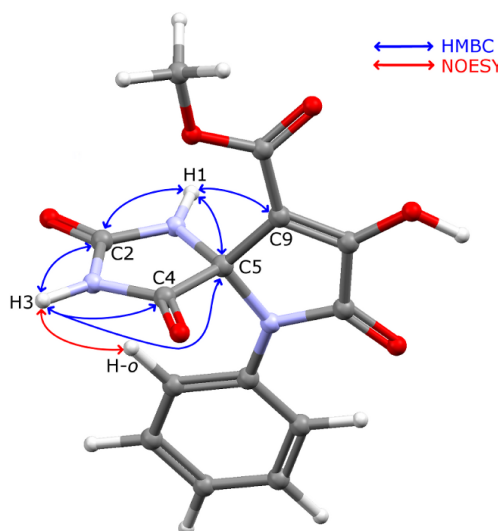
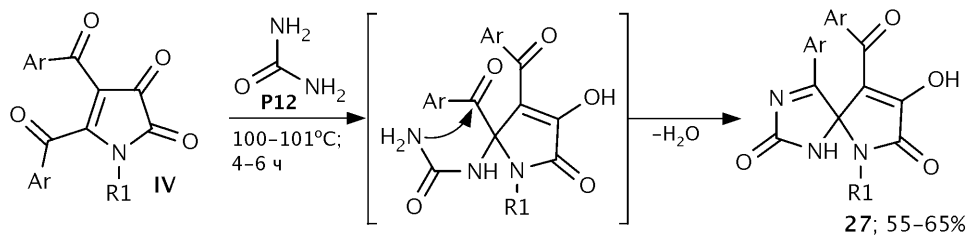


Рис. 2.12. Наиболее информативные кросс-пики в спектрах NOESY и HMBC соединения **26a**

При взаимодействии 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионы **IV** с мочевиной (**P12**) в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в безводном 1,4-диоксане в течение 7–8 ч с хорошими выходами получены 4,6-диарил-9-ароил-8-гидрокси-1,3,6-триазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,7-дионы **27a–f**, образующиеся, по-видимому, в результате присоединения аминогруппы мочевины к атому C5 пирролдионного цикла и последующей внутримолекулярной циклизации с участием второй аминогруппы мочевины и ароильного фрагмента в положении 5 пирролонового цикла.

Схема 2.29



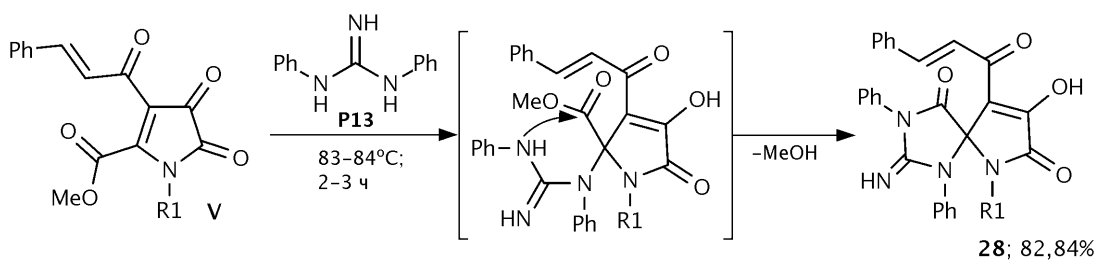
27a: Ar = R1 = Ph; **27b:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4; **27c:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4; **27d:** Ar = C₆H₄Me-4, R1 = Ph; **27e:** Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4; **27f:** Ar = C₆H₃(Me)₂-2,5, R1 = Ph;

Соединения **27a–f** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **27a–f**, кроме сигналов ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствует однопротонный синглет в области 9.01–9.17 м.д. принадлежащий протону группы NH. В спектре ЯМР ¹³C соединения **27e** присутствует сигнал спироатома углерода при 83.56 м.д..

При взаимодействии 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с дифенилгуанидином (**P13**), проводимом путем кипячения реагентов в среде безводного бензола в течение 2–3 ч, образуются 6-арил-8-гидрокси-2-имино-1,3-дифенил-9-циннамоил-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионы **28a,b** [136], по-видимому, в результате последовательного взаимодействия вторичных аминогрупп гуанидина с атомом C5 пирролдионного цикла и метоксикарбонильной группой.

Схема 2.30



28a: R1 = C₆H₄Me-4; **28b**: R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **28a,b** — светло-желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко-растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **28a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя в области 7.55–8.01 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия характерной для *транс*-замещенных алкенов (*J* 16.0 Гц), а также уширенный двухпротонный сигнал в области 9.47–9.48 м.д., принадлежащий протонам енольной гидроксильной группы и иминной группы NH. В спектре ЯМР ¹³C соединения **28a**, кроме сигналов атомов углерода ароматических, алифатических и винильных фрагментов, присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп циннамоильного заместителя (179.43 м.д.), лактамных карбонильных групп C4=O (168.64 м.д.) и C7=O (167.41 м.д.) и спиро-углеродного атома (84.61 м.д.), а также атомов C8 (170.36 м.д.) и C2 (156.75 м.д.).

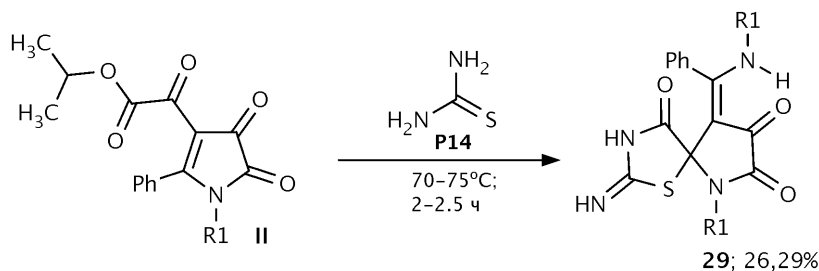
Спектральные характеристики 1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-енов **28** близки к таковым 9-бензоил-8-гидрокси-2-имино-6-(4-метилфенил)-1,3-дифенил-1,3,6-триазаспиро[4.4]-нон-8-ен-4,7-диона, структура которого подтверждена данными РСА [101].

Отсутствие функциональной группы в положении 5 пирролдионного цикла делает не возможным протекание реакции по выше описанным схемам, что благоприятствует реализации других направлений взаимодействия 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионон с 1,3-бинуклеофилами.

При взаимодействии 4-изопропоксалил-5-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионон **II** с тиомочевинной (**P14**) в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в смеси абсолютных хлороформа и 1,4-диоксана в течение 30–120 мин, получены 2-амино-6-арил-9-[фенил(ариламино)метилен]-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-2-ен-

4,7,8-трионы **29a,b** [146, 153].

Схема 2.31



29a: R1 = Ph; **29b**: C₆H₄Me-4.

Соединения **29a,b** — ярко-желтые кристаллические вещества, легко-растворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **29a,b** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH и группы NH₂ в виде двух широких пиков в области 3158–3377 см⁻¹, лактамных карбонильных групп C4=O и C7=O в области 1700–1727 см⁻¹, кетонной карбонильной группы C8=O, участвующей в образовании ВВС, в области 1620–1622 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **29a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют два однопротонных синглета в области 8.45–8.76 м.д., принадлежащие группам NH тиазольного цикла. В области 13.09–13.11 м.д. присутствует уширенный однопротонный синглет, принадлежащий группе NH, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи Н-хелатного типа.

Спектральные характеристики соединений свидетельствуют об их существовании в кристаллическом состоянии и в растворе в енамино-кетонной форме с прочной внутримолекулярной водородной связью Н-хелатного типа. В отличие от этого тиазольный фрагмент соединений **29a,b** в растворе в ДМСО существует в виде иминотиазола, а в кристаллическом состоянии в виде аминотиазола.

Структура 1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-2-енов **29a,b** подтверждена РСА монокристалла соединения **29b**, выращенного из разбавленного раствора в ДМСО. Общий вид молекулы **29b** показан на рисунке (рис. 2.13).

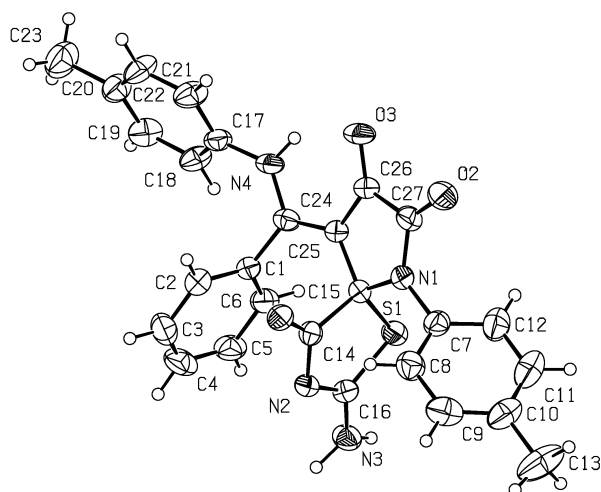


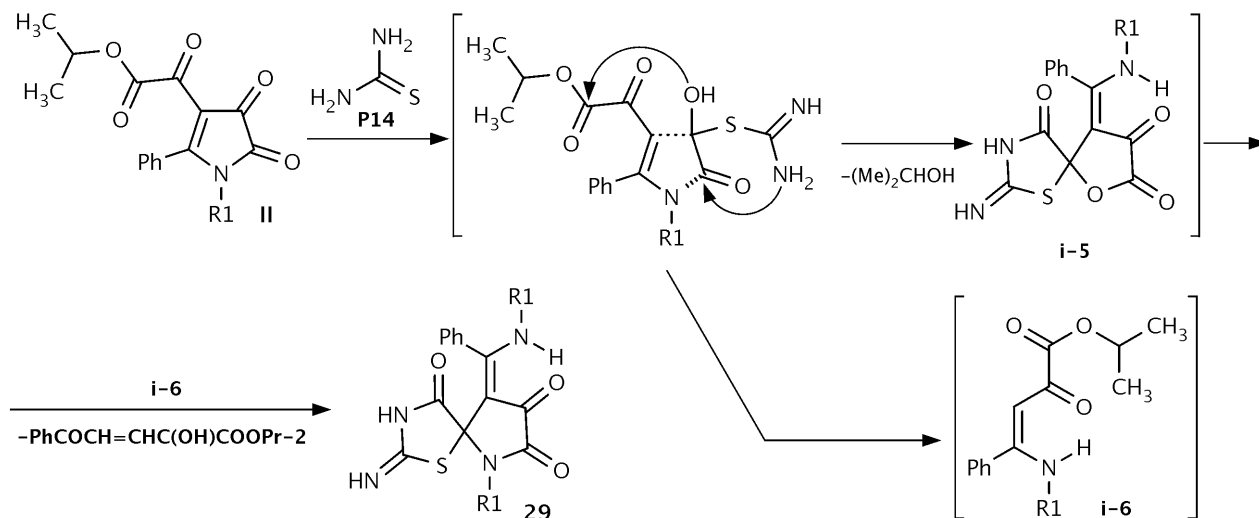
Рис. 2.13. Структура соединения **29b**, по данным РСА.

Согласно результатам РСА, молекула соединения **29b** кристаллизуется в виде сольвата с ДМСО в соотношении 1 : 2. Длины связей и валентные углы соединения близки к стандартным значениям. Фенильный и толильные заместители развёрнуты под большим углом к пиррольному циклу. При этом фенильный заместитель ориентирован приблизительно в плоскости тиазольного цикла и пространственно сближен с ним (межатомное расстояние $C6 \cdots C16$ 3.241(3) Å), что должно обеспечивать перекрывание сопряжённых π -систем и стабилизировать заданную конформацию молекулы. Ориентация 4-толиламиногруппы относительно плоскости атомов $N4C24C25$ определяется наличием внутримолекулярной водородной связи $N4H4 \cdots O3$. Молекулярная упаковка образована системой межмолекулярных водородных связей, объединяющих молекулы в димеры, укладка которых образует каналы, заполненные молекулами ДМСО.

Соединения **29a,b** образуются, по-видимому, в результате последовательного присоединения групп SH и NH таутомерной формы тиомочевины к атомам C3 и C2 соответственно, последующего раскрытия пиррольного цикла по связи $N1-C2$ и замыкания фуранового, вследствие внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной и изопропоксикарбонильной групп с образованием 6-окса-1-тия-3-азаспиро[4.4]нонанов **i-5**, которые в условиях синтеза подвергается аминированию, по-видимому, енаминами **i-6**, образующимися в результате побочного расщепления пирролдионного цикла по связям $N1-C2$ и $N1-C5$ под действием тиомоче-

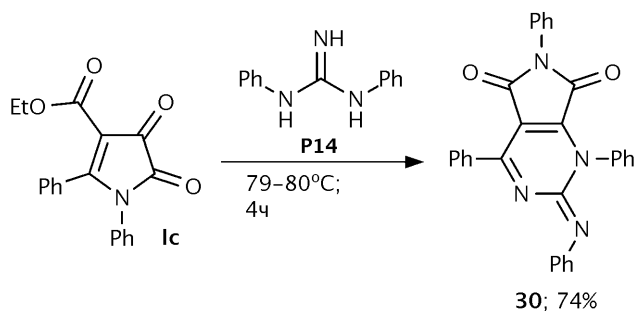
ВИНЫ.

Схема 2.32



При взаимодействии 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-диона **Ic** с дифенилгуанидином (**P13**), проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде безводного бензола в течение 4 часов, в качестве продукта выделен 1,4,6-трифенил-2-(фениламино)-1*H*,2*H*,5*H*,6*H*,7*H*-пирроло[3,4-*d*]пиримидин-5,7-дион **30**.

Схема 2.33



Соединение **30** — высокоплавкое вещество коричневого цвета, плохо растворимое в обычных растворителях, хорошо растворимое в ДМФА и ДМСО, не дающее пробу на енольный гидроксил со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы только протонов ароматических колец в области 6.92–7.88 м.д.. Структура соединения установлена с помощью РСА. Общий вид молекулы показан на рисунке (рис. 2.14).

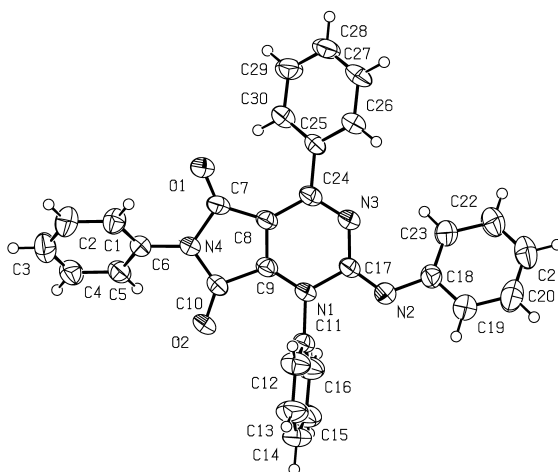
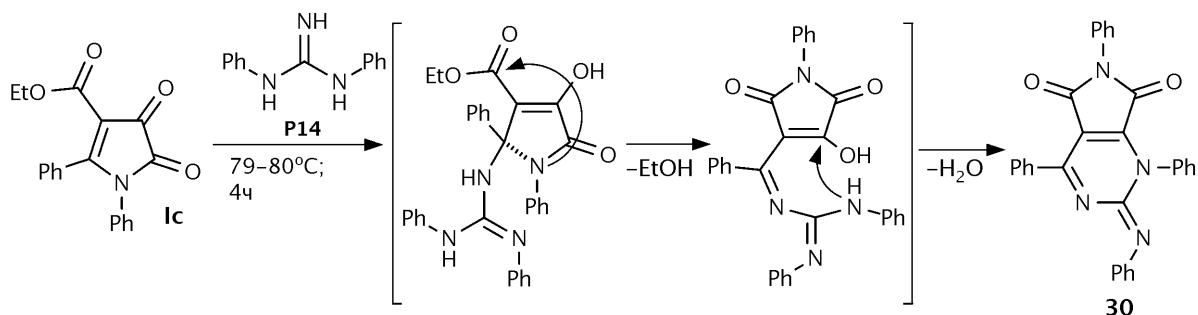


Рис. 2.14. Структура соединения **30**, по данным РСА.

Соединение **30** образуется, по-видимому, вследствие присоединения реагента первичной аминогруппой к атому C5 пирролдионного цикла, раскрытия дигидропирролонового цикла по связи N1–C5 и последующих внутримолекулярных конденсаций.

Схема 2.34

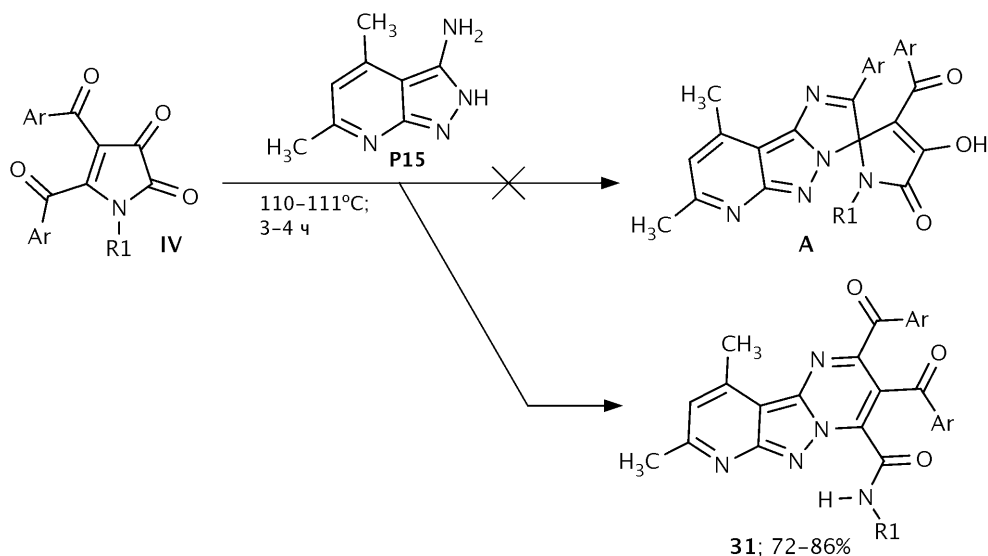


Можно было ожидать, что включение одного из нуклеофильных центров реагента в состав пятичленного цикла будет препятствовать спиро-бис-гетероциклизации при их взаимодействии с 5-ароил- и 5-метоксикарбонил замещенными пирролдионами, что позволит реализоваться другим направлениям взаимодействия. В качестве модельного пятичленного 1,3-N,N-бинуклеофила мы использовали легко доступный 3-амино-4,6-диметил-2*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (**P1**).

Действительно при взаимодействии 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IV** с аминопиразолопиридином **P15** [154], проводимом путем кипячения раствора реагентов в абсолютном толуоле в течение 2–3 ч, вместо спиро-соединений **A**, с хорошими выходами по-

лучены N-арил-2,3-диароил-8,10-диметилпиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамиды **31a–h** [155–157].

Схема 2.35



31a: R₂ = R₃ = Ph, R₁ = Ph; **31b**: R₂ = R₃ = Ph, R₁ = C₆H₄OMe-4; **31c**: R₂ = R₃ = C₆H₄Me-4, R₁ = Ph; **31d**: R₂ = R₃ = R₁ = C₆H₄Me-4; **31e**: R₂ = R₃ = C₆H₄Me-4, R₁ = C₆H₄OMe-4; **31f**: R₂ = R₃ = C₆H₂(Me)₂-2,5, R₁ = Ph; **31g**: R₂ = R₃ = C₆H₂(Me)₂-2,5, R₁ = C₆H₄Me-4; **31h**: R₂ = R₃ = C₆H₂(Me)₂-2,5, R₁ = C₆H₄OMe-4.

Соединения **31a–h** — ярко-желтые или оранжевые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, не дающие положительной пробы на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **31a–h** присутствуют характерные полосы валентных колебаний амидной группы NH в области 3176–3266 см⁻¹, кетонных и амидной карбонильных групп в виде двух или трех полос в области 1649–1692 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **31a–h** кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют два трехпротонных синглета в области 2.67–2.81 м.д., принадлежащие двум метильным группам, однопротонный синглет в области 7.20–7.26 м.д., принадлежащий протону Н9, и однопротонный синглет в области 11.14–11.49 м.д., принадлежащий протону амидной группы

NH. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **31d** кроме сигналов атомов углерода ароматических фрагментов и связанных с ними алифатических заместителей присутствуют сигналы атомов углерода двух кетонных и амидной карбонильных групп при 195.57, 195.51 и 166.48 м.д.

С целью подтверждения структуры полученных соединений **31a–h** и установления особенностей их пространственного строения было проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения **31g**. Общий вид молекулы **31g** показан на рисунке (рис. 2.15).

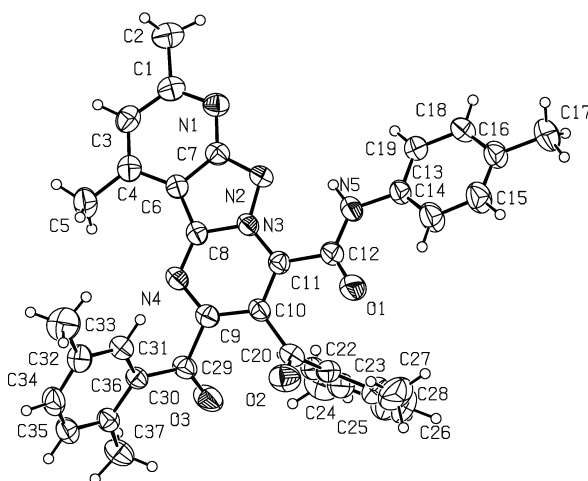
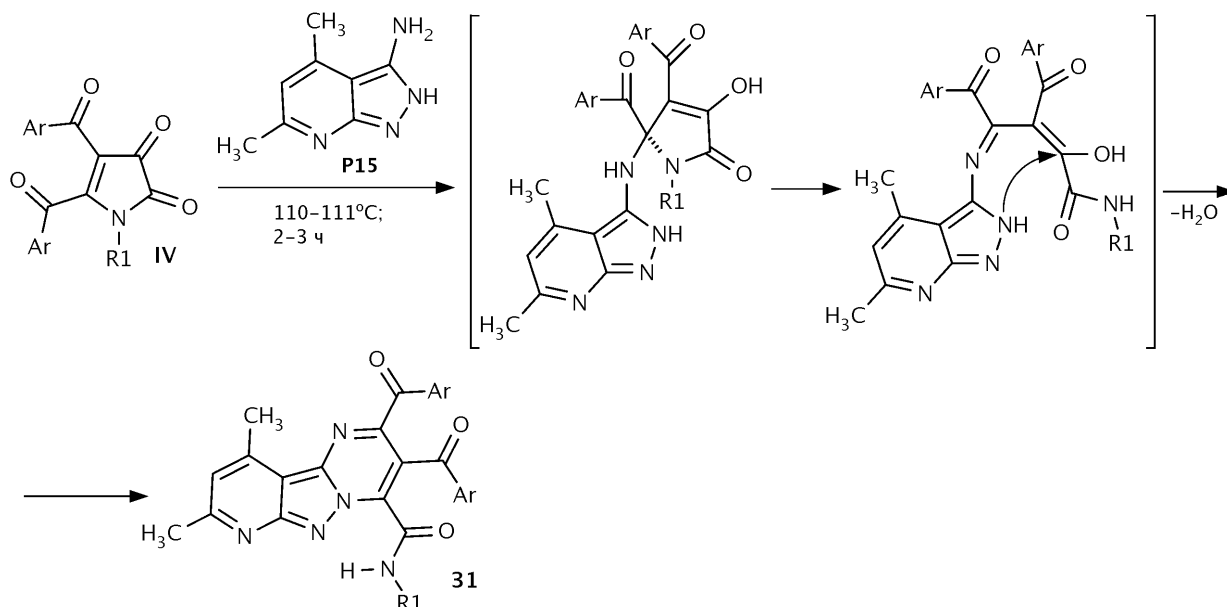


Рис. 2.15. Структура соединения **31g**, по данным РСА.

Пространственное строение соединения **31g** довольно типично для такого класса веществ. Конформация молекулы определяется, с одной стороны, наличием внутримолекулярной водородной связи $\text{N5H} \cdots \text{N2}$ (2.672 Å), закрепляющей амидную группу в плоскости гетероцикла, а с другой стороны, взаимным отталкиванием карбонильных фрагментов, выводящим ароильные фрагменты из этой плоскости.

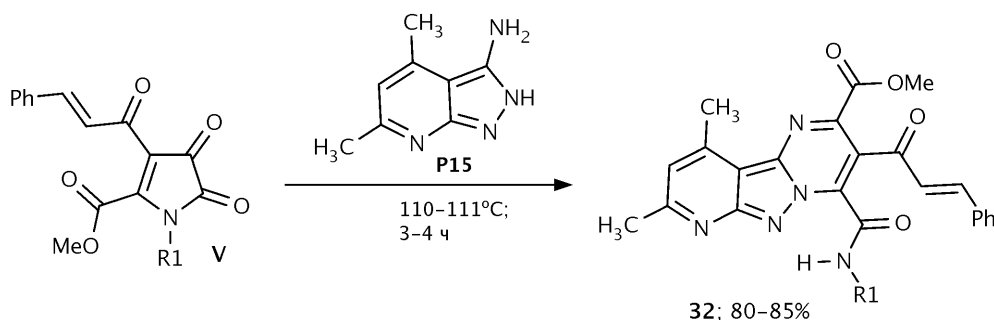
Соединения **31a–h** образуются, по-видимому, вследствие присоединения первичной аминогруппы реагента к атому C5 пирролдиона, раскрытия пиррольного цикла по связи N1–C5 и последующей внутримолекулярной циклизации с участием эндоциклической аминогруппы реагента и кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента.

Схема 2.36



По аналогичной схеме протекает взаимодействие аминопиразоло-пиридина **P15** [154] с 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионами **V**. Реакцию проводили путем кипячения раствора реагентов в абсолютном толуоле в течение 3–4 ч. В качестве единственных продуктов реакции были выделены метил 4-(арилкарбомойл)-8,10-диметил-3-циннамоилпиридо[2',3':3,4]-пирразоло[1,5-*a*]пиримидин-2-карбоксилаты **32a–c** [136].

Схема 2.37



32a: R2 = OMe, R3 = -CH=CHPh, R1 = Ph; **32b**: R2 = OMe, R3 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4;
32c: R2 = OMe, R3 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **32a–c** — желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, трудно-

растворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **32a–c** присутствуют полосы валентных колебаний амидной группы NH ($3188\text{--}3303\text{ см}^{-1}$), метоксикарбонильной ($1726\text{--}1728\text{ см}^{-1}$), амидной ($1665\text{--}1669\text{ см}^{-1}$) и кетонной ($1632\text{--}1648\text{ см}^{-1}$) карбонильных групп, двойной связи ($1610\text{--}1615\text{ см}^{-1}$) циннамоильного фрагмента. В спектрах ЯМР ^1H соединений **32a–c**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглеты протонов двух метильных групп в положениях 8 и 10 (2.69 и 2.97 м.д), метоксикарбонильной (3.89–3.90 м.д.), дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя (7.23–7.57 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для транс-замещенных алкенов (J 16.4 Гц) и синглет амидной NH (11.22–11.33 м.д.) группы. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **32b**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических фрагментов, присутствуют сигналы атомов углерода карбонильных групп циннамоильной (190.03 м.д.), метоксикарбонильной (164.57 м.д.), амидной (163.78 м.д.), атомов углерода двойной связи циннамоильного фрагмента (142.07 и 119.93 м.д.), а также углеродных атомов гетероциклической системы пиридо[2',3':3,4]пирразоло[1,5-*a*]пиримидина: C4 (161.47 м.д.), C8 (156.25 м.д.), C2 (147.05 м.д.), C6a (144.15 м.д.), C10 (142.28 м.д.), C9 (122.55 м.д.), C10a (104.68 м.д.).

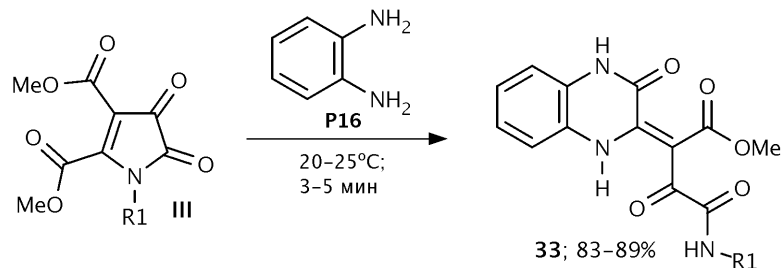
В спектре $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ НМВС соединения **32c** наблюдаются кросс-пики самого слабопольного углерода C-1' с винильными протонами H-2' и H-3' и кросс-пик амидного протона NH с карбонильным углеродом C-1''. Помимо этого, наблюдается и множество других кросс-пиков, совокупность которых позволяет идентифицировать почти все атомы углерода гетероядра и подтвердить данную структуру.

С целью оценки влияния дальнейшего увеличения расстояния между нуклеофильными центрами реагентов на направление реакций было изучено взаимодействие 1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,4-бинуклеофильными реагентами. В качестве модельных 1,4-бинуклеофилов были использованы *o*-фенилендиамин и *o*-аминофенол.

При взаимодействии 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с *o*-фенилендиамином (**P16**), проводимом путем смешения растворов

реагентов в абсолютном бензоле при комнатной температуре в течение 3–5 мин, образуются (*E*)-метил 4-(ариламино)-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)бутаноаты **33a–c** [133].

Схема 2.38



33a: R1 = Ph; **33b**: C₆H₄Me-4; **33c**: C₆H₄Cl-4.

Соединения **33a–c** — ярко-желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **33a–c** присутствуют полосы валентных колебаний групп NH в виде широкой полосы в области 3291–3325 см⁻¹, лактамной карбонильной группы в области 1691–1713 см⁻¹, сложноэфирной в области 1651–1673 см⁻¹, амидной в области 1622–1659 см⁻¹ и кетонной карбонильной группы оксамоильного остатка, вовлеченной в ВВС в виде широкой полосы при 1602–1608 см⁻¹ соответственно. В спектрах ЯМР ¹H соединений **33a–c** кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют синглет протонов метоксикарбонильной группы в области 3.68–3.70 м.д., синглет протона группы NH лактамного фрагмента в области 7.60–7.61 м.д., синглет протона группы NH амидного остатка в области 10.48–10.75 м.д. и синглет протона группы NH, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи в области 12.18–12.21 м.д.

Для подтверждения структуры полученных соединений **33a–c** и установления особенностей их пространственного строения было проведено рентгеноструктурное исследование соединения **33c**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.16).

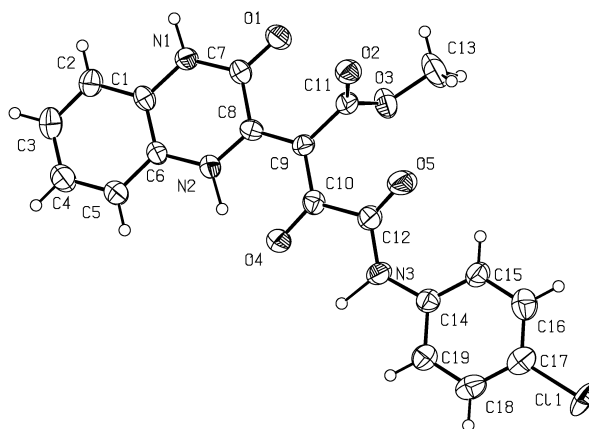
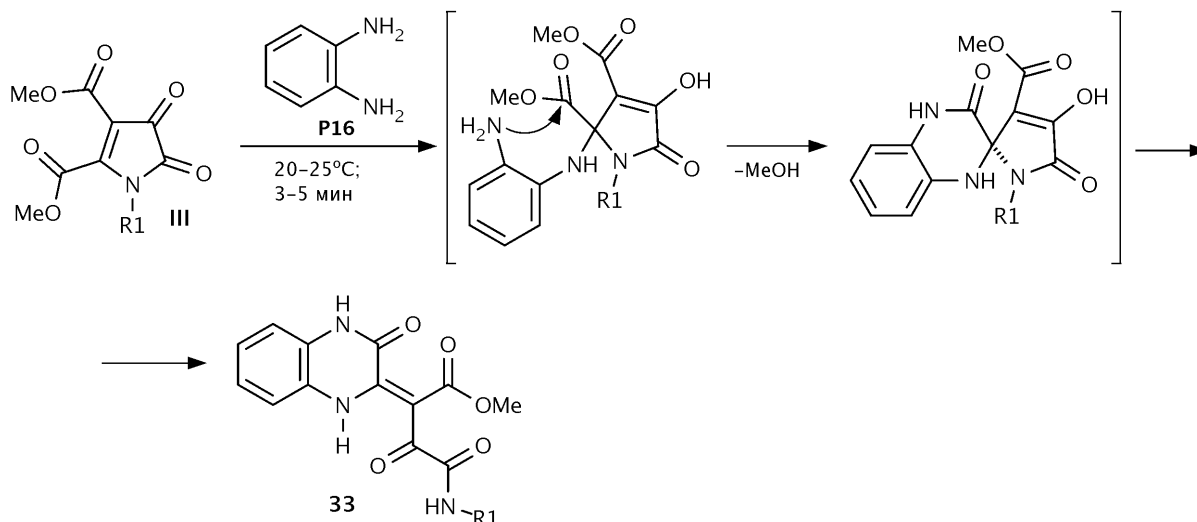


Рис. 2.16. Структура соединения **33с**, по данным РСА.

Согласно данным РСА, соединение **33с** формирует плоскую структуру, за исключением атомов метоксикарбонильной группы, развёрнутой практически перпендикулярно плоскости системы сопряжения молекулы. Разворот обусловлен, с одной стороны, взаимным отталкиванием атомов кислорода полярных карбонильных групп в молекуле, с другой стороны, формированием в кристалле системы межмолекулярных водородных связей (ММВС) $\text{NH} \cdots \text{O}$ типа с участием атомов кислорода карбоксиметильной группы. Сопряжение в полиеновой цепи молекулы существенное, но не полное, на что указывает значительная разница длин чередующихся двойных и одинарных С-С связей. При этом обращает на себя внимание значительное увеличение длины связи $\text{C}(10)\text{--C}(12)$ и асимметрия длин С-Н связей при атоме $\text{N}(3)$, связанные с влиянием акцепторных карбонильных групп. Не смотря на достаточно благоприятную геометрию, укороченных контактов π -систем не наблюдается, вероятно, вследствие доминирующего вклада системы ММВС, определяющей укладку и взаимную пространственную ориентацию молекул.

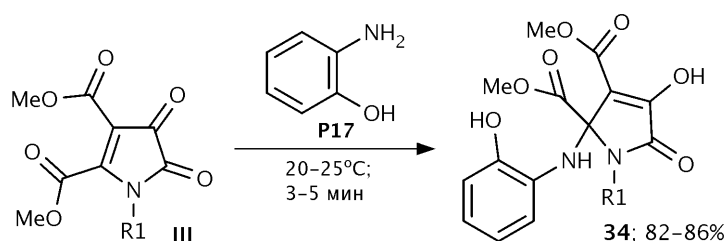
Продукты реакции образуются, по-видимому, в результате присоединения аминогруппы *o*-фенилендиамин (**P16**) к атому углерода в положении 5 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**, внутримолекулярной циклизации с участием второй аминогруппы реагента и метоксикарбонильной группы в положении 5 и последующего раскрытия пиррольного цикла по связи $\text{N1}\text{--C5}$.

Схема 2.39



При взаимодействии 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с *o*-аминофенолом (**P17**), проводимом в среде абсолютного бензола при комнатной температуре, в течение 3–5 мин образуются продукты присоединения аминогруппы реагента к атому C5 пирролдиона — диметил 1-арил-4-гидрокси-2-[(2-гидроксифенил)амино]-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилаты **34a–c** [133].

Схема 2.40



34a: R1 = Bn; **34b**: R1 = C₆H₄Me-4; **34c**: R1 = C₆H₄OMe-4;

Соединения **34a–c** — это бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительный результат (вишневое окрашивание) пробы на наличие енольной гидроксильной группы со спиртовым раствором хлорида железа (III).

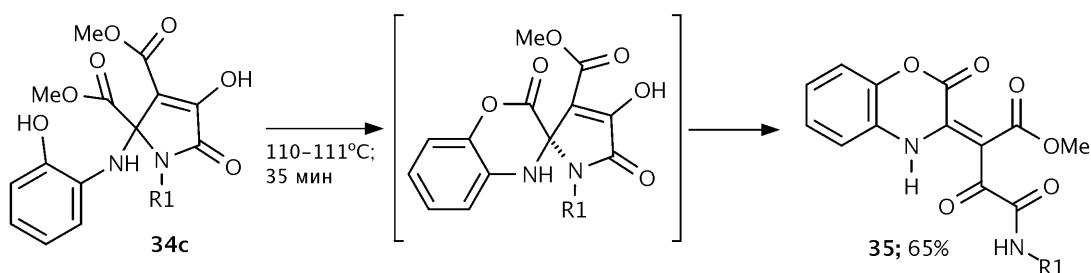
В ИК спектре соединений **34a–c** присутствуют характерные полосы поглощения групп NH и OH в виде широкой полосы в области 3316–3364

см^{-1} , двух метоксикарбонильных и лактамной карбонильной группы в области $1755\text{--}1767\text{ см}^{-1}$ и в области $1690\text{--}1705\text{ см}^{-1}$ соответственно.

В спектре ЯМР ^1H соединений **34a–c**, кроме сигналов протонов ароматических колец и метоксигруппы, присутствуют два синглета протонов двух метоксикарбонильных групп в области $3.09\text{--}3.76$ м.д., синглет протона группы NH в области $5.98\text{--}6.01$ м.д., синглеты протонов фенольной и енольной групп OH в области $9.68\text{--}9.80$ м.д. и в области $11.67\text{--}12.23$ м.д. соответственно.

Кипячение соединения **34c** в толуоле в течение 35 мин приводит к его рециклизации в бензоксазин **35**, по-видимому, в результате внутримолекулярной циклизации с участием фенольной группы OH и метоксикарбонильной группы в положении 5 исходного пирролона с последующим раскрытием пиррольного цикла по связи N1–C5 [133].

Схема 2.41



35: R1 = C₆H₄OMe-4.

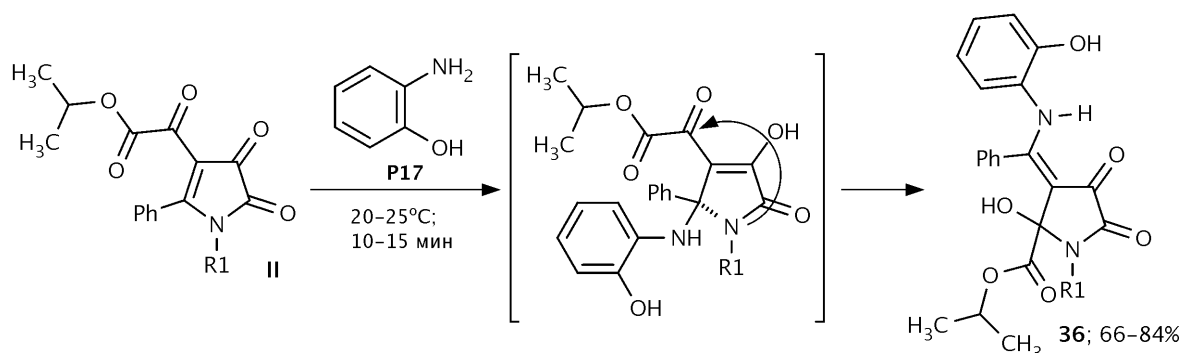
Соединение **35** — оранжевое высокоплавкое кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМФА и ДМСО, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде, не дающее положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектре соединения **35** присутствуют характерные полосы поглощения групп NH в виде широкой полосы при 3291 см^{-1} , лактонной карбонильной группы при 1767 см^{-1} , сложноэфирной при 1715 см^{-1} , амидной при 1696 см^{-1} и кетонной карбонильной группы оксамоильного остатка, вовлеченной в ВВС в виде широкой полосы при 1610 см^{-1} соответственно.

В спектре ЯМР ^1H соединения **35**, кроме сигналов протонов ароматических колец и метоксигруппы, присутствуют синглет протонов метоксикарбонильной группы при 3.74 м.д., синглет протона группы NH амидной карбонильной группы при 10.53 м.д. и синглет протона группы NH при 12.00 м.д.

При взаимодействии с 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-дионами **II** *o*-аминофенол (**P17**) ведёт себя как моноклеофил. Реакция протекает при комнатной температуре в среде инертных апротонных растворителях по схеме аналогичной схеме взаимодействия этих пирролдионов с алкиламинами (см. стр. 90) и приводит к образованию (*Z*)-изопропил 1-арил-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[фенил(2-гидроксифениламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилатов **36a–d** [146, 158].

Схема 2.42



36a: R1 = Ph; **36b**: R1 = C₆H₄Me-4; **36c**: R1 = C₆H₄OMe-4; **36d**: R1 = C₆H₄Br-4.

Соединения **36a–d** — ярко-желтые или оранжевые высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в ДМСО, ДМФА, трудно-растворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие фенольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **36a–d** присутствуют полосы валентных колебаний групп OH и NH в виде широкого пика в области 3366–3411 см^{−1} и в области 3174–3241 см^{−1}, лактамной C5=O и сложноэфирной

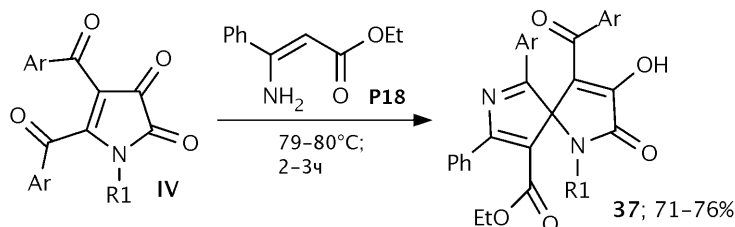
карбонильных групп в области $1692\text{--}1758\text{ см}^{-1}$, кетонной карбонильной группы C4=O , участвующей в образовании ВВС, в виде широкого пика в области $1603\text{--}1619\text{ см}^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **36a–d**, кроме сигналов протонов ароматических колец, связанных с ними групп, и группы OH , находящихся в области сигналов ароматических протонов, присутствуют два дублета в области $0.74\text{--}0.86$ м.д. и мультиплет в области $4.33\text{--}4.35$ м.д., принадлежащие протонам изопропоксикарбонильного заместителя, а также синглет протона фенольной группы OH в области $9.56\text{--}10.42$ м.д. и уширенный синглет протона группы NH , участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи, в области $12.60\text{--}12.72$ м.д. Спектральные характеристики соединений **36a–d** и соединения **18a**, структура которого подтверждена РСА (стр. 91), весьма близки.

Важное место в синтетической органической химии занимают методы формирования углерод-углеродных связей. В связи с этим нами далее было изучено взаимодействие $1H$ -пиррол-2,3-дионов **I–V** с реагентами, содержащими в своем составе С-нуклеофильный центр. В качестве таких нами были использованы енамины и енолы различного строения.

При взаимодействии 4,5-диарил- $1H$ -пиррол-2,3-дионов **IV** с этил 3-амино-3-фенилпроп-2-еноатом (**P18**) в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в абсолютном бензоле в течение 2–3 ч с хорошими выходами получены этил 1,6-диарил-4-арил-3-гидрокси-2-оксо-8-фенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоксилаты **37a–f** [135, 159–161].

Схема 2.43



37a: $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R1} = \text{R2} = \text{Ph}$, $\text{R3} = \text{COOEt}$; **37b**: $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R2} = \text{Ph}$, $\text{R3} = \text{COOEt}$; **37c**: $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $\text{R2} = \text{Ph}$, $\text{R3} = \text{COOEt}$; **37d**: $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R1} = \text{R2} = \text{Ph}$, $\text{R3} = \text{COOEt}$; **37e**: $\text{Ar} = \text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R2} = \text{Ph}$, $\text{R3} = \text{COOEt}$; **37f**: $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$,

R2 = Ph, R3 = COOEt.

Соединения **37a–f** — светло-желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **37a–f** присутствуют характерные полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы в области 3170–3292 см⁻¹, сложноэфирной карбонильной группы в области 1715–1725 см⁻¹, лактамной карбонильной группы C2=O в области 1667–1686 см⁻¹ и кетонной карбонильной группы в области 1632–1642 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **37a–f** кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют триплет метильной и мультиплет метиленовой групп этоксикарбонильного заместителя в области 1.13–1.15 и в области 4.11–4.15 м.д. соответственно и уширенный синглет протона енольной гидроксильной группы в области 12.61–12.80 м.д. В спектре ЯМР ¹³C соединения **37b**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических заместителей и этиленовых фрагментов гетероциклической системы, присутствуют сигналы атомов углерода карбонильных групп ароильного и этоксикарбонильного заместителей при 187.90 и 161.96 м.д. соответственно, атома углерода лактамной карбонильной группы при 165.77 м.д. и атома C6 при 161.73 м.д., а также сигнал спиро-углеродного атома при 81.69 м.д.

Для подтверждения структуры полученных соединений **37a–f** и установления особенностей их пространственного строения было принято рентгеноструктурное исследование соединения **37b**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.17).

Соединение **37b** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе моноклинной сингонии в виде сольвата с бензолом в соотношении 1 : 1. Соединение **37b** является спиробициклическим, причём один из циклов можно рассматривать как производное 3*H*-пиррола, второй — 3-пирролина. Длины связей и валентные углы соединения **37b**

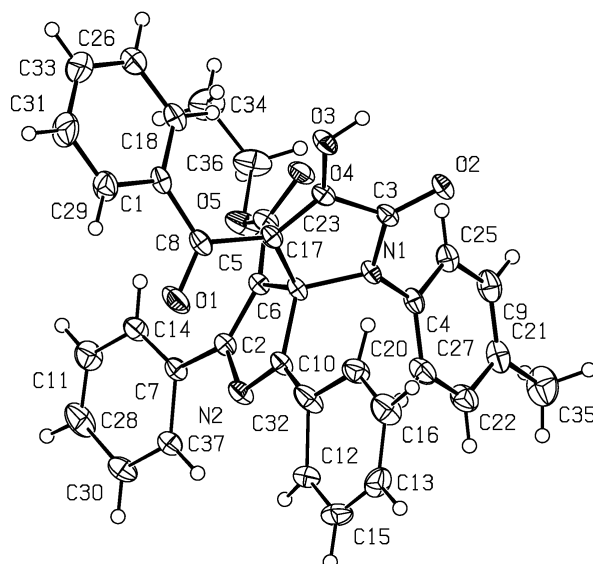


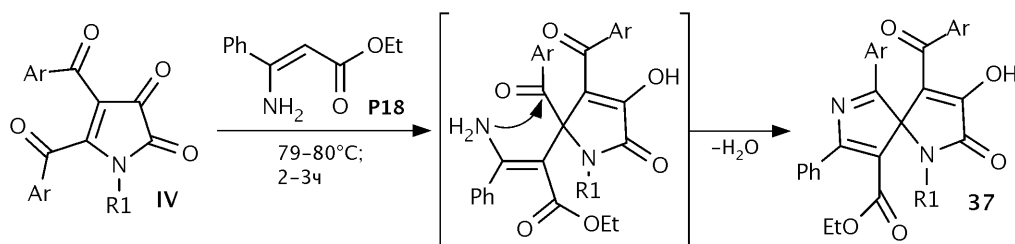
Рис. 2.17. Структура соединения **37b**, по данным РСА.

не демонстрируют значительных отклонений от нормы. Валентные углы при спиро-углеродном атоме C(6) лежат в диапазоне 100–115°, что объясняется искажениями, вносимыми пятичленными циклами. Стерическая нагруженность молекулы приводит к тому, что плоскости всех арильных заместителей в той или иной мере оказываются развёрнуты относительно плоскостей пирролидиновых циклов. Кроме того, структура демонстрирует серьёзную разупорядоченность позиций заместителей при 3*H*-пиррольном цикле. Так, атомы обоих фенильных заместителей разупорядочены в 2 позиции с коэффициентами заселённости 0.5. При этом заместитель при атоме C(2) разупорядочен вращением цикла по оси C(2)–C(28) на угол около 66°, а разупорядочение заместителя при атоме C(10) может быть описано как либрация относительно связи C(20)–C(32) (на рисунке данное разупорядочение не приводится для упрощения восприятия структуры в целом). Вследствие близости координат ряда атомов компонент разупорядочения, введен ряд ограничений на их анизотропные тепловые параметры (введение команд ISOR 0.01 C16 C36 O5 C34 C34a, EADP C16 C16a, EADP C36 C36a, EADP O5 O5a в файл .ins программы уточнения XL). В пирролиновом цикле атом водорода закономерно локализуется при O(3) ($d(\text{C}(23)\text{--O}(3) \text{ 1.3396(13) \AA}$), а не при атоме O(2) ($d(\text{O}(2)\text{--C}(3) \text{ 1.2203(13) \AA}$), образуя межмолекулярную водородную связь с атомом O(4) $[-x+1/2, -y+1/2, -z]$ этоксикарбонильной группы с параметра-

ми $d[\text{O}(3)\cdots\text{H}(3)]$ 0.87(2) Å, $d[\text{O}(4)\cdots\text{H}(3)]$ 1.90(2) Å, $d[\text{O}(4)\cdots\text{O}(3)]$ 2.720(2) Å. Сольват располагается в частной позиции и также испытывает разупорядоченность в 2 позиции, причём в молекулярной упаковке расположение компонент разупорядочения, по всей видимости, согласовано с разупорядоченностью заместителей, иначе возникают экстремально короткие межмолекулярные $\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{C}\cdots\text{C}$ контакты.

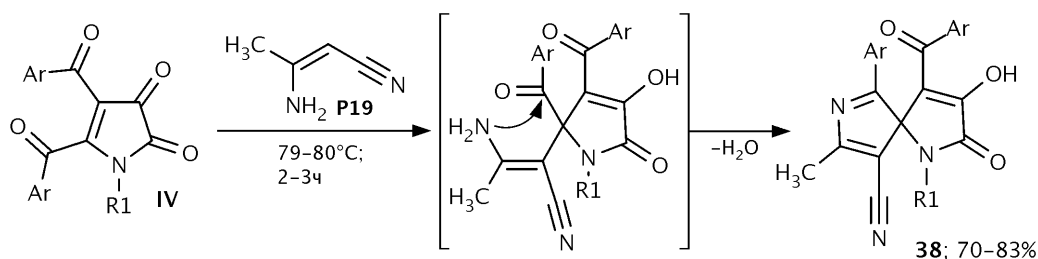
Образование соединений **37a–f** происходит, по-видимому, вследствие присоединения группы β -СН енаминового фрагмента ациклического енаминоэфира **P18** к атому углерода в положении 5 1*H*-пиррол-2,3-дионон **IV** и последующей внутримолекулярной циклизации с участием первичной аминогруппы реагента и кетонной карбонильной группы ароматического заместителя в положении 5 1*H*-пиррол-2,3-дионового цикла.

Схема 2.44



По аналогичной схеме проходит взаимодействие 1-арил-4,5-диарил-1*H*-пиррол-2,3-дионон **IV** с нитрилом 3-аминобут-2-еновой кислоты **P19** [162], проводимое путем кипячения раствора реагентов в абсолютном бензоле в течение 2–3 ч [135, 163]. В качестве продуктов реакции с хорошими выходами образуются нитрилы 1,6-диарил-4-арил-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоновых кислот **38a–f**.

Схема 2.45



38a: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Me, R3 = CN; **38b**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Me, R3 = CN; **38c**: Ar = R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Me, R3 = CN; **38d**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Me, R3 = CN; **38e**: Ar = C₆H₂(Me)₂-2,5, R1 = Ph, R2 = Me, R3 = CN; **38f**: Ar = C₆H₂(Me)₂-2,5, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Me, R3 = CN.

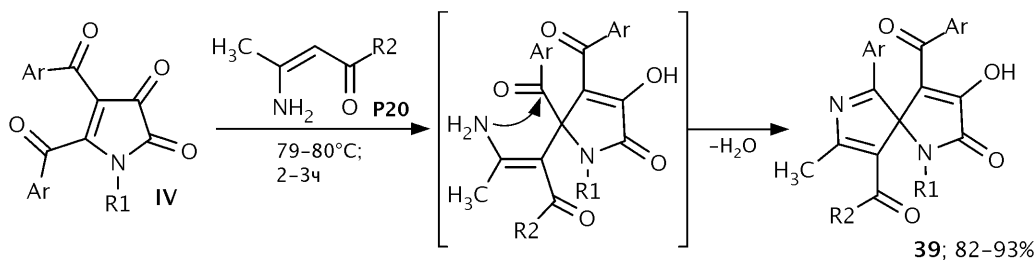
Соединения **38a–f** — светло-желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксидла со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **38a–f** присутствует характерная полоса валентных колебаний енольной гидроксильной группы в виде широкой полосы в области 3158–3192 см⁻¹, нитрильной группы в области 2205–2211 см⁻¹, лактамной карбонильной группы C=O в области 1689–1703 см⁻¹ и кетонной карбонильной группы в области 1660–1669 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **38a–f** кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют трехпротонный синглет в области 2.24–2.26 м.д., принадлежащий метильной группе C8-Me, и уширенный однопротонный синглет в области 11.47–12.45 м.д., принадлежащий протону енольной гидроксильной группы. В спектре ЯМР ¹³C соединения **38e** кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических заместителей и этиленовых фрагментов гетероциклической системы присутствуют сигналы атомов углерода карбонильной группы ароильного заместителя при 186.98 м.д., лактамной карбонильной группы при 165.01 м.д., нитрильной группы при 113.54 м.д. и атома C6 при 168.80 м.д., а также сигнал спиро-углеродного атома при 81.16 м.д. Значения химических сдвигов атомов углерода в спектре соединения **38e** весьма близки к таковым этилового эфира 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-толил)-6,8-дифенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоновой кислоты **37b**, структура которого установлена на основании данных РСА (рис. 2.17 на стр. 123).

При взаимодействии 4,5-диароил-1*H*-пирролдионов **IV** с ациклическими енаминокетонами (3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-оном **P20a** и 4-

аминопент-3-ен-2-оном **P20b**) в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде абсолютного бензола в течение 5–7 ч с хорошими выходами получены 1,6-диарил-4-ароил-9-ацил-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-2-оны **39a–i** [135], образующиеся по схеме аналогичной выше описанному.

Схема 2.46



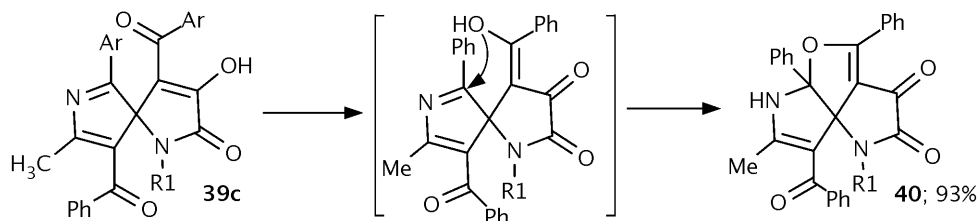
39a: Ar = R1 = Ph, R2 = Ph; **39b:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **39c:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph; **39d:** Ar = C₆H₄Me-4, R1 = Ph, R2 = Ph; **39e:** Ar = R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **39f:** Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph; **39g:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Me; **39h:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Me; **39i:** Ar = R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Me.

Соединения **39a–i** — желтые высокоплавкие кристаллические вещества, труднорастворимые в обычных органических растворителях, легко-растворимые в ДМФА и ДМСО, нерастворимые в алканах и воде. В спектрах ЯМР ¹H растворов соединений **39a–i** в ДМСО-d₆ кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют синглет протона группы енольной группы ОН в области 12.40–12.65 м.д. В спектре ¹³C соединения **39c** присутствуют характерные сигналы атомов углерода карбонильных групп двух бензоильных фрагментов при 191.41 и 188.51 м.д. и сигнал спиро-углеродного атома при 82.18 м.д..

Особенностью спиросоединений **39a–i** является их способность претерпевать внутримолекулярную гетероциклизацию с образованием трициклических гетеросистем, что обнаружено нами на примере соединения **39c**, которое при медленной кристаллизации из этилацетата переходит в 11-бензоил-2-(4-метоксифенил)-10-метил-6,8-дифенил-7-окса-2,9-дiazатрицикло[6.3.0.0^{1,5}]ундека-5,10-диен-3,4-дион **40**, по-видимому, вследствие [1, 5]-прототропного сдвига протона оксигруппы и внутримолекулярной циклизации с участием вновь образовавшейся гидроксильной

группы и связи C=N 3*H*-пиррольного цикла.

Схема 2.47



40: R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединение **40** — бледно-желтое высокоплавкое вещество, разлагающееся при плавлении, легко растворимое в ДМФА и ДМСО, трудно растворимое в обычных органических растворителях.

Структура соединения **40** установлена с помощью РСА. Общий вид молекулы показана на рисунке (рис. 2.18)

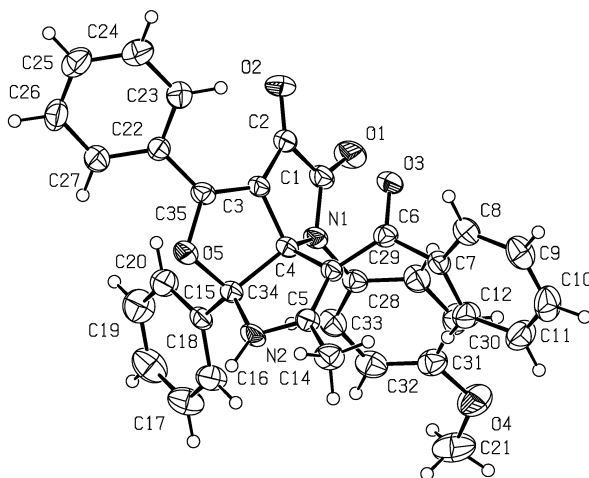


Рис. 2.18. Структура соединения **40**, по данным РСА.

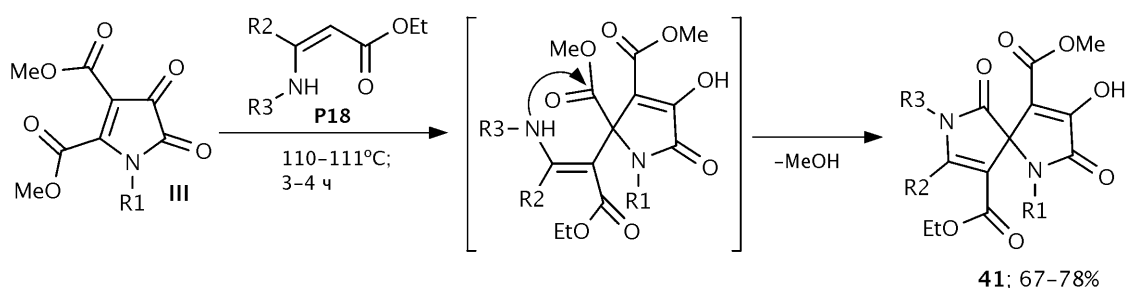
Соединение **40** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе в виде сольвата с этилацетатом (1 : 1). Молекула растворителя разупорядочена в 2 позиции с коэффициентами заселённости 0.5. Длины связей в молекуле достаточно типичны для данного типа соединений. Напряжения, возникшие при образовании трициклической системы, приводят к существенному отклонению валентных углов четвертичного углерода C4 от нормы (минимальное значение 102°, максимальное 120°) и

значительному искажению соответствующего тетраэдра. Все три гетероцикла системы существенно уплощены, только в пирролин-2,3-дионовом цикле один из атомов (C4) отстоит от среднеквадратичной плоскости на величину больше, чем 0.1 Å. Четвертичные атомы трициклической системы C4 и C34 находятся в заслонённой конформации с антиклинальным расположением атомов азота N1 и N2. В кристалле молекулы уложены цепочками с образованием «вилочковой» межмолекулярной водородной связи между группой NH пирролинового цикла и 1,2-дикарбонильным фрагментом соседней молекулы.

При растворении в ДМСО соединение **40** полностью дециклизуется с образованием спиросоединения **39с**.

При взаимодействии 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с *N*-замещенными енаминоэфирами — этил 3-(бензиламино)бут-2-еноатом (**P18a**) и этил 3-(бензиламино)-3-фенилакрилатом (**P18b**) — в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде абсолютного толуола в течение 3–4 ч, с хорошими выходами получены 4-метил 9-этил 1-арил-7-бензил-3-гидрокси-8-метил-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилаты **41a–d** и 4-метил 9-этил 1-арил-7-бензил-3-гидрокси-8-фенил-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилаты **41e,f** [133, 164].

Схема 2.48



41a: R2 = OMe, R1 = Ph, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Bn; **41b:** R2 = OMe, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Bn; **41c:** R2 = OMe, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Bn; **41d:** R2 = OMe, R1 = C₆H₄Cl-4, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Bn; **41e:** R2 = OMe, R1 = Ph, R3 = Ph, R4 = OEt, R5 = Bn; **41f:** R2 = OMe, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Ph, R4 = OEt, R5 = Bn.

Соединения **41a–f** — бесцветные кристаллические вещества с вы-

сокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **41a–f** присутствуют характерные полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы в области 3167–3335 см^{-1} , лактамной карбонильной группы C6=O в области 1732–1740 см^{-1} , лактамной карбонильной группы C2=O в области 1705–1723 см^{-1} , карбонильной группы этоксикарбонильного заместителя в области 1676–1698 см^{-1} и карбонильной группы метоксикарбонильного заместителя, участвующей в образовании ВВС, в области 1628–1653 см^{-1} . В спектрах ЯМР ^1H соединений **41a–f** кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют синглет протонов метоксикарбонильной группы в области 3.65–3.71 м.д., триплет метильной и квадруплет метиленовой групп этоксикарбонильного заместителя в области 0.83–1.12 и в области 3.82–4.07 м.д. соответственно, два дублета протонов метиленовой группы бензильного заместителя с константами спин-спинового взаимодействия $J = 16.0\text{--}16.4$ Гц в области 4.28–4.87 м.д., синглет протонов метильной группы в положении 8 гетероциклической системы в области 2.25–2.30 м.д. (у соединений **41a–d**) и уширенный синглет протона енольной гидроксильной группы в области 12.32–12.57 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **41f**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических заместителей и этиленовых фрагментов гетероциклической системы, присутствуют сигналы атомов углерода двух лактамных и двух сложноэфирных групп в области 158.69–165.17 м.д., а также сигнал спиро-углеродного атома при 70.10 м.д.

Для подтверждения структуры полученных соединений **41a–f** и установления особенностей их пространственного строения было предпринято рентгеноструктурное исследование соединения **41c**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (см. рис. 2.19).

Согласно данным РСА, пирролиновые циклы спиро-системы плоские (для одного отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости не превышает 0.01 Å, для второго — 0.02 Å) и развернуты друг относительно

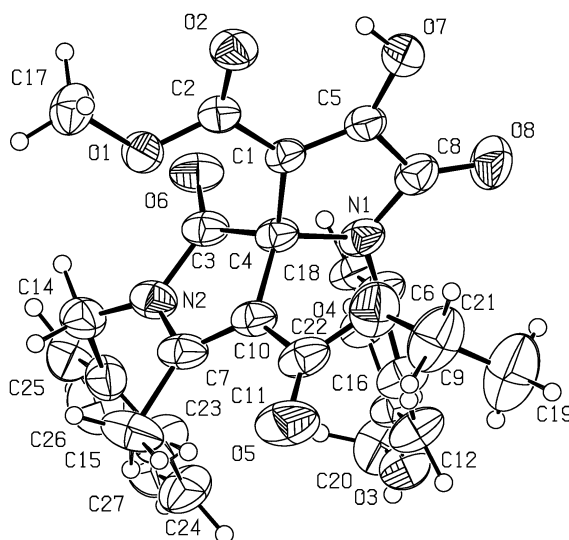
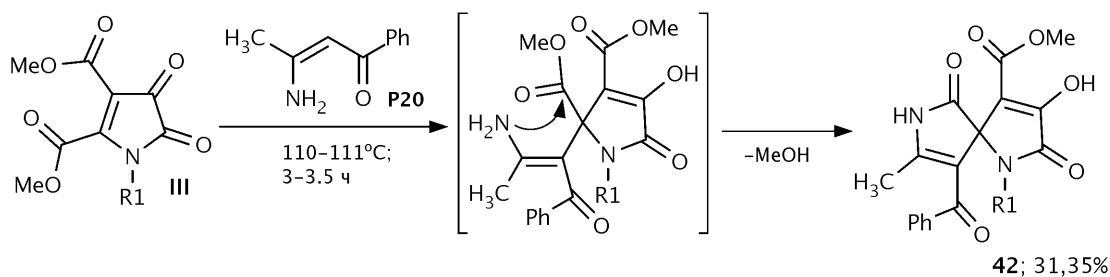


Рис. 2.19. Структура соединения **41c**, по данным РСА.

но друга под углом 89.4° . Распределение длин связей в циклах можно признать обычным для сопряженных диеновых систем. Длины связей C-COOR составляют около $1.45 \text{ \AA}$, что указывает на вовлечение электронов их карбонильных групп в систему сопряженных связей гетероциклических колец. Гидроксильная группа участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи с карбонильной группой метоксикарбонильного заместителя ($\text{O}(7)\cdots\text{O}(2)$). В кристалле молекулы упакованы слоями параллельно плоскости $[001]$ с чередованием зон гетероциклических и ароматических фрагментов. Фенильное кольцо бензильного заместителя и метоксифенильный заместитель демонстрируют разупорядоченность в 2 позиции с коэффициентами заселённости 0.5 (на рисунке не показано с целью облегчения восприятия структуры) Сделать заключение о природе разупорядочения представляется затруднительным, однако для молекулы (и в пределах мономолекулярного слоя) согласованность позиций разупорядочения должна сохраняться — в противном случае возникает ряд недопустимо тесных межатомных контактов CAr-H $\cdots$ CAr типа с расстоянием до $1.9 \text{ \AA}$ и CAr $\cdots$ CAr с расстоянием до $2.5 \text{ \AA}$. Избежать возникновения подобных неблагоприятных контактов можно, если допустить, что в кристаллической упаковке в пределах мономолекулярного слоя существует чередование молекул с различными компонентами разупорядочения, вероятно, способными к согласованному изменению под действием тепловых колебаний.

Взаимодействие 1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-оном **P20a** в среде кипящего толуола приводит к образованию метил 9-бензоил-3-гидрокси-8-метил-2,6-диоксо-1-(4-метилфенил)-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4-карбоксилатов **42a,b** [133] вследствие взаимодействия аминогруппы реагента с метоксикарбонильной группой в положении 5 пирролдионов на второй стадии реакции.

Схема 2.49



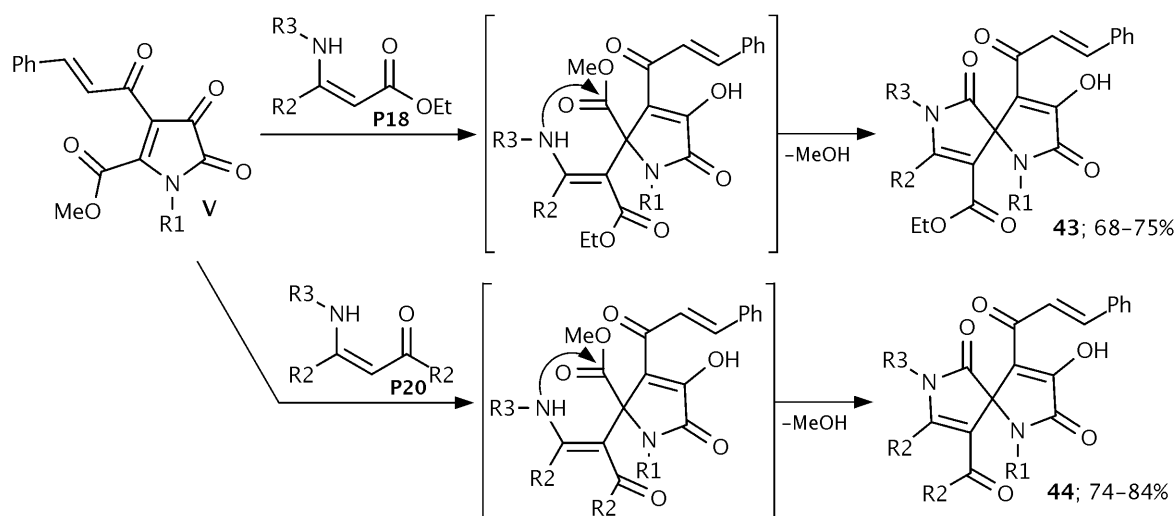
42a: R1 = C₆H₄Me-4; **42b**: R1 = C₆H₄Br-4.

Соединения **42a,b** — высокоплавкие бесцветные кристаллические вещества легкорастворимое в ДМФА и ДМСО, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде, дающее положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединения **42a,b** присутствуют характерные полосы валентных колебаний группы NH при 3273–3287 см⁻¹, енольной гидроксильной группы в виде широкой полосы при 3141–3148 см⁻¹, лактамной карбонильной группы C6=O при 1742–1748 см⁻¹, лактамной карбонильной группы C2=O при 1742–1739 см⁻¹, кетонной карбонильной группы при 1725–1728 см⁻¹ и карбонильной группы метоксикарбонильного заместителя, участвующей в образовании ВВС, при 1681–1686 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединения **42a,b** кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют синглет протонов метоксикарбонильной группы при 3.69–3.70 м.д., синглет протонов метильной группы в положении 8 гетероциклической системы при 1.59–1.64 м.д. и уширенный синглет протона енольной гидроксильной группы при 12.18–12.30 м.д. В спектре ЯМР ¹³C соединения **42a** присутствует характерный сигнал спиро-атома углерода при 71.62 м.д..

Замена метоксикарбонильной группы в положении 4 пирролдионного цикла на циннамоильную группу не меняет направление взаимодействия 5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с ациклическими енаминами. Взаимодействие 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с *N*-замещенными енаминоэфиром **P18** и енаминокетонами **P20**, проводимое путем кипячения смеси реагентов в абсолютном толуоле в течение 2–4 часов, приводит к образованию с хорошими выходами соответствующих 1,7-дiazаспиرو[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилатов **43a–f** и **44a–j** [136, 165, 166].

Схема 2.50



43a: R2 = -CH=CHPh, R1 = Ph, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Bn; **43b**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Bn; **43c**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Bn; **43d**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Me, R4 = OEt, R5 = Ph; **43e**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Ph, R4 = OEt, R5 = Bn; **43f**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Ph, R4 = OEt, R5 = Bn; **44a**: R2 = -CH=CHPh, R1 = Ph, R3 = Me, R4 = Me, R5 = Bn; **44b**: R2 = -CH=CHPh, R1 = Ph, R3 = Me, R4 = Me, R5 = C₆H₄Me-4; **44c**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Me, R4 = Me, R5 = Ph; **44d**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Me, R4 = Me, R5 = C₆H₄Br-4; **44e**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Me, R4 = Me, R5 = Bn; **44f**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Me, R4 = Me, R5 = Ph; **44g**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Me, R4 = Me, R5 = C₆H₄Me-4; **44h**: R2 = -CH=CHPh, R1 = Ph, R3 = Ph, R4 = Ph, R5 = Bn; **44i**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Ph, R4 = Ph, R5 = C₆H₄Me-4; **44j**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Ph, R4 = Ph, R5 = C₆H₄Me-4; .

Соединения **43a–f** и **44a–j** — бесцветные или светло-желтые кристал-

лические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **43a–f** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы ($3169\text{--}3458\text{ см}^{-1}$), двух лактамных ($1721\text{--}1727\text{ см}^{-1}$ и $1690\text{--}1703\text{ см}^{-1}$), сложноэфирной ($1671\text{--}1677\text{ см}^{-1}$) и кетонной ($1638\text{--}1649\text{ см}^{-1}$) карбонильных групп.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **43a–f**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют триплет и мультиплет протонов метильной ($0.82\text{--}1.16\text{ м.д.}$) и метиленовой ($3.81\text{--}4.07\text{ м.д.}$) групп этоксикарбонильного заместителя, дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя ($7.60\text{--}7.78\text{ м.д.}$) с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для транс-замещенных алкенов ($J\ 15.5\text{--}16.2\text{ Гц}$) [141], а также уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы ($13.24\text{--}13.35\text{ м.д.}$). В спектрах соединений **43a–c, e, f**, кроме указанных присутствуют два дуплета неэквивалентных протонов метиленовой группы бензильного заместителя ($4.25\text{--}4.90\text{ м.д.}$), с характерной константой спин-спинового взаимодействия ($J\ 15.9\text{ Гц}$) [141], а в спектрах соединений **43a–d** синглет протонов метильной группы в положении δ ($2.11\text{--}2.45\text{ м.д.}$). В спектре ЯМР ^{13}C соединения **43e**, кроме сигналов атомов углерода этиленовых фрагментов, ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода кетонной карбонильной группы циннамоильного заместителя (183.03 м.д.), лактамных карбонильных групп $\text{C}6=\text{O}$ (165.71 м.д.) и группы $\text{C}6=\text{O}$ (158.38 м.д.), спиро-углеродного атома (70.21 м.д.), а также сигналы атомов углерода этоксикарбонильного фрагмента (13.37 , 58.96 и 160.91 м.д.).

В ИК спектрах соединений **44a–g** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы ($3153\text{--}3313\text{ см}^{-1}$), двух лактамных карбонильных групп $\text{C}6=\text{O}$ ($1746\text{--}1755\text{ см}^{-1}$) и $\text{C}2=\text{O}$ ($1707\text{--}1725\text{ см}^{-1}$), а также кетонных карбонильных групп ацетильного ($1665\text{--}1678\text{ см}^{-1}$) и циннамоильного ($1642\text{--}1647\text{ см}^{-1}$) заместителей.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **44a–g**, кроме сигналов протонов

ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглеты ацетильного заместителя (2.12–2.15 м.д.) и метильной группы в положении 8 (2.12–2.38 м.д.) спиро-*бис*-гетероциклической системы, дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя (7.60–7.74 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для *транс*-замещенных алкенов (^3J 15.7–16.2 Гц) [141], а также уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы (12.81–13.13 м.д.). В спектрах соединений **44a,e**, кроме указанных, присутствуют два дублета протонов метиленовой группы (4.74–4.93 м.д.) бензильного заместителя с константой спин-спинового взаимодействия $^2J = 16.7$ Гц. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **44c**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических фрагментов, присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп ацетильного фрагмента (191.20 м.д.), циннамоильного заместителя (182.46 м.д.), лактамных карбонильных групп $C2=O$ (165.79 м.д.) и группы $C6=O$ (158.04 м.д.) и спиро-углеродного атома (70.47 м.д.).

В ИК спектрах соединений **44h–j** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы (3178–3205 cm^{-1}), двух кетонных (1642–1647, 1669–1672 cm^{-1}) и двух лактамных (1722–1728, 1689–1713 cm^{-1}) групп.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **44h–j**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя (7.71–7.78 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для *транс*-замещенных алкенов (^3J 15.4–16.4 Гц) [141], а также уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы (13.05–13.13 м.д.). В спектре соединения **44h**, кроме указанных, присутствуют два дублета протонов бензильного заместителя (4.54–4.73 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия $^2J = 16.4$ Гц. В спектрах ЯМР ^{13}C соединения **44j**, кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп бензоильного фрагмента (190.86 м.д.), циннамоильного заместителя (182.33 м.д.), лактамных карбонильных групп $C2=O$ (165.66 м.д.) и группы $C6=O$ (157.22 м.д.) и спиро-углеродного атома (71.88 м.д.).

Структура синтезированных спиросоединений **43a–f** и **44a–j** подтверждена РСА соединения **44f**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (см. рис. 2.20).

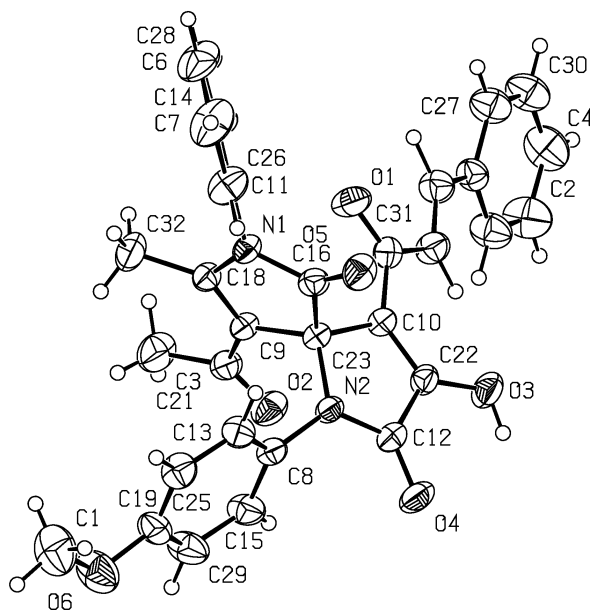


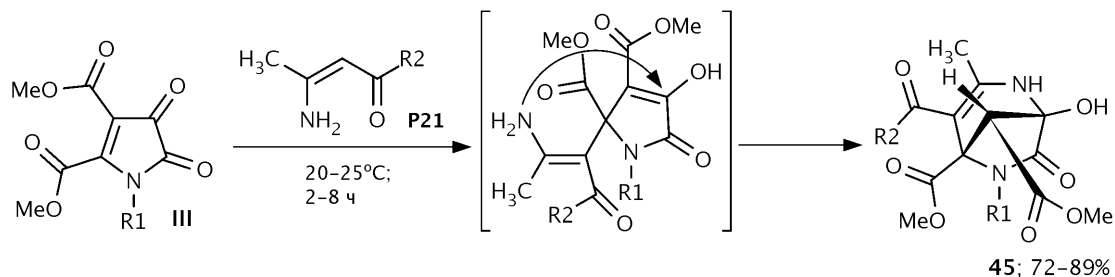
Рис. 2.20. Структура соединения **44f**, по данным РСА.

Соединение **44f** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе и характеризуется близкими к стандартным величинами длин связей и валентных углов. Азациклы плоские в пределах $0.01 \text{ \AA}$, угол между плоскостями азациклов 88.5° . Молекулярная кристаллическая упаковка характеризуется наличием межмолекулярных водородных связей $O3-H3 \cdots O2 [-x, -y+1, -z]$ ($d_{O3-H3} 0.85 \text{ \AA}$, угол $O3H3O2 147^\circ$, $d_{O3-O2} 2.713 \text{ \AA}$).

При взаимодействии 1-арил-4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-оном (**P20a**) и 4-аминопент-3-ен-2-оном (**P20b**) в соотношении 1 : 1, проводимом путем выдерживания раствора реагентов в абсолютном бензоле при комнатной температуре в течение 2–8 ч (до исчезновения окраски пирролдионов) с хорошими выходами получены диметилловые эфиры 6-арил 4-ацетил- и 6-арил-4-бензоил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоновых кислот **45a–e** [133, 167–169]. Продукты реакции образуются, по-видимому, в результате последовательного присоединения группы β -СН енаминофрагмента и амина-

группы реагентов к атомам C5 и C3 пирролдионов соответственно.

Схема 2.51



45a: R1 = Ph, R2 = Ph; **45b**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **45c**: R1 = Ph, R2 = Me; **45d**: R1 = C₆H₄Cl-4, R2 = Me; **45e**: R1 = C₆H₄Br-4, R2 = Me.

Соединения **45a–e** — бесцветные кристаллические вещества с невысокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде. В ИК спектрах соединений **45a–e** присутствуют полосы валентных колебаний OH и NH групп в области 3164–3406 см⁻¹, двух сложноэфирных карбонильных групп в области 1734–1758 см⁻¹, лактамной карбонильной группы и кетонной карбонильной группы ацильного заместителя в виде одной уширенной полосы в области 1698–1719 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **45a–e** кроме сигналов протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп присутствуют синглеты метильной группы C3-Me в области 1.54–2.19 м.д., двух метоксикарбонильных групп и метинового протона в области 3.16–3.65 м.д., а также уширенные синглеты групп NH и OH в областях 7.76–7.87 и 8.38–8.54 м.д. соответственно. Кроме этого в спектрах соединений **45c–e** присутствуют синглеты протонов ацильного заместителя в области 2.33–2.37 м.д. В спектре ЯМР ¹³C соединения **45d**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических заместителей и этиленового фрагмента гетероциклической системы, присутствуют сигналы атомов углерода C1 (83.57 м.д.), C5 (66.27 м.д.) и C8 (52.14 м.д.), а также сигналы атомов углерода карбонильных групп ацильного (189.47 м.д.), двух метоксикарбонильных (167.05 и 168.39 м.д.) и лактамного (167.82 м.д.) фрагментов. Для подтверждения структуры полученных соединений

45a–e и установления особенностей их пространственного строения было проведено рентгеноструктурное исследование соединения **45c**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.21).

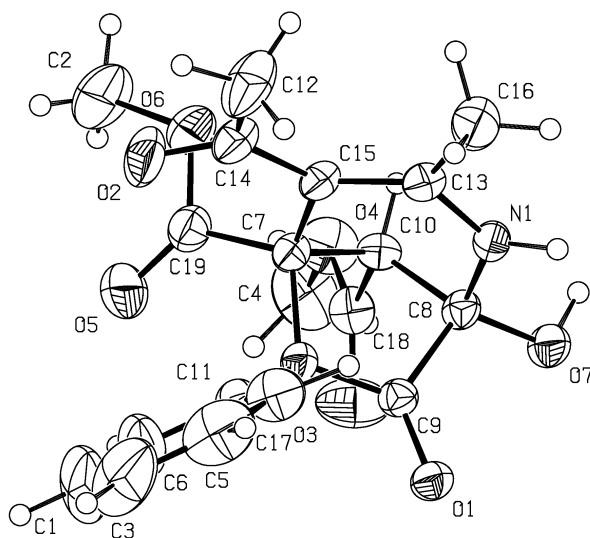


Рис. 2.21. Структура соединения **45c**, по данным РСА.

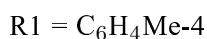
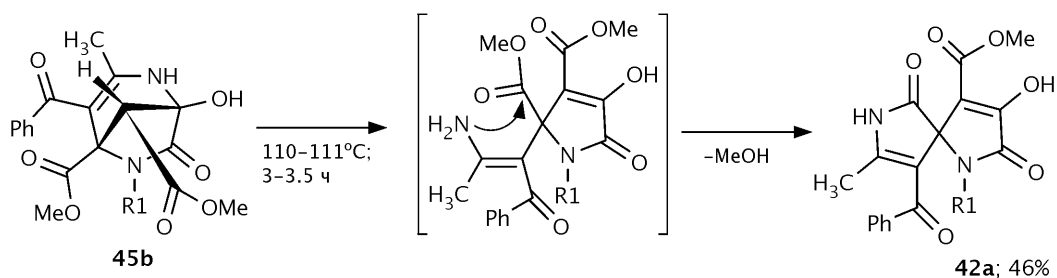
Согласно данным РСА, соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе симметрии моноклинной системы. Общая геометрия молекулы определяется конформационно жёстким бициклическим скелетом, валентные углы и связи которого близки к стандартным для подобных систем. Азот амидного фрагмента N(2), несущий фенильный заместитель, за счёт эффектов π -сопряжения существенно уплощён, его отклонение от плоскости, проведённой через атомы заместителей C(7), C(9) и C(11) составляет 0.239 Å вместо ожидаемой величины 0.3–0.5 Å. Атомы фенильного заместителя, особенно C(1), C(3), C(5), характеризуются значительной анизотропией тепловых эллипсоидов, что объясняется либрационными движениями заместителя относительно связи C–N. Метоксикарбонильные группы при атомах C(7) и C(10) находятся в гош-конформации, причём карбонильные группы расположены по одну сторону относительно среднеквадратичной плоскости C(18)C(19)C(10)C(7). Такой, кажущийся невыгодным, полярный контакт несущих отрицательный заряд карбонильных групп, вероятно, может быть объяснён выигрышем в энергии при взаимодействии данных групп с атомом азота N(2). Молекулярная упаковка характеризуется развитой системой межмолекулярных водородных связей и полярных кон-

тактов типа $O \cdots O$ и $N \cdots O$ между метоксикарбонильными, амидными и гидроксильным фрагментами. Особенно примечательна парная межмолекулярная водородная связь $N(1)H(1) \cdots O(1)$ [-x, -y, -z], объединяющая молекулы в димеры посредством относительно редкой 10-атомной цепи, вместо обычной 8-атомной.

Описанная реакция представляет собой первый пример [3 + 3]-нуклеофильного присоединения ациклического енамина к моноциклическому 1*H*-пиррол-2,3-диону, а также удобный метод синтеза малодоступной мостиковой гетероциклической системы 2,6-диазабицикло[3.2.1]октана.

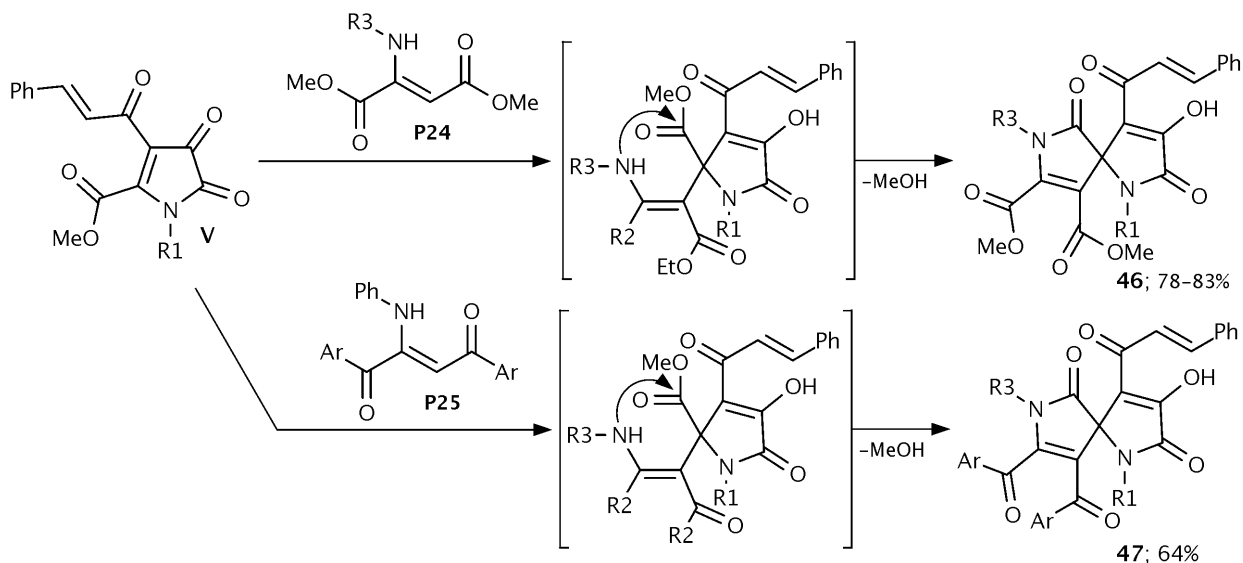
Выдерживание соединения **45b** в среде кипящего толуола в течение 5 часов приводит к образованию спиросоединения **42a** в следствие его дециклизации по связи C1–N2 и последующей необратимой циклизации с участием первичной аминогруппы и метоксикарбонильного заместителя в положении 5 гетероцикла.

Схема 2.52



На примере взаимодействия 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с диметил 2-(4-ариламино)фумаратами **P3** и 1,3-бис(4-метилфенил)-3-(фениламино)проп-2-ен-1-оном **P4** показано, что введение дополнительной электроноакцепторной группы (сложноэфирной (**P3**) или ароильной (**P4**)) в α -положение енаминофрагмента не препятствует протеканию реакции с образованием соответствующих спиросоединений **46a–h** и **47**, по схеме аналогичной выше описанному [136, 166].

Схема 2.53



46a: $\text{R1} = \text{Ph}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$; **46b**: $\text{R1} = \text{Ph}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$; **46c**: $\text{R1} = \text{Ph}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$; **46d**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$; **46e**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$; **46f**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$; **46g**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$; **46h**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$, $\text{R2} = \text{OMe}$, $\text{R3} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$; **47**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R2} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R3} = \text{Ph}$.

Соединения **46a–h** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **46a–h** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы ($3264\text{--}3331\text{ см}^{-1}$), двух лактамных ($1725\text{--}1734$, $1742\text{--}1753\text{ см}^{-1}$), двух метоксикарбонильных ($1670\text{--}1703\text{ см}^{-1}$) и кетонной ($1640\text{--}1645\text{ см}^{-1}$) групп.

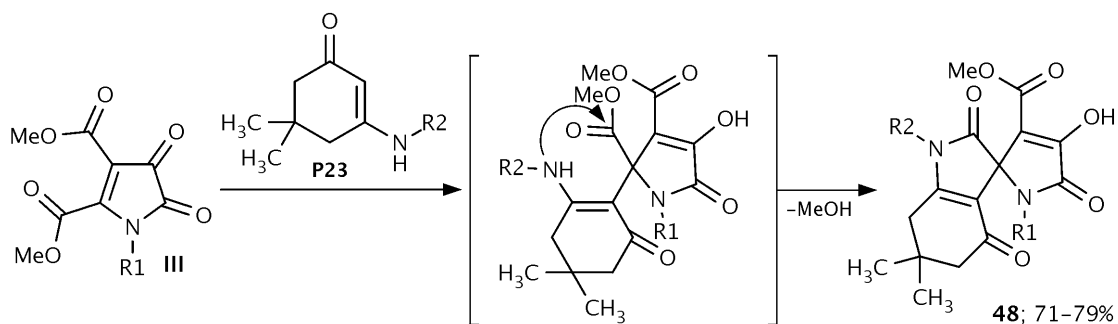
В спектрах ЯМР ^1H соединений **46a–h**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют два синглета протонов метоксикарбонильных заместителей ($3.60\text{--}3.66$ м.д.), дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя ($7.69\text{--}7.75$ м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для *транс*-замещенных алкенов (^3J $15.9\text{--}16.8$ Гц) [141], а также уширенный сигнал

протона енольной гидроксильной группы (12.24–13.13 м.д.). В спектрах ЯМР ^{13}C соединения **46d**, кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода кетонной карбонильной группы циннамоильного заместителя (181.93 м.д.), лактамных карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ (165.69 м.д.) и $\text{C}=\text{O}$ (156.62 м.д.), карбонильных групп двух метоксикарбонильных заместителей (160.10 м.д. и 160.52 м.д.) и спиро-углеродного атома (69.58 м.д.).

Включение одного из нуклеофильных центров в состав циклического фрагмента могло создать благоприятные условия для реализации других (отличных от наблюдаемых в случае ациклических енаминов) направлений взаимодействия 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с енаминами. С целью оценки влияния на направление реакции размера цикла было проведено изучение взаимодействия с шести- и пятичленными реагентами. В качестве модельных шестичленных карбоциклических енаминов были использованы легкодоступные производные димедона – 3-аминоциклогекс-2-еноны. Удалось обнаружить реализацию четырех направлений взаимодействия пирролдионов с этими енаминами в зависимости от строения заместителей в положениях 4 и 5 пирролдионного цикла.

Взаимодействие 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** с 3-аминоциклогекс-2-енонами **P23**, проводимое путем кипячения раствора реагентов в среде безводного толуола в течение 2–4 ч, приводит к образованию метил 1,1'-диарил-4'-гидрокси-6,6-диметил-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилатов **48a–j** [133, 170, 171] по схеме аналогичной схеме взаимодействия этих пирролдионов с ациклическими енаминами.

Схема 2.54



48a: R2 = OMe, R1 = Ph, R3 = $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$; **48b:** R2 = OMe, R1 = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, R3 = $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; **48c:**

R2 = OMe, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Ph; **48d**: R2 = OMe, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄Me-4; **48e**: R2 = OMe, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄OMe-4; **48f**: R2 = OMe, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄Br-4; **48g**: R2 = OMe, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Ph; **48h**: R2 = OMe, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = C₆H₄Me-4; **48i**: R2 = OMe, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = C₆H₄OMe-4; **48j**: R2 = OMe, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = α -C₁₀H₇.

Соединения **48a–j** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **48a–j** присутствуют характерные полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы в области 3130–3280 см⁻¹, метоксикарбонильной группы в области 1750–1759 см⁻¹, двух лактамных и кетонной карбонильных групп в области 1701–1732 см⁻¹ и в области 1613–1634 см⁻¹ соответственно.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **48a–j** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют два трехпротонных синглета в области 0.56–0.93 м.д., принадлежащих метильным группам в положении 6, и четыре однопротонных дублета в области 1.79–2.38 м.д. протонов метиленовых групп в положениях 5 и 7, один трехпротонный синглет в области 3.63–3.78 м.д., принадлежащих протонами метоксикарбонильной группы, и уширенный однопротонный синглет в области 12.40–12.69 м.д. протона енольной гидроксильной группы. В спектре ЯМР ¹H соединения **48b**, кроме вышеописанных сигналов, присутствуют сигналы протонов аллильного заместителя в области 4.18–5.72 м.д.. Следует отметить, что в спектрах 1-(α -нафтильных) производных **48a,j** наблюдается удвоенный набор сигналов протонов метильных, метиленовых и метоксикарбонильной групп, что, по-видимому, связано с существованием этих соединений в виде смеси двух относительно стабильных конформеров вследствие невозможности свободного вращения объемного нафтильного заместителя относительно связи C-N. В спектре ЯМР ¹³C соединения **48c** кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических заместителей присутствуют сигналы атомов углерода

кетонной ($C4=O$), двух лактамных ($C4'=O$ и $C2=O$) и сложноэфирной карбонильных групп при 190.56, 174.45, 161.99 и 165.04 м.д. соответственно, а также сигнал спиро-углеродного атома при 68.31 м.д.

Для подтверждения структуры полученных соединений **48a–j** и установления особенностей их пространственного строения было принято рентгеноструктурное исследование соединения **48d**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.22).

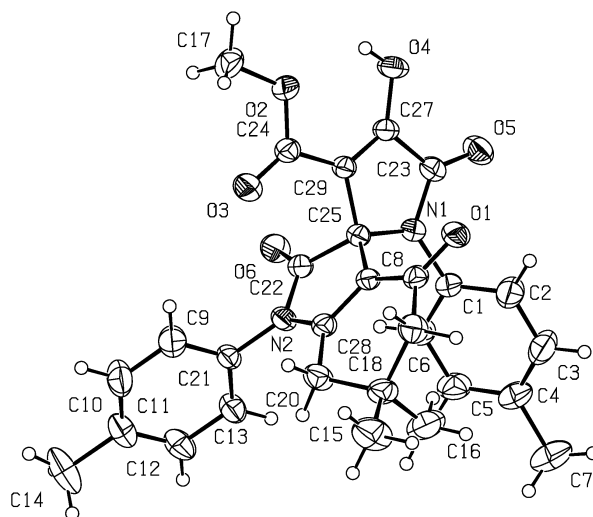


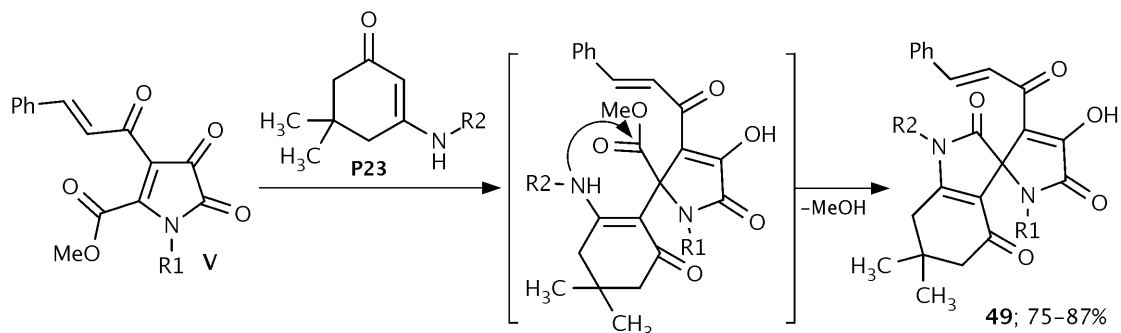
Рис. 2.22. Структура соединения **48d**, по данным РСА.

Согласно данным РСА, соединение **48d** кристаллизуется из ацетона в виде сольвата в соотношении 1 : 1 в centrosymmetric пространственной группе симметрии. Группа ОН гидроксипирролонового фрагмента вовлечена в образование внутримолекулярной водородной связи с метоксикарбонильной группой [$dO4-H4$ 86(2)Å, $dH4 \cdots O2$ 2.21(2)Å, $dO4 \cdots O2$ 2.838(2)Å, угол $O4H4O2$ составляет 130(1)°] и межмолекулярной водородной связи с кетогруппой циклогексенонового фрагмента [$dH4 \cdots O1[-x,-y+1,-z+1]$ 2.02(2) Å, $dO4 \cdots O1[-x,-y+1,-z+1]$ 2.743(2)Å, угол $O4H4O2$ составляет 140(1)°], посредством которых молекулы объединяются в димеры.

Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с 3-аминоциклогекс-2-енонов **P23**, проводимое путем кипячения раствора реагентов в среде абсолютного толуола в течение 15–20 мин, приводит к образованию 4'-гидрокси-6,6-диметил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионов **49a–**

i [132,136,172] по аналогичной схеме.

Схема 2.55



49a: R2 = -CH=CHPh, R1 = Ph, R3 = C₆H₄OMe-4; **49b**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = Ph; **49c**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄Me-4; **49d**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, R3 = C₆H₄OMe-4; **49e**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Bn; **49f**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = Ph; **49g**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = C₆H₄Me-4; **49h**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = C₆H₄OMe-4; **49i**: R2 = -CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, R3 = C₆H₄Br-4.

Соединения **49a-i** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **49a-i** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы (3167–3243 см⁻¹), лактамных карбонильных групп C2=O (1755–1761 см⁻¹) и C5'=O (1719–1730 см⁻¹), кетонных карбонильных групп циклогсенонового структурного фрагмента (1659–1669 см⁻¹) и циннамоильного заместителя (1640–1645 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **49a-i**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглеты протонов двух неэквивалентных метильных групп (0.53–0.96 м.д.), четыре дублета протонов метиленовых групп (1.97–2.54 м.д.) с константами спин-спинового взаимодействия ²J = 16–18 Гц и дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя (7.59–7.72 м.д.) с константами спин-спинового взаимодействия характерными для *транс*-замещенных алкенов (³J_{trans} = 15.7–16.2 Гц) [141], а также уширенный сигнал про-

тона енольной гидроксильной группы (13.08–13.48 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C соединения **49f** кроме сигналов атомов углерода ароматических и алифатических фрагментов, присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп циклогексенонового фрагмента (190.58 м.д.) и циннамоильного заместителя (182.39 м.д.), лактамных карбонильных групп (164.87 и 165.73 м.д.) и спиро-углеродного атома (68.63 м.д.), а также атомов C3a (109.80 м.д.) и C7a (137.24 м.д.).

Структура соединений **49a–i** подтверждена РСА соединения **49f**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.23).

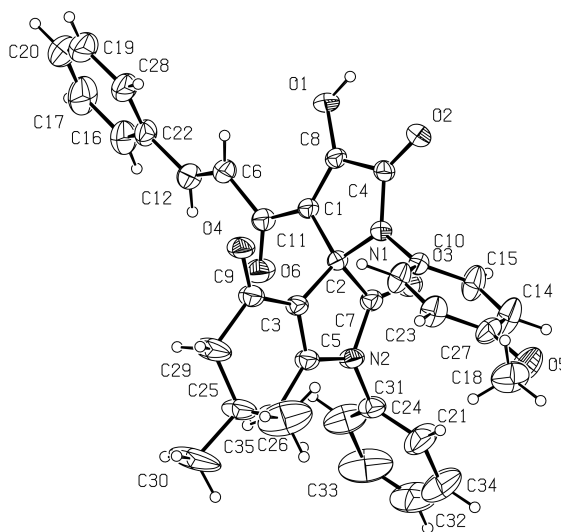


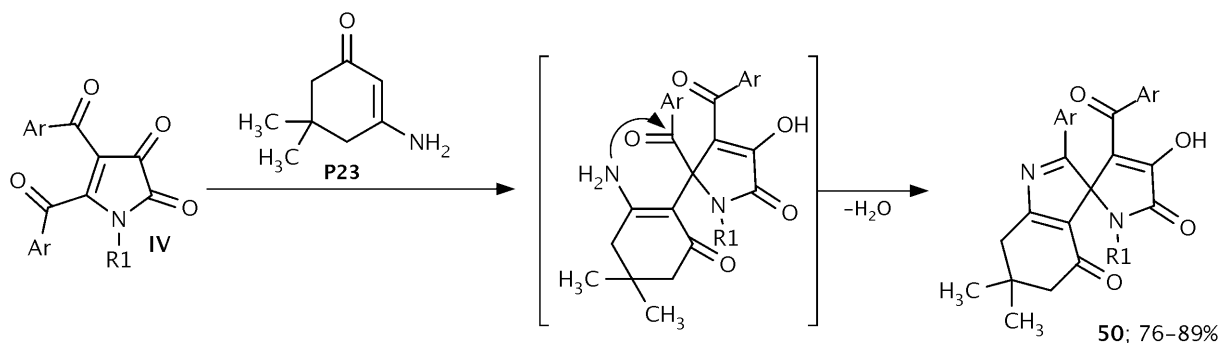
Рис. 2.23. Структура соединения **49f**, по данным РСА.

Согласно данным РСА, соединение **49f** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе в виде сольвата с толуолом, 1 : 1. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинами длинами связей и валентных углов. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством межмолекулярных водородных связей $\text{O1-N1} \cdots \text{O4} [-x, -y, -z]$ ($d(\text{O1N1}) 0.92(2) \text{ \AA}$, угол $\text{O1N1O4} 148(1)^\circ$, $d(\text{O1O4}) 2.593(2) \text{ \AA}$).

Взаимодействие 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IV** с 3-аминоциклогекс-2-еноном **P23**, проводимое путем кипячения раствора реагентов в абсолютном бензоле в течение 2–3 часов, приводит к образованию 1',2-дифенил-3'-ароил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дион **50a–f**. Продукты реакции образуются, по-видимому, в результате присоединения енамина β -атомом углерода енаминового фрагмента к атому C5 пирролдиона

и последующей циклизации с участием первичной амино-группы и кетонной карбонильной группы ароильного заместителя при атоме С5 пирролдiona.

Схема 2.56



50a: Ar = Ph, R1 = Ph; **50b:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4; **50c:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4; **50d:** Ar = Ph, R1 = C₆H₄Br-4; **50e:** Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Me-4; **50f:** Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **50a–f** — желтые высокоплавкие кристаллические вещества, разлагающиеся при плавлении, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **50a–f** присутствуют сигналы ароматических фрагментов и связанных с ними групп, два трехпротонных синглетных сигнала метильных групп при 0.60–0.68 и 0.90–0.92 м.д., четыре однопротонных дублета протонов метиленовых групп в области 2.05–2.67 м.д. и широкий сигнал протона енольной группы ОН при 12.37–12.61 м.д.. В спектре ЯМР ¹³C соединения **50b** присутствует сигнал спироатома углерода при 78.92 м.д.

Структура соединений **50a–f** подтверждена РСА соединения **50b**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.24).

При взаимодействии 4,5-диаройл-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IV** с *N*-замещенных 3-аминоциклогекс-2-енонами **P23**, проводимом в условиях синтеза соединений **50a–f**, вместо ожидаемых спиро[индол-3,2'-пирролов] **B** получены спиро[фуран-2,3'-индолы] **51a–g**.

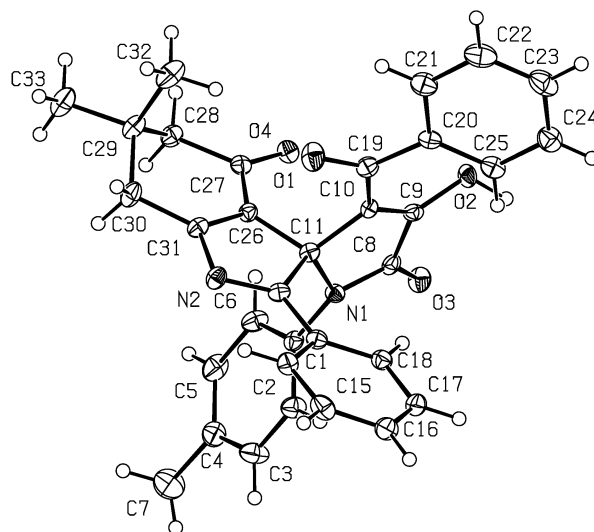
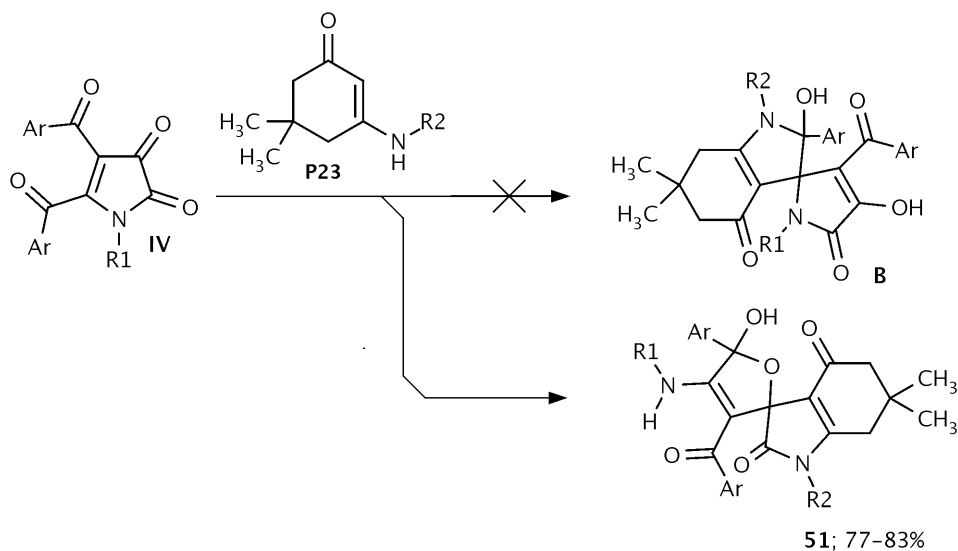


Рис. 2.24. Структура соединения **50b**, по данным РСА.

Схема 2.57



51a: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = -CH₂-CH=CH₂; **51b**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Bn; **51c**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄OMe-4; **51d**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄Br-4; **51e**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = -CH₂-CH=CH₂; **51f**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Bn; **51g**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = Ph, R2 = -CH₂-CH=CH₂.

Соединения **51a-g** — бледно-желтые высокоплавкие кристаллические вещества, разлагающиеся при плавлении, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, не дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **51a–g**, кроме сигналов протонов ароматических фрагментов и связанных с ними групп, присутствуют два трехпротонных синглета метильных групп при 0.75–0.89 м.д. и 0.98–1.06 м.д., четыре однопротонных дублета атомов водорода метиленовых групп в области 2.15–2.69, синглетный сигнал группы групп ОН в области ароматических протонов и NH, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи, при 8.10–8.26 м.д.. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **51a** присутствует сигнал спироатома углерода при 84.85 м.д..

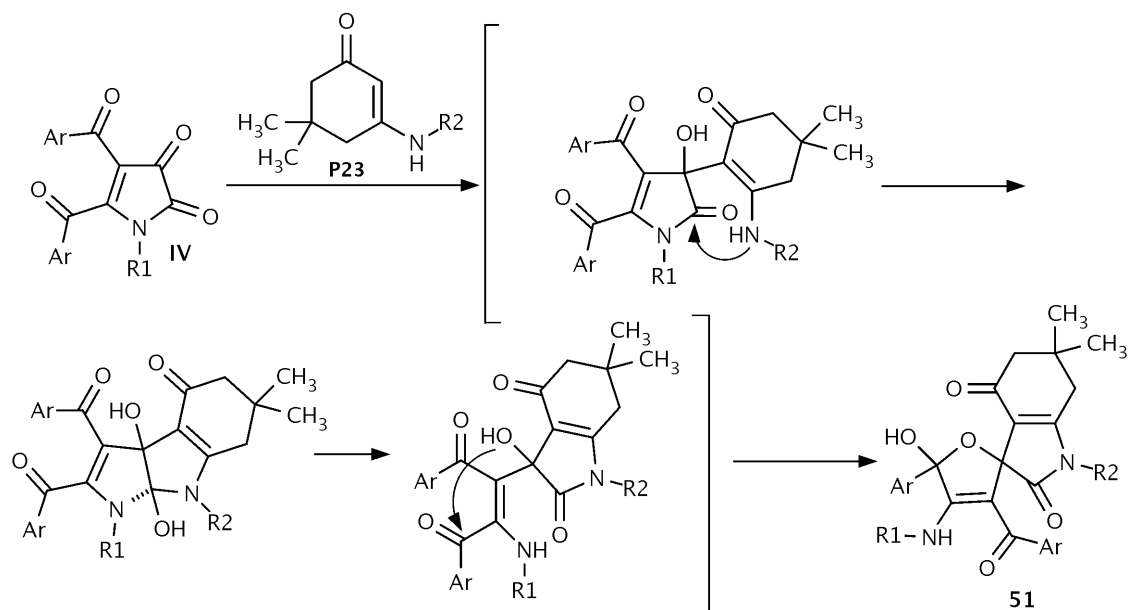
Окончательный вывод о строении соединений **51a–g** сделан на основе данных 2D ЯМР экспериментов выполненных для соединения **51g**. Наиболее информативные кросс-пики, наблюдаемые в спектре НМВС представлены в таблице.

Таблица 2.1. Ключевые кросс-пики, наблюдаемые в спектре НМВС соединения **51g**.

Протон	Углерод
NH	C3, C4, C5, C17, C18
H9	C5, C11
ОН	C5, C8
H14	C12, C16
H1''(AB)	C7a', C2'
H7'(AB)	C3a', C7a'
H5'(AB)	C4'

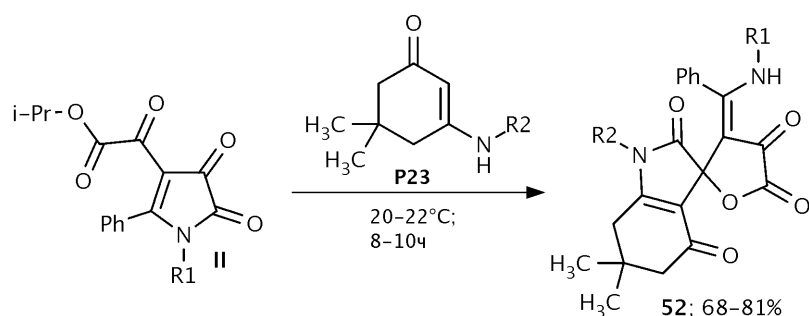
Соединения **51a–g** образуются, по-видимому, в результате последовательного присоединения реагента атомом углерода в β -положении енаминового фрагмента к атомам углерода C3 и C2 пирролдиона с последующей дециклизацией пиррольного цикла по связи N1–C2 и замыкания фуранового цикла в результате присоединения гидроксильной группы к кетонной карбонильной группе ароильного заместителя, находившегося в положении 5 исходного пирролдиона.

Схема 2.58



При взаимодействии 1-арил-4-изопроксалил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **II** с 3-аминоциклогекс-2-ен-1-онами **P23**, проводимое путем выдерживания раствора реагентов в абсолютном хлороформе при комнатной температуре в течение 8–10 ч, с хорошими выходами образуются 6,6-диметил-1-фенил-3'-[фенил(фениламино)метилен]-1,2,4,5,6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-оксолан]-2,4,4',5'-тетраоны **52a–m** [146, 173, 174].

Схема 2.59



52a: R1 = Ph, R2 = CH₂CH=CH₂; **52b**: R1 = Ph, R2 = Bn; **52c**: R1 = Ph, R2 = Ph; **52d**: R1 = Ph, R2 = C₆H₄Me-4; **52e**: R1 = Ph, R2 = C₆H₄OMe-4; **52f**: R1 = Ph, R2 = α-C₁₀H₇; **52g**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Bn; **52h**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄OMe-4; **52i**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Bn; **52j**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph; **52k**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = C₆H₄OMe-4; **52l**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = α-C₁₀H₇; **52m**: R1 = C₆H₄Br-4, R2 = Bn.

Соединения **52a–m** — ярко-желтые кристаллические вещества, легко растворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, не дающие положительной пробы на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III). В ИК спектрах соединений **52a–m** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH в виде широкого пика в области $3158\text{--}3183\text{ см}^{-1}$, лактонной карбонильной группы C5=O в области $1781\text{--}1793\text{ см}^{-1}$, лактамной карбонильной группы $\text{C2}'=\text{O}$ и кетонной карбонильной группы C4=O в области $1752\text{--}1764\text{ см}^{-1}$, кетонной карбонильной группы $\text{C4}'=\text{O}$ в области $1649\text{--}1660\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H соединений **52a–m** кроме сигналов протонов алифатических заместителей, ароматических колец и связанных с ними групп присутствуют один или два синглета протонов двух метильных групп в области $0.80\text{--}0.95$ м.д., дублетные сигналы четырех неэквивалентных протонов метиленовых групп $\text{C5}'\text{H}_2$ и $\text{C7}'\text{H}_2$ в области $1.56\text{--}2.25$ м.д. с характерными константами спин-спинового взаимодействия ($J = 16.0\text{--}18.8$ Гц), уширенный синглет протона группы NH в области $12.65\text{--}12.78$ м.д.

Структура продуктов подтверждена РСА кристалла соединения **52b**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.25).

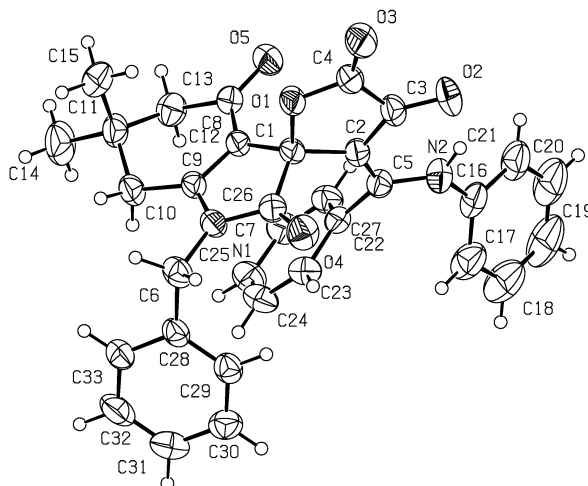


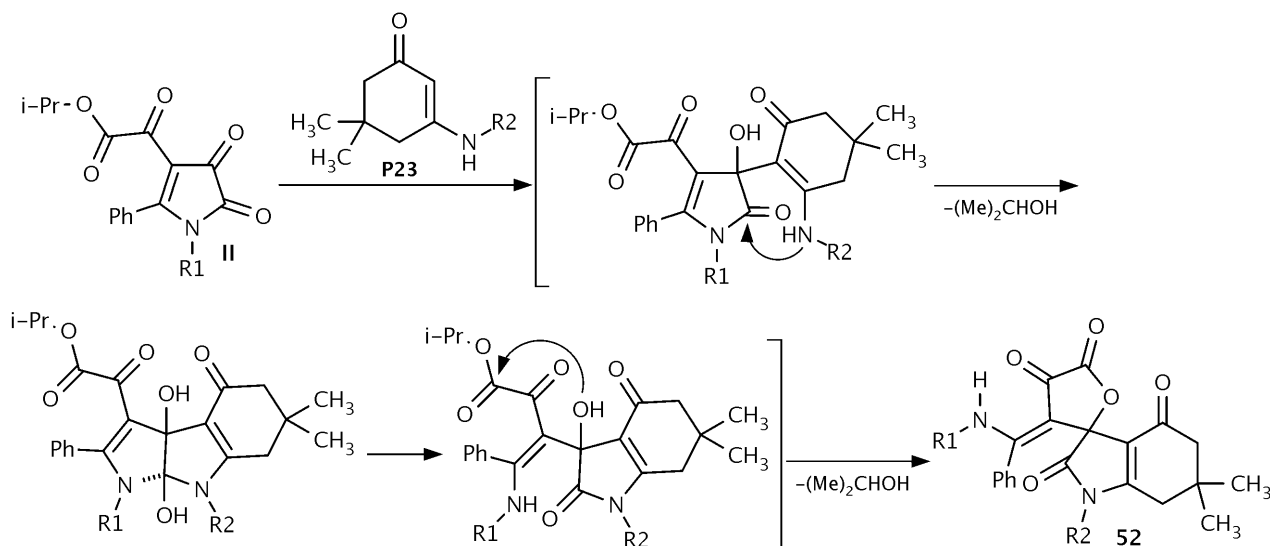
Рис. 2.25. Структура соединения **52b**, по данным РСА.

Ориентация анилинового фрагмента стабилизирована сильной внутримолекулярной водородной связью $\text{N2-H2} \cdots \text{O2}$ с параметрами: $d(\text{N2-H2})$ $0.90\text{ \AA}$, $d(\text{H2} \cdots \text{O2})$ $1.93\text{ \AA}$, $d(\text{N2} \cdots \text{O2})$ $2.690\text{ \AA}$, $\angle(\text{N2-H2} \cdots \text{O2})$ 141° . Наличие водородной связи отразилось на длине двойной связи C3=O2 (1.236

Å), самой длинной из четырех карбонильных групп. Все связи и валентные углы имеют обычные для соответствующих атомов значения. В кристалле отсутствуют межмолекулярные водородные связи и укороченные контакты.

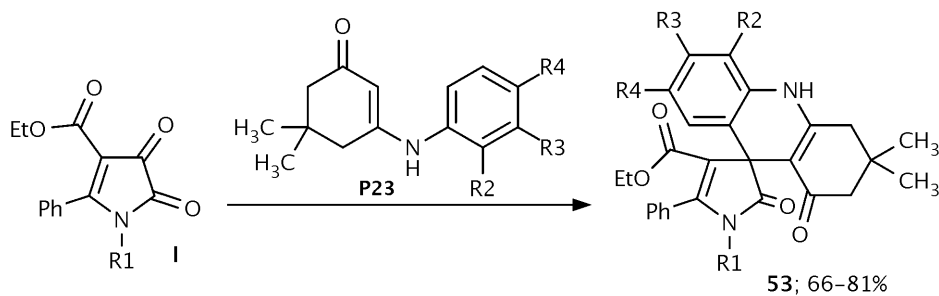
Образование соединений **52a–m** происходит, по-видимому, вследствие присоединения группы β -СН енаминофрагмента и аминогруппы енаминов к атомам С3 и С2 пирролдиона соответственно, раскрытия пиррольного цикла по связи N1–С2, и последующей внутримолекулярной циклизации с участием гидроксильной и изопропоксикарбонильной групп. Похожая схема взаимодействия наблюдалась при реакции этих пирролдионов с тиомочевинной (стр. 108).

Схема 2.60



При взаимодействии 4-этоксикарбонил-1H-пиррол-2,3-дионон **I** с 3-(ариламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами **P23** в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в абсолютном *m*-ксилоле в течение 5–6 ч, получены этил 3,3-диметил-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилаты **53a–j** [146, 175–177].

Схема 2.61



53a: R1 = Bn, R2 = R3 = R4 = H; **53b:** R1 = Bn, R2 = R3 = H, R4 = Me; **53c:** R1 = Bn, R2 = Me, R3 = H, R4 = H; **53d:** R1 = Bn, R2 = R3 = H, R4 = OMe; **53e:** R1 = Bn, R2 = H, R3 = OMe, R4 = H; **53f:** R1 = Bn, R2 = R3 = H, R4 = Br; **53g:** R1 = Bn, R2–R3 = C₆H₄, R4 = H; **53h:** R1 = *цикло*-C₆H₁₁, R2 = H, R3 = OMe, R4 = H; **53i:** R1 = *цикло*-C₆H₁₁, R2 = R3 = H, R4 = Br; **53j:** R1 = *цикло*-C₆H₁₁, R2–R3 = C₄H₄, R4 = H.

Соединения **53a–j** — бесцветные кристаллические вещества, легко-растворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **53a–j** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH в виде широкого пика в области 3240–3303 см^{–1}, лактамной карбонильной группы C2'=O и сложноэфирной карбонильной группы в области 1682–1694 см^{–1}, кетонной карбонильной группы C1=O в области 1609–1638 см^{–1}.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **53a–j**, кроме сигналов протонов заместителей в положении 1', ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют триплет и мультиплет этильной группы этоксикарбонильного заместителя в области 0.63–0.75 м.д. и в области 3.50–3.62 м.д. соответственно, два синглета протонов двух метильных групп в области 0.97–1.11 м.д., дублеты четырех неэквивалентных протонов метиленовых групп C2H₂ и C4H₂ в области 2.01–2.69 м.д. с характерными константами спин-спинового взаимодействия (*J* = 16.0–16.6 Гц), уширенный синглет протона группы NH в области 8.44–9.84 м.д. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **53b–d** присутствуют характерные сигналы атомов углерода кетонной, сложноэфирной и лактамной карбонильных групп в области 191.46–192.29 м.д., в области 181.29–181.59 м.д. и в области 161.86–161.93 м.д. соответственно, а также спироуглеродного атома в области 43.77–43.99

М.Д.

Структура соединений **53a–j** подтверждена РСА соединения **53d**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.26).

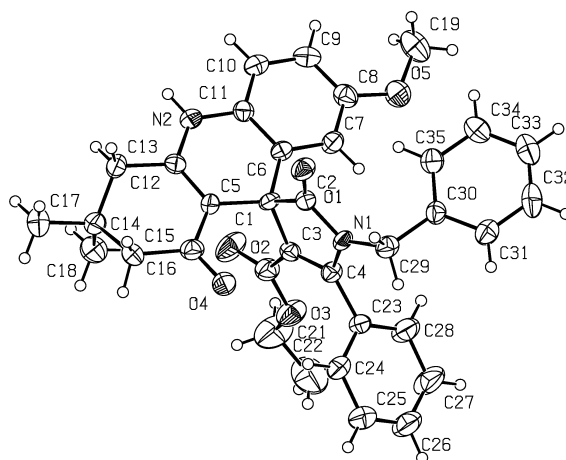
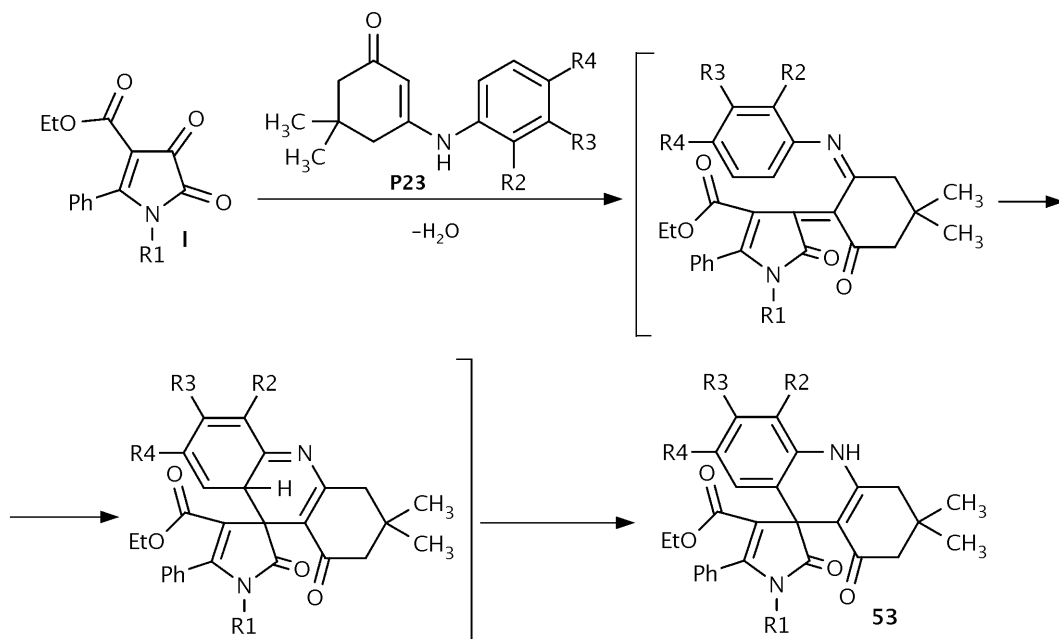


Рис. 2.26. Структура соединения **53d**, по данным РСА.

Плоскости гетероциклов в спиро-узле взаимно ортогональны. Этоксикарбонильная группа находится в плоскости пиррольного кольца, а метоксигруппа — в плоскости акридинового цикла. Плоскость фенильного заместителя образует с плоскостью пиррольного кольца двугранный угол 92.6° (торсионный угол $N1C4C23C24$ 85.1°). Ориентация бензильного заместителя характеризуется торсионными углами $C4N1C29C30$ 94.5° и $N1C29C30C31$ -147.0° . Все длины связей и валентные углы в молекуле хорошо согласуются с обычными для соответствующих атомов значениями. В кристалле молекулы связаны в димерные centrosymmetric ассоциаты межмолекулярными водородными связями $N2-H2 \cdots O1$. Расстояние $N2 \cdots O1$ равно $2.830(4)$ Å. Иные укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

Продукты образуются, по-видимому, вследствие конденсации енаминов с кетонной карбонильной группой пирролдионов и последующей внутримолекулярной циклизации с участием арильного заместителя енаминов.

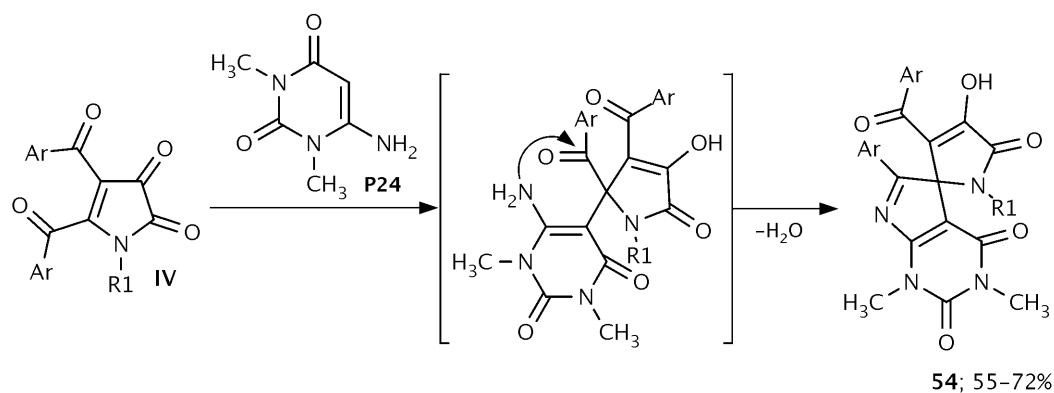
Схема 2.62



Возможность использования в реакции шестичленных гетероциклических енаминов продемонстрирована на примере 6-амино-1,3-диметилпиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-диона.

При взаимодействии 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IV** с 6-амино-1,3-диметилпиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионом **P24**, проводимом путем кипячения раствора реагентов в 1,2-дихлорэтане в течение 4–5 ч до исчезновения ярко-красной окраски пирролдионов, образуются 6'-арил-3-ароил-4-гидрокси-1',3'-диметил-1,1',2',3',4',5-гексагидроспиро{пиррол-2,5'-пирроло[2,3-*d*]пиримидин}-2',4',5-трионы **54a–g** [178, 179].

Схема 2.63



54a: Ar = Ph, R1 = Ph; **54b**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄Me-4; **54c**: Ar = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4; **54d**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = Ph; **54e**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Me-4; **54f**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4; **54g**: Ar = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Br-4.

Соединения **54a–g** — ярко-желтые кристаллические вещества, легко растворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольной гидроксильной группы с хлоридом железа (III).

В ИК спектрах соединений **54a–g** присутствуют полоса поглощения енольной группы ОН в области 3173–3189 см⁻¹ и карбонильных групп в виде трех или четырех полос в области 1623–1736 см⁻¹.

В ЯМР ¹H соединений **54a–g**, кроме протонов ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствуют трехпротонные сигналы метилных групп пиримидинового фрагмента в области 3.12–3.52 м.д. . В ЯМР ¹³C соединения **54c** присутствует характерный сигнал спироатома углерода при 79.11 м.д..

Структура продуктов **54a–g** подтверждена РСА соединения **54b**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.27.).

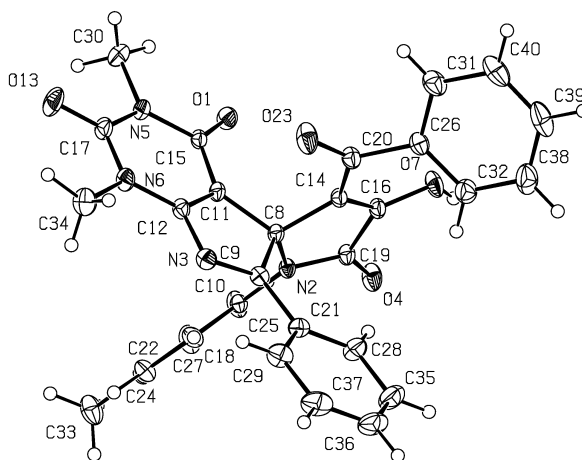
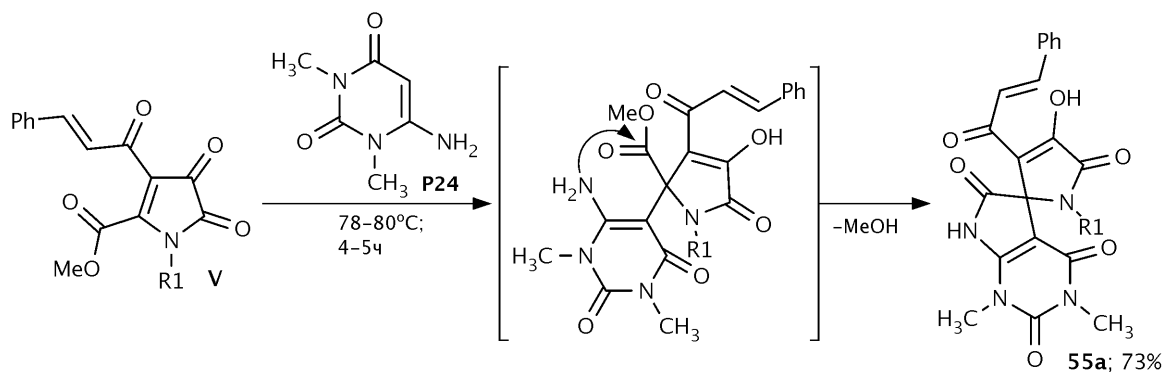


Рис. 2.27. Структура соединения **54b**, по данным РСА.

5-Метоксикарбонил-4-циннамоил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дион **V** реагирует с аминопиримидином **P24** по схеме аналогичной схеме взаимодействия этих пирролдионов с другими енаминами (стр. ??, ??) с участием атома C5 и метоксикарбонильного заместителя и образованием спиро{пиррол-2,5'-пирроло[2,3-*d*]пиримидина} **55a**.

Схема 2.64



55a: R1 = C₆H₄Me-4.

Соединение **55a** — желтые кристаллическое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, труднорастворимое в обычных органических растворителях, нерастворимое в алканах и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольной гидроксильной группы с хлоридом железа (III).

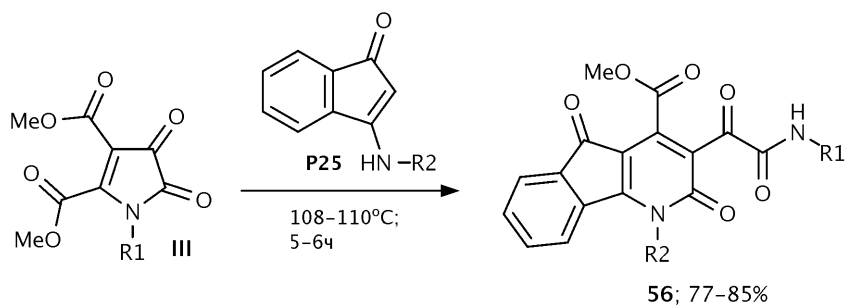
В ИК спектре соединения **55a** присутствуют полосы поглощения енольной группы ОН при 3167 см⁻¹ и карбонильных групп в виде четырех полос в области 1641–1755 см⁻¹.

В спектре ЯМР ¹H соединения **55a**, кроме сигналов протонов ароматических фрагментов и связанных с ними групп, присутствуют сигналы метильных групп пиримидинового фрагмента при 3.08 и 3.30 м.д. и группы NH при 12.14 м.д..

Можно было ожидать, что как и в случае 1,3-N,N-бинуклеофилов включение одного из нуклеофильных центров в состав пятичленного цикла приведет к реализации других направлений взаимодействия. В качестве модельных пятичленных карбоциклических енаминов нами были использованы 3-ариламино-1*H*-инден-1-оны.

Действительно, кипячение раствора 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов **III** и 3-ариламиноинденонов **P25** в среде безводного толуола в течение 7–8 ч приводит к образованию метил 1-арил-2,5-диоксо-3-[2-оксо-2-(ариламино)ацетил]-2,5-дигидро-1*H*-индено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилатов **56a–g** [133].

Схема 2.65



56a: R1 = Ph, R2 = C₆H₄Me-4; **56b**: R1 = Ph, R2 = C₆H₄OMe-4; **56c**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **56d**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄Me-4; **56e**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄OMe-4; **56f**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = C₆H₄Me-4; **56g**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **56a–g** — желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, трудно-растворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в воде и алканах.

В ИК спектрах соединений **56a–g** присутствуют характерные полосы валентных колебаний группы NH в области 3304–3370 см⁻¹, сложноэфирной карбонильной группы в области 1734–1763 см⁻¹, лактамной, двух кетонных и амидной карбонильных групп в области 1674–1711 см⁻¹ и в области 1657–1673 см⁻¹ соответственно.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **56a–g** кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп присутствует синглет протонов метоксикарбонильной группы в области 3.95–3.96 м.д. и сигнал протона группы NH в области 10.48–10.63 м.д. Обращает на себя внимание сильнополюный сдвиг ароматического протона Н-9 (δН 5.83 ppm). Это, по-видимому, объясняется тем, что этот протон попадает внутрь конуса магнитной анизотропии фенильного заместителя при N-1. В спектре ЯМР ¹³C соединения (**16a**) кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей присутствуют сигналы атомов углерода двух кетонных карбонильных групп (C3-CO, C5=O) при 187.41, 185.53 м.д. соответственно, сигналы сложноэфирной и амидной (C(NH)=O) карбонильных групп при 164.41 и 163.78 м.д. соответственно, и сигнал лактамной карбонильной группы (C2=O) при 161.08 м.д.

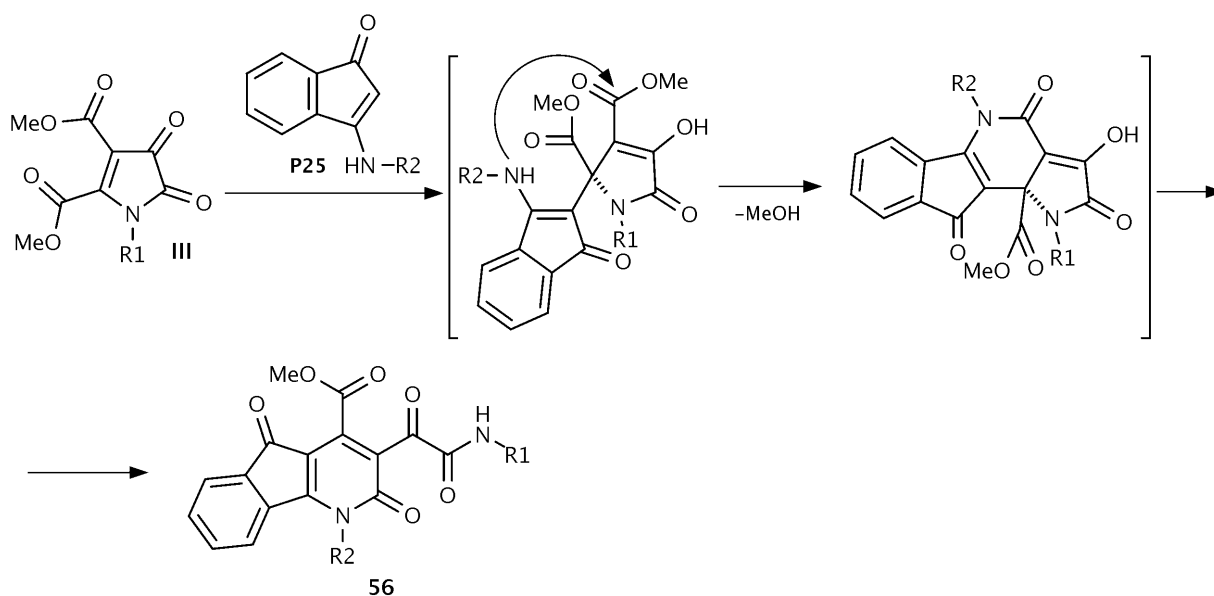
Подтверждение строения соединения **56e** выполнено на основании

анализа результатов 2D экспериментов ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC и HMBC.

В спектре HMBC наблюдаются искомые кросс-пики между амидным протоном NH и углеродами карбониллов в α - и β -положениях, причем последний имеет слабую интенсивность. Помимо этого, наблюдается и множество других кросс-пиков, совокупность которых позволяет идентифицировать практически все атомы углерода гетероядра и, тем самым, подтвердить структуру. Углероды C3 и C4a не имеют кросс-пиков в спектре HMBC, их сигналы отнесены не однозначно, исходя из общих соображений. Для углерода C4 при большом усилении можно обнаружить слабый кросс-пик с протонами метоксикарбонильной группы.

Образование соединений **56a–g** происходит, по-видимому, в результате первоначального присоединения группы β -СН енаминового фрагмента 3-ариламиноинденонов **P25** к атому C5 1*H*-пиррол-2,3-дионов **III**, циклизации с участием аминогруппы реагента и метоксикарбонильной группы в положении 4 пиррольного цикла и последующего раскрытия пиррольного цикла по связи N1–C5.

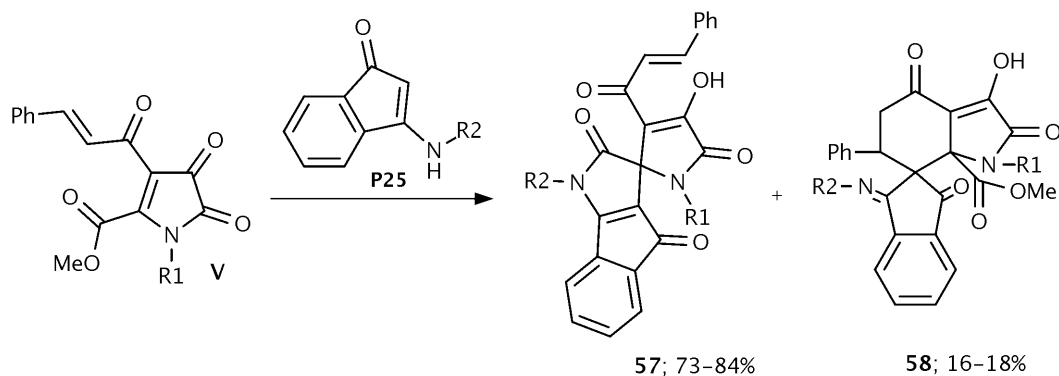
Схема 2.66



При взаимодействии 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с 3-ариламино-1*H*-инден-1-онами **P25**, взятыми в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения в среде абсолютного толуола в течение 5–6 часов с хорошими выходами образуются

1,1'-диарил-4'-гидрокси-3'-циннамоил-1*H*-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-трионы **57a-i** [136, 180]. Кроме этого в двух случаях удалось выделить метил 1'-арил-3-(арилимино)-3'-гидрокси-1,2',4'-триоксо-6'-фенил-1,2',3,4',5',6'-гексагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7a'(1'*H*)-карбоксилаты **58a,b** [136], образующиеся в качестве минорных продуктов реакции.

Схема 2.67



57a: R1 = Ph, R2 = C₆H₄Br-4; **57b**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = Ph; **57c**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄Me-4; **57d**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄OMe-4; **57e**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = Ph; **57f**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = C₆H₄Me-4; **57g**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = C₆H₄OMe-4; **57h**: R1 = C₆H₄OMe-4, R2 = C₆H₄Br-4; **57i**: R1 = C₆H₄Br-4, R1 = C₆H₄Me-4; **58a**: R1 = Ph, R2 = C₆H₄Br-4; **58b**: R1 = C₆H₄Me-4, R2 = C₆H₄Me-4.

Соединения **57a-i** — красные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **57a-i** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы (3161–3180 см⁻¹), лактамных карбонильных групп C2=O (1773–1781 см⁻¹) и C5'=O (1715–1732 см⁻¹), кетонной карбонильной группы C4=O (1667–1680 см⁻¹) и кетонной карбонильной группы циннамоильного заместителя (1640–1644 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **57a-i**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дубле-

ты протонов двойной связи циннамоильного заместителя (7.64–7.74 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для *транс*-замещенных алкенов ($J = 15.8\text{--}16.2$ Гц) [141], а также уширенный сигнал протона енольной гидроксильной группы (13.30–13.45 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C соединения **57d**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и связанных с ними групп, а также атомов углерода двойных углерод-углеродных связей, присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп C4=O (183.74 м.д.) и C3'-C=O (182.46 м.д.), лактамных карбонильных групп C2=O (171.89 м.д.) и C5'=O (165.38 м.д.), а также сигнал спиро-углеродного атома (68.34 м.д.).

Структура соединений **57a–i** подтверждена РСА соединения **57c**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.28).

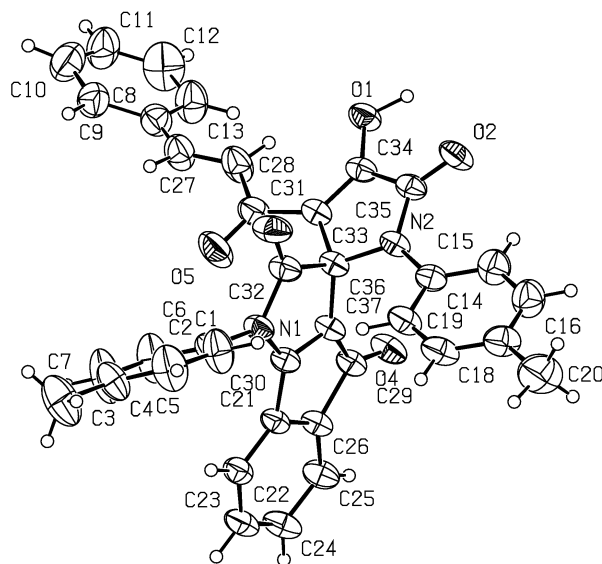


Рис. 2.28. Структура соединения **57c**, по данным РСА.

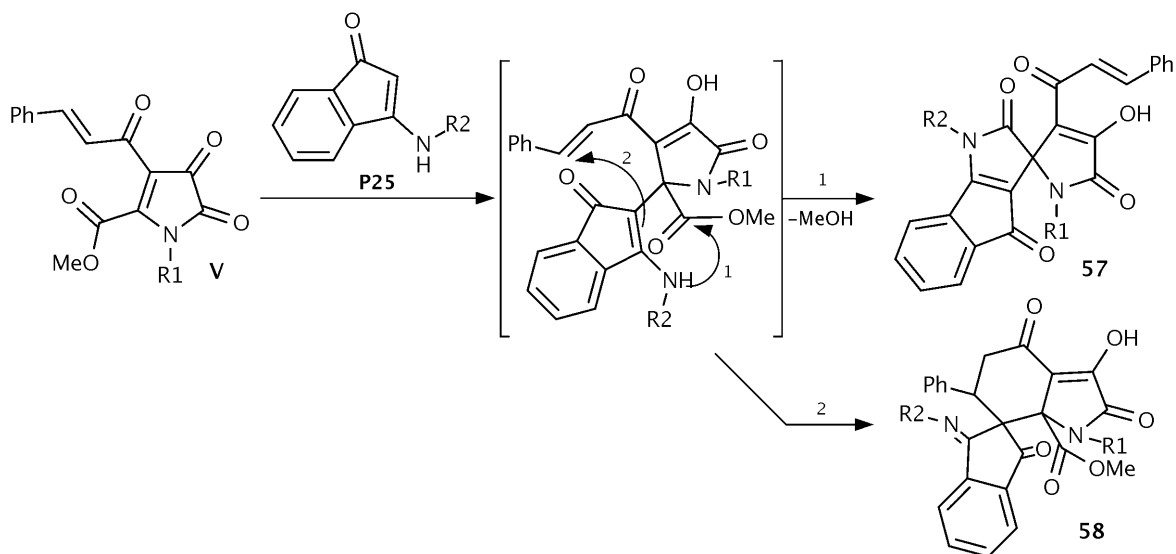
Согласно данным РСА, соединение **57c** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе $P2_1/n$. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинами длинами связей и валентных углов. Измеренный угол между плоскостями гетероциклов в спироатоме составляет 89.5 градусов. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством межмолекулярных водородных связей O1-H1-O4A [O1-H1 1.05(3), H1-O4A 1.71(2), O1-O4A 2.644(3) Å, угол O1H1O4A 144(1)°] и O1A-H1A-O4 [O1A-H1A 0.71(3), H1A-O4 1.98(3), O1A-O4 2.622(3) Å, угол O1AH1AO4 151(1)°]. Индексом “A” обозначены атомы второй молекулы.

Соединения **58a,b** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **58a,b** присутствуют полосы валентных колебаний группы ОН ($3187\text{--}3404\text{ см}^{-1}$), метоксикарбонильной группы ($1726\text{--}1729\text{ см}^{-1}$), лактамной карбонильной группы $\text{C2}'=\text{O}$ ($1706\text{--}1715\text{ см}^{-1}$), кетонных карбонильных групп индольного структурного фрагмента $\text{C4}'=\text{O}$ ($1674\text{--}1694\text{ см}^{-1}$), инденного структурного фрагмента $\text{C1}=\text{O}$ ($1655\text{--}1662\text{ см}^{-1}$) и иминной карбонильной группы $\text{C3}=\text{N}$ ($1627\text{--}1639\text{ см}^{-1}$). В спектрах ЯМР ^1H соединений **58a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дублеты дублетов метиленовых протонов (2.78–3.30 м.д.) и метинового протона (4.80–4.83 м.д.) характерные для АВХ системы, а также синглет протонов метоксикарбонильного заместителя (3.86–3.88 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C соединения **58a,b**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп $\text{C1}=\text{O}$ (198.97 м.д.), $\text{C4}'=\text{O}$ (190.98 м.д.), карбонильных групп COOMe (165.13 м.д.), иминной $\text{C3}=\text{N}$ (164.28 м.д.), лактамной $\text{C2}'=\text{O}$ (164.18 м.д.), а также сигналы спиро-углеродного атома (73.59 м.д.), углерода COOMe (53.40 м.д.) и углеродов индольного структурного фрагмента: $\text{C3}'$ (169.54 м.д.), $\text{C7}'\text{a}$ (58.45 м.д.), $\text{C5}'$ (46.29 м.д.), $\text{C6}'$ (42.92 м.д.).

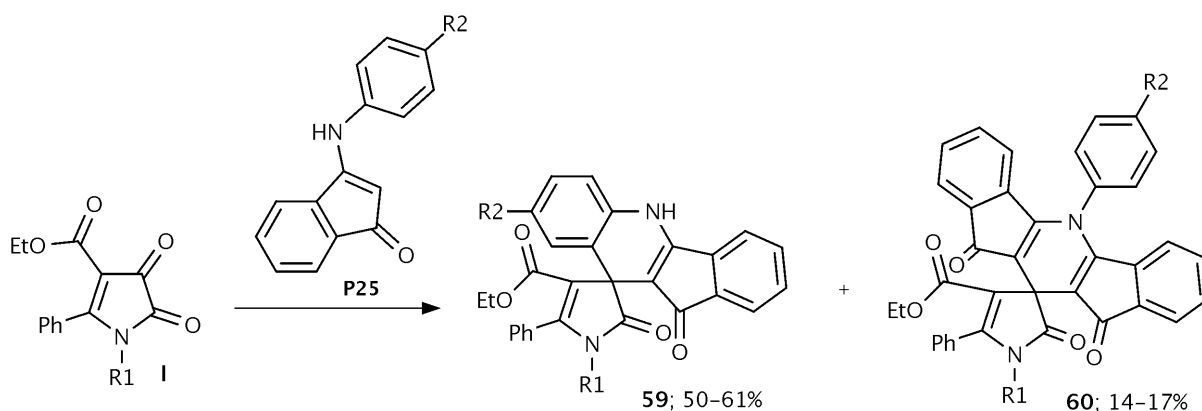
Соединения **58a,b** образуются, по-видимому, вследствие присоединения группы $\beta\text{-CH}$ енаминофрагмента реагента к атому C5 пирролдиона и последующей внутримолекулярной циклизации с участием аминоксигмы реагента и метоксикарбонильной группы или отщеплением метанола. Соединения образуются в результате последовательного присоединения группы $\beta\text{-CH}$ енаминофрагмента реагента к атому C5 пирролдиона и активированной двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента.

Схема 2.68



При взаимодействии 5-этоксикарбонил-*H*-пиррол-2,3-дионов **I** с 3-ариламино-1*H*-инден-1-онами **P25**, проводимом путем кипячения раствора реагентов в *m*-ксилоле в течение 5–6 ч, образуются этил 2',11-диоксо-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспироиндено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррол-4'-карбоксилаты **59a–f** [146, 181–183] и этил 5-арил-2',10,12-триоксо-5'-фенил-1',2',10,12-тетрагидро-5*H*-спиродииндено[1,2-*b*:2',1'-*e*]пиридин-11,3'-пиррол-4'-карбоксилаты **60a–c** в примерном соотношении 3 : 1 [146, 182, 184].

Схема 2.69



59a: R1 = Bn, R2 = H; **59b**: R1 = Bn, R2 = Me; **59c**: R1 = Bn, R2 = OMe; **59d**: R1 = Ph, R2 = H; **59e**: R1 = Ph, R2 = Me; **59f**: R1 = Ph, R2 = OMe; **60a**: R1 = Ph, R2 = H; **60b**: R1 = Ph, R2 = Me; **60c**: R1 = Ph, R2 = OMe.

Соединения **59a–f** — оранжевые высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **59a–f** присутствуют полосы валентных колебаний группы NH в области $3191\text{--}3262\text{ см}^{-1}$, лактамной $\text{C2}'=\text{O}$ и сложноэфирной карбонильных групп в области $1678\text{--}1697\text{ см}^{-1}$ и кетонной карбонильной группы $\text{C11}=\text{O}$ в области $1618\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H соединений **59a–f**, кроме сигналов протонов заместителей в положении 1', ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглет группы NH в области 10.89–11.04 м.д, триплет и квадруплет этильной группы этоксикарбонильного заместителя в области 0.59–0.72 м.д. и в области 3.55–3.87 м.д. соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **59c** присутствуют характерные сигналы атомов углерода кетонной, сложноэфирной и лактамной карбонильных групп при 187.83, 179.75 и 161.48 м.д. соответственно, а также спироуглеродного атома при 43.88 м.д. Структура продуктов подтверждена РСА кристалла соединения **59a**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (рис. 2.29).

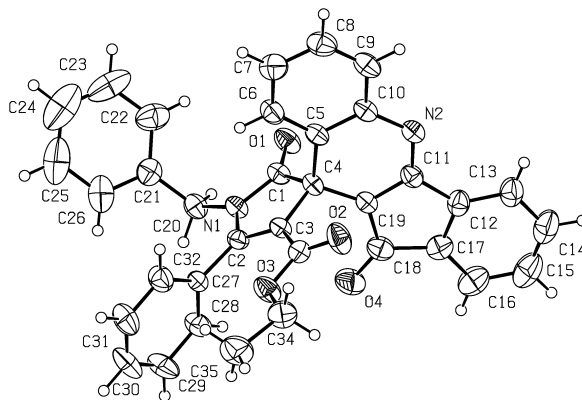


Рис. 2.29. Структура соединения **59a**, по данным РСА.

Согласно данным РСА индено[1,2-*b*]хинолиновый фрагмент плоский. Все связи в молекуле соответствуют общепринятым для соответствующих атомов значениям. В кристалле отсутствуют межмолекулярные водородные связи и укороченные контакты.

Соединения **60a–c** — кристаллические вещества пурпурного цвета, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **60a–c** присутствуют полосы валентных колебаний сложноэфирной и лактамной $C2'=O$ карбонильных групп в области $1723\text{--}1742\text{ см}^{-1}$, кетонных карбонильных групп $C10=O$, $C12=O$ в области $1676\text{--}1694\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H соединений **60a–c**, кроме сигналов протонов заместителей в положении $1'$, ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют триплет и квадруплет этильной группы этоксикарбонильного заместителя в области $0.63\text{--}0.72$ м.д. и в области $3.74\text{--}3.87$ м.д. соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **60b** присутствуют характерные сигналы атомов углерода кетонных, сложноэфирной и лактамной карбонильных групп при 189.88 , 177.58 и 162.10 м.д. соответственно, а также спироуглеродного атома при 46.90 м.д.

Структура соединений **60a–c** подтверждена РСА монокристалла соединения **60a**, общий вид молекулы которого показан на рисунке (Рис. 2.30).

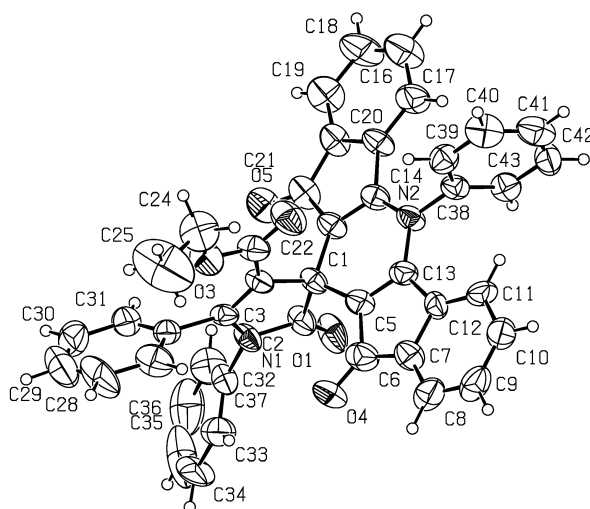


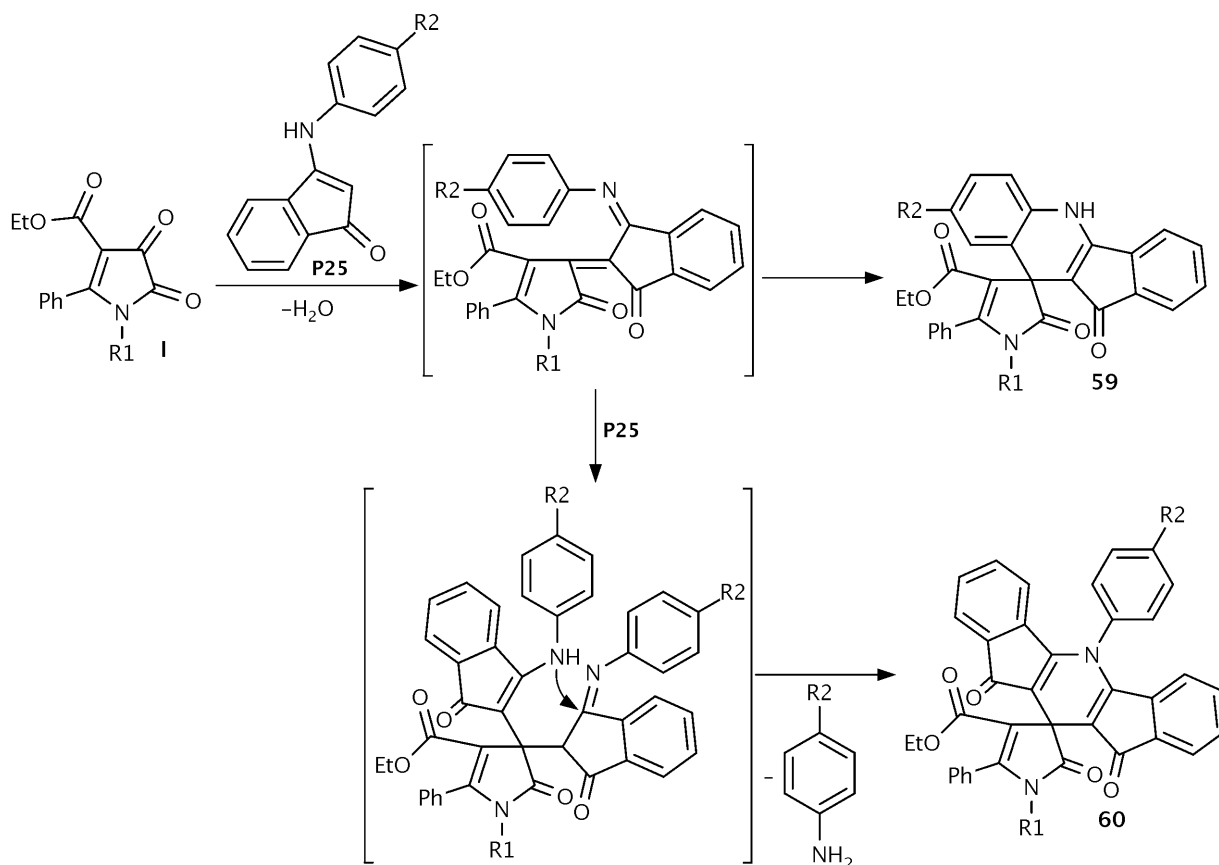
Рис. 2.30. Структура соединения **60a**, по данным РСА.

Дииндено[$1,2\text{-}b:2',1'\text{-}e$]пиридиновый фрагмент плоский. Плоскость фенильного кольца при атоме азота $N2$ ортогональна плоскости этого фрагмента и имеет бисектральную ориентацию, что, очевидно, является следствием равнодействия внутримолекулярных контактов атомов водорода $H11$ и $H16$ с π -системой фенильного кольца. Следует отметить, что атом углерода $C38$ находится на линии, соединяющей атомы водорода $H11$ и $H16$. Пиррольный цикл с локализованной двойной связью $C3=C4$ также ортогонален диинденопиридиновому фрагменту. Все связи в мо-

лекуле имеют обычные для соответствующих атомов значения. Кристалл характеризуется отсутствием межмолекулярных водородных связей и укороченных контактов.

Продукты **59a–f** образуются, по-видимому, вследствие конденсации енамина с кетонной карбонильной группой $C3=O$ и последующей циклизации с участием арильного заместителя при атоме азота енамина аналогично схеме взаимодействия этих пирролдионов с 3-ариламиноциклогекс-2-енонами (см. стр. 153), а соединения **60a–c** — в результате псевдо-трехкомпонентной конденсации 3-аминоинденонов и с участием пирролдиона, реагирующего кетонной карбонильной группой, и двух молекул енамина, участвующих в реакции в качестве 1,3-C,N-бинуклеофилов.

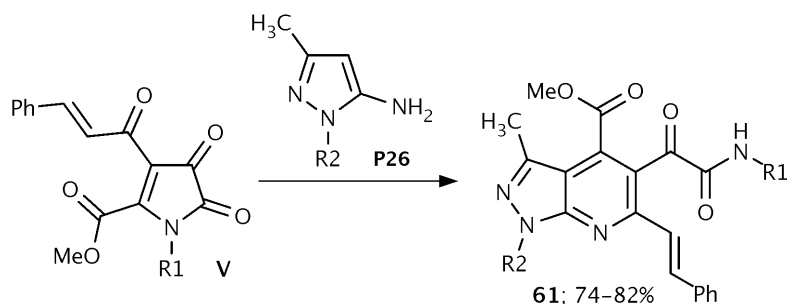
Схема 2.70



В качестве модельных пятичленных гетероциклических енаминов были использованы 1-бензил и 1-фенилзамещенные 3-метил-1*H*-пиразол-5-амины, а также 3-метил-1,2-оксазол-5-амин. Наличие первичной аминогруппы в составе реагента, облегчало протекание необратимых циклизаций с участием кетонных карбонильных групп пирролдионов.

При взаимодействии 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с 3-метил-1*H*-пиразол-5-аминами **P26** [185] в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде абсолютного толуола в течение 2–4 ч, в качестве единственных продуктов реакции выделены метил 3-метил-5-[2-оксо-2-ариламиноацетил]-6-стирил-1-фенил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилаты **61a–f**, образующиеся с хорошим выходом [136, 186, 187].

Схема 2.71



61a: R₂ = OMe R₃ = CH=CHPh, R₁ = Ph, X = NPh; **61b**: R₂ = OMe R₃ = CH=CHPh, R₁ = C₆H₄Me-4, X = NPh; **61c**: R₂ = OMe R₃ = CH=CHPh, R₁ = C₆H₄OMe-4, X = NPh. **61d**: R₂ = OMe R₃ = CH=CHPh, R₁ = Ph, X = NBn; **61e**: R₂ = OMe R₃ = CH=CHPh, R₁ = C₆H₄Me-4, X = NBn; **61f**: R₂ = OMe R₃ = CH=CHPh, R₁ = C₆H₄OMe-4, X = NBn.

Соединения **61a–f** — бесцветные или светло-желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **61a–f** присутствуют полосы валентных колебаний амидной группы NH (3296–3410 см^{−1}), сложноэфирной (1719–1741 см^{−1}), кетонной (1688–1718 см^{−1}), амидной (1651–1680 см^{−1}), карбонильных групп и двойной связи стирильного заместителя (1624–1636 см^{−1}).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **61a–f** присутствуют трехпротонные синглеты в областях 2.53–2.64 м.д. и 3.84–3.89 м.д., принадлежащие соответственно протонам метильной и метоксикарбонильной групп, однопротонные дублеты протонов двойной углерод-углеродной связи стирильного фрагмента в области 7.31–8.03 м.д. с константой спин-спинового взаи-

модействия, характерной для *транс*-замещенных алкенов ($J = 15.4\text{--}15.5$ Гц) [141], а также однопротонный синглет в области 10.87–11.01 м.д., принадлежащий протону группы NH оксамоильного фрагмента. Кроме указанных сигналов в спектрах ЯМР ^1H соединений **61d–f** присутствует двухпротонный синглет при 5.75 м.д., принадлежащий протонам метиленовой группы бензильного заместителя. В спектрах ЯМР ^{13}C соединения **61b,e**, кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода кетонной (191.18–191.50 м.д.), метоксикарбонильной (164.40–164.71 м.д.), амидной (159.13–159.29 м.д.) карбонильных групп, двойной связи стирильного заместителя (136.45–136.89 м.д.) и (123.77–124.02 м.д.), метоксикарбонильного (53.05–53.36 м.д.) и метильного (15.01–14.90 м.д.) заместителей, а также углеродных атомов гетероциклических систем — пиразоло[3,4-*b*]пиридина: C6 (152.34–158.74 м.д.), C7a (150.34–169.12 м.д.), C3 (141.38–154.84 м.д.), C4 (135.01–135.29 м.д.), C5 (124.43–125.28 м.д.), C3a (108.36–110.53 м.д.). Кроме указанных сигналов в спектре ЯМР ^{13}C соединения **61e** присутствует сигнал атома углерода метиленовой группы бензильного заместителя при 49.77 м.д. Структура соединений **61a–f** подтверждена РСА кристалла соединения **61d**. Общий вид молекулы представлен на рисунке (рис. 2.31).

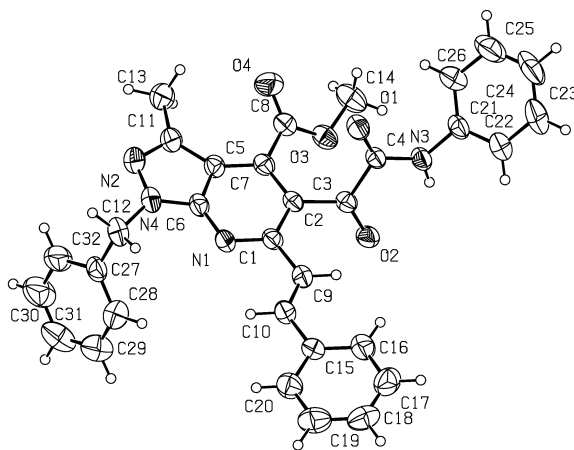


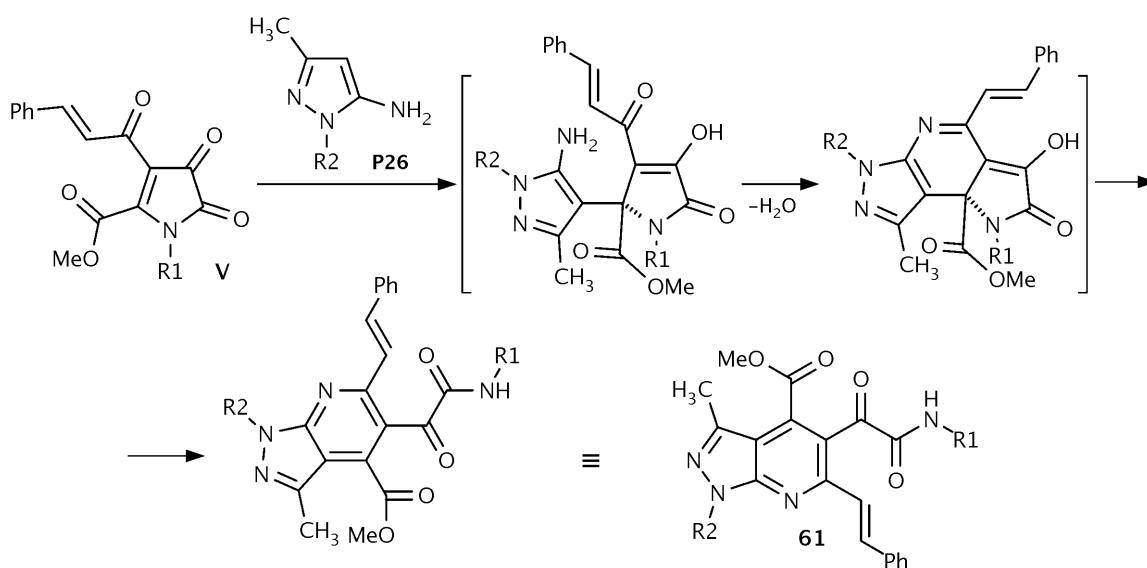
Рис. 2.31. Структура соединения **61d**, по данным РСА.

Согласно данным РСА, соединение **61d** кристаллизуется в пространственной группе *P*-1. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинам длинами связей и валентных углов. В кристалле молекулы

объединены посредством межмолекулярной водородной связи O1-H3A-N3A [O1-H3A 2.244, H3A-N3A 0.891, O1-N3A 3.037 Å, угол O1-H3A-N3A 148.02°].

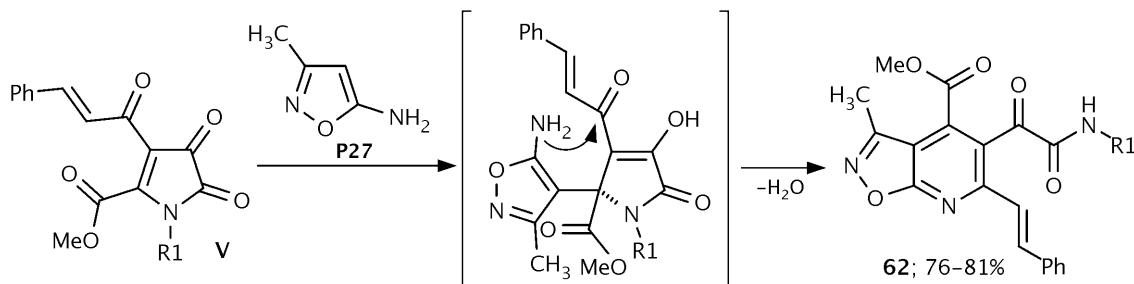
Продукты реакции **61a–f** формируются, по-видимому, в результате присоединения пиразоламина нуклеофильным атомом C4 к атому C5 пирролдионов, внутримолекулярной циклизации с участием первичной аминогруппы реагента и кетонной карбонильной группы ароматического заместителя в положении 4 исходного пирролдиона с последующим раскрытием пирролонового цикла по связи N1-C5.

Схема 2.72



Взаимодействие 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с 3-метил-1,2-оксазол-5-амином **P27** в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде абсолютного толуола в течение 2–4 ч, протекает по аналогичной схеме с образованием метил 3-метил-5-[2-оксо-2-ариламиноацетил]-6-стирилизоксазоло[5,4-*b*]пиридин-4-карбоксилатов **62a–c**.

Схема 2.73



62a: R2 = OMe R3 = CH=CHPh, R1 = Ph, X = O; **62b**: R2 = OMe R3 = CH=CHPh, R1 = C₆H₄Me-4, X = O; **62c**: R2 = OMe R3 = CH=CHPh, R1 = C₆H₄OMe-4, X = O.

Соединения **62a–c** — бесцветные или светло-желтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **62a–c** присутствуют полосы валентных колебаний амидной группы NH (3325–3410 см⁻¹), сложноэфирной (1720–1739 см⁻¹), кетонной (1695–1718 см⁻¹), амидной (1651–1679 см⁻¹), карбонильных групп и двойной связи стирильного заместителя (1624–1632 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **62a–c** присутствуют трехпротонные синглеты в областях 2.61–2.62 м.д. и 3.75–3.87 м.д., принадлежащие протонам метильной и метоксикарбонильной групп, однопротонные дублеты протонов двойной углерод-углеродной связи стирильного фрагмента в области 7.32–8.03 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для *транс*-замещенных алкенов ($J = 15.4\text{--}15.5$ Гц) [141], а также однопротонный синглет в области 10.92–11.01 м.д., принадлежащий протону группы NH оксамоильного фрагмента. В спектре ЯМР ¹³C соединения **62b**, кроме сигналов атомов углерода ароматических заместителей и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода кетонной (190.70 м.д.), метоксикарбонильной (163.44 м.д.), амидной (156.34 м.д.) карбонильных групп, двойной связи стирильного заместителя (136.89 м.д.) и (124.02 м.д.), метоксикарбонильного (53.36 м.д.) и метильного (13.26 м.д.) заместителей, а также углеродных атомов C6 (158.74 м.д.), C7a (169.12 м.д.), C3 (154.84 м.д.), C4 (135.29 м.д.), C5 (125.28 м.д.), C3a (108.36 м.д.). Структура соединений **62a–c** подтверждена РСА кристалла соединения **62a**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.32).

Согласно данным РСА, соединение **62a** кристаллизуется в пространственной группе P2₁/n. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинам длинами связей и валентных углов. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством межмолекулярной водородной связи

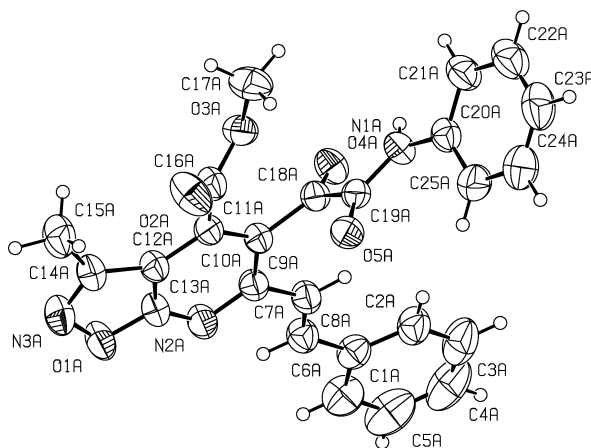
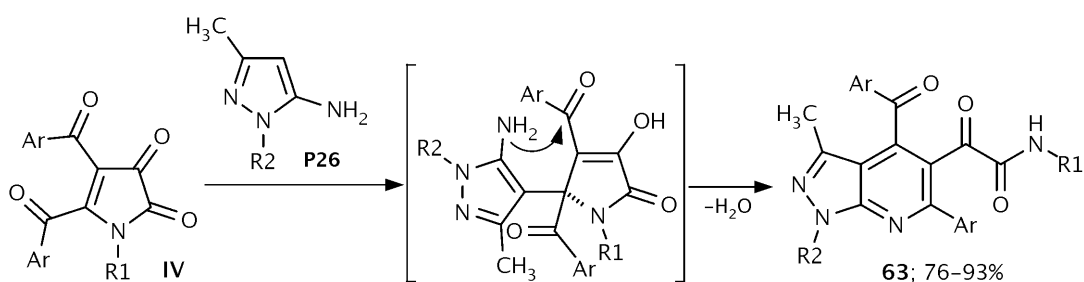


Рис. 2.32. Структура соединения **62a**, по данным РСА.

O5A-H1B-N1B [O5A-H1B 2.225, H1B-N1B 0.860, O5A-N1B 3.051 Å, угол O5A-H1B-N1B 161.16°].

При взаимодействии 4,5-диарил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **IV** с 3-метил-1*H*-пиразол-5-аминами **P26** [185] в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в абсолютном бензоле в течение 4–5 ч, в качестве единственных продуктов реакции выделены *N*-арил-2-(6-арил-4-арил-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)-2-оксоацетамидов **63a–h** [135, 188], образующиеся с хорошими выходами.

Схема 2.74



63a: R2 = R3 = Ph, R1 = Ph, X = NPh; **63b**: R2 = R3 = Ph, R1 = C₆H₄Me-4, X = NPh; **63c**: R2 = R3 = Ph, R1 = C₆H₄OMe-4, X = NPh; **63d**: R2 = R3 = Ph, R1 = C₆H₄Br-4, X = NPh; **63e**: R2 = R3 = C₆H₄Me-4, R1 = Ph, X = NPh; **63f**: R2 = R3 = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄Me-4, X = NPh; **63g**: R2 = R3 = C₆H₄Me-4, R1 = C₆H₄OMe-4, X = NPh; **63h**: R2 = R3 = C₆H₃(Me)₂-2,5, R1 = C₆H₄OMe-4, X = NPh.

Соединения **63a–h** — бесцветные высокоплавкие кристаллические

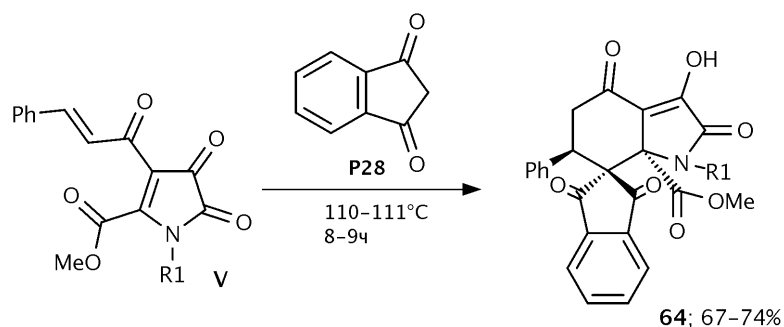
вещества, труднорастворимые в обычных органических растворителях, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, нерастворимые в алканах и воде, не дающие положительную реакцию на наличие енольных гидроксильных групп со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **63a–h** присутствуют полосы поглощения группы NH в области $3225\text{--}3348\text{ см}^{-1}$ и три или две полосы поглощения в области $1640\text{--}1696\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп. В спектрах ЯМР ^1H растворов соединений **63a–h** в ДМСО- d_6 присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов и связанных с ними групп, трехпротонный синглет в области 2.13–2.15 м.д. и однопротонный синглетный сигнал в области 10.37–10.82 м.д., принадлежащие метильной группе в положении 3 гетероциклической системы и протону группы NH оксамоильного фрагмента соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C соединений **63e,f** присутствуют сигналы кетонной и амидной карбонильных групп оксамоильного фрагмента в областях 191.02–191.08 и 160.09–160.41 м.д. соответственно, а также сигнал атома углерода карбонильной группы ароильного фрагмента в области 193.08–193.20 м.д.

Замена аминогруппы в енаминах на менее нуклеофильную гидроксильную группу могла привести к реализации новых направлений взаимодействия. С целью проверки этого предположения было проведено изучение взаимодействия пирролдионов с енолами.

При взаимодействии 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с индан-1,3-дионом **P28** [189], проводимом путем кипячения раствора реагентов в безводном толуоле в течение 8–9 ч, образуются метил 1'-арил-3'-гидрокси-1,2',3,4'-тетраоксо-6'-фенил-1,1',2',3,4',5',6',7'-октагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7'-карбоксилаты **64a–c** [136, 190, 191].

Схема 2.75



64a: R1 = Ph; **64b**: R1 = C₆H₄Me-4; **64c**: R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **64a–c** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **64a–c** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы (3244–3287 см⁻¹), карбонильных групп метоксикарбонильной COOMe (1747–1748 см⁻¹), лактамной C2'=O (1728–1738 см⁻¹), кетонных C4'=O (1702–1705 см⁻¹), C1=O (1679–1698 см⁻¹), C3=O (1663–1668 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H соединений **64a–c**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дублеты дублетов метиленовых протонов (2.76–3.27 м.д.) и метинового протона (4.75–4.81 м.д.) характерные для АВХ системы, а также синглет протонов метоксикарбонильного заместителя (3.97–4.00 м.д.). В спектре ЯМР ¹³C соединения **64a–c**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода кетонных карбонильных групп C1=O (199.17–199.20 м.д.), C3=O (197.27–197.44 м.д.), C4'=O (189.93–190.05 м.д.), карбонильных групп: метоксикарбонильной COOMe (164.52–164.61 м.д.), лактамной C2'=O (150.31–150.41 м.д.), а также сигналы спиро-углеродного атома (59.56–59.72 м.д.), углерода COOMe (53.90–53.96 м.д.) и углеродов индольного структурного фрагмента C3' (169.12–169.26 м.д.), C7'a (72.02–72.55 м.д.), C5' (44.08–44.13 м.д.), C6' (42.14–42.20 м.д.). Структура соединений **64a–c** подтверждена РСА соединения **64c**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.33).

Согласно данным РСА, соединение **64c** кристаллизуется в пространственной группе C2/c. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинам длинами связей и валентных углов. В кристалле молекулы объединены посредством межмолекулярной водородной связи O4–H4–O2 [O4–H4 0.897, H4–O2 2.018, O4–O2 2.779 Å, угол O4–H4–O2 141.92 °].

Спиросоединения **64a–c** образуются, по-видимому, вследствие по-

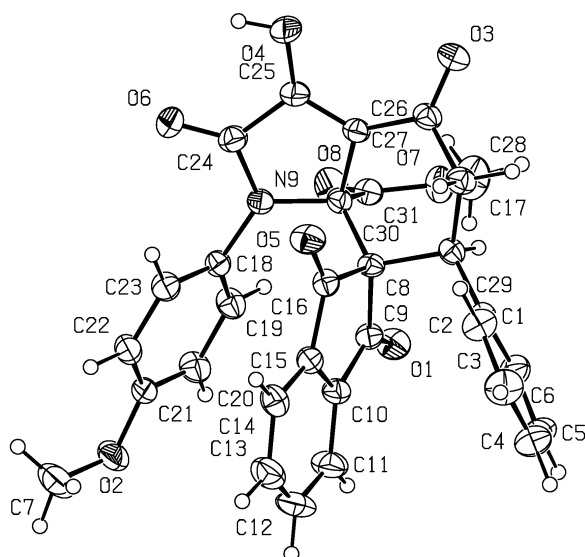
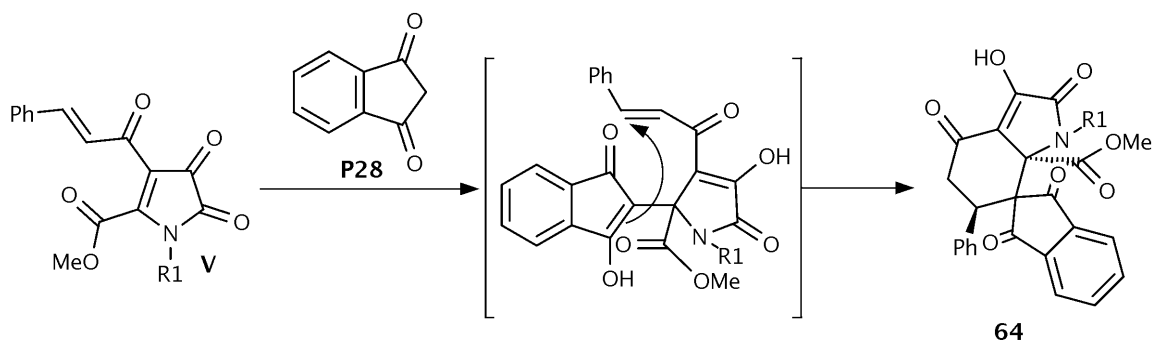


Рис. 2.33. Структура соединения **64с**, по данным РСА.

следовательного присоединения группы β -СН енольного фрагмента индандиона к атому С5 пирролдиона и активированной двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента.

Схема 2.76

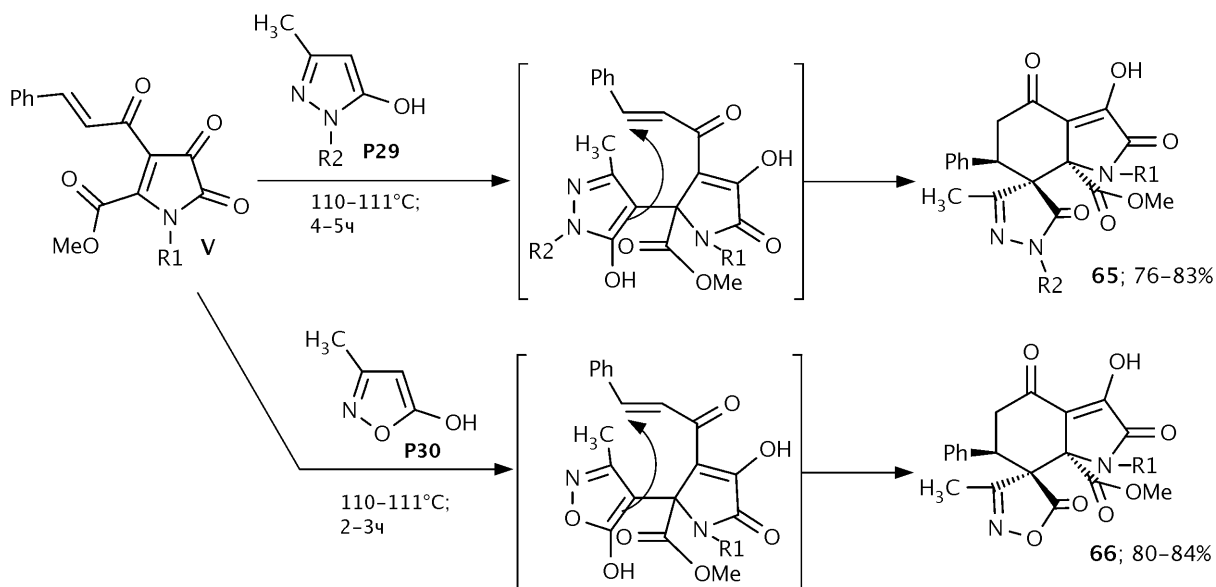


Следует отметить, что продукты реакции образуются в виде одной пары энантиомеров с расположением метоксикарбонильной группы и фенильного заместителя по разные стороны относительно "плоскости" индолинового цикла, что по-видимому, является следствием согласованности процессов образования углерод-углеродной связи и переноса протона от атома кислорода к атому углерода в α -положении циннамоильного фрагмента на второй стадии реакции.

Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с 3-метил-1*H*-пиразол-5-олами **P29** [192] и 3-метил-1,2-оксазол-5-олом **P30** [193], проводимое путем кипячения раствора реагентов в

безводном толуоле в течение 2–5 ч, протекает по аналогичной схеме и приводит к образованию метил 3-гидрокси-3'-метил-2,4,5'-триоксо-6-фенил-1',1',2,4,5,5',6,7а-октагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7а-карбоксилаты **65a–f** и метил 3-гидрокси-4-метил-2,2',4-триоксо-6-фенил-1,2,4,5,6,7а-гексагидро-2'*H*-спиро[индол-7,3'-[1,5]оксазол]-7а-карбоксилаты **66a–c** соответственно [136, 190, 191]. Как и в предыдущем случае продукты реакции образуются в виде одной пары диастереомеров. Положение карбонильной группы пятичленного дигетероцикла и фенильного заместителя по одну сторону относительно “плоскости” гексагидроиндольного ядра подтверждает ранее сделанное предположение о причинах диастереоселективности.

Схема 2.77



65a: R1 = Ph, X = N-Ph; **65b:** R1 = C₆H₄Me-4, X = N-Ph; **65c:** R1 = C₆H₄OMe-4, X = N-Ph; **65d:** R1 = Ph, X = N-Bn; **65e:** R1 = C₆H₄Me-4, X = N-Bn; **65f:** R1 = C₆H₄OMe-4, X = N-Bn; **66a:** R1 = Ph, X = O; **66b:** R1 = C₆H₄Me-4, X = O; **66c:** R1 = C₆H₄OMe-4, X = O.

Соединения **65a–f** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **65a–f** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы ($3143\text{--}3455\text{ см}^{-1}$), карбонильных групп: лактамной $\text{C5}'=\text{O}$ ($1741\text{--}1757\text{ см}^{-1}$), метоксикарбонильной COOMe ($1716\text{--}1730\text{ см}^{-1}$), лактамной $\text{C2}=\text{O}$ ($1695\text{--}1713\text{ см}^{-1}$), кетонной $\text{C4}=\text{O}$ ($1651\text{--}1693\text{ см}^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **65a–f**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглет метильной группы в положении $3'$ ($1.75\text{--}1.91$ м.д.), дублеты дублетов метиленовых протонов ($2.66\text{--}3.20$ м.д.) и метинового протона ($4.71\text{--}4.82$ м.д.) характерные для АВХ системы, а также синглет протонов метоксикарбонильного заместителя ($3.93\text{--}4.00$ м.д.). В спектрах соединений **65d–f**, кроме указанных, присутствуют два дублета протонов метиленовой группы ($3.99\text{--}4.60$ м.д.) бензильного заместителя с константой спин-спинового взаимодействия ($J = 15.2$ Гц). В спектре ЯМР ^{13}C соединения **65a–f** кроме сигналов атомов углерода ароматических и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода карбонильных групп $\text{C4}=\text{O}$ ($188.49\text{--}188.64$ м.д.), $\text{C5}'=\text{O}$ ($168.70\text{--}168.96$ м.д.), метоксикарбонильной COOMe ($164.51\text{--}164.68$ м.д.), $\text{C2}=\text{O}$ ($155.80\text{--}157.19$ м.д.), сигналы спироуглеродного атома ($59.63\text{--}61.02$ м.д.), углеродов COOMe ($54.17\text{--}54.43$ м.д.) и метильной группы $\text{C3}'\text{-Me}$ ($16.78\text{--}17.05$ м.д.), а также углеродов гетероциклической системы спиро[индол-7,4'-пиразола]: C3 ($168.86\text{--}169.99$ м.д.), $\text{C3}'$ ($153.52\text{--}154.05$ м.д.), C7a ($69.80\text{--}70.30$ м.д.), C5 ($41.34\text{--}42.17$ м.д.), C6 ($40.42\text{--}40.65$ м.д.). В спектрах соединений **65a–f**, кроме указанных, присутствуют сигнал углерода метиленовой группы ($47.39\text{--}47.44$ м.д.) бензильного заместителя.

Структура соединений **65a–f** подтверждена РСА соединения **65c**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.34).

Согласно данным РСА, соединение **65c** кристаллизуется в пространственной группе $P-1$ в эвимолярном соотношении с молекулой толуола. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинами длинами связей и валентных углов. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством межмолекулярной водородной связи O2-H2-O1 [O2-H2 0.888 , H2-O1 1.767 , O2-O1 2.630 Å , угол O2H2O1 163.09°].

Соединения **66a–c** — бесцветные кристаллические вещества с высо-

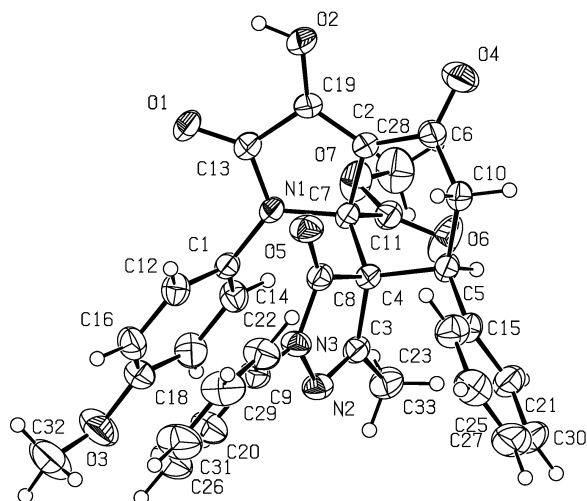


Рис. 2.34. Структура соединения **65с**, по данным РСА.

кими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **66а–с** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы ($3347\text{--}3395\text{ см}^{-1}$), карбонильных групп: лактонной $\text{C}5'\text{=O}$ ($1771\text{--}1782\text{ см}^{-1}$), метоксикарбонильной COOMe ($1738\text{--}1741\text{ см}^{-1}$), лактамной $\text{C}2\text{=O}$ ($1711\text{--}1722\text{ см}^{-1}$), кетонной $\text{C}4\text{=O}$ ($1686\text{--}1691\text{ см}^{-1}$). В спектрах ЯМР ^1H соединений **66а–с**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют синглет метильной группы в положении $3'$ ($1.79\text{--}1.81\text{ м.д.}$), дублеты дублетов метиленовых протонов ($2.84\text{--}3.01\text{ м.д.}$) и метинового протона ($4.75\text{--}4.77\text{ м.д.}$), характерные для АВХ системы, а также синглет протонов метоксикарбонильного заместителя ($3.96\text{--}3.98\text{ м.д.}$). В спектре ЯМР ^{13}C соединений **66а–с**, кроме сигналов атомов углерода ароматических и связанных с ними групп, присутствуют сигналы атомов углерода карбонильных групп $\text{C}4\text{=O}$ ($187.08\text{--}187.11\text{ м.д.}$), $\text{C}5'\text{=O}$ ($174.17\text{--}174.26\text{ м.д.}$), метоксикарбонильной COOMe ($164.99\text{--}165.13\text{ м.д.}$), $\text{C}2\text{=O}$ ($155.53\text{--}155.67\text{ м.д.}$), сигналы спиро-углеродного атома ($69.19\text{--}69.51\text{ м.д.}$), углеродов COOMe ($54.52\text{--}54.55\text{ м.д.}$) и метильной группы $\text{C}3'\text{-Me}$ ($15.20\text{--}15.26\text{ м.д.}$), а также углеродов гетероциклической системы спиро[индол-7,4'-

изоксазола]: C3 (167.96–168.04 м.д.), C3' (164.46–164.74 м.д.), C7a (59.04–59.05 м.д.), C5 (41.63–41.67 м.д.), C6 (40.08–40.12 м.д.). Структура соединений **66a–c** подтверждена РСА кристалла соединения **66a**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.35).

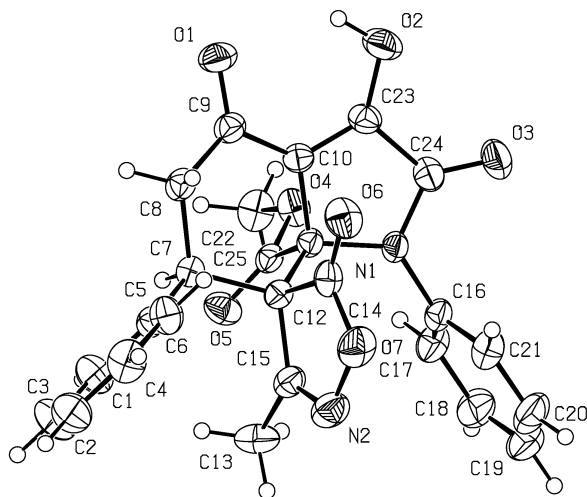


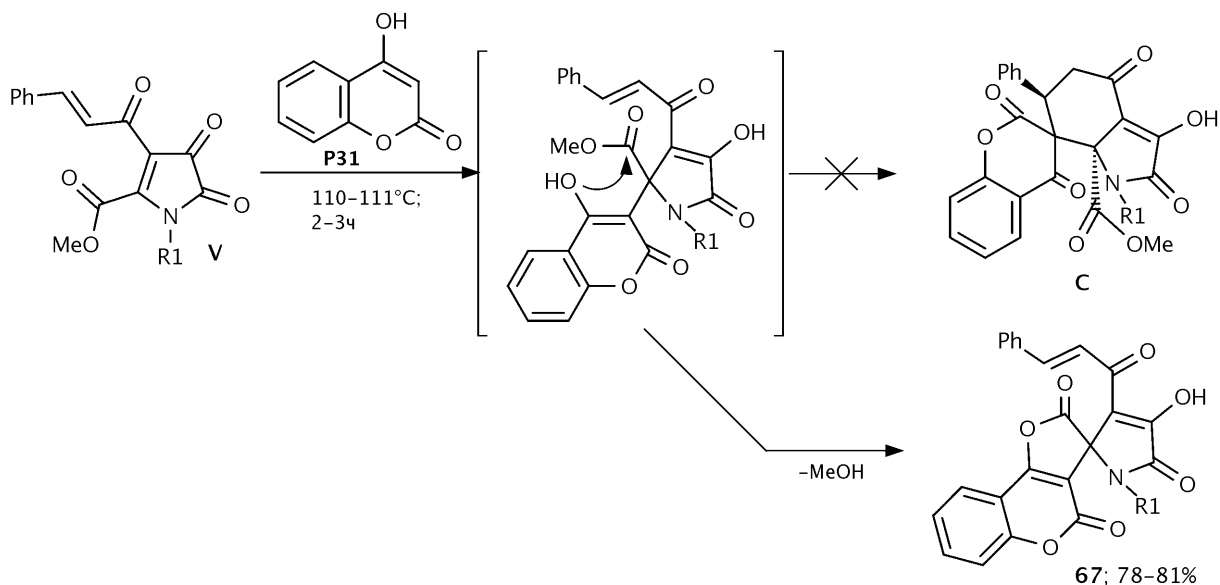
Рис. 2.35. Структура соединения **66a**, по данным РСА.

Согласно данным РСА, соединение **66a** кристаллизуется в пространственной группе P-1 в эвимолярном соотношении с молекулой этилацетата. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинами длинами связей и валентных углов. В кристалле молекулы упакованы с межмолекулярной водородной связью с молекулой этилацетата O2-H2-O1S [O2-H2 0.894, H2-O1S 2.067, O2-O1S 2.701 Å, угол O2H2O1S 127.03°], кроме этого имеется внутримолекулярная водородная связь O2-H2-O1 [O2-H2 0.894, H2-O1 2.247, O2-O1 2.934 Å, угол O2H2O1 133.38°].

При взаимодействии 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-*H*-пиррол-2,3-дионон **V** с 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном **P31** [194], проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде безводного толуола в течение 2–3 ч, вместо ожидаемых соединений **C** получены 1'-арил-4'-гидрокси-3'-циннамоил-2*H*,4*H*-спиро[фуоро[3,2-*c*]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-трионы **67a–c** [136, 195, 196]. По-видимому, продукты реакции образуются в результате присоединения реагента электроноизбыточным атомом C3 к атому C5 пирролдионон и последующего внутримолекулярной циклизации с участием енольной гидроксильной группы реагента и метоксикарбонильного заместителя аналогично взаи-

модействию этих пирролдионов с енаминами.

Схема 2.78



67a: R1 = Ph; **67b**: R1 = C₆H₄Me-4; **67c**: R1 = C₆H₄OMe-4.

Соединения **67a–c** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **67a–c** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы (3183–3208 см⁻¹), лактонных карбонильных групп C2=O (1839–1852 см⁻¹) и C4=O (1725–1738 см⁻¹), лактамной C5'=O (1715–1717 см⁻¹), кетонной карбонильной группы (1664–1675 см⁻¹) и двойной связи циннамоильного заместителя (1651–1654 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H соединений **67a–c**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дублеты протонов двойной связи циннамоильного заместителя (7.57–7.75 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия, характерной для *транс*-замещенных алкенов (*J* = 15.8 Гц) [141]. В спектре ЯМР ¹³C соединения **67b** кроме сигналов атомов углерода ароматических и связанных с ними

групп, а также двойной связи циннамоильного заместителя, присутствуют сигналы атомов углерода кетонной карбонильной группы C3'-C=O (182.46 м.д.), лактонных карбонильных групп C2=O (165.82 м.д.) и C4=O (157.63 м.д.), лактамной карбонильной группы C5'=O (155.18 м.д.) и сигнал спиро-углеродного атома (67.85 м.д.), а также сигналы атомов углерода гетероциклической системы спиро[фуро[3,2-*c*]хромен-3,2'-пиррол]: C4'(170.89 м.д.), C1a (163.53 м.д.), C5a (154.83 м.д.), C3a (101.80 м.д.). Структура соединений **67a–c** подтверждена РСА соединения **67a**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.36).

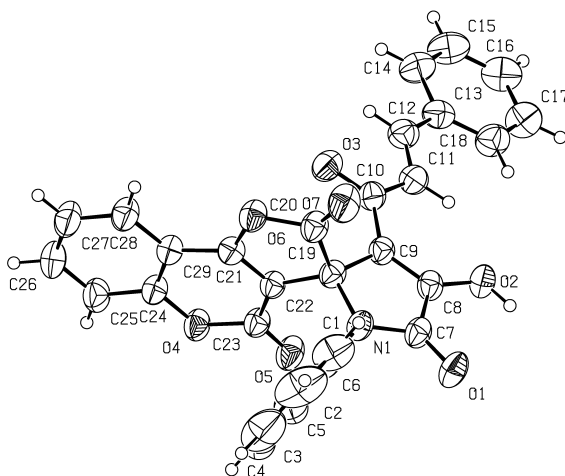


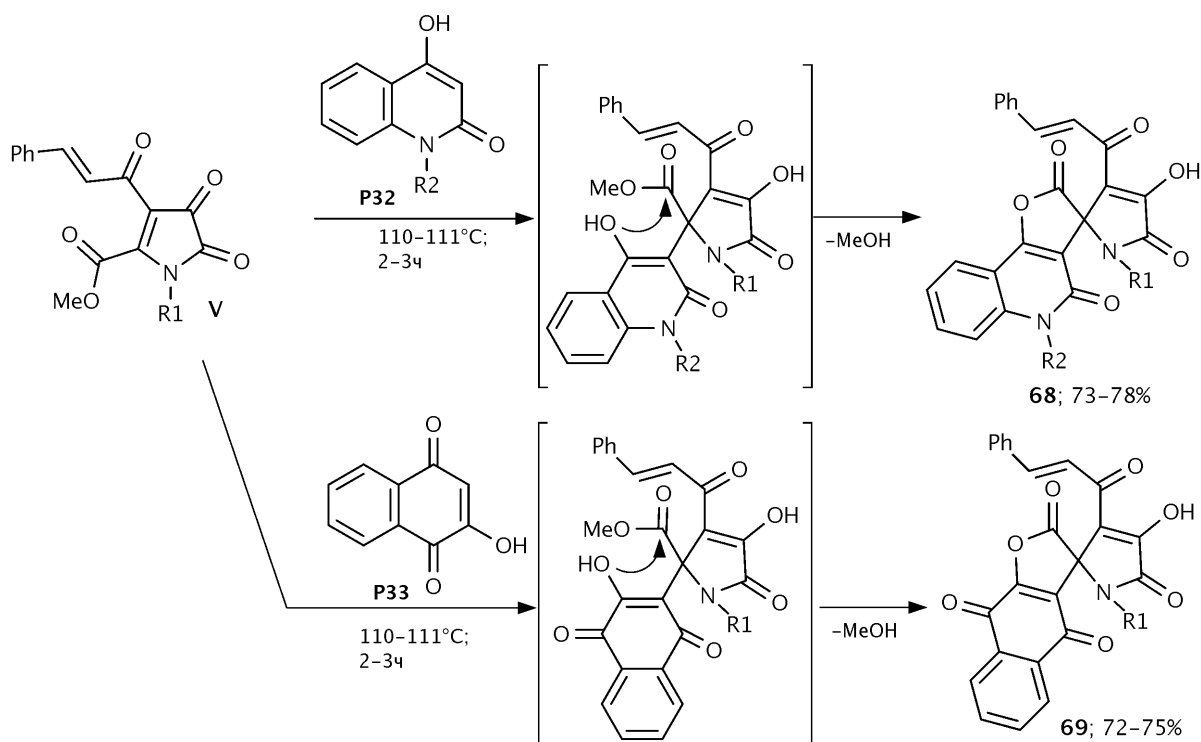
Рис. 2.36. Структура соединения **67a**, по данным РСА.

Согласно данным РСА, соединение **67a** кристаллизуется в пространственной группе P2/c в эвмолярном соотношении с молекулой толуола. Молекула характеризуется близкими к стандартным величинами длинами связей и валентных углов. В кристалле молекулы упакованы в димеры с межмолекулярной водородной связью O2-H2...O5 [O2H2 0.866, H2O5 1.845, O2O5 2.641 Å, угол O2H2O5 152.00°]. Молекула толуола разупорядочена. Угол между плоскостями циклов в спироатоме 88.9°.

Взаимодействие 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов **V** с 4-гидрокси-1,2-дигидрохинолин-2-онами **P32** и 2-гидроксинафтохиноном **P33**, проводимое путем кипячения раствора реагентов в безводном толуоле в течение 3–6 часов, протекает по схемам аналогичным схеме взаимодействия этих 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном **P31** и приводит к образованию спиро{фуро[3,2-*c*]хинолин-3,2'-пирролов} **68a,b** [195] и спиро{нафто[2,3-*b*]фуран-3,2'-пирролов} **69a,b**

СООТВЕТСТВЕННО.

Схема 2.79



68a: R1 = C₆H₄OMe-4, X = NMe; **68b**: R1 = C₆H₄OMe-4, X = NPh; **69a**: R1 = C₆H₄Me-4, Ar = Ph; **69b**: R1 = C₆H₄Me-4, Ar = C₆H₄OMe-4.

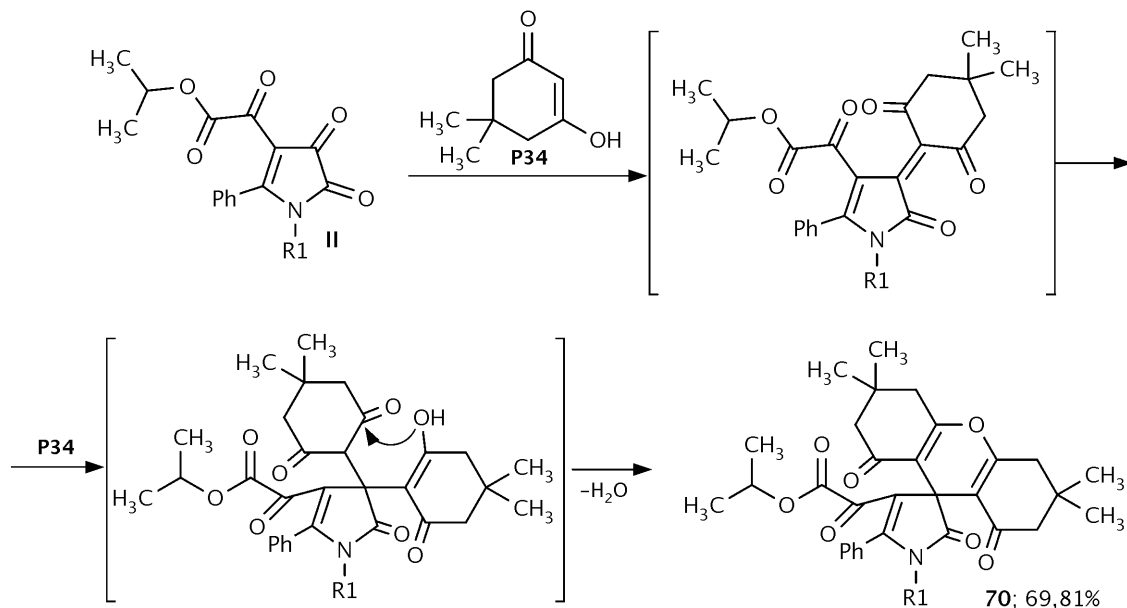
Соединения **68a,b** — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III). В ИК спектрах соединений **68a,b** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы (3223–3187 см⁻¹), лактонной C2=O (1839 см⁻¹), лактамных групп C2'=O (1716–1727 см⁻¹) и C2=O (1667–1662 см⁻¹) и кетонной карбонильной группы циннамоильного фрагмента (1639 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H соединений **68a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и протонов циннамоильного фрагмента, присутствует трехпротонный синглетный сигнал протонов группы OMe при 3.68–3.78 м.д., кроме этого в спектре соединения **68a** присутствует сигнал метильной группы при 3.60 м.д.. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **68a,b** присутствует характерный сигнал спироатома углерода при 68.96–69.40 м.д..

Соединения **69a,b** — светложелтые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавящиеся с разложением, легко-растворимые в ДМФА и ДМСО, труднорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде, дающие положительную пробу на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **69a,b** присутствуют полосы валентных колебаний енольной гидроксильной группы ($2951\text{--}3296\text{ см}^{-1}$), лактонной C2=O ($1838\text{--}1854\text{ см}^{-1}$), лактамной C2'=O (1681 см^{-1}) групп и кетонной карбонильной группы арилпропеноильного фрагмента при $1637\text{--}1641\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H соединений **69a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и циннамоильного фрагмента, присутствуют трехпротонные синглеты метильной при $2.24\text{--}2.25$ м.д.. Кроме этого в спектре соединения **69b** присутствует трехпротонный синглетный сигнал метокси группы при 3.80 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **69a,b** присутствует характерный сигнал спироатома углерода при $68.60\text{--}68.63$ м.д..

При взаимодействии 4-изопропоксалил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **II** с димедоном **P34** в соотношении $1 : 2$, проводимом путем кипячения раствора реагентов в безводном хлороформе в течение $7\text{--}8$ ч приводит к образованию изопропил 2-оксо-2- $\{3',3',6',6'\text{-тетраметил-}1',2,8'\text{-триоксо-}5\text{-фенил-}1,1',2,2',3',4',5',6',7',8'\text{-декагидроспиро[пиррол-}3,9'\text{-ксантен]}\text{-}4\text{-ил}\}$ ацетатов **70a,b** [146, 197]. По-видимому, продукты реакции образуются вследствие первоначальной конденсации кетонной карбонильной группы C3=O пирролдиона и активированной метиленовой группы димедона, последующего присоединения второй молекулы димедона к атому C3 пирролонового цикла и внутримолекулярной циклизации с участием гидроксильной группы одного и кетонной карбонильной группы другого димедонового фрагмента.

Схема 2.80



70a: R1 = Ph; **70b**: R1 = C₆H₄Br-4

Соединения **70a,b** — бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в алканах и воде.

В ИК спектрах соединений **70a,b** присутствуют полосы валентных колебаний лактамной C2=O, кетонной C4-C=O и сложноэфирной карбонильных групп в области 1717–1721 см⁻¹, кетонных карбонильных групп C1'=O и C8'=O в области 1651–1656 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H соединений **70a,b**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют дублет протонов метильных групп изопропоксалильного радикала при 0.86 м.д., мультиплет метинового протона изопропоксалильного радикала в области 4.00–4.01 м.д., два синглета протонов четырех метильных групп в области 0.95–1.07 м.д. и дублетные сигналы восьми неэквивалентных протонов метиленовых групп в области 2.23–2.70 м.д. с характерными константами спин-спинового взаимодействия ($J = 16.1\text{--}18.2$ Гц). Структура соединений **70a,b** подтверждена РСА соединения **70a**, общий вид молекулы которого представлен на рисунке (рис. 2.37).

Все длины связей в молекуле близки к стандартным значениям, а соответствующие двойные связи локализованные. Кристалл полностью

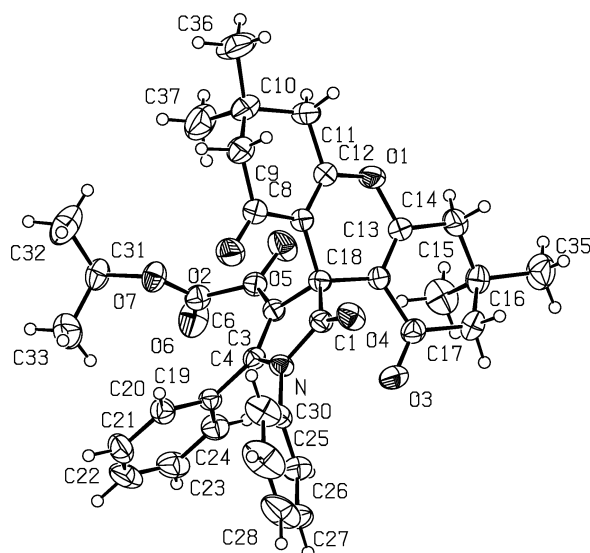
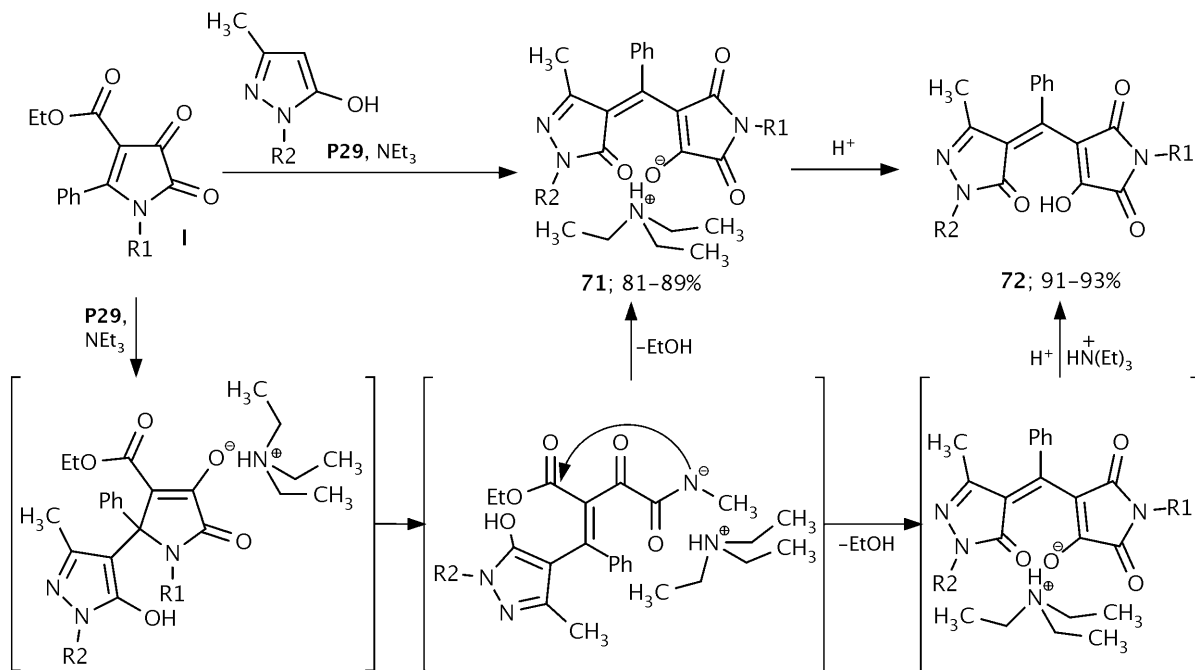


Рис. 2.37. Структура соединения **70a**, по данным РСА.

молекулярный — укороченные контакты и водородные связи отсутствуют. Ксантеновый фрагмент имеет форму «бабочки». Центральный пиррольный цикл имеет форму «конверт» — перегиб по линии C7...C18 составляет 18.9° , а отклонение атома C2 от плоскости остальных пяти атомов кольца $0.3\text{\AA}$.

При взаимодействии 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов **I** с 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5(4*H*)-оном (**P29**) [192] в соотношении 1 : 1, проводимом путем кипячения раствора реагентов в среде абсолютного бензола в присутствии эквимолярного количества триэтиламина в течение 30–50 мин, получены с (Z)-1-арил-4-[(3-метил-5-оксо-1-фенил-1*H*-пиразол-4(5*H*)-илиден)(фенил)метил]-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-олаты триэтиламмония **71a–c** [146].

Схема 2.81



71a: $\text{R1} = \text{Ph}$, $\text{R2} = \text{Ph}$; **71b**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R2} = \text{Ph}$; **71c**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $\text{R2} = \text{Ph}$; **72a**: $\text{R1} = \text{Ph}$, $\text{R2} = \text{Ph}$; **72b**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$, $\text{R2} = \text{Ph}$; **72c**: $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $\text{R2} = \text{Ph}$.

Соединения **71a–c** — ярко-малиновые высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях и воде, нерастворимые в алканах.

В ИК спектрах соединений **71a–c** присутствуют полосы валентных колебаний трех лактамных карбонильных групп в области $1703\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ и кетонной карбонильной группы, участвующей в МВС с катионом триэтиламмония, в области $1659\text{--}1663\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H соединений **71a–c**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют уширенный синглет протона группы NH при 8.81 м.д., синглет протонов метильной группы в области 1.38–1.39 м.д., триплет и квадруплет протонов трех метильных и трех метиленовых групп катиона триэтиламмония в области 1.14–1.15 м.д. и при 3.07 м.д. соответственно. Общий вид молекулы соединения **71a** показан на рисунке (рис. 2.38).

Согласно данным РСА, соединение **71a** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии в виде соли $\text{N}(\text{Et})_3\text{H}^+\text{Het}^-$ (Het^- – гетероциклический анион брутто-формулы

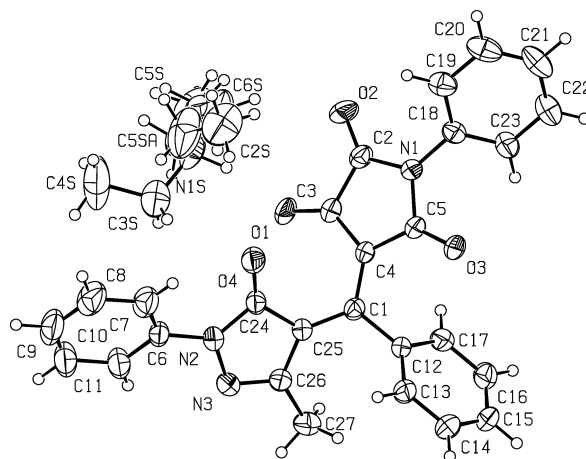


Рис. 2.38. Структура соединения **71a**, по данным РСА.

$C_{27}H_{18}N_3O_4$). Заряд аниона сильно делокализован между пиразолильным и пирролильным фрагментами, на что указывает выравнивание длин связи метинового атома углерода C1. Аromaticность системы сопряженных атомов сильно нарушена: длины связей карбонильных групп близки к длине стандартной C=O связи, длины C-C связей гетероциклических систем приближаются к длинам одинарных связей при гетероатомах. Анион в целом имеет винтообразную конфигурацию, заместители при C1 развернуты относительно плоскости C1C4C12C25 под углом 27.4° (пирролильный фрагмент), 27.7° (пиразолильный фрагмент), 47.3° (фенильный фрагмент). Катион $N(Et)3H^+$ образует МВС с атомом O1 карбонильной группы пирролильного фрагмента [$d(N1S-H1S) = 0.90(3) \text{ \AA}$, $d(H1S \cdots O1) = 1.84(3) \text{ \AA}$, угол $N1SH1SO1 = 163(2)^\circ$, $d(N1S \cdots O1) = 2.720(3) \text{ \AA}$]. Этильные группы триэтиламмония разупорядочены в 2 позиции с заселённостью 0.5.

Соединения **71a–c** образуются, по-видимому, вследствие присоединения группы β -СН енольного фрагмента пирозолята триэтиламмония **P5** к атому C5 пирролдионов **I**, раскрытия пиррольного цикла по связи N1–C5 и последующей внутримолекулярной циклизации с участием активированной амидной группы NH и этоксикарбонильного заместителя.

Гидролиз соединений **71a–c** разбавленным раствором соляной кислоты или очистка с помощью колоночной хроматографии при использовании в качестве неподвижной фазы силикагеля приводит к образованию (Z)-1-арил-3-гидрокси-4-[(3-метил-5-оксо-1-фенил-1*H*-пиразол-4(5*H*)-илиден)(фенил)метил]-1*H*-пиррол-2,5-дионов **72a–c** [146].

Соединения **72a–c** — ярко-оранжевые высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в обычных органических растворителях и воде, нерастворимые в алканах.

В ИК спектрах соединений **72a–c** присутствуют полосы валентных колебаний группы ОН в области $3174\text{--}3197\text{ см}^{-1}$ и трех лактамных карбонильных групп в области $1685\text{--}1779\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H соединений **72a–c**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют уширенный синглет протона группы ОН в области 6.84–6.87 м.д. или в области ароматических протонов и синглет протонов метильной группы в области 1.50–1.55 м.д.

3. Экспериментальная часть

Анализ реакционных масс при оптимизации условий реакций проводили методами ЯМР ^1H спектроскопии (на приборе Bruker Avance III HD 400) и 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 $\epsilon\lambda$ Detector).

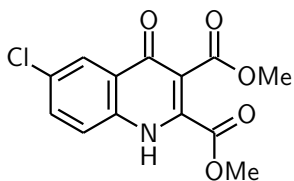
ИК спектры полученных соединений записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker DRX 400 (рабочая частота 400 МГц) в CDCl_3 или DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 (рабочая частота 100 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на автоматических четырёхкружных рентгеновских дифрактометрах «КМ-4» («Kuma Diffraction»), «Xcalibur-3», «Xcalibur R-Mo», «Xcalibur S Single Crystal Diffraction System». Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинах Silufol, элюенты — бензол, бензол-этилацетат (5:1), этилацетат; проявляли парами йода.

Исходные 1*H*-пиррол-2,3-дионы получали согласно описанным методикам [12,68,122,131,132]. Другие реагенты, необходимые для выполнения работы, являются коммерчески доступными. Приобретённые реагенты использовались без очистки, а растворители сушились стандартными методами.

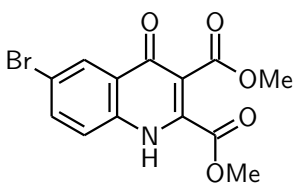
Синтез диметил 4-оксо-1,4-дигидрохинолин-2,3-дикарбоксилатов (1).

Общая методика. Раствор 1-арил-4,5-ди(метоксикарбонил)-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 5 мл сухого даутерма А выдерживали в течение 15–20 минут при температуре 190–210°C, охлаждали, добавляли при перемешивании 10 мл петролейного эфира (т.кип. 70–100°C), образовавшийся

осадок отфильтровали и перекристаллизовывали из толуола.

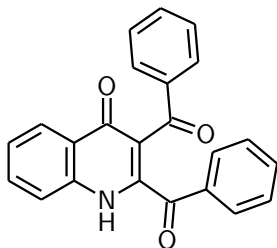


Диметил 4-оксо-6-хлор-1,4-дигидрохинолин-2,3-дикарбоксилат (1a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.54 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIg**. Выход 87%, т.пл. 217–218°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3250, 1736, 1640. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.78 с (3H, COOMe), 3.97 с (3H, COOMe), 7.82–8.03 гр.с (3H, C_6H_3), 12.59 с (1H, NH). Найдено, %: C 45.93, H 2.97, Cl 23.47, N 4.84. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNO}_5$. Вычислено, %: C 52.81, H 3.41, Cl 11.99, N 4.74.

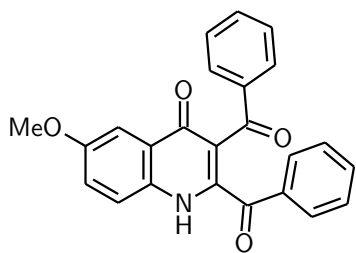


Диметил 4-оксо-6-хлор-1,4-дигидрохинолин-2,3-дикарбоксилат (1b): получали согласно общей методике, исходя и 500 мг (1.36 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIh**. Выход 86%, т.пл. 229–230°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3313, 1736, 1640. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.79 с (3H, COOMe), 3.97 с (3H, COOMe), 7.87–8.18 гр.с (3H, C_6H_3), 12.57 с (1H, NH). Найдено, %: C 45.93, H 2.97, Br 23.47, N 4.84. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_5$. Вычислено, %: C 45.91, H 2.96, Br 23.49, N 4.81.

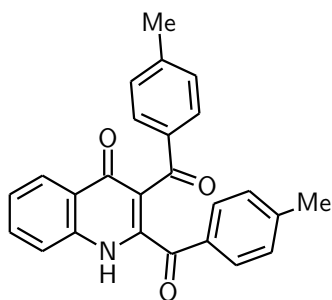
Синтез 2,3-диароил-1,4-дигидрохинолин-4-онов (2). Раствор 1-арил-4,5-диароил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-диона **IV** в 5 мл абсолютного даутерма А выдерживали в течение 15–20 минут при температуре 210–215°C, охлаждали, добавляли при перемешивании 10 мл петролейного эфира (т.кип 70–100°C), образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовывали из смеси толуола с ацетонитрилом в соотношении 1 : 1.



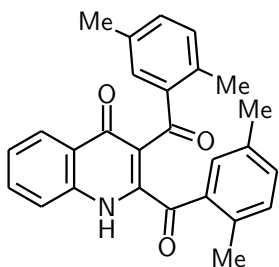
2,3-Дибензоил-1,4-дигидрохинолин-4-он (2a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.41 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVa**. Выход 91%, т.пл. 248–249°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200, 1682, 1647. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 7.41–8.16 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.85 с (1H, NH). Найдено, %: C 78.16, H 4.25, N 3.99. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 78.17, H 4.28, N 3.96.



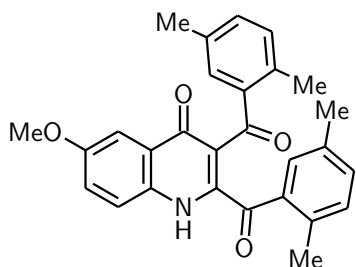
2,3-Дибензоил-6-метокси-1,4-дигидрохинолин-4-он (2b): Получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.30 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVm**. Выход 89%, т.пл. 256–257°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200, 1670. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.88 с (3H, OMe), 7.40–7.90 гр.с (13H, 2Ph + C₆H₃), 12.86 с (1H, NH). Найдено, %: С 75.15, Н 4.40, N 3.63. C₂₄H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 75.19, Н 4.47, N 3.65.



2,3-Ди(4-метилбензоил)-1,4-дигидрохинолин-4-он (2c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVe**. Выход 92%, т.пл. 286–287°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200, 1670, 1645. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.35 с (6H, 2Me), 7.21–8.15 гр.с (12H, 3C₆H₄), 12.77 с (1H, NH). Найдено, %: С 78.76, Н 5.05, N 3.63. C₂₄H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 78.72, Н 5.02, N 3.67.

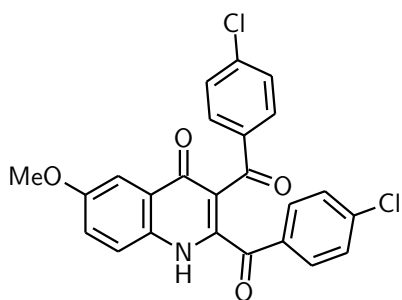


2,3-Ди(2,5-диметилбензоил)-1,4-дигидрохинолин-4-он (2d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVi**. Выход 89%, т.пл. 211–212°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3265, 1668, 1635. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.16 с (3H, Me), 2.21 с (6H, 2Me), 2.52 с (3H, Me), 7.02–8.11 гр.с (10H, C₆H₄ + 2C₆H₃), 12.79 с (1H, NH). Найдено, %: С 79.22, Н 5.64, N 3.46. C₂₇H₂₃NO₃. Вычислено, %: С 79.20, Н 5.66, N 3.42.



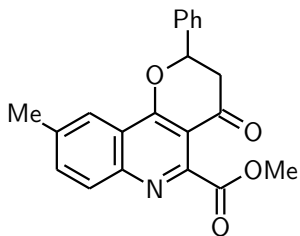
2,3-Ди(2,5-диметилбензоил)-6-метокси-1,4-дигидрохинолин-4-он (2e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVk**. Выход 90%, т.пл. 271–272°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3250, 1666, 1637. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.15 с (3H, Me), 2.21 с (6H, 2Me), 2.52 с (3H, Me), 3.85 с (3H, OMe), 7.02–7.72 гр.с (9H, 3C₆H₃), 12.81 с (1H, NH). Найдено, %: С 76.50, Н 5.77, N 3.17.

$C_{28}H_{25}NO_4$. Вычислено, %: С 76.52, Н 5.73, N 3.19.



2,3-Ди(хлорбензоил)-6-метокси-1,4-дигидрохинолин-4-он (2f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.11 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVI**. Выход 87%, т.пл. 227–228°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3245, 1668, 1641. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.87 с (3H, OMe), 7.00–8.13 гр.с (10H, C_6H_4 + $2C_6H_3$), 12.85 с (1H, NH). Найдено, %: С 63.66, Н 3.30, N 3.14. $C_{24}H_{15}Cl_2NO_4$. Вычислено, %: С 63.73, Н 3.34, N 3.10.

Синтез метил 4-оксо-2-фенил-2*H*,3*H*,4*H*-пирано[3,2-*c*]хинолин-5-карбоксилатов (**3**). Раствор 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 5 мл абсолютного даутерма А выдерживали в течение 15–20 минут при температуре 210–215°C, охлаждали, добавляли при перемешивании 10 мл петролейного эфира (т.кип 70–100°C), образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовывали из ацетонитрила.



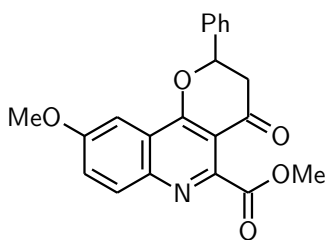
Метил 9-метил-4-оксо-2-фенил-2*H*,3*H*,4*H*-пирано[3,2-*c*]хинолин-5-карбоксилат (3a):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.44 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb**. Выход 76%, т.пл. 270–271°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750, 1651. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.:

2.28 с (3H, Me), 2.66 д.д. (1H, $J = 12.2, 12.6$ Гц), 2.77 д.д. (1H, $J = 12.9, 2.8$ Гц), 3.82 с (3H, COOMe), 5.48 д.д. (1H, $J = 12.2, 2.8$ Гц), 7.31–8.28 гр.с (8H, $2C_6H_5$ + C_6H_3). Найдено, %: С 72.65, Н 5.94, N 4.00. $C_{21}H_{17}NO_4$. Вычислено, %: С 72.61, Н 4.93, N 4.03.

Рентгеноструктурный анализ соединения **3a** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре КМ-4 («Kuma Difraction») с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном $CuK\alpha$ -излучении ($\lambda(CuK\alpha)$ 1.54178Å, Т 293(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался бесцветный призматический монокристалл размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её

малости (μ 0.765 мм⁻¹). На углах рассеяния $3.37 < \theta < 80.36^\circ$ собрано 3745 отражений, из них 3476 независимых (R_{int} 0.0450), 1537 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 80.36^\circ$ составляет 92.6%. Кристалл с пространственной группой P21/c, параметры ячейки: a 11.883(5) Å, b 5.521(5) Å, c 26.855(5) Å, α 90.000(5)°, β 102.610(5)°, γ 90.000(5)°, V = 1719.4(17) Å³, Z = 4, d_{calc} = 1.342 г/см³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXL-97 [198]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0529 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1846 (для всех отражений), wR^2 0.1422 (для $I > 2\sigma(I)$), wR^2 0.1652 (для всех отражений) при факторе добротности S 0.886.



Метил 9-метокси-4-оксо-2-фенил-2H,3H,4H-пирано[3,2-с]хинолин-5-карбоксилат (3b):

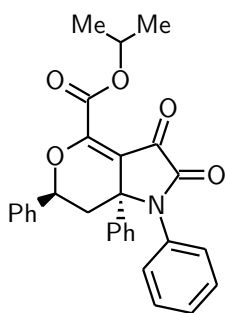
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc**.

Выход 82%, т.пл. 293–294°C. ИК спектр, ν , см⁻¹:

1745, 1654. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.:

2.64 т. (1H, J = 12.7 Гц), 2.79 д.д. (1H, J = 12.8, 2.9 Гц), 3.75 с (3H, OMe), 3.78 с (3H, COOMe), 5.50 д.д. (1H, J = 12.6, 2.9 Гц), 7.03–7.75 гр.с (8H, 2C₆H₅ + C₆H₃). Найдено, %: С 69.35, Н 4.76, N 3.89. С₂₁H₁₇NO₅. Вычислено, %: С 69.41, Н 4.72, N 3.85.

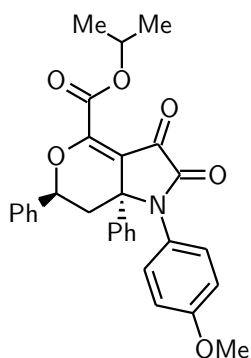
Синтез пропан-2-ил 1-арил-2,3-диоксо-6,7а-дифенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-4-карбоксилатов (4). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **II** в 25 мл абсолютного *m*-ксилола добавляли раствор эквимольного количества стирола в 5 мл абсолютного *m*-ксилол. Реакционную массу кипятили в течение 14-15 часов, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.



Пропан-2-ил 2,3-диоксо-1,6,7а-трифенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-4-кар-

боксилат (4а): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 143 мг (1.38 ммоль) стирола. Выход 87%, т.пл. 240–242°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1728, 1701. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.19 д (3H, Me, $J = 6.3$ Гц), 1.28 д (3H, Me, $J = 6.3$

Гц), 2.62 т (1H, CH в C_7H_2 , $J = 12.9$ Гц), 2.69 д.д (1H, CH в C_7H_2 , $J = 12.9$, 3.6 Гц), 5.07 м (1H, CHMe_2), 5.67 д.д (1H, C_6H , $J = 12.9$, 3.6 Гц), 7.28–7.79 гр.с (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: C 74.41, H 5.35, N 2.97. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 74.50, H 5.39, N 3.00.



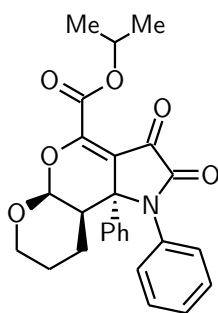
Пропан-2-ил 1-(4-метоксифенил)-2,3-диоксо-6,7а-дифенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пир-

рол-4-карбоксилат (4b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.27 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIc** и 132 мг (1.27 ммоль) стирола. Выход 84%, т.пл. 217–219°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1725, 1700. Спектр ЯМР

^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.20 д (3H, Me, $J = 6.2$ Гц), 1.30 д (3H, Me, $J = 6.2$ Гц), 2.62 т (1H, CH в C_7H_2 , $J = 12.9$ Гц), 2.63 м (1H, CH в C_7H_2), 3.77 с (3H, OMe), 5.06 м (1H, CHMe_2), 5.63 м (1H, C_6H), 7.28–7.79 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: C 72.35, H 5.43, N 2.80. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 72.42, H 5.47, N 2.82.

Синтез пропан-2-ил 1-арил-2,3-диоксо-9b-фенил-2,3,5a,7,8,9,9a,9b-октагидро-1*H*-пирано[3',2':5,6]пирано[4,3-*b*]-

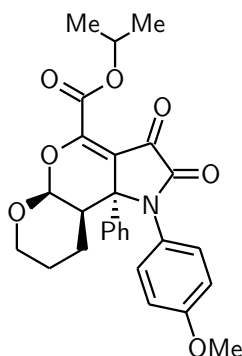
пиррол-4-карбоксилат (5). Общая методика. К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **II** в 30 мл абсолютного *n*-ксилола добавляли раствор 3,4-дигидро-2*H*-пирана (**P2**) в 5 мл абсолютного *n*-ксилола, кипятили 12-15 часов, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.

**Пропан-2-ил****2,3-диоксо-1,9b-дифенил-****2,3,5a,7,8,9,9a,9b-октагидро-1H-пирано[3',2':5,6]пи-****рано[4,3-b]пиррол-4-карбоксилат (5a):**

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.12 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIa** и 187 мг (2.23 ммоль) 3,4-дигидро-2H-пирана (**P2**). Выход 73%, т.пл. 229–230°C.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1725 ($\text{C}=\text{O}$, COO), 1713 ($\text{C}=\text{O}$).

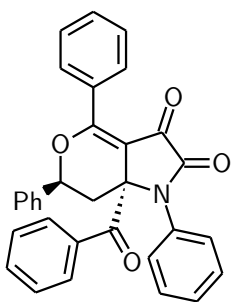
Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.16 д (6H, 2Me, $J=6.2$ Гц), 1.21–1.64 гр.с (4H, 2CH_2), 2.89 м (1H, $\text{C}9\text{aH}$), 3.83 м (2H, $\text{C}7\text{H}_2$), 5.06 м (1H, OCH), 6.14 д (1H, $\text{C}5\text{aH}$, $J=3.3$ Гц), 7.14–7.88 гр.с (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: С 69.72; Н 5.66; N 3.11. $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 69.79; Н 5.63; N 3.13.

**Пропан-2-ил****1-(4-метоксифенил)-2,3-диоксо-9b-****фенил-2,3,5a,7,8,9,9a,9b-октагидро-1H-пирано-****[3',2':5,6]пирано[4,3-b]пиррол-4-карбоксилат (5b):**

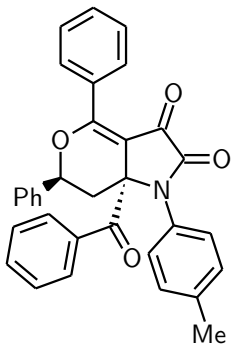
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.05 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIc** и 176 мг (2.09 ммоль) 3,4-дигидро-2H-пирана (**P2**). Выход 75%, т.пл. 238–239°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1721 ш ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ COO).

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.16 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 1.17 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 1.20–1.67 гр.с (4H, 2CH_2), 2.83 м (1H, $\text{C}9\text{aH}$), 3.79 с (3H, OMe), 3.84 м (2H, $\text{C}7\text{H}_2$), 5.05 м (1H, OCH), 6.08 д (1H, $\text{C}5\text{aH}$, $J=3.0$ Гц), 6.94–7.85 гр.с (9H, C_6H_5 , C_6H_4). Найдено, %: С 67.86; Н 5.65; N 2.90. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_7$. Вычислено, %: С 67.91; Н 5.70; N 2.93.

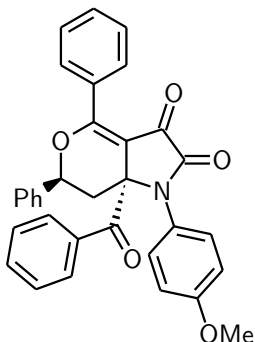
Синтез 1,4-диарил-7a-ароил-6-фенил-1,2,3,6,7,7a-гексагидропирано-[4,3-b]пиррол-2,3-дионов (6). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **IV** в 25 мл абсолютного *m*-ксилола добавляли раствор стирола **P1** в 10 мл абсолютного *m*-ксилола, кипятили 8 ч, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



7a-Бензоил-1,4,6-трифенил-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-пирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дион (6a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVa** и 205 мг (1.97 ммоль) стирола (**P1**). Выход 87%, т.пл. 232–233°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1723, 1698, 1678. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.69 т (1H, CH_2 , $J=12.4$ Гц), 2.98 д.д (1H, CH_2 , $J=12.4$, 3.6 Гц), 5.67 д.д (1H, CH , $J=12.4$, 3.6 Гц), 7.16–7.76 гр.с (20H, $4\text{C}_6\text{H}_5$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 34.62 (C7), 66.05 (C7a), 79.48 (C6), 104.60 (C3a), 126.43–138.50 (CAr), 162.05 (C2), 166.23 (C4), 177.64 (C3), 198.60 (C7a-CO). Найдено, %: C 79.13; H 4.74; N 2.84. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 79.16; H 4.77; N 2.88.

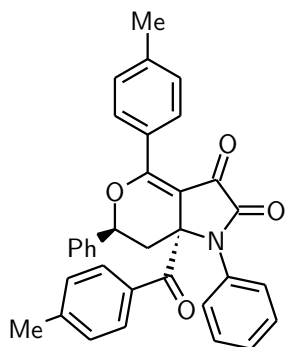


7a-Бензоил-1-(4-толил)-4,6-дифенил-1,2,3,6,7,7a-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дион (6b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 131 мг (1.26 ммоль) стирола (**P1**). Продукт перекристаллизовывали из *o*-ксилола. Выход 79%, т.пл. 243–244°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1721 (C2=O), 1701 (C3=O), 1688 (C7a-C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.31 с (3H, Me), 2.66 т (1H, CH_2 , $J=12.2$ Гц), 2.97 д.д (1H, CH_2 , $J=12.2$, 3.5 Гц), 5.64 д.д (1H, CH , $J=12.2$, 3.5 Гц), 7.02–7.74 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: C 79.30; H 5.00; N 2.77. $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 79.34; H 5.04; N 2.80.



7a-Бензоил-1-(4-метоксифенил)-4,6-дифенил-1,2,3,6,7,7a-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дион (6c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 127 мг (1.22 ммоль) стирола (**P1**). Продукт перекристаллизовывали из смеси толуол-этилацетат-ацетон в соотношении 1 : 1 : 1. Выход 78%, т.пл. 239–240°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1717 (C2=O), 1700 (C3=O), 1688 (C7a-C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.67 т (1H, CH_2 , $J=12.4$ Гц), 2.95 д.д (1H, CH_2 , $J=12.4$, 3.6 Гц), 3.76 с (3H, OMe), 5.62 д.д (1H, CH , $J=12.4$, 3.6 Гц), 6.99–7.75 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$).

Найдено, %: С 76.85; Н 4.86; N 2.68. $C_{33}H_{25}NO_5$. Вычислено, %: С 76.88; Н 4.89; N 2.72.

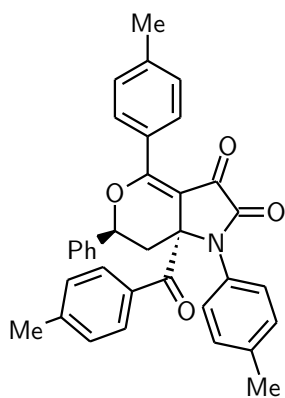


4-(4-Толил)-7а-(4-толуоил)-1,6-дифенил-

1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-Ь]пиррол-2,3-

дион (6d). получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVe** и 127 мг (1.22 ммоль) стирола (**P1**). Продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 84%, т.пл. 249–250°C (этилацетат). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1719 (C2=O), 1700 (C3=O), 1684 (C7a-C=O). Спектр

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.40 с (6H, 2Me), 2.65 т (1H, CH_2 , $J=12.4$ Гц), 2.96 д.д (1H, CH_2 , $J=12.4$, 3.6 Гц), 5.64 д.д (1H, CH, $J=12.4$, 3.6 Гц), 7.10–7.66 гр.с (18H, $2C_6H_5 + 2C_6H_4$). Найдено, %: С 79.43; Н 5.25; N 2.65. $C_{34}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 79.51; Н 5.30; N 2.73.

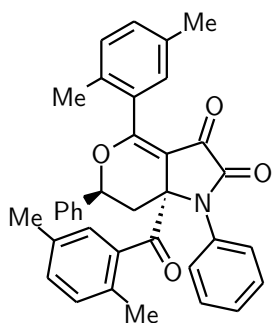


1,4-Ди(4-толил)-7а-(4-толуоил)-6-фенил-

1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-Ь]пиррол-2,3-

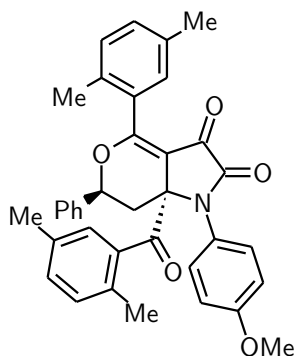
дион (6е). получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 123 мг (1.18 ммоль) стирола (**P1**). Выход 82%, т.пл. 212–213°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1725 (C2=O), 1705 (C3=O), 1685 (C7a-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.30 с (3H, Me), 2.40 с (6H, 2Me), 2.63 т (1H, CH_2 , $J=12.8$ Гц), 2.96 д.д (1H, CH_2 , $J=12.8$, 3.6 Гц), 5.62 д.д (1H, CH, $J=12.8$, 3.6 Гц), 6.98–7.67 гр.с (17H, $C_6H_5 + 3C_6H_4$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 20.50 (Me), 20.97 (Me), 21.20 (Me), 35.09 (C7), 66.10 (C7a), 79.51 (C6), 104.48 (C3a), 126.44–143.10 (CAr), 162.17 (C2), 166.26 (C4), 177.67 (C3), 197.52 (C7a-CO). Найдено, %: С 79.59; Н 5.50; N 2.62. $C_{35}H_{29}NO_4$. Вычислено,

%: С 79.68; Н 5.54; N 2.65.



7a-(2,5-Диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1,6-дифенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-Ь]пиррол-2,3-дион (6f). получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVi** и 119 мг (1.14 ммоль) стирола (**P1**). Продукт перекристаллизовывали из смеси этилацетат-ацетон-бензол в соотношении 1 : 1 : 1.

Выход 73%, т.пл. 254–255°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1725 (C2=O, C3=O), 1686 (C7a-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.08 с (3H, Me), 2.12 с (3H, Me), 2.17 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 2.72 т (1H, CH₂, $J=12.8$ Гц), 2.95 д.д (1H, CH₂, $J=12.8, 3.2$ Гц), 5.41 д.д (1H, CH, $J=12.8, 3.2$ Гц), 6.93–7.54 гр.с (16H, 2C₆H₅ + 2C₆H₃). Найдено, %: C 79.77; H 5.71; N 2.55. C₃₆H₃₁NO₄. Вычислено, %: C 79.83; H 5.77; N 2.59.



7a-(2,5-Диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-Ь]пиррол-2,3-дион (6g).

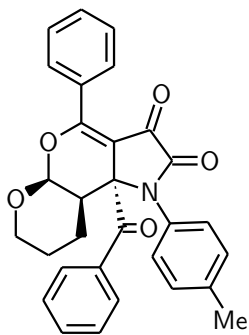
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.07 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVk** и 111 мг (1.07 ммоль) стирола (**P1**). Выход 76%, т.пл. 264–265°C (толуол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1723 (C2=O, C3=O), 1688 (C7a-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.:

2.06 с (3H, Me), 2.13 с (3H, Me), 2.18 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.71 т (1H, CH₂, $J=12.8$ Гц), 2.90 д.д (1H, CH₂, $J=12.8, 3.2$ Гц), 3.78 с (3H, OMe), 5.36 д.д (1H, CH, $J=12.8, 3.2$ Гц), 6.93–7.50 гр.с (15H, C₆H₅ + C₆H₄ + 2C₆H₃). Найдено, %: C 77.69; H 5.79; N 2.40. C₃₇H₃₃NO₅. Вычислено, %: C 77.74; H 5.82; N 2.45.

Рентгеноструктурный анализ соединения (6g). Бесцветные объемные кристаллы C₃₇H₃₃NO₅ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 13.803(3)$, $b = 11.607(2)$, $c = 18.969(4)$ Å, $\beta = 91.88(3)^\circ$, $V = 3037.4(11)$ Å³, $M = 571.64$, $d_{\text{calc.}} = 1.250$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/с. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении ($2\theta \leq 50^\circ$). Всего измерено 6057 отражений, из которых 4775 независимых (R_{int}

= 0.0714). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.083 \text{ мм}^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [198] завершено при R_1 0.0726 по 2044 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и R_1 0.1913 по всем 4775 отражениям. Уточняемых параметров 389, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.218 \text{ Å}^{-3}$. $\text{Goof} = 0.955$.

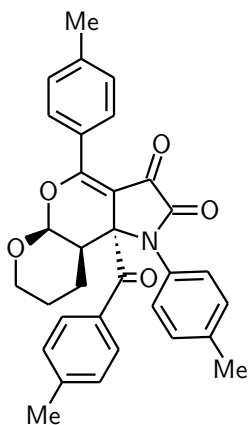
Синтез 3,7-диарил-2-ароил-8,10-диокса-3-азатрицикло[7.4.0.0^{2,6}]-тридек-6-ен-4,5-дионов (7). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **IV** в 25 мл абсолютного толуола добавляли раствор 3,4-дигидро-2*H*-пирана в 5 мл толуола, кипятили в течение 1 ч, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Продукт чистили перекристаллизацией из толуола.



2-Бензоил-3-(4-метилфенил)-7-фенил-8,10-диокса-

3-азатрицикло[7.4.0.0^{2,6}]тридек-6-ен-4,5-дион (7a):

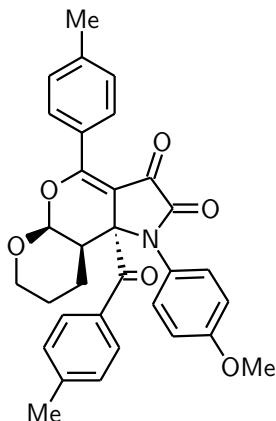
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 127 мг (1.51 ммоль) 3,4-дигидро-2*H*-пирана **P2**. Выход 84%, т.пл. 235–236°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : спектр, см^{-1} : 1728 ($\text{C}=\text{O}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1690 ($\text{C}9\text{b}-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР 1*H* ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.20–1.80 гр.с (4*H*, 2 CH_2), 2.34 с (3*H*, Me), 3.17 м (1*H*, $\text{C}9\text{aH}$), 3.86 м (2*H*, $\text{C}7\text{H}_2$), 6.10 д (1*H*, $\text{C}5\text{aH}$, $J = 3.6 \text{ Гц}$), 7.23–7.77 гр.с (14*H*, 2Ph, C_6H_4). Найдено, %: C 75.10; H 5.24; N 2.89. $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 75.14; H 5.25; N 2.92.



2-(4-Метилбензоил)-3,7-бис(4-метилфенил)-8,10-диокса-3-азатрицикло[7.4.0.0^{2,6}]тридек-6-ен-4,5-дион

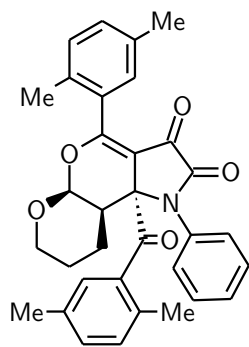
(7b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 119 мг (1.42 ммоль) 3,4-дигидро-2*H*-пирана **P2**. Выход 81%, т.пл. 220–221°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1719 ($\text{C}=\text{O}$), 1703 ($\text{C}=\text{O}$), 1682 ($\text{C}9\text{b}-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР 1*H* ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.18–1.73 гр.с (4*H*, 2 CH_2), 2.33 с (3*H*, Me), 2.34 с (3*H*, Me), 2.42 с (3*H*, Me), 3.15 м (1*H*, $\text{C}9\text{aH}$), 3.84 м (2*H*, $\text{C}7\text{H}_2$), 6.08 д (1*H*, $\text{C}5\text{aH}$, $J = 3.5 \text{ Гц}$), 7.19–7.70 гр.с (12*H*, 3 C_6H_4).

Найдено, %: С 75.70; Н 5.73; N 2.73. $C_{32}H_{29}NO_5$. Вычислено, %: С 75.72; Н 5.76; N 2.76.



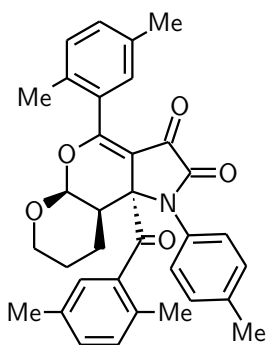
3-(4-Метоксифенил)-2-(4-метилбензоил)-7-(4-метилфенил)-8,10-диокса-3-азатрицикло-[7.4.0.0^{2,6}]тридек-6-ен-4,5-дион (7c):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVg** и 115 мг (1.37 ммоль) 3,4-дигидро-2*H*-пирана **P2**. Выход 91%, т.пл. 221–223°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1703 (C2=O, C3=O), 1680 (C9b-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.14–1.80 гр.с (4H, 2CH₂), 2.35 с (3H, Me), 2.42 с (3H, Me), 3.14 м (1H, C9aH), 3.78 с (3H, OMe), 3.85 м (2H, C7H₂), 6.03 д (1H, C5aH, $J=3.2$ Гц), 7.03–7.70 гр.с (12H, 3C₆H₄). Найдено, %: С 73.38; Н 5.54; N 2.64. $C_{32}H_{29}NO_6$. Вычислено, %: С 73.41; Н 5.58; N 2.68.



2-(2,5-Диметилбензоил)-7-(2,5-диметилфенил)-3-фенил-8,10-диокса-3-азатрицикло-[7.4.0.0^{2,6}]тридек-6-ен-4,5-дион (7d):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVi** и 115 мг (1.37 ммоль) 3,4-дигидро-2*H*-пирана **P2**. Выход 79%, т.пл. 217–218°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1727 (C2=O), 1717 (C3=O), 1692 (C9b-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.30–1.70 гр.с (4H, 2CH₂), 2.09 с (3H, Me), 2.10 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 2.30 с (3H, Me), 3.21 м (1H, C9aH), 3.82 м (2H, C7H₂), 5.96 д (1H, C5aH, $J=5.1$ Гц), 6.81–7.58 гр.с (11H, Ph, 2C₆H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 17.14 (C9), 18.78 (Me), 18.96 (Me), 20.13 (Me), 20.23 (Me), 22.71 (C8), 32.01 (C9a), 61.39 (C7), 68.89 (C9b), 98.20 (C5a), 122.50–137.22 гр.с (CAr, C3a), 161.94 (C2), 165.16 (C4), 177.20 (C3), 202.80 (C9b-CO). Найдено, %: 75.95; Н 5.95; N 2.67. $C_{33}H_{31}NO_5$. Вычислено, %: С 75.99; Н 5.99; N 2.69.

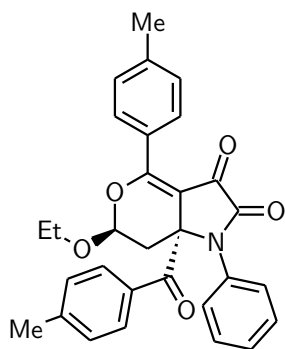


2-(2,5-Диметилбензоил)-7-(2,5-диметилфенил)-3-(4-метилфенил)-8,10-диокса-3-азатрицикло-[7.4.0.0^{2,6}]тридек-6-ен-4,5-дион (7e):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.11 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVj** и 112 мг (1.33 ммоль) 3,4-дигидро-2*H*-пирана **P2**. Выход 77%, т.пл. 203–205°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1723 (C2=O, C3=O),

1692 (C9b-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.30–1.70 гр.с (4H, 2CH₂), 2.08 с (6H, 2Me), 2.28 с (3H, Me), 2.30 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 3.18 м (1H, C9aH), 3.81 м (2H, C7H₂), 5.94 д (1H, C5aH, *J* = 3.0 Гц), 6.79–7.38 гр.с (10H, C₆H₄, 2C₆H₃). Найдено, %: C 76.20; H 6.19; N 2.58. C₃₄H₃₃NO₅. Вычислено, %: C 76.24; H 6.21; N 2.61.

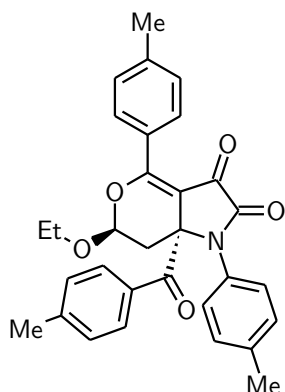
Синтез 6-алкокси-1,4-диароил-7а-ароил-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол -2,3-дионов (8). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **IV** в 50 мл абсолютного бензола добавляли раствор алкилвинилового эфира в 5 мл абсолютного бензола, выдерживали при температуре 60–70°C в течение 25–35 мин (до исчезновения ярко-красной окраски раствора), охлаждали, растворитель удаляли, образовавшийся осадок чистили перекристаллизацией из смеси растворителей бензол-петролейный эфир (т.кип 70-100°C) в соотношении 1 : 1.



4-(4-Толил)-7а-(4-толуоил)-1-фенил-6-этокси-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дион (8а):

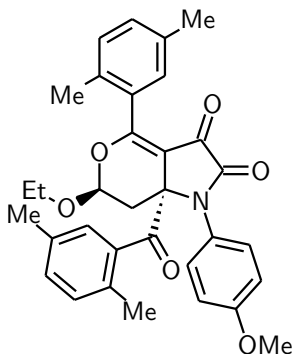
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVe** и 132 мг (1.83 ммоль) этилвинилового эфира **P3a**. Выход 89%, т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1723 (C2=O, C3=O), 1674 (C7a-C=O). Спектр ЯМР

¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.25 т (3H, Me, *J* = 7.2 Гц), 2.37 с (3H, Me), 2.41 с (3H, Me), 2.42 д.д (1H, C7H₂, *J* = 12.4, 8.8 Гц), 3.04 д.д (1H, C7H₂, *J* = 12.4, 5.2 Гц), 3.81 с (3H, OMe), 3.84 м (1H, OCH₂), 4.08 м (1H, OCH₂), 5.83 д.д (1H, C6H, *J* = 8.8, 5.2 Гц), 6.95–7.29 гр.с (10H, C₆H₄ + 2C₆H₃). Найдено, %: C 74.79; H 5.67; N 2.87. C₃₀H₂₇NO₅. Вычислено, %: C 74.83; H 5.65; N 2.91.



1,4-Ди(4-толил)-7а-(4-толуил)-6-этокси-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дион (8b):

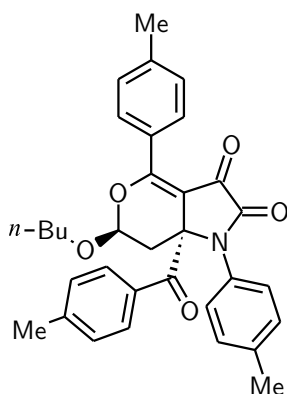
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 128 мг (1.77 ммоль) этилвинилового эфира **P3a**. Выход 92%, т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1736 (C2=O), 1727 (C3=O), 1680 (C7a-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.25 т (3H, Me, *J*=7.0 Гц), 2.31 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 2.37 д.д (1H, C7H₂, *J*=12.8, 8.8 Гц), 2.41 с (3H, Me), 3.05 д.д (1H, C7H₂, *J*=12.8, 4.9 Гц), 3.84 м (1H, OCH₂) 4.08 м (1H, OCH₂), 5.82 д.д (1H, C6H, *J*=8.8, 4.9 Гц), 6.97–7.72 гр.с (12H, 3C₆H₄). Найдено, %: С 75.15; Н 5.86; N 2.79. С₃₁Н₂₉NO₅. Вычислено, %: С 75.13; Н 5.90; N 2.83.



7а-(2,5-Диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метоксифенил)-6-этокси-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дион (8с):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.07 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVk** и 116 мг (1.61 ммоль) этилвинилового эфира **P3a**. Выход 86%, т.пл. 151–152°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1721 (C2=O, C3=O), 1686 (C7a-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.:

1.18 т (3H, Me, *J*=6.8 Гц), 2.04 с (3H, Me), 2.06 с (3H, Me), 2.18 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.38 д.д (1H, C7H₂, *J*=12.8, 9.6 Гц), 2.96 д.д (1H, C7H₂, *J*=12.8, 4.2 Гц), 3.77 м (1H, OCH₂) 3.81 с (3H, OMe), 3.94 м (1H, OCH₂), 5.64 д.д (1H, C6H, *J*=9.6, 4.2 Гц), 6.95–7.29 гр.с (10H, C₆H₄ + 2C₆H₃). Найдено, %: С 73.41; Н 6.18; N 2.63. С₃₃Н₃₃NO₆. Вычислено, %: С 73.45; Н 6.16; N 2.60.



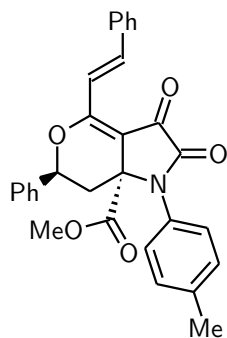
6-Бутокси-1,4-ди(4-толил)-7а-(4-толуил)-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3-дион (8d):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 118 мг (1.18 ммоль) бутилвинилового эфира **P3b**. Выход 78%, т.пл. 150–151°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720 (C2=O, C3=O), 1684 (C7a-C=O). Спектр ЯМР

1H (DMCO-d₆), δ , м.д.: 0.92 т (3H, Me, $J=7.2$ Гц), 1.39 м (2H, CH₂), 1.60 м (2H, CH₂), 2.31 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 2.41 с (3H, Me), 3.04 д.д (1H, C7H₂, $J=12.4$, 4.8 Гц), 3.34 д.д. (1H, C7H₂, $J=12.4$, 8.8 Гц), 3.78 м (1H, OCH₂), 4.03 м (1H, OCH₂), 5.80 д.д (1H, C6H, $J=8.8$, 4.8 Гц), 6.97–7.72 гр.с (12H, 3C₆H₄). Найдено, %: C 75.71; H 6.31; N 2.63. C₃₃H₃₃NO₅. Вычислено, %: C 75.69; H 6.35; N 2.67.

Синтез метил 1-арил-2,3-диоксо-6-фенил-4-[(E)-2-фенилэтенил]-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-*b*]пиррол-7а-карбоксилатов 9.

Общая методика. К раствору 1H-пиррол-2,3-диона V в 30 мл абсолютного *n*-ксилола добавляли раствор стирола (P1) в 5 мл абсолютного *n*-ксилола, кипятили 9 часов, охлаждали и отфильтровывали образовавшийся осадок. Продукт чистили перекристаллизацией из толуола.



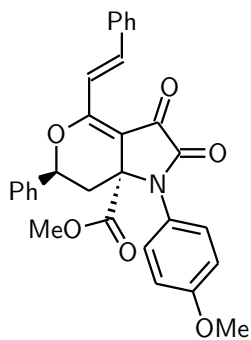
Метил 1-(4-метилфенил)-2,3-диоксо-6-фенил-4-[(E)-2-фенилэтенил]-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано[4,3-

***b*]пиррол-7а-карбоксилат (9а):** получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона Vb и 208 мг (2.00 ммоль) стирола (P1). Выход 79%, т.пл. 248–249°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1741 (C2=O), 1728 (COOMe), 1697 (C3=O), 1622 (CH=CH).

Спектр ЯМР 1H (DMCO-d₆), δ , м.д.: 2.32 с (3H, Me), 2.47 т (1H, $J=12.6$ Гц), 2.62 д.д. (1H, $J=12.9$, 2.9 Гц), 3.79 с (3H, COOMe), 5.58 д.д. (1H, $J=12.2$, 2.7 Гц), 7.10–7.75 гр.с (14H, 2Ph + C₆H₄), 7.54 д (1H, -CH=CH-Ph, $J=16.1$ Гц), 7.88 д (1H, -CH=CH-Ph, $J=16.1$ Гц).

Рентгеноструктурный анализ соединения 9а проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur R-Mo с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 293(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался желтый призматический монокристалл размером 0.30 × 0.20 × 0.15 мм. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [200]. На углах рассеяния $3.28 < \theta < 25.11^\circ$ собрано 11889 отражений, из них 6662 независимых (R_{int} 0.0438), 3230 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.00^\circ$ составляет 99.8%. Кристалл триклинный, пр.гр. P-1, параметры ячейки: a 9.9731(15) Å, b 11.2868(14) Å, c 14.1702(18) Å,

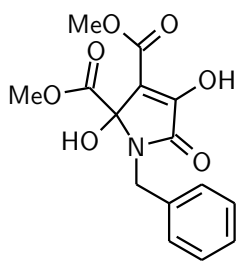
α 81.228(10)°, β 70.078(13)°, γ 72.113(12)°, $V = 1425.1(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{calc} = 1.241$ g/cm³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. Соединение **9a** кристаллизуется в эквимольном соотношении с молекулой *n*-ксилола. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.1709 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1351 (для всех отражений), wR^2 0.1709 (для $I > 2\sigma(I)$), wR^2 0.2203 (для всех отражений) при факторе добротности S 0.976.



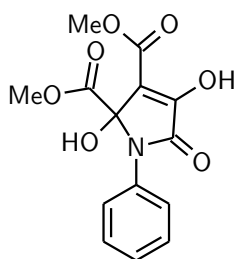
Метил 1-(4-метоксифенил)-2,3-диоксо-6-фенил-4-[(E)-2-фенилэтенيل]-1,2,3,6,7,7а-гексагидропирано-[4,3-*b*]пиррол-7а-карбоксилат (9b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vc** и 200 мг (1.92 ммоль) стирола (**P1**). Выход 81%, т.пл. 236–237°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1742 (C=O), 1729 (COOMe), 1694 (C3=O), 1622 (CH=CH).

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.49 т (1H, $J = 12.6$ Гц), 2.60 д.д. (1H, $J = 12.8, 2.8$ Гц), 3.77 с (3H, OMe), 3.80 с (3H, COOMe), 5.56 д.д. (1H, $J = 12.1, 2.6$ Гц), 6.94–7.79 гр.с. (14H, 2Ph + C₆H₄), 7.54 д (1H, -CH=CH-Ph, $J = 16.1$ Гц), 7.88 д (1H, -CH=CH-Ph, $J = 16.1$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 34.0 (C7), 53.7 (COOMe), 55.3 (OMe), 62.5 (C7a), 78.1 (C6), 106.3 (C3a), 114.8–139.4 (C_{arom} + -CH=CH-), 159.2 (C-OMe), 159.7 (COOMe), 162.3 (C2), 170.2 (C4), 181.0 (C3).

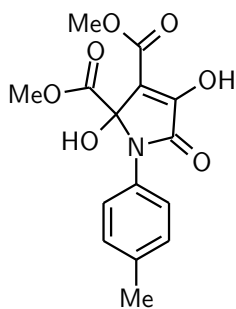
Синтез диметил 2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилатов 10. Общая методика. К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в абсолютном бензоле (15 мл) добавляли две капли воды, взбалтывали при комнатной температуре в течение 10-15 секунд (до исчезновения окраски пирролдиона) и оставляли на 9-10 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили.



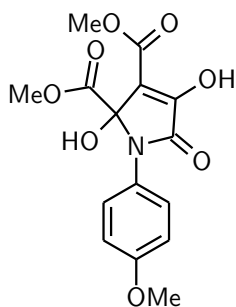
Диметил 1-бензил-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (10a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa**. Выход 92%, т.пл. 149–150°C (бензол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3150, 1732, 1707, 1649. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.10 с (3H, COOMe), 3.65 с (3H, COOMe), 4.23 д (1H, CH₂), 4.68 д (1H, CH₂), 7.10 уш.с (1H, OH), 7.18–7.30 гр.с (5H, C₆H₅), 12.34 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 56.02; Н 4.72; N 4.32. C₁₅H₁₅NO₇. Вычислено, %: С 56.08; Н 4.71; N 4.36.



Диметил 2,4-дигидрокси-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (10b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIb**. Выход 94%, т.пл. 150–151°C (бензол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3121, 1763, 1732, 1690. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.59 с (3H, COOMe), 3.70 с (3H, COOMe), 7.30–7.45 гр.с (5H, C₆H₄ + OH), 12.45 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 54.70; Н 4.22; N 4.52. C₁₄H₁₃NO₇. Вычислено, %: С 54.73; Н 4.26; N 4.56.

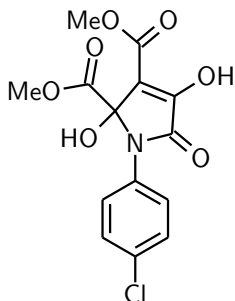


Диметил 2,4-дигидрокси-1-(4-метилфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (10c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc**. Выход 93%, т.пл. 163–164°C (бензол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200, 1767, 1732, 1690. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.31 с (3H, Me), 3.59 с (3H, COOMe), 3.69 с (3H, COOMe), 7.20–7.24 гр.с (5H, C₆H₄ + OH), 12.40 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 56.14; Н 4.70; N 4.39. C₁₅H₁₅NO₇. Вычислено, %: С 56.08; Н 4.71; N 4.36.

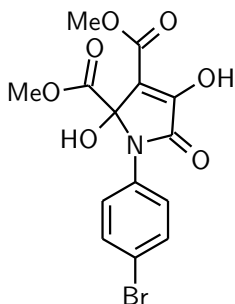


Диметил эфир 2,4-дигидрокси-1-(4-метоксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (10d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIId**. Выход 91%, т.пл. 150–151°C (бензол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200, 1767, 1727, 1711, 1680. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.:

3.60 с (3H, COOMe), 3.69 с (3H, COOMe), 3.77 с (3H, OMe), 6.98–7.19 гр.с (5H, C₆H₄ + OH), 12.37 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 53.37; Н 4.46; N 4.12. C₁₅H₁₅NO₈. Вычислено, %: С 53.42; Н 4.48; N 4.15.

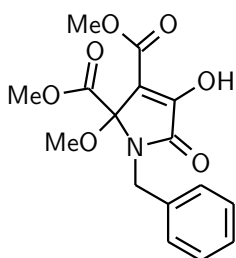


Диметил 2,4-дигидрокси-1-(4-хлорфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (10e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.46 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIe**. Выход 97%, т.пл. 164–165°C (бензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3121, 1769, 1730, 1711, 1678. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.60 с (3H, COOMe), 3.70 с (3H, COOMe), 7.44–7.52 гр.с (5H, C₆H₄ + OH), 12.56 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 49.15; Н 3.52; N 4.06. C₁₄H₁₂ClNO₇. Вычислено, %: С 49.21; Н 3.54; N 4.10.



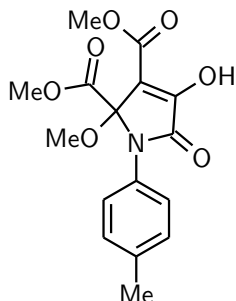
Диметил 2,4-дигидрокси-1-(4-бромфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (10f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.29 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIe**. Выход 95%, т.пл. 147–148°C (бензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3121, 1765, 1728, 1711, 1680. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.60 с (3H, COOMe), 3.68 с (3H, COOMe), 7.28–7.46 гр.с (5H, C₆H₄ + OH), 12.46 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 49.15; Н 3.52; N 4.06. C₁₄H₁₂BrNO₇. Вычислено, %: С 43.54; Н 3.13; N 3.63.

Синтез диметил 4-гидрокси-2-метокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилатов 11. Общая методика. К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **III** в абсолютном бензоле (20 мл) добавляли две капли метанола, взбалтывали при комнатной температуре в течение 10 секунд (до исчезновения окраски исходного 1H-пиррол-2,3-диона) и оставляли на 9-10 часов при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили.



Диметил 1-бензил-4-гидрокси-2-метокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (11a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa**. Выход 84%, т.пл. 129–130°C (бензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3158, 1773, 1723, 1707,

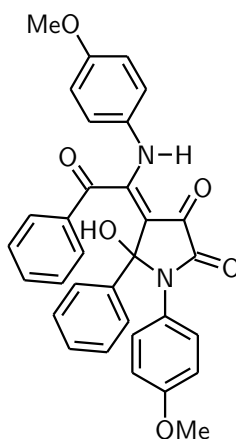
1682. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.90 с (3H, OMe), 3.15 с (3H, COOMe), 3.65 с (3H, COOMe), 4.11 д (1H, CH_2), 4.65 д (1H, CH_2), 7.17–7.31 гр.с (5H, C_6H_5), 12.44 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 57.25; Н 5.06; N 4.14. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_7$. Вычислено, %: С 57.31; Н 5.11; N 4.18.



Диметил 4-гидрокси-1-(4-метилфенил)-2-метокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (11b):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc**. Выход 91%, т.пл. 131–132°C (бензол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3193, 1779, 1730, 1703, 1688. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.31 с (3H, Me), 3.15 с (3H, OMe), 3.59 с (3H, COOMe), 3.70 с (3H, COOMe), 7.18–7.24 гр.с (4H, C_6H_4), 12.96 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 57.27; Н 5.04; N 4.13. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_7$. Вычислено, %: С 57.31; Н 5.11; N 4.18.

Синтез (4Z)-1,5-диарил-5-гидрокси-4-[1-ариламино-2-арил-2-оксо-этилиден]-пирролидин-2,3-дионов 12. *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **IV** в 15 мл абсолютного хлороформа добавляли раствор амина в 5 мл абсолютного хлороформа, выдерживали при комнатной температуре в течение 8-10 часов, удаляли растворитель, остаток растирали с этанолом. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.



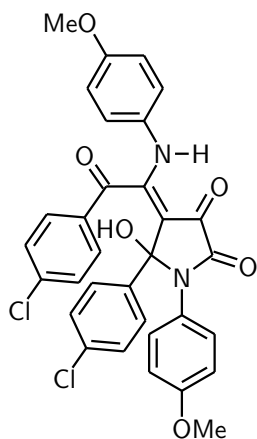
(4Z)-5-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-4-{1-[(4-метоксифенил)амино]-2-оксо-2-фенилэтилиден}-5-фе-

нилпирролидин-2,3-дион (12a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVc** и 150 мг (1.22 ммоль) *n*-анизидина. Перекристаллизовывали из смеси растворителей этилацетат-метанол в соотношении 1 : 1. Выход 79%, т.пл. 153–154°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300, 1701, 1677, 1647. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.59 с

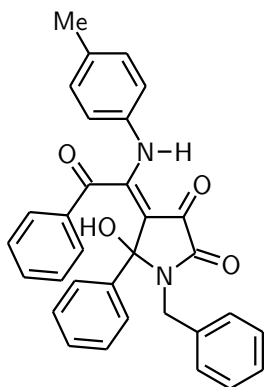
(3H, OMe), 3.69 с (3H, OMe), 6.88–7.43 гр.с (19H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4 + \text{OH}$), 12.29 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 71.83; Н 4.85; N 5.18. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 71.90; Н 4.90; N 5.24.

Рентгеноструктурное исследование соединения 12a. Желтые хо-

рошо ограненные кристаллы принадлежат к триклинной сигонии: $a = 9.951(4)$, $b = 10.698(5)$, $c = 14.335(6)$ Å, $\alpha = 75.34(4)$, $\beta = 75.23(3)$, $\gamma = 88.640(10)$, $V = 1426.2(11)$ Å³, $M = 566.59$, $d_{calc} = 1.319$ г/см³, $Z = 2$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $MoK\alpha$ -излучении. Мах $2\theta = 50.18^\circ(94.7\%)$. Измерено 5621 отражений, из которых 4823 независимых [$R_{int} = 0.0265$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.093$ mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и позиционные параметры уточнены по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 завершено при $R^1 = 0.0510$ и $wR^2 = 0.1219$ по 3007 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. Число уточняемых параметров 424. $Goof = 1.041$.

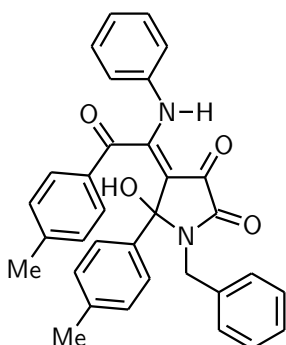


(4Z)-5-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-4-{1-[(4-метоксифенил)амино]-2-оксо-2-(4-хлорфенил)-этилиден}-5-(4-хлорфенил)пирролидин-2,3-дион (12b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.04 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IV** и 128 мг (1.04 ммоль) *n*-анизидина. Выход 72%, т.пл. 200–201°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3310, 1705, 1680, 1650. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.69 с (3H, OMe), 3.75 с (3H, OMe), 6.60–7.95 гр.с (17H, 4C₆H₄ + OH), 12.18 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 63.61; Н 3.95; N 4.56. С₃₂H₂₄Cl₂N₂O₆. Вычислено, %: С 63.69; Н 4.01; N 4.64.



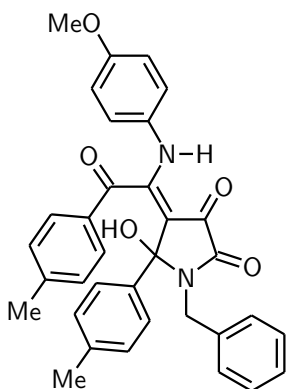
(4Z)-1-бензил-5-гидрокси-5-фенил-4-{1-[(4-метилфенил)амино]-2-оксо-2-фенилэтилиден}пирролидин-2,3-дион (12c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 135 мг (1.26 ммоль) бензиламина. Выход 78%, т.пл. 181–182°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3315, 1707, 1682, 1648. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.13 с (3H, Me), 3.77 с (3H, OH), 4.14 д (1H,

CH_2 , $J=14.7$ Гц), 4.56 м (1H, CH_2), 6.64–7.70 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.17 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 76.54; Н 5.25; N 5.56. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 76.48; Н 5.21; N 5.57.



(4Z)-1-бензил-5-гидрокси-4-[1-(фениламино)-2-оксо-2-(4-метилфенил)этилиден]-5-(4-метилфенил)пирролидин-2,3-дион (12d):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVe** и 131 мг (1.22 ммоль) бензиламина. Выход 84%, т.пл. 180–181°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3315, 1702, 1680, 1653. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.96 с (3H, Me), 2.23 с (3H, Me), 3.72 с (3H, OH), 4.09 д (1H, CH_2 , $J=14.8$ Гц), 4.58 м (1H, CH_2), 6.57–7.24 гр.с (18H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.18 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 76.65; Н 5.48; N 5.37. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 76.73; Н 5.46; N 5.42.

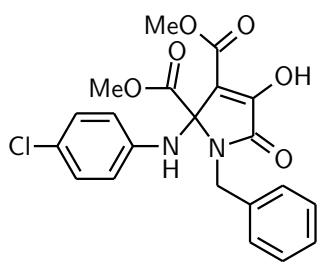


(4Z)-1-бензил-5-гидрокси-5-(4-метилфенил)-4-{1-[(4-метоксифенил)амино]-2-оксо-2-(4-метилфенил)этилиден]пирролидин-2,3-дион (12e):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVg** и 122 мг (1.14 ммоль) бензиламина. Выход 86%, т.пл. 177–178°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3310, 1705, 1675, 1650. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.97 с (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 3.58 с (3H, OH), 4.07 д (1H, CH_2 , $J=14.9$ Гц), 4.58 м (1H, CH_2), 6.51–7.22 гр.с (17H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_6\text{H}_4$), 12.11 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 74.76; Н 5.50; N 5.10. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 74.71; Н 5.53; N 5.12.

Синтез диметил 4-гидрокси-5-оксо-2-(ариламино)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбксилатов (13). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **III** в 30 мл бензола добавляли раствор ариламина в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 3–4 мин (до исчезновения окраски исходного 1H-пиррол-2,3-диона), затем выдерживали при комнатной температуре в течение 5–6 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали на фильтре смесью растворителей бензол-гексан в

соотношении 1 : 1.



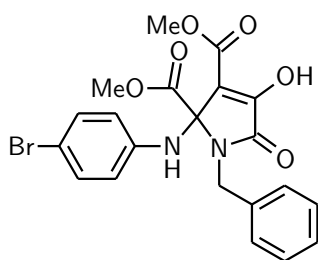
Диметил 1-бензил-4-гидрокси-5-оксо-2-[(4-хлорфенил)амино]-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (13a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 199 мг (1.56 ммоль) *n*-хлоранилина.

Выход 91%, т.пл. 153–154°C. ИК спектр, ν , см^{-1} :

3399, 3164, 1744, 1692, 1676. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.11 с (3H, COOMe), 3.55 с (3H, COOMe), 4.11 д (1H, CH_2 , J 15.2 Гц), 4.77 д (1H, CH_2 , J 15.2 Гц), 6.25 с (1H, NH), 6.66–7.32 гр.с (9H, C_6H_5 + C_6H_4), 11.71 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 41.83, 51.14, 51.97, 76.02, 108.31, 118.14–128.44, 135.52, 142.33, 155.89, 161.35, 164.43, 167.68. Найдено, %: C 58.58; H 4.47; N 8.20. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 58.54; H 4.45; N 8.23.

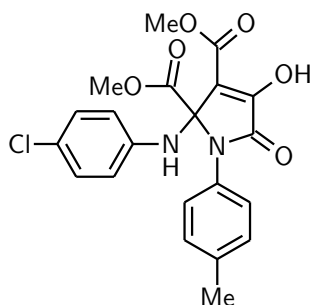
Рентгеноструктурный анализ соединения **13a** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur R-Mo с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, Т 293(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался бесцветный призматический монокристалл размером $0.20 \times 0.15 \times 0.1$ мм. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK. На углах рассеяния $2.85 < \theta < 29.47^\circ$ собрано 14286 отражений, из них 5791 независимых (R_{int} 0.0688), 2376 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.00^\circ$ составляет 99.8 %. Кристалл моноклинный, пространственная группа P21/c, параметры ячейки: a 13.649(4) Å, b 25.246(7) Å, c 7.3150(17) Å, α 90.00°, β 99.12(2)°, γ 90.00°, $V = 2488.7(12)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.150$ g/cm³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1). Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F2. Атомы водорода, за исключением водорода группы OH, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0750 (для $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.1580 (для всех отражений), wR_2 0.1915 (для $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.2480 (для всех отражений) при факторе добротности

S 0.915.



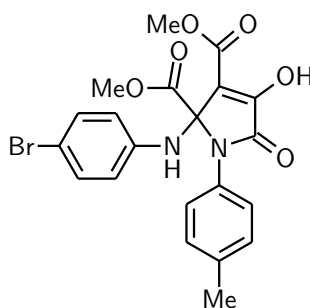
Диметил 1-бензил-2-[(4-бромфенил)амино]-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (13b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 268 мг (1.56 ммоль) *n*-броманилина.

Выход 94%, т.пл. 139–140°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3397, 3175, 1748, 1732, 1682. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.11 с (3H, COOMe), 3.55 с (3H, COOMe), 4.10 д (1H, CH_2 , J 15.3 Гц), 4.76 д (1H, CH_2 , J 15.3 Гц), 6.26 с (1H, NH), 6.60–7.32 гр.с (9H, C_6H_5 + C_6H_4), 10.17 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 53.01; H 3.99; N 5.85. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 53.07; H 4.03; N 5.89.



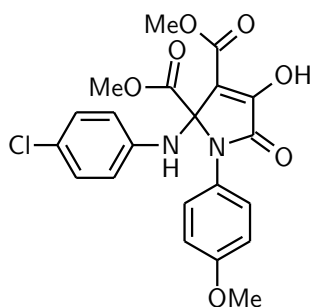
Диметил 1-(4-метилфенил)-2-[(4-хлорфенил)-амино]-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (13c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 199 мг (1.56 ммоль) *n*-хлоранилина.

Выход 88%, т.пл. 146–147°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3370, 3310, 1757, 1734, 1686, 1655. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 3.59 с (3H, COOMe), 3.75 с (3H, COOMe), 6.28 с (1H, NH), 6.78–7.23 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.17 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 58.49; H 4.41; N 8.18. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 58.54; H 4.45; N 8.23.



Диметил 2-[(4-бромфенил)амино]-4-гидрокси-1-(4-метилфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (13d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 268 мг (1.56 ммоль) *n*-броманилина.

Выход 86%, т.пл. 142–143°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3370, 3310, 1757, 1732, 1686, 1655. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 3.59 с (3H, COOMe), 3.75 с (3H, COOMe), 6.29 с (1H, NH), 6.73–7.30 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 11.57 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 53.00; H 3.97; N 5.87. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 53.07; H 4.03; N 5.89.

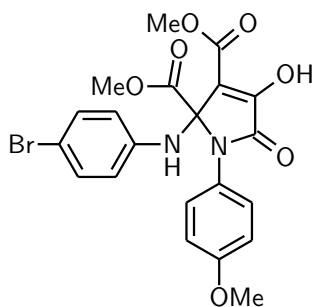


Диметил

1-(4-метоксифенил)-2-[(4-

хлорфенил)амино]-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилат (13e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**d и 189 мг (1.48 ммоль) *n*-хлоранилина. Выход 89%, т.пл. 144–145°C.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3399, 3285, 1752, 1727, 1692, 1655. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.58 с (3H, OMe), 3.74 (3H, COOMe), 3.75 (3H, COOMe), 6.27 с (1H, NH), 6.78–7.19 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 11.13 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 56.48; H 4.31; N 6.25. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 56.45; H 4.29; N 6.27.



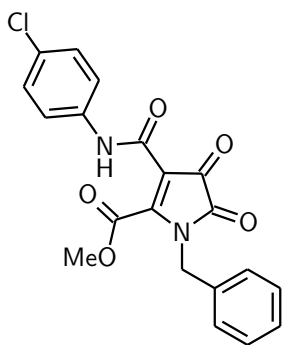
Диметил 2-[(4-бромфенил)амино]-4-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-

2,3-дикарбоксилат (13f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**d и 255 мг (1.48 ммоль) *n*-броманилина. Выход 91%, т.пл. 149–150°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

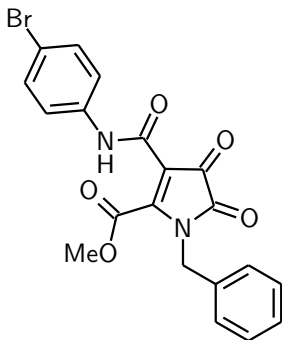
3399, 3281, 1754, 1727, 1692, 1655. Спектр ЯМР

^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.59 с (3H, OMe), 3.74 (3H, COOMe), 3.75 (3H, COOMe), 6.29 с (1H, NH), 6.74–7.31 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.16 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 51.40; H 3.94; N 5.64. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 51.34; H 3.90; N 5.70.

Синтез метил 1-бензил-3-(арилкарбамоил)-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов (14). *Общая методика.* К раствору 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 15 мл безводного толуола добавляли раствор ариламина в 10 мл безводного толуола. Полученный раствор кипятили в течение 4 ч, охлаждали, отфильтровывали образовавшийся осадок (дианилид щавелевой кислоты), отгоняли 15 мл растворителя, добавляли 10 мл безводного петролейного эфира (т.кип 40–70°C), образовавшийся осадок отфильтровывали, и перекристаллизовывали из смеси безводных растворителей бензол-гексан в соотношении 1 : 1.

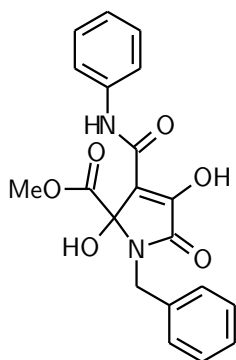


Метил 1-бензил-3-[(4-хлорфенил)карбамоил]-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (14a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 199 мг (1.56 ммоль) *p*-хлоранилина. Выход 84%, т.пл. 215–216°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3327, 1772, 1740, 1716, 1670. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.83 с (3H, COOMe), 4.79 с (2H, CH_2Ph), 7.24–7.52 гр.с (9H, C_6H_5 + C_6H_4), 8.72 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 45.80, 53.91, 121.37–135.65, 156.28, 156.64, 160.33, 165.73, 180.83. Найдено, %: C 60.28; H 3.72; N 6.96. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 60.23; H 3.79; N 7.02.

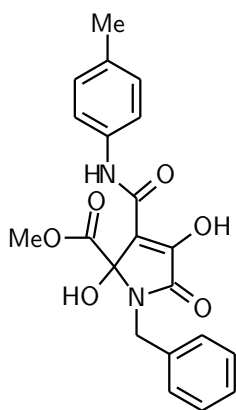


Метил 1-бензил-3-[(4-бромфенил)карбамоил]-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (14b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 268 мг (1.56 ммоль) *p*-броманилина. Выход 89%, т.пл. 225–226°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3328, 1769, 1740, 1717, 1671. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.83 с (3H, COOMe), 4.79 с (2H, CH_2Ph), 7.23–7.47 гр.с (9H, C_6H_5 + C_6H_4), 8.72 с (1H, NH). Найдено, %: C 54.11; H 3.43; N 6.27. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 54.19; H 3.41; N 6.32.

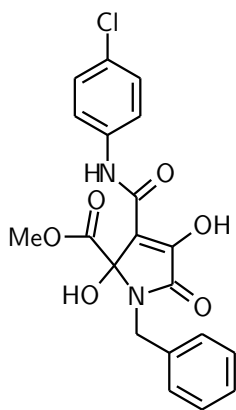
Синтез метил 2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(арилкарбамоил)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов (15). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **73** в 15 мл безводного толуола добавляли раствор ариламина в 10 мл безводного толуола. Полученный раствор кипятили в течение 4 ч, охлаждали, отфильтровывали образовавшийся осадок (дианилид щавелевой кислоты). К фильтрату добавляли 2 капли воды и 10 мл петролейного эфира (т.кип 40–70°C), образовавшийся осадок отфильтровывали, и перекристаллизовывали из водного бензола.



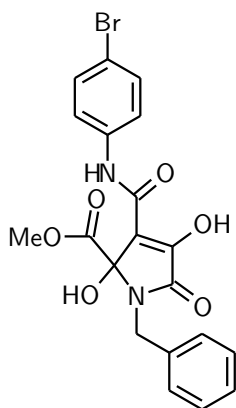
Метил 1-бензил-2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(фенилкарбамоил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (15a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 145 мг (1.56 ммоль) анилина. Выход 74%, т.пл. 193–194°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : . Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.12 с (3H, COOMe), 4.26 д (1H, CH_2 , J 15.3 Гц), 4.70 д (1H, CH_2 , J 15.3 Гц), 7.06–7.59 гр.с (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 9.15 с (1H, NH). Найдено, %: C 62.78; H 4.71; N 7.31. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 62.82; H 4.74; N 7.33.



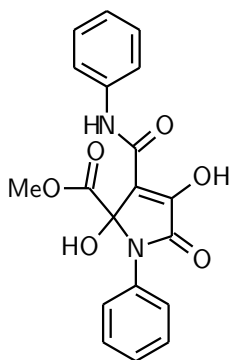
Метил 1-бензил-2,4-дигидрокси-3-[(4-метилфенил)карбамоил]-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (15b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 167 мг (1.56 ммоль) *n*-толуидина. Выход 69%, т.пл. 190–191°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : . Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.25 с (3H, Me), 3.11 с (3H, COOMe), 4.24 д (1H, CH_2 , J 15.6 Гц), 4.68 д (1H, CH_2 , J 15.6 Гц), 7.11–7.47 гр.с (9H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 9.07 с (1H, NH). Найдено, %: C 63.58; H 5.11; N 7.02. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 63.63; H 5.09; N 7.07.



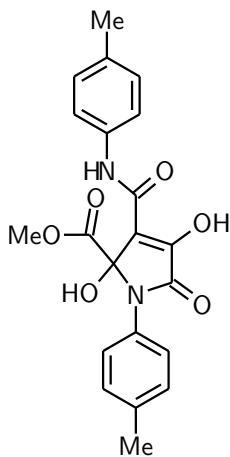
Метил 1-бензил-2,4-дигидрокси-5-оксо-3-[(4-хлорфенил)карбамоил]-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (15c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 199 мг (1.56 ммоль) *n*-хлоранилина. Выход 77%, т.пл. 212–213°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : . Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.11 с (3H, COOMe), 4.25 д (1H, CH_2 , J 15.9 Гц), 4.68 д (1H, CH_2 , J 15.9 Гц), 7.21–7.64 гр.с (9H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 9.34 с (1H, NH). Найдено, %: C 57.61; H 4.14; N 6.69. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 57.63; H 4.11; N 6.72.



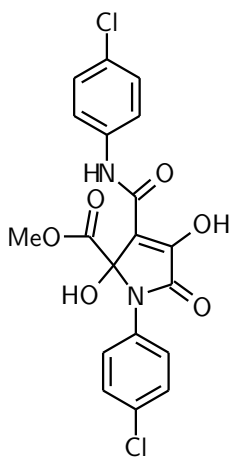
Метил 1-бензил-3-[(4-бромфенил)карбамоил]-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (15d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 268 мг (1.56 ммоль) *n*-броманилина. Выход 78%, т.пл. 201–202°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: . Спектр ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.12 с (3H, COOMe), 4.25 д (1H, CH₂, *J* 15.7 Гц), 4.69 д (1H, CH₂, *J* 15.7 Гц), 7.21–7.60 гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 9.33 с (1H, NH). Найдено, %: С 52.05; Н 3.68; N 6.03. C₂₀H₁₇BrN₂O₆. Вычислено, %: С 52.08; Н 3.71; N 6.07.



Метил 2,4-дигидрокси-1-фенил-3-(фенилкарбамоил)-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (15e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 152 мг (1.63 ммоль) анилина. Реакционную массу кипятили в течение 7 часов. Выход 64%, т.пл. 127–128°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: . Спектр ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.61 с (3H, COOMe), 7.09–7.63 гр.с (10H, 2C₆H₅), 9.29 с (1H, NH). Найдено, %: С 61.99; Н 4.39; N 7.56. C₁₉H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 61.95; Н 4.38; N 7.61.



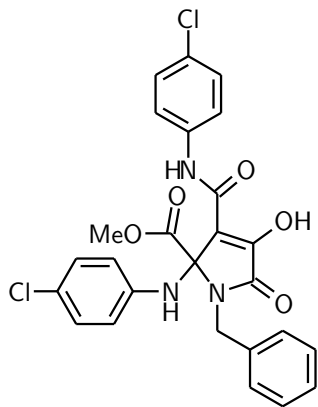
Метил 2,4-дигидрокси-1-(4-метилфенил)-3-[(4-метилфенил)карбамоил]-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (15f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 167 мг (1.56 ммоль) *n*-толуидина. Реакционную массу кипятили в течение 8 часов. Выход 55%, т.пл. 143–144°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: . Спектр ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.26 с (3H, Me), 2.31 с (3H, Me), 3.60 с (3H, COOMe), 7.13–7.51 гр.с (8H, 2C₆H₄), 9.17 с (1H, NH). Найдено, %: С 63.55; Н 5.02; N 7.09. C₂₁H₂₀N₂O₆. Вычислено, %: С 63.63; Н 5.09; N 7.07.



Метил 2,4-дигидрокси-1-(4-хлорфенил)-3-[(4-хлорфенил)карбамоил]-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (15g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.46 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIe** и 186 мг (1.46 ммоль) *n*-хлоранилина. Реакционную массу кипятили в течение 8 часов. Выход 51%, т.пл. 223–224°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : . Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.60 с (3H, COOMe), 7.37–7.68 гр.с (8H, 2C₆H₄), 9.60 с (1H, NH). Найдено, %: С 52.16; Н 3.25; N 6.37.

C₁₉H₁₄Cl₂N₂O₆. Вычислено, %: С 52.19; Н 3.23; N 6.41.

Синтез метил 4-ариламино-2гидрокси-5-оксо-3-(арилкарбамоил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилатов (16). *Общая методика.* К раствору соединения **14** в 15 мл безводного бензола добавляли при перемешивании раствор ариламина в 10 мл безводного бензола и выдерживали при комнатной температуре 4-5 часов. Затем добавляли 5 мл петролейного эфира (т.кип 40–70°C), отфильтровывали и перекристаллизовывали образовавшийся осадок из бензола.



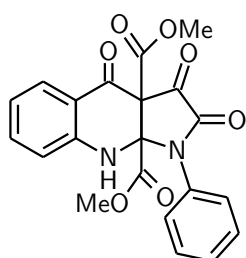
Метил 2-[(4-хлорфенил)амино]-1-бензил-4-гидрокси-5-оксо-3-[(4-хлорфенил)карбамоил]-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (16a):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.25 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **14a** и 160 мг (1.25 ммоль) *n*-хлоранилина. Выход 96%, т.пл. 158–159°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : . Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 78%: 3.13 с (3H, COOMe), 4.10 д (1H, CH₂Ph, J = 15.2 Гц), 4.77 д (1H, CH₂Ph, J = 15.2 Гц), 6.74–7.57 гр.с. (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 9.53 с (1H, NH); 22%: 3.14 с (3H, COOMe), 4.23 д (1H, CH₂Ph, J = 15.5 Гц), 4.71 д (1H, CH₂Ph, J = 15.5 Гц), 6.83–7.66 гр.с. (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 9.35 с (1H, NH). Найдено, %: С 59.37; Н 4.05; N 7.92. C₂₆H₂₁Cl₂N₃O₅. Вычислено, %: С 59.33; Н 4.02; N 7.98.

Рентгеноструктурный анализ соединения **16a** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur R-Мо с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, Т 293(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался

желтый призматический монокристалл размером $0.25 \times 0.20 \times 0.15$ мм. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [202]. На углах рассеяния $3.16 < \theta < 29.32^\circ$ собрано 11524 отражений, из них 6897 независимых (R_{int} 0.0391), 5383 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.00^\circ$ составляет 99.8 %. Кристалл триклинный, пространственная группа P-1, параметры ячейки: a 11.5232(12) Å, b 12.2406(11) Å, c 13.1777(14) Å, α 107.769(9)°, β 100.333(9)°, γ 115.053°, $V = 1497.4(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{calc} = 1.341$ g/cm³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1). Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F2. Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0585 (для $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.0742 (для всех отражений), wR_2 0.1634 (для $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1770 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.021.

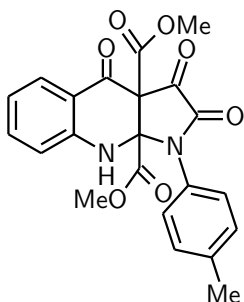
Синтез диметил 1-арил-2,3,4-триоксо-1,2,3,3а,4,9,9а-гептагидропирроло[2,3-*b*]хинолин-3а,9а-дикарбоксилатов (17). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл безводного толуола добавляли раствор антраниловой кислоты (**P8**) в 10 мл безводного толуола и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 мин. Затем добавляли эквимольное количество циклогексилкарбодиимида (**P9**), кипятили в течение 3 ч, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся осадок (дициклогексилмочевину). Из раствора отгоняли 20 мл растворителя, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся осадок (соединение **17**). Продукт чистили перекристаллизацией из подходящего растворителя.



Диметил 2,3,4-триоксо-1-фенил-1,2,3,3а,4,9,9а-гептагидропирроло[2,3-*b*]хинолин-3а,9а-дикарбоксилат

(17а): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.73 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 237 мг (1.73 ммоль) антраниловой кислоты **P8**. Продукт

чистили перекристаллизацией из толуола. Выход 74%, т.пл. 191–192°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3390, 1784, 1770, 1732, 1723, 1667. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.75 с (3H, COOMe), 3.91 с (3H, COOMe), 6.85–7.77 гр.с (9H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$) 8.60 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 54.00 (OCH_3), 54.80 (OCH_3), 71.08 (C_{9a}), 78.49 (C_{3a}), 114.21–146.54, 158.11 (C_2), 161.21 (COOMe), 166.78 (COOMe), 177.23 (C_4), 182.09 (C_3). Найдено, %: C 61.82; H 3.99; N 6.84. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 61.77; H 3.95; N 6.86.

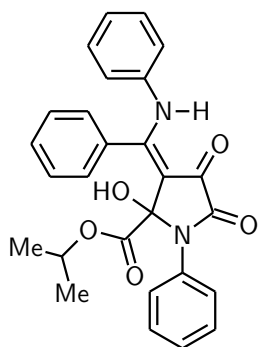


Диметил 1-(4-метилфенил)-2,3,4-триоксо-1,2,3,3а,4,9,9а-гептагидропирроло[2,3-*b*]хинолин-3а,9а-дикарбоксилат (17b):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.65 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 226 мг (1.65 ммоль) антраниловой кислоты **P8**. Продукт чистили перекристаллизацией из 1,4-диоксана. Выход 67%, т.пл. 219–220°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3366, 1780, 1769, 1736, 1725, 1664. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.33 с (3H, Me), 3.74 с (3H, COOMe), 3.89 с (3H, COOMe), 6.70–7.75 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$) 8.54 с (1H, NH). Найдено, %: C 62.61; H 4.35; N 6.59. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 62.56; H 4.30; N 6.63.

Синтез пропан-2-ил (3*Z*)-1-арил-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[фенил(ариламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилатов 18.

Общая методика. К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона в безводном хлороформе (10 мл) добавляли при перемешивании раствор ариламина в безводном хлороформа (5 мл) и выдерживали при комнатной температуре в течение 8-12 ч. Затем растворитель удаляли, остаток растирали с этанолом. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.

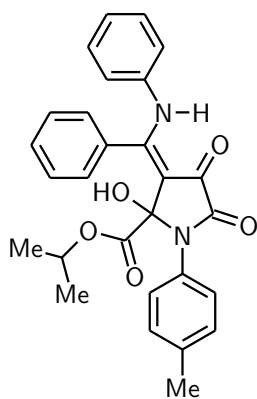


Пропан-2-ил (3*Z*)-2-гидрокси-4,5-диоксо-1-фенил-3-[фенил(фениламино)метилен]пирролидин-2-кар-

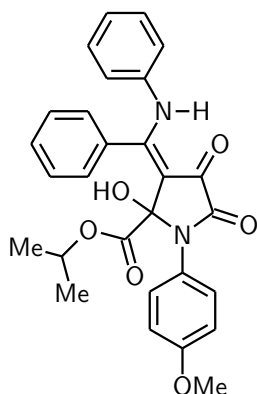
боксилат (18a): получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 93 мг (1.0 ммоль) анилина. Выход 83%, т.пл. 182–183°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3252 ш (OH, NH), 1754 (COO), 1723 ($\text{C}_5=\text{O}$), 1614 ($\text{C}_4=\text{O}$ в ВВС). Спектр ЯМР ^1H

(ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.73 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.82 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 4.32 м (1H, OCH, $J=6.4$ Гц), 6.88–7.43 гр.с (16H, $3C_6H_5$, OH), 12.67 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 74.04; H 5.27; N 6.24. $C_{27}H_{24}N_2O_5$. Вычислено, %: C 74.04; H 5.30; N 6.14.

Рентгеноструктурное исследование соединения 18a. Желтые хорошо ограненные кристаллы $C_{27}H_{24}N_2O_5 \cdot H_2O$ принадлежат к моноклинной сигонии: a 21.763(5), b 13.452(3), c 16.622(4) Å, β 96.46(2)°, V 4835.3(19) Å³, M 474.50, d_{calc} 1.304 г/см³, Z 8, пространственная группа $C2/c$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $MoK\alpha$ -излучении. $Max\ 2\theta = 49.98^\circ$ (86.6%). Всего измерено 3677 [$R(int) = 0.0411$] независимых отражений, из которых 2425 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu=0.093$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода гидроксильной группы, аминогруппы и молекулы воды локализованы из разностного синтеза. Остальные атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное уточнение (неводородных атомов) МНК проводили по программе SHELXL-97 завершено при $R1 = 0.0647$ и $wR2 = 0.1765$ по 2425 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $Goof = 0.992$.

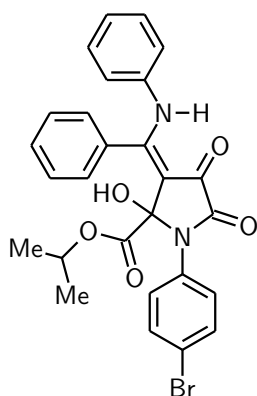


Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-1-(4-метилфенил)-3-[(4-метоксифенил)амино](фенил)метилен}-4,5-диоксо-пирролидин-2-карбоксилат (18b): получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 107 мг (1.0 ммоль) *p*-толуидина. Выход 74%, т.пл. 187–189°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3237 ш (OH, NH), 1753 (COO), 1721 (C5=O), 1619 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.76 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.85 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 2.28 с (3H, Me), 3.66 с (OMe), 4.33 м (1H, OCH, $J=6.4$ Гц), 6.71–7.40 гр.с (15H, $2C_6H_5 + C_6H_4 + OH$), 12.64 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 69.54; H 5.52; N 5.56. $C_{29}H_{28}N_2O_6$. Вычислено, %: C 69.59; H 5.64; N 5.60.



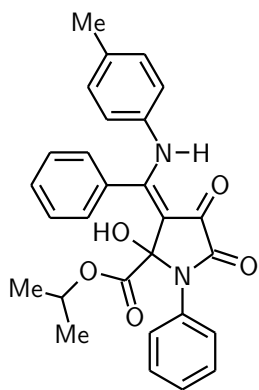
Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-4,5-диоксо-3-[фенил(фениламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилат (18с): получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 123 мг (1.0 ммоль) *n*-анизидина. *Второй метод:* К раствору 393 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** в 10 мл безводного толуола добавляли (Е)-(4-метоксифенил)[(4-бромфенил)метилен]амин

(**P10a**). Реакционную массу кипятили в течение 3 часов, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. Выход 79% (Выход по второму методу 71%), т.пл. 192–193°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3261 ш (ОН, NH), 1753 (COO), 1722 (C5=O), 1613 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.79 д (3H, Me, *J* = 6.4 Гц), 0.85 д (3H, Me, *J* = 6.4 Гц), 3.74 с (OMe), 4.34 м (1H, OCH, *J* = 6.4 Гц), 6.88–7.43 гр.с (15H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + OH), 12.67 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 20.86 (Me), 20.92 (Me), 55.20 (OMe), 69.32 (OCH), 87.62 (C2), 108.80 (C3), 113.80–160.90 (CAr + C3=C-NH), 161.71 (COO), 167.17 (C5), 179.80 (C4). Найдено, %: С 69.17; Н 5.43; N 5.72. C₂₈H₂₆N₂O₅. Вычислено, %: С 69.12; Н 5.39; N 5.76.

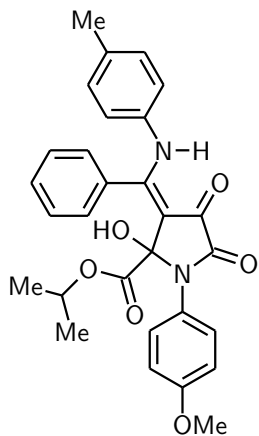


Пропан-2-ил (3Z)-1-(4-бромфенил)-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[фенил(фениламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилат (18d): получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 172 мг (1.0 ммоль) *n*-броманилина. Продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 88%, т.пл. 183–184°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3264 ш (ОН, NH), 1753 (COO), 1725 (C5=O), 1611 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР

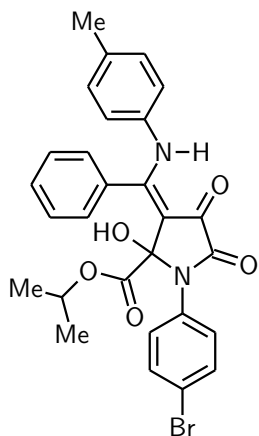
¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.73 д (3H, Me, *J* = 6.4 Гц), 0.85 д (3H, Me, *J* = 6.4 Гц), 4.33 м (1H, OCH, *J* = 6.4 Гц), 6.83–7.62 гр.с (15H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + OH), 12.68 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 60.65; Н 4.35; N 5.23. C₂₇H₂₃BrN₂O₅. Вычислено, %: С 60.57; Н 4.33; N 5.23.



Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-3-{[(4-метилфенил)амино](фенил)метилен}-4,5-диоксо-1-фенилпирролидин-2-карбоксилат (18e): получали согласно общей методике, исходя из 377 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIb** и 93 мг (1.0 ммоль) анилина. Продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 79%, т.пл. 192–193°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3246 ш (ОН, NH), 1755 (COO), 1724 (C5=O), 1616 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.73 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 0.82 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 2.18 с (3H, Me), 4.32 м (1H, OCH, J = 6.4 Гц), 6.77–7.42 гр.с (15H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + OH), 12.67 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 71.49; Н 5.63; N 6.02. C₂₈H₂₆N₂O₅. Вычислено, %: С 71.47; Н 5.57; N 5.95.

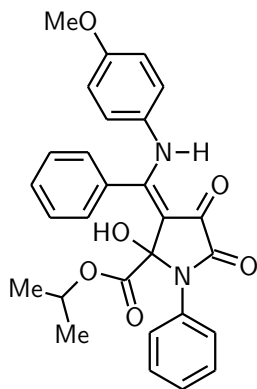


Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-3-{[(4-метилфенил)амино](фенил)метилен}-4,5-диоксопирролидин-2-карбоксилат (18f): получали согласно общей методике, исходя из 377 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIb** и 123 мг (1.0 ммоль) *p*-анизидина. Выход 80%, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3441 ш (ОН, NH), 1722 (COO, C5=O), 1618 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.79 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 0.85 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 2.18 с (3H, Me), 3.74 с (OMe), 4.34 м (1H, OCH, J = 6.4 Гц), 6.75–7.42 гр.с (14H, C₆H₅ + 2C₆H₄ + OH), 12.64 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 69.55; Н 5.52; N 5.73. C₂₉H₂₈N₂O₆. Вычислено, %: С 69.59; Н 5.64; N 5.60.

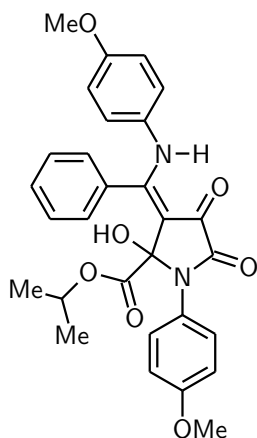


Пропан-2-ил (3Z)-1-(4-бромфенил)-2-гидрокси-3-{[(4-метилфенил)амино](фенил)метилен}-4,5-диоксопирролидин-2-карбоксилат (18g): получали согласно общей методике, исходя из 377 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIb** и 172 мг (1.0 ммоль) *p*-броманилина. Выход 85%, т.пл. 193–194°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3255 ш (ОН, NH), 1754 (COO), 1728 (C5=O), 1619 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.73 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 0.85 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 2.18 с (3H, Me), 4.33 м (1H, OCH, J = 6.4 Гц), 6.68–7.62 гр.с (14H, Ph + 2C₆H₄ + OH),

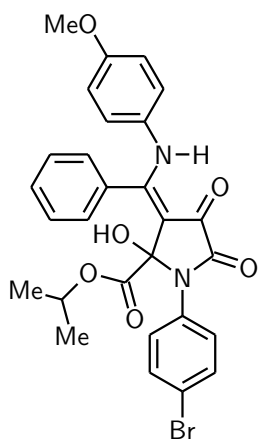
12.67 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 61.12; Н 4.49; N 5.07. $C_{28}H_{25}BrN_2O_5$.
Вычислено, %: С 61.21; Н 4.59; N 5.10.



Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-3-[(4-метоксифенил)-амино](фенил)метиле́н}-4,5-диоксо-1-фенилпирролидин-2-карбоксилат (18h): получали согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIc** и 93 мг (1.0 ммоль) анилина. Выход 85%, т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3237 ш (ОН, NH), 1755 (COO), 1726 (C5=O), 1609 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.73 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.82 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 3.66 с (OMe), 4.32 м (1H, OCH, $J=6.4$ Гц), 6.72–7.40 гр.с (15H, $2C_6H_5 + C_6H_4 + OH$), 12.66 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР 13C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 20.81 (Me), 55.12 (OMe), 69.27 (OCH), 87.78 (C2), 108.38 (C3), 113.79–161.60 (CAr + C3=C-NH), 161.89 (COO), 167.17 (C5), 178.86 (C4). Найдено, %: С 69.24; Н 5.43; N 5.71. $C_{28}H_{26}N_2O_6$. Вычислено, %: С 69.12; Н 5.39; N 5.76.



Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-3-[(4-метоксифенил)амино](фенил)метиле́н}-4,5-диоксопирролидин-2-карбоксилат (18i): получали согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIc** и 123 мг (1.0 ммоль) *n*-анизидина. Продукт перекристаллизовывали из этил-ацетата. Выход 79%, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3242 ш (ОН, NH), 1752 (COO), 1719 (C5=O), 1612 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.79 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.85 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 3.66 с (OMe), 3.74 с (OMe), 4.34 м (1H, OCH, $J=6.4$ Гц), 6.75–7.44 гр.с (14H, $C_6H_5 + 2C_6H_4 + OH$), 12.62 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР 13C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 20.88 (Me), 20.91 (Me), 55.12 (OMe), 55.19 (OMe), 69.27 (OOCH), 87.67 (C2), 108.35 (C3), 113.77–161.41 (CAr + C3=C-NH), 161.98 (COO), 167.29 (C5), 179.26 (C4). Найдено, %: С 67.31; Н 5.37; N 5.35. $C_{29}H_{28}N_2O_7$. Вычислено, %: С 67.43; Н 5.46; N 5.42.



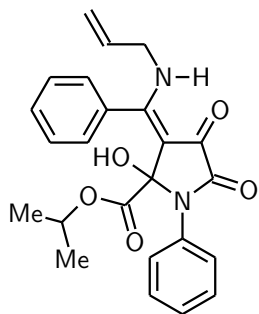
Пропан-2-ил (3Z)-1-(4-бромфенил)-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-{[(4-метоксифенил)амино](фенил)мети-лиден}пирролидин-2-карбоксилат (18j): получали

согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIc** и 172 мг (1.0 ммоль) *n*-броманилина. Выход 73%, т.пл. 190–191°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3269 ш (ОН, NH), 1750 (COO), 1720 (C5=O), 1612 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.:

0.73 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.85 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц),

3.66 с (OMe), 4.34 м (1H, OCH, $J=6.4$ Гц), 6.72–7.62 гр.с (14H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4 + \text{OH}$), 12.68 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 59.40; H 4.37; N 4.92. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 59.48; H 4.46; N 4.95.

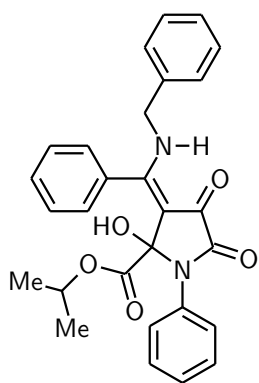
Синтез пропан-2-ил (3Z)-1-арил-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[фенил-(алкиламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилатов 19. *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **II** в безводном хлороформе (10 мл) добавляли при перемешивании раствор алкиламина в безводном хлороформа (5 мл) и выдерживали при комнатной температуре в течение 8-12 ч. Затем растворитель удаляли, остаток растирали с этанолом. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-3-[аллиламино(фенил)метилен]-4,5-диоксо-1-фенилпирролидин-2-карбоксилат (19a): получали согласно общей методике,

исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 79 мг (1.38 ммоль) аллиламина. Выход 68%, т.пл. 163–165°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3312 ш (ОН, NH), 1755 (COO), 1715 (C5=O), 1630 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР

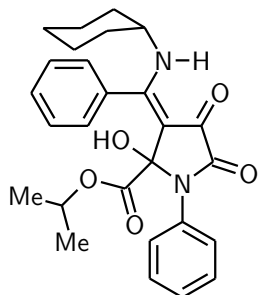
^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.75 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 0.87 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 3.71 м (2H, NH- CH_2), 4.38 м (1H, OCH, $J=6.3$ Гц), 5.13 д.д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $^3J=22.7$ Гц, $^2J=1.2$ Гц), 5.17 д.д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $^3J=16.0$ Гц, $^2J=1.2$ Гц), 5.82 м (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 7.07–7.51 гр.с (11H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}$), 11.16 т (1H, NH, $J=6.4$ Гц). Найдено, %: C 68.51; H 5.78; N 6.74. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 68.56; H 5.75; N 6.66.



Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-3-[бензиламино(фенил)метилен]-4,5-диоксо-1-фенилпирролидин-2-

карбоксилат (19b): получали согласно общей методике,

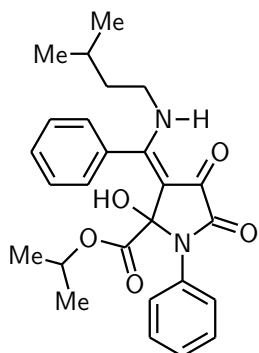
исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 148 мг (1.38 ммоль) бензиламина. Выход 79%, т.пл. 174–175°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3251 ш (ОН, NH), 1727 (COO), 1715 (C5=O), 1623 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.75 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 0.86 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 4.25 д.д (1H, CH₂, J = 14.8 Гц, J = 7.2 Гц), 4.36 д.д (1H, CH₂, J = 14.8 Гц, J = 7.2 Гц), 4.38 м (1H, OCH, J = 6.4 Гц), 7.04–7.50 гр.с (16H, 3C₆H₅ + OH), 11.40 т (1H, NH, J = 7.2 Гц). Найдено, %: C 71.49; H 5.67; N 6.02. C₂₈H₂₆N₂O₅. Вычислено, %: C 71.47; H 5.57; N 5.95.



Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-4,5-диоксо-1-фенил-3-[фенил(циклогексиламино)метилен]пирролидин-2-

карбоксилат (19c): получали согласно общей методике,

исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 137 мг (1.38 ммоль) циклогексиламина. Выход 76%, т.пл. 197–199°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3282 ш (ОН, NH), 1758 (COO), 1713 (C5=O), 1622 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.74 д (3H, Me, J 6.3 Гц), 0.85 д (3H, Me, J 6.3 Гц), 1.03–1.82 гр.с (10H, C₆H₁₁-цикло), 3.04 м (1H, NH-CH), 4.37 м (1H, OCH, J 6.3 Гц), 7.04–7.59 гр.с (11H, 2C₆H₅ + OH), 12.35 д (1H, NH, J 9.9 Гц). Найдено, %: C 69.99; H 6.55; N 6.08. C₂₇H₃₀N₂O₅. Вычислено, %: C 70.11; H 6.54; N 6.06.

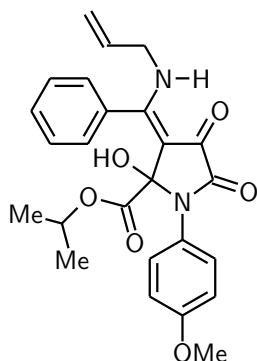


Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-3-[изопентиламино(фенил)метилен]-4,5-диоксо-1-фенилпирролидин-2-

карбоксилат (19d): получали согласно общей методике,

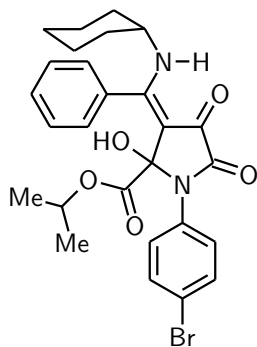
исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 120 мг (1.38 ммоль) изопентиламина. Выход 73%, т.пл. 183–184°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3238 ш (ОН, NH), 1734 (COO, C5=O), 1634 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.73–0.77 гр.с (9H, 3Me), 0.86 д (3H, Me, J = 6.3 Гц), 1.36 к (2H, CH₂-CH, J = 7.0 Гц), 1.50 м (1H, CH₂-CH), 3.02 м (1H, NH-CH-2), 3.11 м (1H, NH-CH₂), 4.37 м (1H, OCH, J = 6.3 Гц),

7.03–7.59 гр.с (11H, $2C_6H_5 + OH$), 11.19 т (1H, NH, $J=6.3$ Гц). Найдено, %: С 69.19; Н 6.65; N 6.27. $C_{26}H_{30}N_2O_5$. Вычислено, %: С 69.31; Н 6.71; N 6.22.



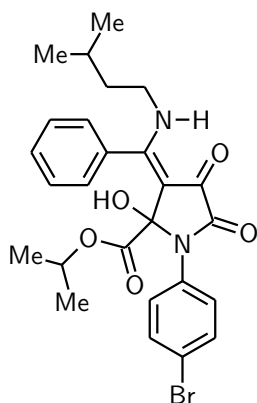
Пропан-2-ил (3Z)-2-гидрокси-3-[аллиламино(фенил)-метилен]-1-(4-метоксифенил)-4,5-диоксопирролидин-2-карбоксилат (19e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.27 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIc** и 73 мг (1.27 ммоль) аллиламина. Продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 71%, т.пл. 165–166°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3281 ш (ОН, NH), 1755 (COO), 1725 ($C5=O$), 1630 ($C4=O$ в ВВС). Спектр ЯМР

^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.81 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 0.90 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 3.70 м (2H, NH- CH_2), 3.72 с (3H, Me), 4.40 м (1H, OCH, $J=6.3$ Гц), 5.13 д.д (1H, $CH_2=CH$, $^3J=23.2$ Гц, $^2J=1.6$ Гц), 5.16 д.д (1H, $CH_2=CH$, $^3J=16.4$ Гц, $^2J=1.6$ Гц), 5.82 м (1H, $CH_2=CH$), 6.90–7.49 гр.с (10H, $C_6H_5 + C_6H_4 + OH$), 11.12 т (1H, NH, $J=6.2$ Гц) Найдено, %: С 66.61; Н 5.89; N 6.13. $C_{25}H_{26}N_2O_6$. Вычислено, %: С 66.65; Н 5.82; N 6.22.

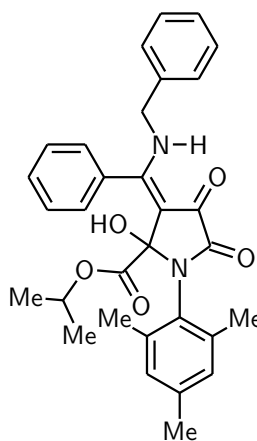


Пропан-2-ил (3Z)-1-(4-бромфенил)-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[(Z)-фенил(циклогексиламино)-метилен]пирролидин-2-карбоксилат (19f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.13 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIId** и 100 мг (1.13 ммоль) циклогексиламина. Выход 81%, т.пл. 204–206°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3259 ш (ОН, NH), 1760 (COO), 1723 ($C5=O$), 1626 ($C4=O$ в ВВС). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.74

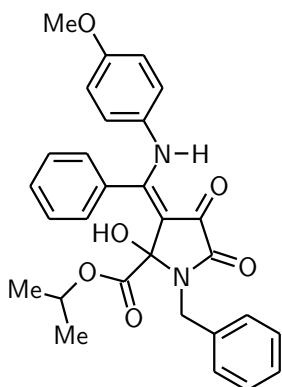
д (3H, Me, $J=6.2$ Гц), 0.88 д (3H, Me, $J=6.2$ Гц), 1.02–1.82 гр.с (10H, C_6H_{11} -цикло), 3.05 м (1H, NH-CH), 4.38 м (1H, OCH, $J=6.2$ Гц), 7.11–7.67 гр.с (10H, $C_6H_5 + C_6H_4 + OH$), 11.38 д (1H, NH, $J=9.5$ Гц). Найдено, %: С 59.93; Н 5.52; N 5.10. $C_{27}H_{29}BrN_2O_5$. Вычислено, %: С 59.89; Н 5.40; N 5.17.



Пропан-2-ил (3Z)-1-(4-бромфенил)-2-гидрокси-3-[[изопентиламино(фенил)метилен]-4,5-диоксопирролидин-2-карбоксилат (19g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.13 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **II**d и 98 мг (1.13 ммоль) изопентиламина. Выход 76%, т.пл. 202–203°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3198 ш (ОН, NH), 1728(COO, C5=O), 1634 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.72–0.77 гр.с (9H, 3Me), 0.89 д (3H, Me, J = 6.3 Гц), 1.36 к (2H, CH₂-CH, J = 7.2 Гц), 1.49 м (1H, CH₂-CH), 3.02 м (1H, NH-CH₂), 3.11 м (1H, NH-CH₂), 4.38 м (1H, OCH, J = 6.3 Гц), 7.10–7.59 гр.с (10H, C₆H₅ + C₆H₄ + OH), 11.21 т (1H, NH, J = 6.3 Гц). Найдено, %: C 58.99; H 5.52; N 5.34. C₂₆H₂₉BrN₂O₅. Вычислено, %: C 58.98; H 5.52; N 5.29.



Пропан-2-ил (3Z)-3-[[бензиламино(фенил)метилен]-2-гидрокси-1-мезитил-4,5-диоксопирролидин-2-карбоксилат (19h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.23 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **II**e и 132 мг (1.23 ммоль) бензиламина. Продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 66%, т.пл. 109–111°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3334 ш (ОН, NH), 1732 (COO, C5=O), 1605 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.72 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 0.74 д (3H, Me, J = 6.4 Гц), 1.85 с (3H, Me), 2.14 с (3H, Me), 2.20 с (3H, Me), 4.26 д.д (1H, CH₂, J = 14.8 Гц, J = 7.2 Гц) 4.37 д.д (1H, CH₂, J = 14.8 Гц, J = 7.2 Гц), 4.43 м (1H, OCH, J = 6.4 Гц), 6.67–7.52 гр.с (8H, C₆H₅ + C₆H₂ + OH), 11.55 т (1H, NH, J = 7.2 Гц). Найдено, %: C 72.58; H 6.33; N 5.39. C₃₁H₃₂N₂O₅. Вычислено, %: C 72.64; H 6.29; N 5.47.

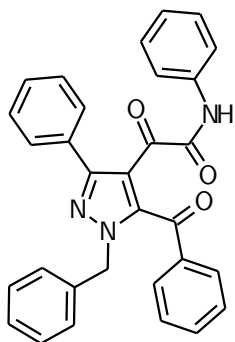


Пропан-2-ил (3Z)-1-бензил-2-гидрокси-3-[[[(4-метоксифенил)амино](фенил)метилен]-4,5-диоксопирролидин-2-карбоксилат (20a): К раствору 393 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **II**c в 10 мл безводного толуола добавляли (Е)-бензил[[4-бромфенил)метилен]амин (**P10b**). Реакционную массу кипятили в течение 3 часов, охлаждали,

образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. Выход 83%, т.пл. 187–188°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3316 ш (ОН, NH), 1742 (COO), 1695 (C5=O), 1639 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.57 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.78 д (3H, Me, $J=6.4$), 3.65 с (3H, OMe), 3.96 м (1H, CH), 4.30 д (1H, CH_2 , $J=15.2$) 4.55 д (1H, CH_2 , $J=15.2$), 6.70–7.40 гр.с (15H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{OH}$), 12.55 с (1H, NH). Найдено, %: С 69.65; Н 5.53; N 5.56. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 69.59; Н 5.64; N 5.60.

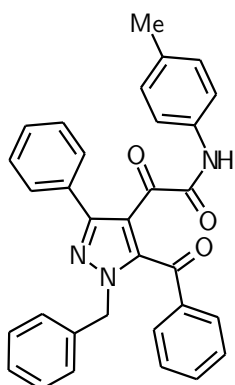
Синтез

2-(3-арил-5-ароил-1H-пиразол-4-ил)-2-оксо-N-арилацетамидов (21). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **IV** в 10 мл абсолютного хлороформа добавляли при перемешивании раствор гидразина в 5 мл абсолютного хлороформа. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин. Затем образовавшийся осадок отфильтровывали, растворяли в этаноле и кипятили в течение 20 мин, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.



2-(1-Бензил-3-бензоил-5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-2-

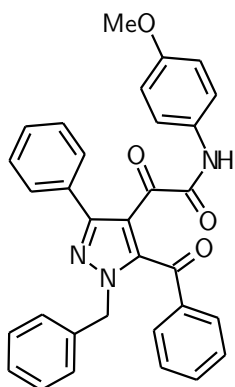
оксо-N-фенилацетамид (21a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVa** и 160 мг (1.31 ммоль) бензилгидразина (**P11b**). Выход 82%, т.пл. 199–200°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3298, 1682, 1660, 1640. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.41 с (2H, CH_2Ph), 7.02–8.13 гр.с (17H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_6\text{H}_4$), 10.65 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 53.22 (CH_2Ph), 118.18 (C4), 137.54–120.15 (C), 146.93 (C3), 150.59 (C5), 160.40 (CONH), 184.86 (C4-CO), 187.40 (C3-CO). Найдено, %: С 76.62; Н 4.75; N 8.61. $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 76.69; Н 4.77; N 8.65.



2-(1-Бензил-3-бензоил-5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-

2-оксо-N-(4-метилфенил)ацетамид (21b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVb** и 154 мг (1.26 ммоль) бензилгидразина (**P11b**). Выход 73%, т.пл. 152–153°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3281, 1686, 1661, 1651. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.23 с (3H, Me), 5.41 с (2H,

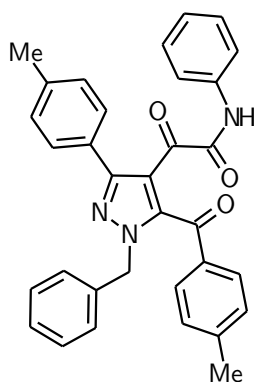
CH_2Ph), 7.03–8.11 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.55 с (1H, NH). Найдено, %: С 76.87; Н 5.00; N 8.36. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 76.94; Н 5.04; N 8.41.



2-(1-Бензил-3-бензоил-5-фенил-1H-пиразол-4-ил)-2-оксо-N-(4-метоксифенил)ацетамид (21с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVc** и 149 мг (1.22 ммоль) бензилгидразина (**P11b**). Выход 76%, т.пл. 177–178°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3344, 1683, 1643. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.70 с (3H, OMe), 5.41 с (2H, CH_2Ph), 6.84–8.11 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.52 с (1H, NH). Найдено, %: С 74.48; Н 4.86; N 8.07. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$.

Вычислено, %: С 74.55; Н 4.89; N 8.15.

Рентгеноструктурное исследование соединения (21с). Желтые хорошо ограненные кристаллы $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$ принадлежат к триклинной сингонии: $a = 11.093(2)$, $b = 11.765(2)$, $c = 13.194(3)$ Å, $\alpha = 115.75(3)$, $\beta = 90.66(3)$, $\gamma = 116.00(3)^\circ$, $V = 1349.9(5)$ Å³, $Z = 2$, пространственная группа P-1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении. $2\Theta_{\text{max}} \leq 53.2^\circ$ (84% обратного пространства). Всего измерено 4834 отражения, из них 4598 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0126$). поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.085$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода заданы геометрически и уточнены по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [198] завершено при R_1 0.0424, wR_2 0.1060 по 2431 отражению с $I \geq 2\sigma(I)$ и R_1 0.1247, wR_2 0.1204 по всем отражениям (365 уточняемых параметра). $\text{GoodF} = 0.956$.



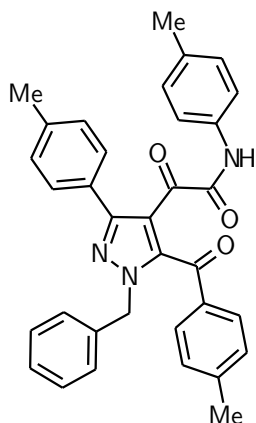
2-[1-Бензил-3-(4-метилбензоил)-5-(4-метилфенил)-

1H-пиразол-4-ил]-2-оксо-N-фенилацетамид (21d):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVe** и 149 мг (1.22 ммоль) бензилгидразина (**P11b**). Выход 75%, т.пл. 160–161°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3314, 1680, 1665, 1653. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.35 с (3H, Me), 2.40 с (3H, Me), 5.39 с (2H, CH_2Ph), 7.04–8.02 гр.с (18H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 10.61 с (1H, NH). Найдено, %: C 77.12; H 5.26; N 8.14. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 77.17; H 5.30; N 8.18.

2-[1-Бензил-3-(4-метилбензоил)-5-(4-метилфенил)-

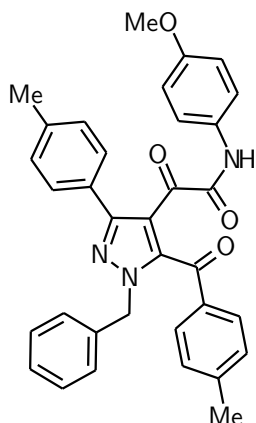
1H-пиразол-4-ил]-2-оксо-N-(4-метилфенил)ацетамид (21e):



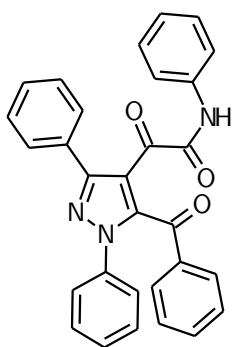
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVf** и 144 мг (1.18 ммоль) бензилгидразина (**P11b**). Выход 80%, т.пл. 161–162°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3283, 1680, 1661, 1647. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.23 с (3H, Me), 2.35 с (3H, Me), 2.40 с (3H, Me), 5.39 с (2H, CH_2Ph), 7.05–8.01 гр.с (17H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_6\text{H}_4$), 10.52 с (1H, NH). Найдено, %: C 77.31; H 5.48; N 7.91. $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 77.40; H 5.54; N 7.96.

2-[1-Бензил-3-(4-метилбензоил)-5-(4-метилфенил)-1H-

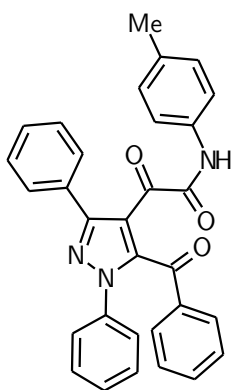
пиразол-4-ил]-2-оксо-N-(4-метоксифенил)ацетамид (21f):



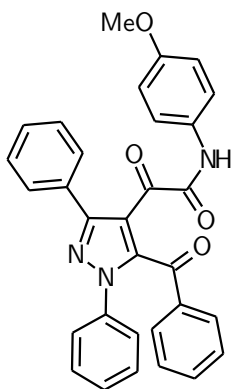
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVg** и 139 мг (1.14 ммоль) бензилгидразина (**P11b**). Выход 82%, т.пл. 168–169°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3346, 1683, 1643. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.35 с (3H, Me), 2.40 с (3H, Me), 3.70 с (3H, OMe), 5.38 с (2H, CH_2Ph), 6.85–8.01 гр.с (17H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_6\text{H}_4$), 10.48 с (1H, NH). Найдено, %: C 75.07; H 5.34; N 7.66. $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 75.12; H 5.38; N 7.73.



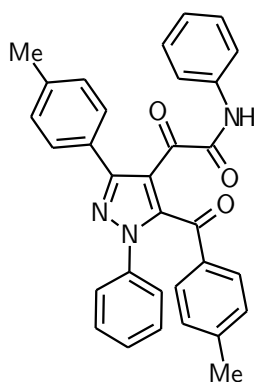
2-(3-Бензоил-1,5-дифенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксо-*N*-фениламид (21g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVa** и 142 мг (1.31 ммоль) фенилгидразина (**P11a**). Выход 75%, т.пл. 191–192°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3294, 1673, 1658. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 7.10–8.24 гр.с. (20H, $4\text{C}_6\text{H}_5$), 10.76 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 118.94 (C4), 138.11–120.24 (Саром), 146.28 (C3), 151.24 (C5), 160.18 (CONH), 185.10 (C4-CO), 187.39 (C3-CO). Найдено, %: С 76.38; Н 4.46; N 8.85. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 76.42; Н 4.49; N 8.91.



2-(3-Бензоил-1,5-дифенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксо-*N*-(4-метилфенил)ацетамид (21h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 136 мг (1.26 ммоль) фенилгидразина (**P11a**). Выход 87%, т.пл. 222–223°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3310, 1690, 1659. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 7.09–8.22 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.64 с (1H, NH). Найдено, %: С 76.59; Н 4.70; N 8.61. $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 76.69; Н 4.77; N 8.65.



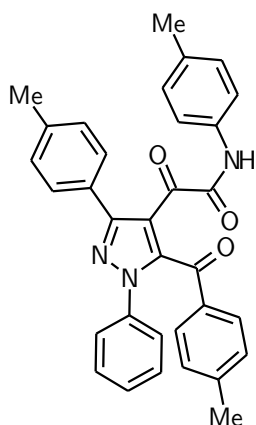
2-(3-Бензоил-1,5-дифенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксо-*N*-(4-метоксифенил)ацетамид (21i): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 132 мг (1.22 ммоль) фенилгидразина (**P11a**). Выход 73%, т.пл. 210–211°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3375, 1674, 1656. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.70 с (3H, OMe), 6.85–8.21 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.61 с (1H, NH). Найдено, %: С 74.20; Н 4.57; N 8.33. $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 74.24; Н 4.62; N 8.38.



[3-(4-Метилбензоил)-5-(4-метилфенил)-1-фенил-1H-

пиразол-4-ил]-2-оксо-N-фенилацетамид (21j):

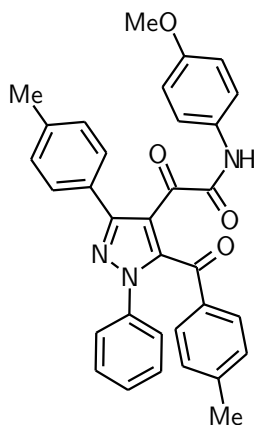
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVe** и 132 мг (1.22 ммоль) фенилгидразина (**P11a**). Выход 77%, т.пл. 173–174°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3248, 1676, 1644. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.41 с (3H, Me), 7.09–8.13 гр.с (18H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 10.71 с (1H, NH). Найдено, % С 76.88; Н 5.01; N 8.36. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 76.94; Н 5.04; N 8.41.



2-[3-(4-Метилбензоил)-5-(4-метилфенил)-1-фенил-

1H-пиразол-4-ил]-2-оксо-N-(4-метилфенил)ацетамид

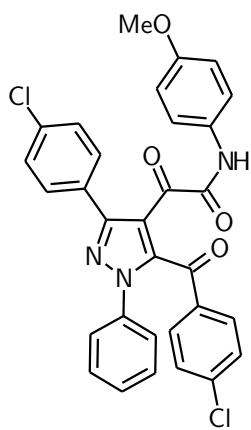
(**21k**): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVf** и 128 мг (1.18 ммоль) фенилгидразина (**P11a**). Выход 79%, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3356, 1678, 1655. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 2.29 с (3H, Me), 2.41 с (3H, Me), 7.09–8.13 гр.с (17H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_6\text{H}_4$), 10.62 с (1H, NH). Найдено, %: С 77.13; Н 5.26; N 8.11. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 77.17; Н 5.30; N 8.18.



2-[3-(4-Метилбензоил)-5-(4-метилфенил)-1-фенил-1H-

пиразол-4-ил]-2-оксо-N-(4-метоксифенил)ацетамид

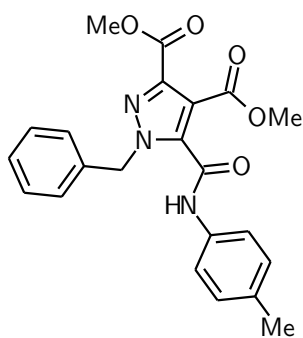
(**21l**): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVg** и 123 мг (1.14 ммоль) фенилгидразина (**P11a**). Выход 86%, т.пл. 172–173°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3380, 1682, 1664. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 2.41 с (3H, Me), 3.71 с (3H, OMe), 6.85–8.13 гр.с (17H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{C}_6\text{H}_4$), 10.58 с (1H, NH). Найдено, %: С 74.78; Н 5.10; N 7.89. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 74.84; Н 5.14; N 7.93.



2-[3-(4-Хлорбензоил)-5-(4-хлорфенил)-1-фенил-1H-пиразол-4-ил]-2-оксо-N-(4-метоксифенил)ацетамид

(21m): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.04 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVI** и 123 мг (1.14 ммоль) фенилгидразина (**P11a**). Выход 74%, т.пл. 198–199°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3287, 1682, 1657. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.71 с (3H, OMe), 6.87–8.23 гр.с (17H, C_6H_5 + $3\text{C}_6\text{H}_4$), 10.63 с (1H, NH). Найдено, %: С 65.20; Н 3.68; N 7.31. $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65.27; Н 3.71; N 7.37.

Синтез 3,4-диметил 5-(арилкарбамоил)-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилатов (22). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл абсолютного бензола добавляли раствор бензилгидразина **P11b** или фенилгидразина **P11a** в 5 мл абсолютного 1,4-диоксана. Реакционную массу кипятили 30 мин, растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из этанола.



3,4-Диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)-карбамоил]-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат (22a):

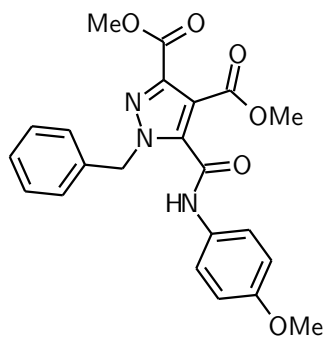
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 191 мг (1.56 ммоль) бензилгидразина **P11b**. Выход 73%, т.пл. 208–210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3344 (NH), 1751 (C3-COOMe), 1700 (C4-COOMe), 1662 (CONH), 1562 («амид II»). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.28

с (3H, Me), 3.70 с (3H, OMe), 3.85 с (3H, OMe), 5.49 с (2H, CH_2), 7.18 д (2H, C_6H_4 , $J=8.8$ Гц), 7.27–7.36 м (5H, C_6H_5), 7.51 д (2H, C_6H_4 , $J=8.8$ Гц), 10.80 с (1H, NH). Найдено, %: С 64.82; Н 5.26; N 10.26. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64.86; Н 5.20; N 10.31.

Рентгеноструктурное исследование соединения 22a. Анализ проведён на рентгеновском дифрактометре «Xcalibur-3» с CCD детектором ($\lambda\text{MoK}\alpha$ 0.71073, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1° , T 295(2) K). Структура расшифрована прямым методом и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL-97. Поправка на поглощение не вводилась. Позиции и температурные параметры

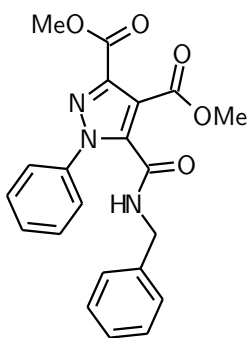
неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. Атомы водорода локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника». Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения РСА: кристаллы триклинные, пространственная группа P-1, $a = 7.9450(7) \text{ \AA}$, $b = 11.2170(13) \text{ \AA}$, $c = 11.7450(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.548(8)^\circ$, $\beta = 84.326(7)^\circ$, $\gamma = 76.264(9)^\circ$, $V = 1010.20(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ для соединения брутто-формулы $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$, $\mu = 0.096 \text{ мм}^{-1}$. На углах $2.63 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 5950 отражений, из них 4848 независимых ($R_{int} = 0.0168$), в том числе 2291 с $I > 2\sigma(I)$, комплектность для $\theta = 26.00^\circ$ 98.4%. Окончательные параметры уточнения: $R1 = 0.0384$, $wR^2 = 0.0850$ ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.0922$, $wR^2 = 0.0905$ (для всех отражений) при факторе добротности $S = 1.006$. Глобальные экстремумы остаточной пространственной электронной плотности 0.211 и $-0.163 \text{ \AA}^{-3}$.

Результаты рентгеноструктурного исследования зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 855435. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

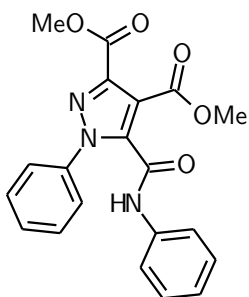


3,4-Диметил 1-бензил-5-[(4-метоксифенил)карбамоил]-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат (22b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **III d** и 181 мг (1.48 ммоль) бензилгидразина **P11b**. Выход 68%, т.пл. 140–141°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3346 (NH), 1749 (C3-COOMe), 1709 (C4-COOMe), 1676 (CONH), 1568 («амид II»). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.71 с

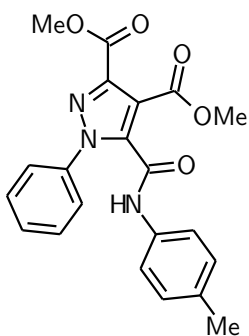
(3H, OMe), 3.75 с (3H, COOMe), 3.84 с (3H, COOMe), 5.48 с (2H, CH_2), 6.95 д (2H, C_6H_4 , $J = 9.2 \text{ Гц}$), 7.26–7.36 м (5H, C_6H_5), 7.52 д (2H, C_6H_4 , $J = 9.2 \text{ Гц}$), 10.73 с (1H, NH). Найдено, %: C 62.37; H 5.54; N 9.87. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 62.41; H 5.60; N 9.92.



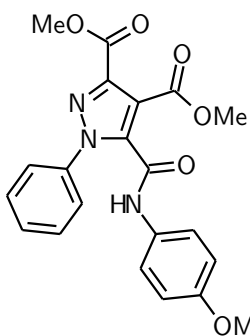
3,4-Диметил 5-бензилкарбамоил-1-фенил-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат (22c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 169 мг (1.56 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 79%, т.пл. 147–149°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3318 (NH), 1742 (C3-COOMe), 1708 (C4-COOMe), 1674 (CONH), 1562 («амид II»). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.58 с (3H, COOMe), 3.69 с (3H, COOMe), 6.24 с (2H, CH_2), 7.12–7.41 гр.с (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 10.91 т (1H, NH). Найдено, %: С 64.16; Н 4.86; N 10.61. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64.12; Н 4.87; N 10.68.



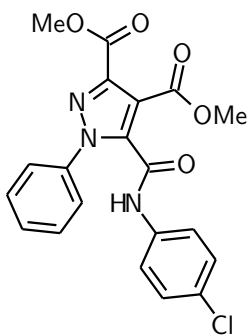
3,4-Диметил 1-фенил-5-фенилкарбамоил-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат (22d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 176 мг (1.63 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 81%, т.пл. 181–183°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3298 (NH), 1746 (C3-COOMe), 1703 (C4-COOMe), 1661 (CONH), 1563 («амид II»). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.75 с (3H, COOMe), 3.91 с (3H, COOMe), 7.13–7.62 гр.с (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 11.03 с (1H, NH). Найдено, %: С 63.37; Н 4.42; N 10.99. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 63.32; Н 4.52; N 11.08.



3,4-Диметил 5-[(4-метилфенил)карбамоил]-1-фенил-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат (22e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 169 мг (1.56 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 84%, т.пл. 219–220°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : : 3314 (NH), 1736 (C3-COOMe), 1712 (C4-COOMe), 1676 (CONH), 1557 («амид II»). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.26 с (3H, Me), 3.75 с (3H, COOMe), 3.91 с (3H, COOMe), 7.15 д (2H, $J=8.3$ Гц), 7.41 д (2H, $J=8.3$ Гц), 7.50–7.61 м (5H, C_6H_5), 10.94 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 161.79 (COOMe), 160.92 (CONH), 156.30 (COOMe), 143.41 (C3), 141.17–119.71 (Саром, C4, C5), 52.64 (OMe), 52.15 (OMe). Найдено, %: С 64.17; Н 4.86; N 10.59. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64.12; Н 4.87; N 10.68.

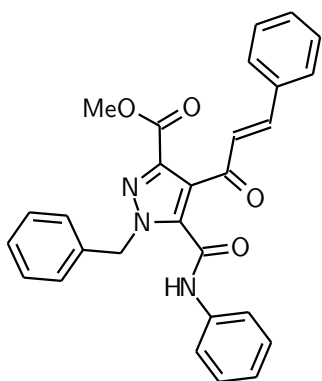


3,4-Диметил 5-[(4-метоксифенил)карбамоил]-1-фенил-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат (22f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **III**d и 160 мг (1.48 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 81%, т.пл. 158–159°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3281 (NH), 1752 (C3-COOMe), 1698 (C4-COOMe), 1668 (CONH), 1568 («амид II»). Спектр ЯМР 1H (ДМСO- d_6), δ , м.д.: 3.73 с (3H, OMe), 3.76 с (3H, COOMe), 3.91 с (3H, COOMe), 6.91 д (2H, $J=8.6$ Гц), 7.43 д (2H, $J=8.6$ Гц), 7.50–7.62 м (5H, C_6H_5), 10.87 с (1H, NH). Найдено, %: C 61.68; H 4.75; N 10.24. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 61.61; H 4.68; N 10.26.



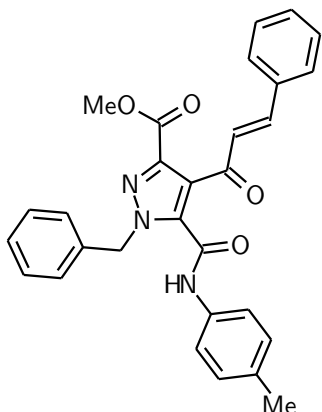
3,4-Диметил 1-фенил-5-[(4-хлорфенил)карбамоил]-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилат (22g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.46 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **III**e и 158 мг (1.46 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 78%, т.пл. 208–210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300 (NH), 1746 (C3-COOMe), 1703 (C4-COOMe), 1661 (CONH), 1563 («амид II»). Спектр ЯМР 1H (ДМСO- d_6), δ , м.д.: 3.75 с (3H, OMe), 3.91 с (3H, OMe), 7.42 д (2H, C_6H_4 , $J=9.1$ Гц), 7.45–7.61 гр.с. (5H, C_6H_5), 7.56 (2H, C_6H_4 , $J=9.1$ Гц), 11.19 с (1H, NH). Найдено, %: C 59.01; H 4.22; Cl 8.26; N 9.84. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 58.95; H 4.24; Cl 8.29; N 9.82.

Синтез метил 5-(арилкарбамоил)-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1H-пиразол-3-карбоксилатов (23). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл безводного бензола добавляли при перемешивании раствор бензилгидразина (**P11b**) или фенилгидразина (**P11a**) в 5 мл безводного 1,4-диоксана. Реакционную массу кипятили 30 мин, растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из этанола.



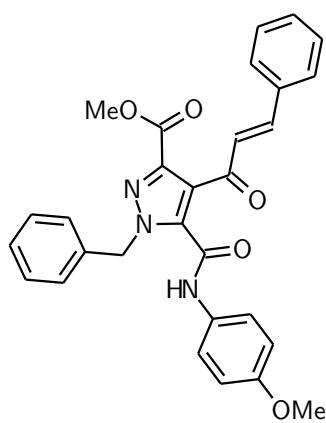
Метил 1-бензил-5-(фенилкарбамоил)-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (23a):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Va** и 169 мг (1.38 ммоль) бензилгидразина **P11b**. Выход 83%, т.пл. 168–170°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3253, 1733, 1675, 1648, 1620, 1562. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.80 с (3H, COOMe), 5.56 с (2H, CH_2), 7.11–7.66 гр.с (17H, $3\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.87 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 52.30 (COOMe), 54.55 (NCH_2Ph), 120.11, 122.88 (C4), 124.67, 126.49 ($\text{COCH}=\text{CHPh}$), 128.01, 128.15, 128.51, 128.65, 128.82, 128.93, 130.67, 134.18, 135.43, 137.72, 140.08 (C5), 140.70 (C3), 143.40 ($\text{COCH}=\text{CHPh}$), 157.13 (C5CO), 161.65 (COOMe), 185.74 (C4CO). Найдено, %: C 72.30; H 4.93; N 9.06. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.25; H 4.98; N 9.03.

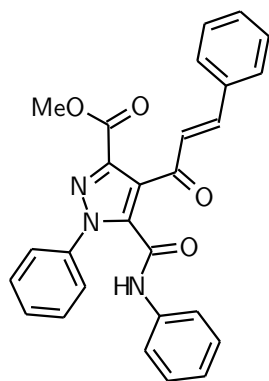


Метил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (23b):

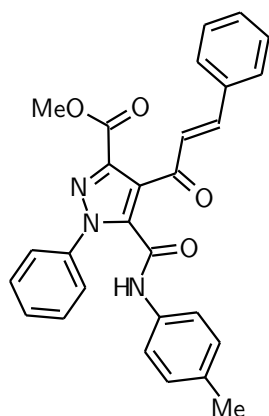
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 162 мг (1.33 ммоль) бензилгидразина **P11b**. Выход 82%, т.пл. 156–157°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3267, 1717, 1685, 1647, 1625, 1561. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.25 с (3H, Me), 3.80 с (3H, COOMe), 5.55 с (2H, CH_2), 7.13–7.65 гр.с (16H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_4 , $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.78 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 20.46 (Me), 52.29 (COOMe), 54.55 (NCH_2Ph), 120.12 (C-4''), 122.80 (C4), 126.51 ($\text{COCH}=\text{CHPh}$), 128.02 (Co), 128.15 (Cp), 128.51 (C-5'), 128.65 (Cm), 128.93 (C-6'), 129.18 (C-5''), 130.67 (C-7'), 133.82 (C-6''), 134.19 (C-4'), 135.22 (C-3''), 135.45 (Ci), 140.11 (C5), 140.72 (C3), 143.41 ($\text{COCH}=\text{CHPh}$), 156.91 (C5CO), 161.67 (COOMe), 185.77 (C4CO). Найдено, %: C 72.67; H 5.28; N 8.79. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.64; H 5.26; N 8.26.



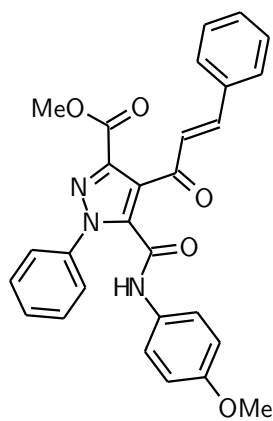
Метил 1-бензил-5-[(4-метоксифенил)карбамоил]-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (23c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 156 мг (1.28 ммоль) бензилгидразина **P11b**. Выход 82%, т.пл. 178–179°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3304, 1731, 1668, 1655, 1622, 1566. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.72 с (3H, OMe), 3.80 с (3H, COOMe), 5.55 с (2H, CH_2), 6.88–7.66 гр.с (16H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_4 , $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.72 с (1H, NH). Найдено, %: C 70.23; H 5.04; N 8.46. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.29; H 5.09; N 8.48.



Метил 1-фенил-5-(фенилкарбамоил)-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (23d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Va** и 149 мг (1.38 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 80%, т.пл. 209–210°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3281, 1728, 1684, 1649, 1621, 1558. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.86 с (3H, COOMe), 7.08–7.70 гр.с (17H, $3\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.95 с (1H, NH). Найдено, %: C 71.79; H 4.60; N 9.26. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.83; H 4.69; N 9.31.

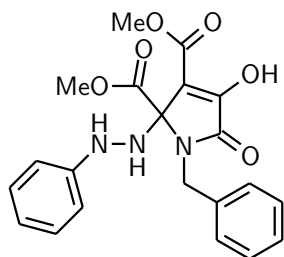


Метил 1-фенил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (23e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 144 мг (1.33 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 81%, т.пл. 209–210°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3315, 1722, 1669, 1635, 1615, 1553. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.23 с (3H, Me), 3.86 с (3H, COOMe), 7.08–7.75 гр.с (16H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_4 , $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.86 с (1H, NH). Найдено, %: C 72.21; H 4.94; N 9.00. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.25; H 4.98; N 9.03.



Метил 1-фенил-5-[(4-метоксифенил)карбамоил]-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (23f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 138 мг (1.28 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 78%, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3307, 1722, 1667, 1636, 1616, 1553. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.70 с (3H, OMe), 3.86 с (3H, COOMe), 6.86–7.69 гр.с (16H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_4 , $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.81 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 52.49 (COOMe), 55.20 (OMe), 114.01 (C-5''), 121.38 (C-4''), 123.34 (C4), 123.77 (Co), 126.30 (COCH=CHPh), 128.60 (C-5'), 128.97 (C-6'), 129.34 (Cp), 129.56 (Cm), 130.70 (C-3''), 130.82 (C-7'), 134.15 (C-4'), 138.20 (Ci), 140.28 (C5), 141.76 (C3), 144.40 (COCH=CHPh), 156.21 (C-6''), 156.66 (C5CO), 161.59 (COOMe), 185.87 (C4CO). Найдено, %: C 69.89; H 4.86; N 8.74. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 69.84; H 4.81; N 8.73.

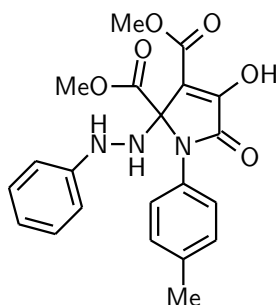
Синтез 2,3-диметил 4-гидрокси-5-оксо-2-(2-фенилгидразинил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (24). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл абсолютного бензола добавляли при перемешивании раствор фенилгидразина в 10 мл абсолютного бензола. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре 2 мин, добавляли 20 мл гексана и отфильтровывали образовавшийся осадок. Продукт чистили переосаждением из бензола геканом.



2,3-Диметил 1-бензил-4-гидрокси-5-оксо-2-(2-фенилгидразинил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (24a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 169 мг (1.56 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 72%, т.пл. 127–128°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3324, 3301, 3245 (OH, NH), 1752 (C5-COOMe), 1717 (C4-COOMe), 1703 (C2=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.00 с (3H, COOMe), 3.60 с (3H, COOMe), 4.29 д (1H, CH_2 , $J=15.9$ Гц), 4.88 д (1H, CH_2 , $J=15.9$ Гц), 5.93 с (1H, NH), 6.48 с (1H, NH), 6.57–7.33 гр.с (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 11.94 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 61.34; H 5.12; N 10.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$.

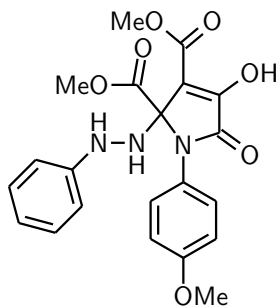
Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 52.49 (COOMe), 55.20 (OMe), 114.01 (C-5''), 121.38 (C-4''), 123.34 (C4), 123.77 (Co), 126.30 (COCH=CHPh), 128.60 (C-5'), 128.97 (C-6'), 129.34 (Cp), 129.56 (Cm), 130.70 (C-3''), 130.82 (C-7'), 134.15 (C-4'), 138.20 (Ci), 140.28 (C5), 141.76 (C3), 144.40 (COCH=CHPh), 156.21 (C-6''), 156.66 (C5CO), 161.59 (COOMe), 185.87 (C4CO). Найдено, %: C 69.89; H 4.86; N 8.74. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 69.84; H 4.81; N 8.73.

Вычислено, %: С 61.31; Н 5.14; N 10.21.



2,3-Диметил 4-гидрокси-1-(4-метил)фенил-5-оксо-2-(2-фенилгидразинил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (24b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 169 мг (1.56 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 74%, т.пл. 114–116°C). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3319, 3291, 3243 (ОН, NH), 1752 (COOMe),

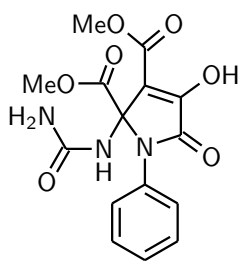
1707 (COOMe), 1680 (C2=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.33 с (3H, Me), 3.63 с (3H, COOMe), 3.66 с (3H, COOMe), 5.39 с (1H, NH), 5.97 с (1H, NH), 6.57–7.33 гр.с (9H, C_6H_5 + C_6H_4), 11.99 уш.с (1H, ОН). Найдено, % С 61.34; Н 5.12; N 10.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: С 61.31; Н 5.14; N 10.21.



2,3-Диметил 4-гидрокси-1-(4-метокси)фенил-5-оксо-2-(2-фенилгидразино)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (24c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIId** и 160 мг (1.48 ммоль) фенилгидразина **P11a**. Выход 76%, т.пл. 83–84°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3301, 3298, 3246 (ОН, NH),

1749 (C5-COOMe), 1713 (C4-COOMe), 1701 (C2=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.61 с (3H, OMe), 3.66 с (3H, COOMe), 3.78 с (3H, COOMe), 5.33 с (1H, NH), 6.57–7.17 гр.с (9H, C_6H_5 + C_6H_4 + NH), 9.03 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 58.96; Н 4.91; N 9.84. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 59.01; Н 4.95; N 9.83.

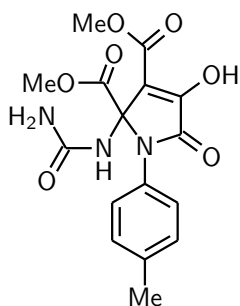
Синтез 2,3-диметил 1-арил-4-гидрокси-2-(карбамоиламино)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилатов (25). *Общая методика.* Смесь 1H-пиррол-2,3-диона **III** и мочевины (**P12**) сплавляли при температуре 135–140°C в течение 30-40 мин, охлаждали, растирали с этилацетатом. Не растворившийся продукт отфильтровывали и чистили перекристаллизацией из смеси этилацетата с этанолом в соотношении 2 : 1.



2,3-Диметил 4-гидрокси-2-(карбамоиламино)-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилат

(25a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.73 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 104 мг (1.73 ммоль) мочевины (**P12**). Выход 88%, т.пл. 203–204°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3472, 3353, 3160, 1762, 1694, 1686, 1657.

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.68 с (3H, COOMe), 3.77 с (3H, COOMe), 5.97 с (2H, NH_2), 6.86 с (1H, NH), 7.08–7.46 гр.с (5H, C_6H_5), 12.14 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 51.56; H 4.36; N 12.06. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: C 51.58; H 4.33; N 12.03.



2,3-Диметил 4-гидрокси-2-(карбамоиламино)-1-(4-метилфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилат (25b)

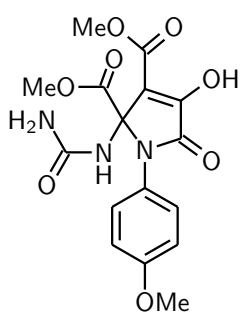
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.65 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 99 мг (1.65 ммоль) мочевины (**P12**). Выход 84%, т.пл. 210–211°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3472, 3337, 3169, 1757, 1698, 1682, 1656. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.:

32.32 с (3H, Me), 3.68 с (3H, COOMe), 3.76 с (3H, COOMe), 5.96 с (2H, NH_2), 6.82 с (1H, NH), 6.95 д (2H, C_6H_4), 7.25 д (2H, C_6H_4), 12.08 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 20.59, 51.14, 53.77, 75.85, 109.13–137.80, 154.58, 155.85, 161.95, 164.79, 168.23. Найдено, %: C 52.95; H 4.76; N 11.55. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: C 52.89; H 4.72; N 11.57.

Рентгеноструктурное исследование соединения 25b. Кристаллы $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$ принадлежат к моноклинной сигонии: a 10.7626(3) Å, b 8.26579(16) Å, c 19.5931(4) Å, α 90.00°, β 90.947(2)°, γ 90.00°, V 1742.78(7) Å³, M 396.33, d_{calc} 1.511 г/см³, Z 4. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении. $\text{Max } \theta = 57.90^\circ$. Всего измерено 3914 [$R(\text{int}) = 0.0129$] независимых отражений, из которых 3330 оказались с $I \geq 2\sigma(I)$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.118 \text{ мм}^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода гидроксильной

группы, аминогруппы и молекулы воды локализованы из разностного синтеза. Остальные атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное уточнение (неводородных атомов) МНК проводили по программе SHELXL-97 завершено при $R1 = 0.0465$ и $wR2 = 0.1310$ по 3330 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. $Goof = 0.541$.

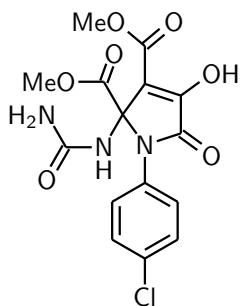
Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, CCDC № 966510. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



2,3-Диметил 4-гидрокси-2-(карбамоиламино)-1-(4-метоксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-

дикарбоксилат (25c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.57 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **III**d и 94 мг (1.57 ммоль) мочевины (**P12**). Выход 82%, т.пл. 202–203°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3466, 3337, 3160, 1757, 1700, 1682, 1657. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ ,

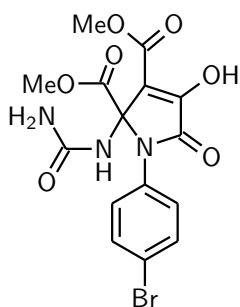
м.д.: 3.68 с (3H, OMe), 3.76 с (3H, COOMe), 3.77 с (3H, COOMe), 5.98 с (2H, NH₂), 6.81 с (1H, NH), 6.96–7.00 гр.с (4H, C₆H₄), 12.08 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 50.61; H 4.48; N 11.03. C₁₆H₁₇N₃O₈. Вычислено, %: C 50.66; H 4.52; N 11.08.



2,3-Диметил 4-гидрокси-2-(карбамоиламино)-1-(4-хлорфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-

дикарбоксилат (25d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.54 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **III**e и 93 мг (1.54 ммоль) мочевины (**P12**). Выход 85%, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3472, 3334, 3160, 1757, 1703, 1685, 1657. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ ,

м.д.: 3.69 с (3H, COOMe), 3.74 с (3H, COOMe), 5.92 с (2H, NH₂), 6.81 с (1H, NH), 6.88 д (2H, C₆H₄), 7.18 д (2H, C₆H₄), 12.11 с (1H, OH). Найдено, %: C 46.91; H 3.62; Cl 9.22; N 10.92. C₁₅H₁₄ClN₃O₇. Вычислено, %: C 46.95; H 3.68; Cl 9.24; N 10.95.

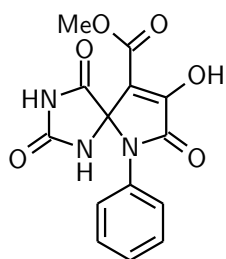


2,3-Диметил 4-гидрокси-2-(карбамоиламино)-1-(4-бромфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-

дикарбоксилат (25e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.36 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **III** и 82 мг (1.36 ммоль) мочевины (**P12**). Выход 86%, т.пл. 202–204°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3472, 3334, 3157, 1756, 1700, 1683, 1661. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.69 с (3H, COOMe), 3.76 с (3H, COOMe), 5.94 с (2H, NH_2), 6.84 с (1H, NH), 6.97 д (2H, C_6H_4), 7.23 д (2H, C_6H_4), 12.09 с (1H, OH). Найдено, %: C 42.09; H 3.32; Br 18.62; N 9.83. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: C 42.07; H 3.30; Br 18.66; N 9.81.

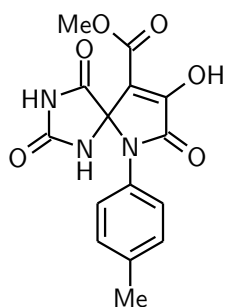
Синтез метил 6-арил-8-гидрокси-2,4,7-триоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-9-карбоксилатов (26). Общая методика.

К раствору метилата натрия в метаноле, полученному растворением натрия в 20 мл метанола, добавляли соединение **25** и кипятили в течение 3.5 ч, затем растворитель отгоняли на водяной бане. Остаток растворяли в 50 мл воды и добавляли 3 мл 10%-ой соляной кислоты. Продукт трижды экстрагировали этилацетатом (порциями по 60 мл). Объединенный экстракт промывали 50 мл воды и сушили сульфатом магния. Затем сульфат магния отфильтровывали, растворитель отгоняли, а остаток перекристаллизовывали из этилацетата.



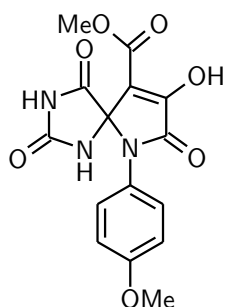
Метил 8-гидрокси-2,4,7-триоксо-6-фенил-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-9-карбоксилат (26a):

Получали согласно общей методике, исходя из 40 мг (1.72 ммоль) натрия и 300 мг (0.86 ммоль) соединения **25a**. Выход 58%, т.пл. 270–271°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3365, 3338, 3237, 1756, 1711, 1669. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.72 с (3H, OMe), 7.17 д (2H, $J=7.2$ Гц, C_6H_5), 7.42–7.53 гр.с (3H, C_6H_5), 8.67 с (1H, NH), 11.17 с (1H, NH), 13.05 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 52.93; H 3.44; N 13.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 53.00; H 3.49; N 13.24.



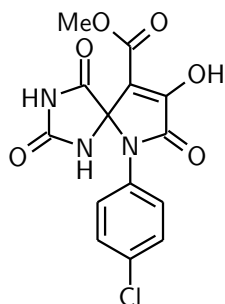
Метил 8-гидрокси-6-(4-метилфенил)-2,4,7-триоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-9-карбоксилат (26b):

Получали согласно общей методике, исходя из 38 мг (1.66 ммоль) натрия и 300 мг (0.83 ммоль) соединения **25b**. Выход 61%, т.пл. 291–292°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3337, 3216, 3100, 1787, 1756, 1739, 1714, 1697, 1665, 1647. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 2.32 с (3H, Me), 3.71 с (3H, OMe), 7.04 д (2H, C_6H_4 , J 8.2 Гц), 7.28 д (2H, C_6H_4 , J 8.2 Гц), 8.64 с (1H, NH), 11.13 с (1H, NH), 13.02 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м.д.: 20.70 (Me), 51.56 (OMe), 78.72 (C5), 106.04 (C9), 127.92 (CAr-m), 130.01 (CAr-o), 130.36 (CAr-i), 138.64 (CAr-p), 155.45 (CO), 156.02 (CO), 161.75 (CO), 163.81 (CO), 170.94 (C8). Найдено, %: C 54.34; H 3.91; N 12.66. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 54.38; H 3.96; N 12.68.



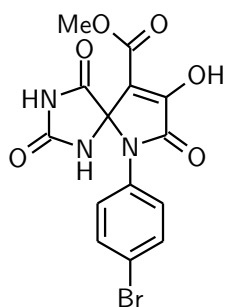
Метил 8-гидрокси-6-(4-метоксифенил)-2,4,7-триоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-9-карбоксилат (26c):

Получали согласно общей методике, исходя из 36 мг (1.58 ммоль) натрия и 300 мг (0.79 ммоль) соединения **25c**. Выход 68%, т.пл. 258–259°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3329, 3338, 3237, 1758, 1714, 1656. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 3.71 с (3H, COOMe), 3.78 с (3H, OMe), 7.03 д (2H, C_6H_4 , $J=9.2$ Гц), 7.07 д (2H, C_6H_4 , $J=9.2$ Гц), 8.62 с (1H, NH), 11.12 с (1H, NH), 12.95 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 54.34; H 3.91; N 12.66. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 54.38; H 3.96; N 12.68.



Метил 8-гидрокси-6-(4-хлорфенил)-2,4,7-триоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-9-карбоксилат (26d):

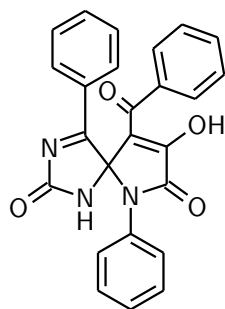
Получали согласно общей методике, исходя из мг (ммоль) натрия и 300 мг (ммоль) соединения **25d**. Выход 58%, т.пл. 300–301°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3465, 3158, 1782, 1716, 1669. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 3.77 с (3H, COOMe), 7.03 д (2H, C_6H_4 , $J=8.7$ Гц), 7.18 д (2H, C_6H_4 , $J=8.7$ Гц), 8.62 с (1H, NH), 10.52 с (1H, NH), 12.11 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 47.83; H 2.89; Cl 10.06; N 11.97. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 47.81; H 2.87; Cl 10.08; N 11.95.



Метил 8-гидрокси-6-(4-бромфенил)-2,4,7-триоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-9-карбоксилат (26e):

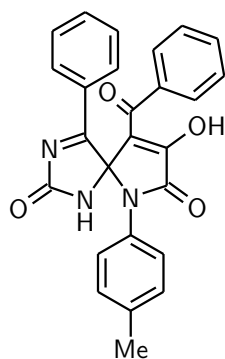
Получали согласно общей методике, исходя из 36 мг (1.58 ммоль) натрия и 300 мг (0.79 ммоль) соединения **25e**. Выход 55%, т.пл. 297–298°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3468, 3163, 1742, 1701, 1645. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.73 с (3H, COOMe), 6.97 д (2H, C_6H_4 , $J=8.3$ Гц), 7.12 д (2H, C_6H_4 , $J=8.3$ Гц), 8.67 с (1H, NH), 10.48 с (1H, NH), 11.19 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 42.43; H 2.52; Br 20.15; N 10.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 42.45; H 2.54; Br 20.17; N 10.61.

Синтез 4,6-диарил-9-ароил-8-гидрокси-1,3,6-триазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,7-дионон (27). *Общая методика.* К раствору пирролдиона **IV** в 30 мл безводного 1,4-диоксана добавляли мочевины, кипятили в течение 4–5 часов, отгоняли 15 мл растворителя, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 5 мл этанола и перекристаллизовывали из ацетонитрила.



9-Бензоил-8-гидрокси-4,6-дифенил-1,3,6-триазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,7-дион (27a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVa** и 78 мг (1.31 ммоль) мочевины **P12**. Выход 65%, т.пл. 250–252°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3264 ш, 1746, 1715, 1694. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 6.90–7.89 гр.с (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 9.07 с (1H, NH).

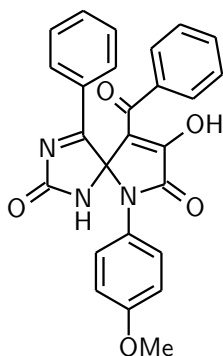
Найдено, %: C 70.93; H 4.06; N 9.89. $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 70.91; H 4.05; N 9.92.



9-Бензоил-8-гидрокси-6-(4-метилфенил)-4-фенил-1,3,6-триазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,7-дион (27b):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVn** и 76 мг (1.26 ммоль) мочевины **P12**. Продукт чистили перекристаллизацией из этилацетата. Выход 62%, т.пл. 266–267°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3250 ш, 1752, 1734, 1696. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.27 с (3H, Me), 6.77–7.88 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 9.10 с (1H, NH). Найдено, %: C 71.42; H 4.40;

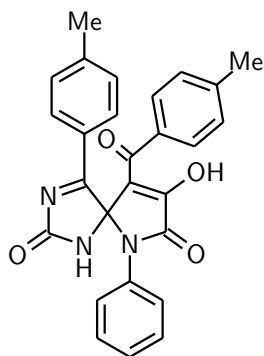
N 9.56. $C_{26}H_{19}N_3O_4$. Вычислено, %: C 71.39; H 4.38; N 9.61.



9-Бензоил-8-гидрокси-6-(4-метоксифенил)-4-фенил-

1,3,6-триазаспиرو[4.4]нона-3,8-диен-2,7-дион (27с):

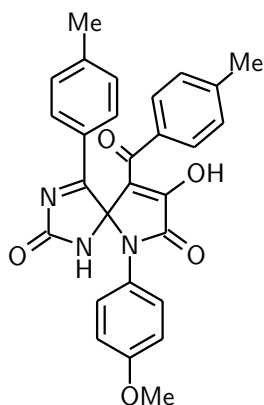
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVo** и 73 мг (1.22 ммоль) мочевины **P12**. Продукт чистили перекристаллизацией из этилацетата. Выход 61%, т.пл. 279–280°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3172, 1750, 1730, 1696. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.73 с (3H, OMe), 6.78–7.89 гр.с (14H, $2C_6H_5 + C_6H_4$), 9.04 с (1H, NH). Найдено, %: C 68.85; H 4.19; N 9.28. $C_{26}H_{19}N_3O_5$. Вычислено, %: C 68.87; H 4.22; N 9.27.



9-(4-Метилбензоил)-8-гидрокси-4-(4-метилфенил)-6-фенил-1,3,6-триазаспиرو[4.4]нона-3,8-диен-2,7-дион

(27d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVp** и 73 мг (1.22 ммоль) мочевины **P12**. Продукт чистили перекристаллизацией из смеси 1,4-диоксана с CCl_4 в соотношении 1 : 2. Выход 61%, т.пл. 244–245°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3296, 3204, 1750, 1732, 1707. Спектр

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.37 с (3H, Me), 2.38 с (3H, Me), 6.91–7.80 гр.с (13H, $C_6H_5 + 2C_6H_4$), 9.06 с (1H, NH). Найдено, %: C 70.80; H 4.72; N 9.28. $C_{27}H_{21}N_3O_4$. Вычислено, %: C 71.83; H 4.69; N 9.31.

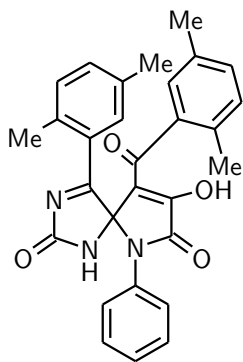


9-(4-Метилбензоил)-8-гидрокси-6-(4-метоксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,3,6-триазаспиرو[4.4]нона-

3,8-диен-2,7-дион (27е): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVq** и 76 мг (1.26 ммоль) мочевины **P12**. Продукт чистили перекристаллизацией из этилацетата. Выход 57%, т.пл. 261–262°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3296, 3204, 1754, 1732, 1694. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.38 с (6H, 2Me), 3.72 (3H, OMe), 6.80–7.81 гр.с (12H,

$3C_6H_4$), 9.01 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 21.14, 21.18, 55.23, 83.56, 114.47, 124.99–129.89, 143.42, 144.22, 159.20, 164.62, 189.13. Найдено, %: C 69.80; H 4.78; N 8.69. $C_{28}H_{23}N_3O_5$. Вычислено, %:

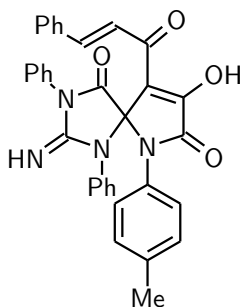
C 69.84; H 4.81; N 8.73.



9-(2,4-Диметилбензоил)-8-гидрокси-4-(2,4-диметилфенил)-6-фенил-1,3,6-триазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,7-дион (27f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVi** и 68 мг (1.14 ммоль) мочевины **P12**. Продукт чистили перекристаллизацией из смеси ацетонитрила, этилацетата и дихлорэтана в соотношении 1 : 1 : 2.

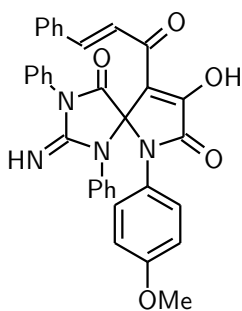
Выход 55%, т.пл. 221–222°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.06 с (3H, Me), 2.10 с (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 2.29 с (3H, Me), 6.90–7.46 гр.с (11H, 2C₆H₅ + 2C₆H₃), 9.17 с (1H, NH). Найдено, %: C 72.60; H 5.22; N 8.75. C₂₉H₂₅N₃O₄. Вычислено, %: C 72.64; H 5.25; N 8.76.

Синтез 6-арил-8-Гидрокси-2-имино-1,3-дифенил-9-[(Е)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионов (28). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл абсолютного бензола добавляли 1,3-дифенилгуанидин (**P13**). Реакционную массу кипятили 90-100 мин и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из смеси растворителей хлороформ-этанол в соотношении 1 : 1.



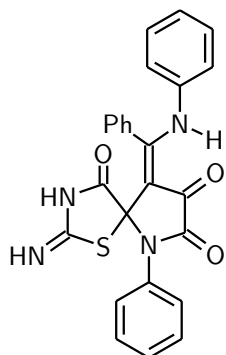
8-Гидрокси-2-имино-6-(4-метилфенил)-1,3-дифенил-9-[(Е)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дион (28a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 281 мг (1.33 ммоль) 1,3-дифенилгуанидина (**P13**). Выход 84%, т.пл. 244–246°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080 (ОН, NH), 1789 (C4=O), 1721 (C7=O), 1642 (C9-C=O), 1620

(CH=CH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.41 с (3H, Me), 7.07–7.73 гр.с. (19H, 3C₆H₅ + C₆H₄), 7.56 д (1H, COCH=CHPh, *J* = 16.0 Гц), 8.01 д (1H, COCH=CHPh, *J* = 16.0 Гц), 9.48 ш.с. (2H, NH + OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 20.65 (Me), 84.61 (C5), 124.80-137.28 (C_{arom} + -CH=CH-), 156.75 (C2), 167.41 (C7), 168.64 (C4), 170.36 (C8), 179.43 (C9-CO). Найдено, %: C 73.67; H 4.66; N 9.95. C₃₄H₂₆N₄O₄. Вычислено, %: C 73.63; H 4.73; N 10.10.

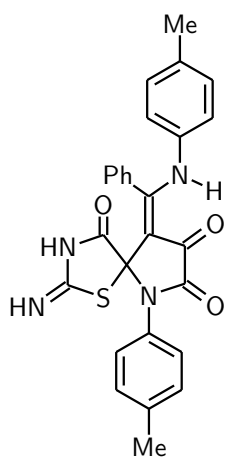


8-Гидрокси-2-имино-6-(4-метоксифенил)-1,3-дифенил-9-[(E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дион (28b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vc** и 270 мг (1.28 ммоль) 1,3-дифенилгуанидина (**P13**). Выход 82%, т.пл. 240–241°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3070 (ОН, NH), 1791 (C4=O), 1736 (C7=O), 1640 (C9-C=O), 1610 (CH=CH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.85 с (3H, OMe), 7.07–7.71 гр.с (19H, 3C₆H₅ + C₆H₄), 7.55 д (1H, COCH=CHPh, $J=16.0$ Гц), 8.00 д (1H, CO-CH=CH-Ph, $J=16.0$ Гц), 9.47 ш.с. (2H, NH + OH). Найдено, %: C 71.50; H 4.66; N 9.80. C₃₄H₂₆N₄O₅. Вычислено, %: C 71.57; H 4.59; N 9.82.

Синтез (9E)-6-арил-2-имино-9-[(фениламино)-(фенил)метилен]-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нонан-4,7,8-трионов (29). *Общая методика.* К раствору 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **II** в 20 мл абсолютного 1,4-диоксана добавляли тиомочевину (**P14**). Реакционную массу кипятили в течение 4-5 ч, охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси растворителей хлороформ-1,4-диоксаном в соотношении 2 : 3.



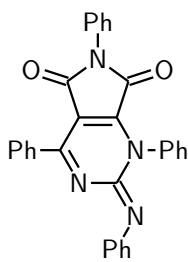
(9E)-2-имино-6-фенил-9-[фенил(фениламино)метилен]-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нонан-4,7,8-трион (29a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 105 мг (1.38 ммоль) тиомочевину (**P14**). Выход 26%, т.пл. 314–315°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3371, 3171, 1721, 1700, 1622. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 6.91–7.43 гр.с (15H, 3C₆H₅), 8.53 с (1H, NH), 8.76 с (1H, NH), 13.11 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 66.15; H 4.07; N 12.39. C₂₅H₁₈N₄O₃S. Вычислено, %: C 66.07; H 3.99; N 12.33.



(9E)-2-имино-6-(4-метилфенил)-9-[(4-метилфенил)-амино]-(фенил)метилен}-1-тиа-3,6-диазаспиро-[4.4]нонан-4,7,8-трион (29b):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.32 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIb** и 100 мг (1.32 ммоль) тиомочевины (**P14**). Выход 29%, т.пл. 318–320°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3377, 3158, 1727, 1707, 1620. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.17 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 6.77–7.34 гр.с (13H, C_6H_5 + $2\text{C}_6\text{H}_4$), 8.45 с (1H, NH), 8.64 с (1H, NH), 13.09 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 67.11; H 4.47; N 11.66. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 67.20; H 4.60; N 11.61.

Рентгеноструктурное исследование соединения 29b. Дифракционный эксперимент проведен для обломка кристалла в виде желтой пластины размером $0.48 \times 0.26 \times 0.12$ мм на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре «Xcalibur 3» с CCD-детектором по стандартной методике [295(2) К, $\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°], поправка на поглощение не вводилась. Решение и уточнение структур проведено с использованием пакета программ SHELX97. Все неводородные атомы решены в анизотропном приближении независимо, атомы водорода группы NH_2 решены и уточнены независимо в изотропном приближении, остальные помещены в геометрически рассчитанные позиции и включены в уточнение в модели наездника с зависимыми тепловыми параметрами. По результатам эксперимента, вещество кристаллизуется в пространственной группе *P*-1 триклинной сингонии, a 10.193(4) Å, b 13.276(3) Å, c 13.2792(16) Å, α 102.209(15)°, β 98.835(17)°, γ 109.73(3)°, V 1602.9(7) Å³, для брутто-формулы $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_3$ Z 2, d_{calc} 1.324 г/см³, μ 0.276 мм⁻¹, $F(000)$ 672. На углах рассеяния $2.70^\circ < \theta < 26.37^\circ$ собрано 13857 отражений в интервале индексов $-12 < h < 12$, $-9 < k < 16$, $-16 < l < 16$, из них 6544 независимых (R_{int} 0.0454), завершенность эксперимента для θ 26.37° 99.6%. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0565, wR_2 0.0996 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1517, wR_2 0.1058 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.001. пики остаточной максимальной и минимальной электронной плотности 0.680 и -0.518 $\text{e}/\text{\AA}^3$.



1,4,6-трифенил-2-(фенилимино)-1*H*,2*H*,5*H*,6*H*,7*H*-

пирроло[3,4-*d*]пиримидин-5,7-дион (**30**): К раствору 500 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **1c** в 20 мл абсолютного бензола добавляли 281 мг (1.0 ммоль) 1,3-дифенилгуанидина. Реакционную массу кипятили

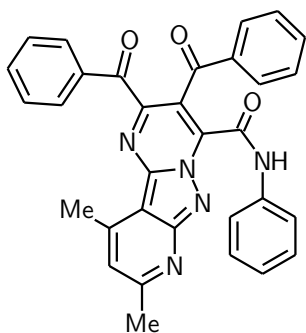
4 часа и охлаждали до комнатной температуры. Обра-

зовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из смеси этилацетата с ацетоном, взятых в соотношении 1 : 1. Выход 74%, т.пл. 297–298°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 6.92–7.88 гр.с. (20H, 4C₆H₅). Найдено, %: C 76.86; H 4.25; N 11.99. C₃₀H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 76.91; H 4.30; N 11.96.

Рентгеноструктурный анализ соединения **30** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur R-Mo с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 293(2) K, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовалась коричневая монокристаллическая пластинка размером 0.60 × 0.40 × 0.02 мм. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [202]. На углах рассеяния $3.595 < \theta < 26.003^\circ$ собрано 13144 отражений, из них 5527 независимых (R_{int} 0.0665), 2335 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.00^\circ$ составляет 99.9 %. Кристалл моноклинный, пространственная группа P21/c, параметры ячейки: a 9.465(2) Å, b 21.028(6) Å, c 11.741(3) Å, α 90.00°, β 97.71(2)°, γ 90.00°, $V = 2315.7(10)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.344$ g/cm³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [198]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F2. Атомы водорода, за исключением водорода группы OH, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0661 (для $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.1776 (для всех отражений), wR_2 0.1323 (для $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1689 (для всех отражений) при факторе добротности S 0.938.

Синтез N-арил-2,3-диароил-8,10-диметилпиридо[2',3':3,4]пиразоло-[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамидов (**31**). *Общая методика*. К раствору

1*H*-пиррол-2,3,-диона **IV** в 20 мл безводного толуола добавляли 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридин **P15** [154]. Реакционную массу кипятили в течение 4-5 ч, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.

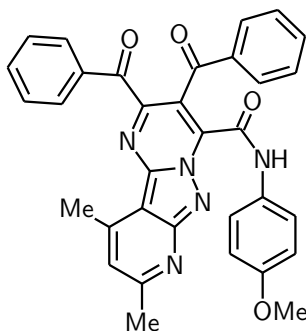


2,3-Дибензоил-8,10-диметил-N-фенилпиридо-

[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбокс-

амид (31a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVa** и 212 мг (1.31 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 78%, т.пл. 259–260°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3184 (NH), 1691 (C=O), 1675 (C=O), 1659 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.70

с (3H, Me), 2.80 с (3H, Me), 7.19–8.13 гр.с (16H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_9\text{H}$), 11.49 с (1H, NH). Найдено, %: C 73.15; H 4.38; N 13.30. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73.13; H 4.41; N 13.33.

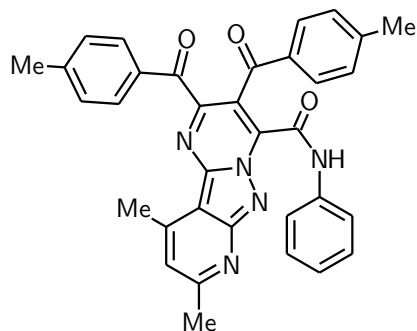


2,3-Дибензоил-8,10-диметил-N-(4-метоксифенил)-

пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-кар-

боксамида (31b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 198 мг (1.22 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 73%, т.пл. 310–311°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3266 (NH), 1682 (C=O), 1673 (C=O), 1655 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.71

с (3H, Me), 2.80 с (3H, Me), 3.76 с (1H, OMe), 6.86–8.11 гр.с (15H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{ar4 C}_9\text{H}$), 11.36 с (1H, NH). Найдено, %: C 71.28; H 4.57; N 12.63. $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.34; H 4.54; N 12.61.

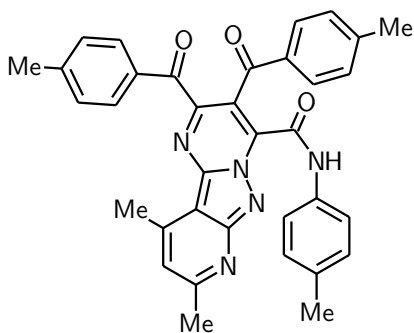


8,10-Диметил-2,3-ди(4-толуоил)-N-фенил-

пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пирими-

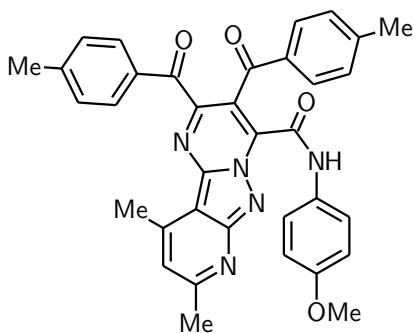
дин-4-карбоксамида (31c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVe** и 198 мг (1.22 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 86%, т.пл. 279–280°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3260 (NH), 1686 (C=O), 1661 (C=O).

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.43 с (3H, Me), 2.70 с (3H, Me), 2.81 с (3H, Me), 7.18–8.04 гр.с (14H, C_6H_5 + C_6H_4 + C_9H), 11.41 с (1H, NH). Найдено, %: C 73.70; H 4.94; N 12.60. $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73.76; H 4.92; N 12.65.



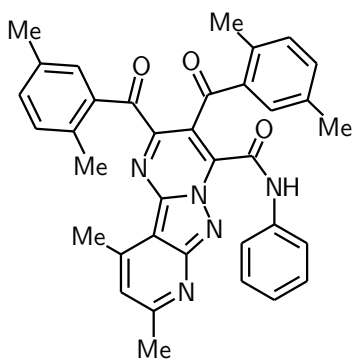
8,10-Диметил-N-(4-толил)-2,3-ди(4-толуоил)пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамид (31d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 191 мг (1.18 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 83%, т.пл. 267–268°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3176 (NH), 1684 (C=O), 1664 (C=O), 1649 (C=O).

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.30 с (3H, Me), 2.43 с (3H, Me), 2.70 с (3H, Me), 2.81 с (3H, Me), 7.19–8.04 гр.с (13H, $3\text{C}_6\text{H}_4$ + C_9H), 11.36 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 23.23 (Me), 25.64 (Me), 26.26 (Me), 26.47 (Me), 30.52 (Me), 110.04 (C_{10a}), 124.82–149.36 (Саром.), 150.08 (C_{10}), 154.46 (C_{6a}), 161.49 (C_4), 166.48 (CONH), 169.56 (C_2), 195.51 (CO), 195.57 (CO). Найдено, %: C 74.00; H 5.11; N 12.30. $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.06; H 5.15; N 12.34.



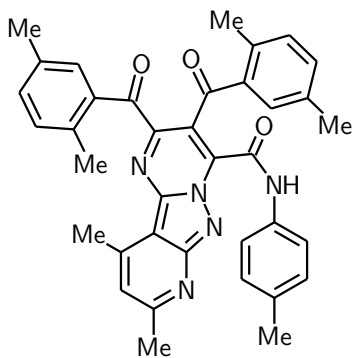
8,10-Диметил-N-(4-метоксифенил)-2,3-ди(4-толуоил)пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамид (31e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVg** и 185 мг (1.14 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 77%, т.пл. 253–254°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3194 (NH), 1678 (C=O), 1667 (C=O).

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.42 с (3H, Me), 2.69 с (3H, Me), 2.80 с (3H, Me), 3.76 с (3H, OMe), 6.95–8.03 гр.с (13H, $3\text{C}_6\text{H}_4$ + C_9H), 11.33 с (1H, NH). Найдено, %: C 72.00; H 4.97; N 11.96. $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.03; H 5.01; N 12.00.



2,3-Ди(2,5-диметилбензоил)-8,10-диметил-N-фенилпиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамид (31f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVi** и 185 мг (1.14 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 84%, т.пл. 281–282°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3186

(NH), 1682 (C=O), 1663 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.99 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 2.68 с (3H, Me), 2.70 с (3H, Me), 7.10–7.63 гр.с (12H, C₆H₅ + C₆H₃ + C₉H), 11.27 с (1H, NH). Найдено, %: C 74.38; H 5.36; N 12.06. C₃₆H₃₁N₅O₃. Вычислено, %: C 74.34; H 5.37; N 12.04.

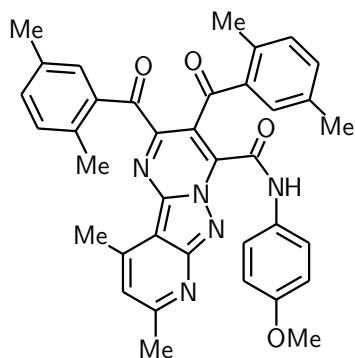


2,3-Ди(2,5-диметилбензоил)-8,10-диметил-N-(4-толил)пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамид (31g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.11 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVj** и 180 мг (1.11 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 79%, т.пл. 215–216°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3188 (NH), 1689 (C=O), 1673 (C=O), 1665 (C=O).

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.12 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 2.30 с (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 2.67 с (3H, Me), 2.70 с (3H, Me), 7.10–7.63 гр.с (11H, C₆H₄ + C₆H₃ + C₉H), 11.20 с (1H, NH). Найдено, %: C 74.64; H 5.54; N 11.78. C₃₇H₃₃N₅O₃. Вычислено, %: C 74.60; H 5.58; N 11.76.

Рентгеноструктурное исследование соединения 31g. Для анализа соединения **31g** брутто-формулой C₃₇H₃₃N₅O₃ использован желтый кристалл размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Кристалл триклинный, пр.гр P-1, *a* 10.0418(15) Å, *b* 11.8931(12) Å, *c* 14.0578(15) Å, α 86.919(8)°, β 69.547(11)°, γ 87.175°, *V* 1569.9(3) Å³, 595.68, *d*_{calc} 1.260 г/см³, *Z* 2. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором «Xcalibur S» (OXFORD DIFFRACTION) методом $\omega/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении в интервале углов 2.72 < θ < 26.37°.

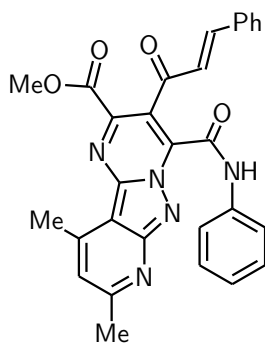
Всего измерено 13697 отражений, из них 6392 независимых (R_{int} 0.0273), 2758 с $I > 2\sigma(I)$. Завершённость эксперимента для угла θ 26.37° 99.5%. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.082 мм⁻¹). Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Часть атомов водорода помещена в геометрически рассчитанные положения и включена в уточнение в модели «наездника» с тепловыми параметрами, зависимиыми от родительских атомов, часть решена и уточнена независимо в изотропном приближении. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX 97 [201]. Окончательные результаты уточнения: R^1 0.0458, wR^2 0.1048 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, R^1 0.1056, wR^2 0.1109 (для всех отражений), S 1.000. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.297 и -0.212 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.



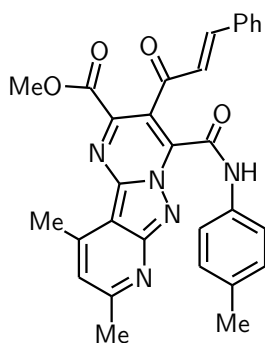
2,3-Ди(2,5-диметилбензоил)-8,10-диметил-N-(4-метоксифенил)-пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-а]пиримидин-4-карбоксамид (31h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.07 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVk** и 173 мг (1.07 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 72%, т.пл. 266–267°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3181 (NH), 1692 (C=O), 1678 (C=O), 1661. Спектр

ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.12 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 2.68 с (3H, Me), 2.70 с (3H, Me), 3.76 с (3H, Me), 6.95–7.63 гр.с (11H, C₆H₄ + C₆H₃ + C₉H), 11.14 с (1H, NH). Найдено, %: C 72.64; H 5.45; N 11.43. C₃₇H₃₃N₅O₃. Вычислено, %: C 72.65; H 5.44; N 11.45.

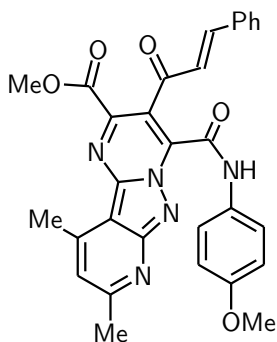
Синтез метил 4-арилкарбамоил-8,10-диметил-3-циннамоилпиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-а]пиримидин-2-карбоксилатов (32). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,2-диона **V** в 20 мл абсолютного бензола добавляли 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридин **P15** [154]. Реакционную массу кипятили в течение 4–5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



Метил 8,10-диметил-4-фенилкарбамоил-3-циннамоилпиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-2-карбоксилат (32а). получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vg** и 224 мг (1.38 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 85%, т.пл. 219–220°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3195, 1726, 1668, 1648, 1615. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.69 с (3H, CH_3), 2.97 с (3H, CH_3), 3.89 с (3H, COOCH_3), 7.15–7.68 гр.с (13H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, C9H), 11.33 с (1H, NH). Найдено, %: C 68.97; H 4.64; N 13.91. $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.90; H 4.59; N 13.85.



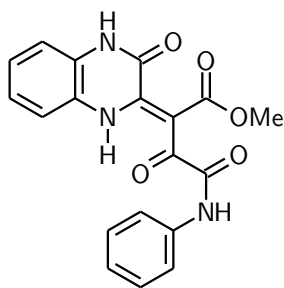
Метил 8,10-диметил-4-[(4-метилфенил)карбамоил]-3-циннамоилпиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-2-карбоксилат (32b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vh** и 216 мг (1.33 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 82%, т.пл. 275–276°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3188, 1728, 1669, 1632, 1615. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, CH_3), 2.69 с (3H, CH_3), 2.97 с (3H, CH_3), 3.90 с (3H, COOCH_3), 7.16–7.67 гр.с (12H, C_6H_4 , C_6H_5 , $-\text{CH}=\text{CH}-$, C9H), 11.27 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 18.26, 20.50, 25.38, 53.38, 104.68, 119.62, 119.93, 122.55, 127.32–138.55, 142.07, 142.28, 144.15, 147.05, 156.25, 161.47, 163.78, 164.57, 190.03. Найдено, %: C 69.33; H 4.87; N 13.51. $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 69.35; H 4.85; N 13.48.



Метил 8,10-диметил-4-[(4-метоксифенил)карбамоил]-3-циннамоилпиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-2-карбоксилат (32с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vi** и 208 мг (1.28 ммоль) 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина **P15**. Выход 80%, т.пл. 280–281°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3303, 1728, 1665, 1646, 1610. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.69 с (3H, CH_3), 2.97 с (3H, CH_3), 3.74 с (3H, OCH_3), 3.90 с (3H,

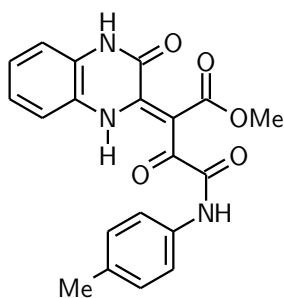
COOCH₃), 6.92–7.68 гр.с (12H, C₆H₄, C₆H₅, -CH=CH-, C₉H), 11.22 с (1H, NH). Найдено, %: С 67.21; Н 4.74; N 13.12. С₃₀H₂₅N₅O₅. Вычислено, %: С 67.28; Н 4.71; N 13.08.

Синтез (Е)-метил 4-(ариламино)-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-илиден)бутаноатов (33). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл безводного бензола добавили раствор *o*-фенилендиамин (P16) в 40 мл абсолютного бензола, полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 3–5 минут (до исчезновения ярко-красной окраски раствора). Образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из 1,4-диоксана.



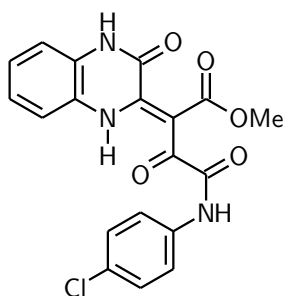
(Е)-Метил 4-(фениламино)-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-илиден)бутаноат (33a):

получали согласно общей методике, исходя из 289 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 108 мг (1.0 ммоль) *o*-фенилендиамин (P16). Выход 83%, т.пл. 300°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3291 (NH), 1691 (CO), 1671 (COOMe), 1631 (CO-NH), 1608 (CO-CONH). Спектр ЯМР 1H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 3.70 с (3H, COOMe), 7.61 с (1H, NH), 7.15–7.82 гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 10.48 с (1H, NH-CO), 12.19 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 62.42; Н 4.12; N 11.52. С₁₉H₁₅N₃O₅. Вычислено, %: С 62.46; Н 4.14; N 11.50.



(Е)-Метил 4-[(4-метилфенил)амино]-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-илиден)бутаноат (33b):

получали согласно общей методике, исходя из 303 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 108 мг (1.0 ммоль) *o*-фенилендиамин (P16). Выход 89%, т.пл. 300°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3325 (NH), 1693 (CO), 1651 (COOMe), 1622 (CO-NH), 1602 (CO-CONH). Спектр ЯМР 1H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 2,26 с (3H, Me), 3.68 с (3H, COOMe), 7.61 с (1H, NH), 7.16–7.83 гр.с (8H, C₆H₄), 10.75 с (1H, NH-CO), 12.18 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 63.37; Н 4.55; N 11.01. С₂₀H₁₇N₃O₅. Вычислено, %: С 63.32; Н 4.52; N 11.08.



(Е)-Метил 4-[(4-хлорфенил)амино]-3,4-диоксо-2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)бутаноат (33с):

получали согласно общей методике, исходя из 324 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIe** и 108 мг (1.0 ммоль) *o*-фенилендиамин (**P16**). Выход 85%, т.пл.

300°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3299 (NH), 1713 (CO), 1673

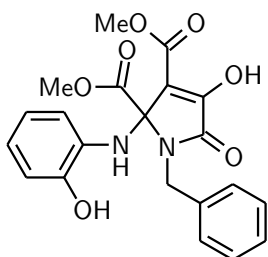
(COOMe), 1659 (CO-NH), 1607 (CO-CONH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.68 с (3H, COOMe), 7.60 с (1H, NH), 7.19–7.86 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 10.64 с (1H, NH-CO), 12.21 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 57.05; H 3.55; Cl 8.85; N 10.55. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 57.08; H 3.53; Cl 8.87; N 10.51.

Рентгеноструктурное исследование соединения 33с. Анализ проведён на автоматическом четырёхкружном дифрактометре «Xcalibur 3» с CCD-детектором по стандартной процедуре (295(2) К, $\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Поправка на поглощение не вводилась. Кристалл моноклинный, пр.гр. P21/n, $a=7.3405(7)$ Å, $b=20.949(2)$ Å, $c=11.6073(15)$ Å, $\beta=97.838(9)^\circ$, $V=1768.2(3)$ Å³, $Z=4$, $\mu=0.255$ мм⁻¹. На углах рассеяния $3.10 < \theta < 26.38^\circ$ собрано 8181 отражений, из них независимых 3448 ($R_{\text{int}}=0.0578$), в том числе 1405 с $I>2\sigma(I)$, комплектность для $\theta=26.38^\circ$ 95.8%. Решение и уточнение структуры осуществлялось с использованием пакета программ SHELX. Уточнение проведено полноматричным МНК по F^2 , в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода C-H-связей помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами по модели наездника, N-H-групп решены прямым методом и уточнены независимо. Окончательные параметры уточнения структуры: $R1=0.0587$, $wR^2=0.1403$ (для отражений с $I>2\sigma(I)$), $R1=0.1494$, $wR^2=0.1527$ (для всех отражений) при факторе добротности $S=1.005$. $\Delta\rho=0.596/-0.241$ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$.

Синтез диметил 1-бензил- и 1-арил-4-гидрокси-2-[(2-гидроксифенил)амино]-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дикарбоксилатов (34).

Общая методика. К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл безводного бензола добавили раствор *o*-аминофенола (**P17**) в 40 мл абсолютного

бензола, полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 3–4 минут (до исчезновения ярко-красной окраски раствора). Образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из бензола.

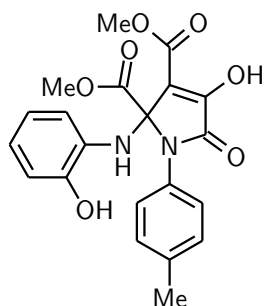


Диметил 1-бензил-4-гидрокси-2-[(2-гидроксифенил)амино]-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (34a): получали согласно общей

методике, исходя из 303 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIa** и 109 мг (1.0 ммоль) *o*-аминофенола (**P17**).

Выход 84%, т.пл. 148–149°C. ИК спектр, ν , см^{-1} :

3332(NH), 1755 (COOMe), 1705 (C2=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.09 с (3H, COOMe), 3.53 с (3H, COOMe), 3.96 д (1H, CH₂Ph, J = 15.1 Гц), 4.77 д (1H, CH₂Ph, J = 15.1 Гц), 6.01 с (1H, NH), 6.14–7.33 гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 9.80 с (1H, OH), 11.67 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 61.18; Н 4.87; N 6.76. C₂₁H₂₀N₂O₇. Вычислено, %: С 61.16; Н 4.89; N 6.79.



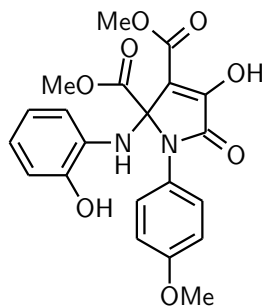
Диметил 4-гидрокси-2-[(2-гидроксифенил)амино]-1-(4-метилфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (34b): получали согласно общей

методике, исходя из 303 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 109 мг (1.0 ммоль) *o*-аминофенола (**P17**).

Выход 82%, т.пл. 152–154dg С. ИК спектр, ν , см^{-1} :

3316 (NH), 1757 (COOMe), 1690 (C2=O). Спектр ЯМР

1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 3.57 с (3H, COOMe), 3.76 с (3H, COOMe), 5.99 с (1H, NH), 6.41–7.19 гр.с (8H, 2C₆H₄), 9.68 с (1H, OH), 12.28 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 61.18; Н 4.87; N 6.76. C₂₁H₂₀N₂O₇. Вычислено, %: С 61.16; Н 4.89; N 6.79.



Диметил 4-гидрокси-2-[(2-гидроксифенил)амино]-1-(4-метоксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,3-дикарбоксилат (34c): получали согласно общей

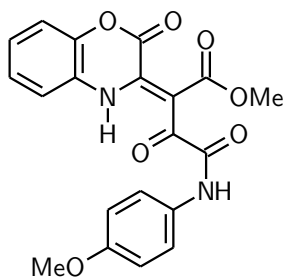
методике, исходя из 319 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIId** и 109 мг (1.0 ммоль) *o*-аминофенола (**P17**).

Выход 86%, т.пл. 168–169°C. ИК спектр, ν , см^{-1} :

3364 (NH), 1761 (COOMe), 1703 (C2=O). Спектр ЯМР 1H

(ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.57 с (3H, OMe), 3.73 с (3H, COOMe), 3.76 с (3H, COOMe), 5.98 с (1H, NH), 6.42–6.95 гр.с (8H, 2C₆H₄), 9.69 с (1H, OH),

12.23 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 58.85; H 4.74; N 6.52. C₂₁H₂₀N₂O₈. Вычислено, %: C 58.88; H 4.71; N 6.54.



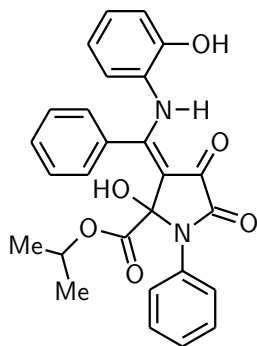
Метил 3-гидрокси-4-[(4-метоксифенил)амино]-4-оксо-2-(2-оксо-2H-1,4-бензоксазин-3-ил)бут-2-еноат

(35). Раствор соединения **34c** в 40 мл абсолютного толуола кипятили в течение 35 минут. Образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Выход 65%, т.пл. 202-203°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3291 (NH), 1767 (CO-O), 1715(COOMe), 1696

(CO-NH), 1610 (CO-CONH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.71 с (3H, OMe), 3.74 с (3H, COOMe), 6.92–7.70 гр.с (8H, 2C₆H₄), 10.53 с (1H, NH), 12.00 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 63.14; H 4.246; N 7.38. C₂₀H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: C 63.16; H 4.24; N 7.37.

(Z)-Изопропил 1-арил-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[фенил(2-гидрокси-фениламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилатов 36.

Общая методика. К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **II** в 15 мл безводного бензола добавляли при перемешивании раствор *o*-аминофенола (**P17**) в 5 мл безводного бензола и выдерживали при комнатной температуре в течение 6–7 ч. Затем растворитель удаляли, остаток затирали с этанолом, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывались из ацетонитрила.

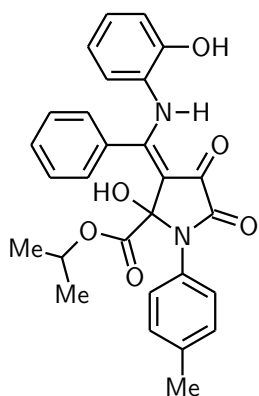


(Z)-Изопропил 2-гидрокси-4,5-диоксо-1-фенил-3-[фенил(2-гидроксифениламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилат (36a):

получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIa** и 109 мг (1.0 ммоль) *o*-аминофенола **P17**.

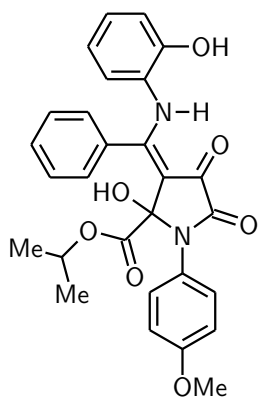
Выход 83%, т.пл. 201–202°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3373 ш (OH), 3174 ш (OH, NH), 1726 (COO, C5=O), 1619 (C4=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.74 д (3H, Me, *J* = 6.4 Гц), 0.82 д (3H, Me, *J* = 6.4 Гц), 4.33 м (1H, OCH), 6.40–7.46 гр. с (15H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + OH), 10.40 с (1H, OH), 12.69 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 20.81 (Me), 20.84 (Me), 69.27 (OCH), 87.80 (C2), 108.80 (C3), 115.62-160.50 (CAr + C3=C-NH), 161.93 (C5), 167.26 (COO), 178.87 (C4). Найдено, %: C 68.53; H 5.21; N 5.88.

$C_{27}H_{24}N_2O_6$. Вычислено, %: С 68.63; Н 5.12; N 5.93.

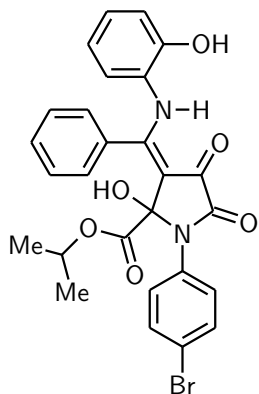


(Z)-Изопропил 2-гидрокси-4,5-диоксо-1-(4-метилфенил)-3-[фенил(2-гидроксифениламино)метилен]-

пирролидин-2-карбоксилат (36b): получали согласно общей методике, исходя из 377 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **II**f и 109 мг (1.0 ммоль) *o*-аминофенола **P17**. Выход 79%, т.пл. 210–212°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3371 ш (ОН), 3194 ш (ОН, NH), 1755 (C5=O), 1727 (COO), 1618 (C4=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.77 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 0.85 д (3H, Me, $J=6.3$ Гц), 2.28 с (3H, Me), 4.33 м (1H, OCH), 6.40–7.46 гр. с (14H, $C_6H_5 + 2C_6H_4 + OH$), 10.40 с (1H, OH), 12.69 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 69.17; Н 5.33; N 5.79. $C_{28}H_{26}N_2O_6$. Вычислено, %: С 69.12; Н 5.39; N 5.76.



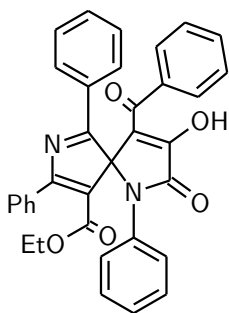
(Z)-Изопропил 2-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-4,5-диоксо-3-[фенил(2-гидроксифениламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилат (36c): получали согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **II**g и 109 мг (1.0 ммоль) *o*-аминофенола **P17**. Выход 84%, т.пл. 215–216°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3366 ш (ОН), 3200 ш (ОН, NH), 1725 (COO, C5=O), 1619 (C4=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.80 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.86 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 3.74 с (3H, OMe), 4.35 м (1H, OCH), 6.23–7.43 гр. с (14H, $C_6H_5 + 2C_6H_4 + OH$), 10.39 с (1H, OH), 12.67 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 66.89; Н 5.28; N 5.65. $C_{28}H_{26}N_2O_7$. Вычислено, %: С 66.92; Н 5.22; N 5.57.



(Z)-Изопропил 1-(4-бромфенил)-2-гидрокси-4,5-диоксо-3-[фенил(2-гидроксифениламино)метилен]пирролидин-2-карбоксилат (36d): получали согласно общей методике, исходя из 442 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **II**h и 109 мг (1.0 ммоль) *o*-аминофенола **P17**. Выход 66%, т.пл. 199–201°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3398 ш (ОН), 3179 ш (ОН, NH), 1729 (COO, C5=O), 1615 (C4=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.74 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 0.85 д (3H, Me, $J=6.4$ Гц), 4.34 м (1H,

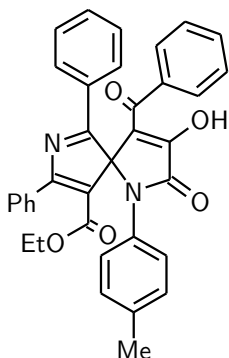
ОСН), 6.24–7.69 гр. с (14Н, $C_6H_5 + 2C_6H_4 + OH$), 10.42 с (1Н, ОН), 12.72 уш. с (1Н, NH). Найдено, %: С 58.89; Н 4.15; N 5.11. $C_{27}H_{23}BrN_2O_6$. Вычислено, %: С 58.81; Н 4.20; N 5.08.

Синтез этил 1,6-диарил-4-ароил-3-гидрокси-2-оксо-6-фенил-1,7-диазаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоксилатов (37). *Общая методика.* К раствору 1Н-пиррол-2,3-диона **IV** в 15 мл безводного бензола добавляли при перемешивании раствор этил 3-амино-фенилпроп-2-еноата (**P18c**) в 5 мл абсолютного бензола. Реакционную массу кипятили в течение 3-4 ч, отгоняли 10 мл бензола, добавляли 10 мл петролейного эфира (т.кип 40–70°C), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола.



Этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1,6,8-трифенил-1,7-диазаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоксилат (37a):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1Н-пиррол-2,3-диона **IVa** и 250 мг (1.31 ммоль) этил 3-амино-фенилпроп-2-еноата **P18c**. Выход 71%, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3170 (ОН), 1715 (COOEt), 1686 (C2=O), 1640 (C4-C=O). Спектр ЯМР 1Н (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.14 т (3Н, OCH_2CH_3), 4.13 м (2Н, OCH_2CH_3), 7.03–8.02 гр.с (20Н, $4C_6H_5$), 12.80 уш.с (1Н, ОН). Найдено, %: С 75.77; Н 4.70; N 5.02. $C_{35}H_{26}N_2O_5$. Вычислено, %: С 75.80; Н 4.73; N 5.05.



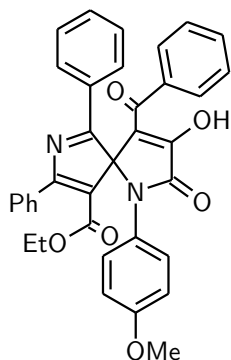
Этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-толил)-6,8-дифенил-1,7-диазаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-

карбоксилат (37b): получали согласно общей методике,

исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1Н-пиррол-2,3-диона **IVb** и 241 мг (1.26 ммоль) этил 3-амино-фенилпроп-2-еноата **P18c**. Выход 71%, т.пл. 196–197°C (бензол-этилацетат, 1 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3265 (ОН), 1719 (COOEt), 1669 (C2=O), 1640 (C4-C=O). Спектр ЯМР 1Н (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.14 т (3Н, OCH_2CH_3), 2.21 с (3Н, Me), 4.14 м (2Н, OCH_2CH_3), 6.89–8.00 гр.с (19Н, $3C_6H_5 + C_6H_4$), 12.73 уш.с (1Н, ОН). Спектр ЯМР 13С (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.67 (CH_2CH_3), 20.44 (Me), 60.11 (OCH_2), 81.69 (C5), 124.83–137.65, 161.73 (C6), 161.96 (COOEt), 165.77 (C2), 177.72 (C3), 187.90 (COPh). Найдено, %: С 75.99; Н 4.91; N 4.89. $C_{36}H_{28}N_2O_5$.

Вычислено, %: С 76.04; Н 4.96; N 4.93.

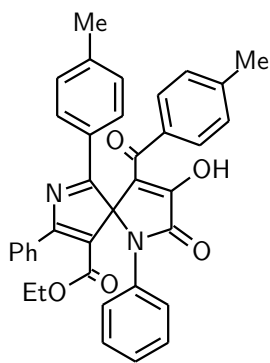
Рентгеноструктурное исследование соединения (**37b**) в виде светло-жёлтого кристалла размером 0.25x0.20x0.15 мм проведено на автоматическом рентгеновском дифрактометре «Xcalibur S» по стандартной процедуре ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ 0.71073 Å, 150(2) К, ω -сканирование с шагом 1° и расстоянием кристалл-детектор 50 мм). В интервале углов $2.89 < \Theta < 28.28^\circ$ собрано 11776 отражений, из них 7396 независимых (R_{int} 0.022), 4357 с $I > 2\sigma(I)$. Поправка на поглощение не вводилась. Кристалл моноклинный, пр.гр C2/c, $a = 33.5487(13)$ Å, $b = 9.1118(6)$ Å, $c = 20.6818(14)$ Å, β 93.674(4)°. Решение и уточнение структуры проведено с использованием программного пакета SHELXTL [201] полноматричным МНК по F2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода при С-Н связях помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника», протоны О-Н групп уточнены независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0369, wR_2 0.0701 (для отражений с $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.0781, wR_2 0.0754 (для всех отражений) при факторе добротности $S = 1.004$ и комплектности отражений 96.9% (для $\Theta < 26.0^\circ$). Максимум и минимум остаточной электронной плотности 0.204 и -0.207 $e\text{Å}^{-3}$.



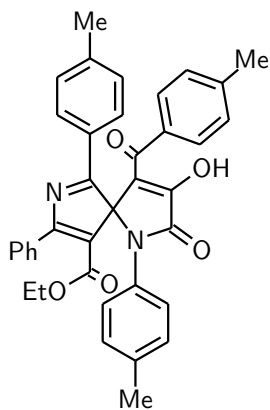
Этил 4-бензоил-3-гидрокси-2-оксо-1-(4-метокси-фенил)-6,8-дифенил-1,7-диаза-спиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоксилат (37с): получали согласно общей методике,

исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVс** и 233 мг (1.22 ммоль) этил 3-амино-фенилпроп-2-еноата **P18с**. Выход 76%, т.пл. 190–191°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3292 (ОН), 1721 (COOEt), 1669 (C=O), 1632 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.15 т (3H, OCH_2CH_3), 3.67 с (3H, OMe), 4.15 м (2H, OCH_2CH_3), 6.87–8.02 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.77 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 73.99; Н 4.85; N 4.76.

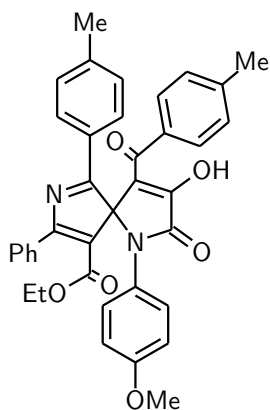
$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 73.96; Н 4.83; N 4.79.



Этил 3-гидрокси-2-оксо-6-(4-толил)-4-(4-толуоил)-1,8-дифенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоксилат (37d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVe** и 233 мг (1.22 ммоль) этил 3-амино-фенилпроп-2-еноата **P18c**. Выход 72%, т.пл. 199–200°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3287 (ОН), 1721 (COOEt), 1678 (C2=O), 1638 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.13 т (3H, OCH₂CH₃), 2.35 с (3H, CH₃), 2.37 с (3H, CH₃), 4.11 м (2H, OCH₂CH₃), 7.03–7.92 гр.с (18H, 2C₆H₅ + 2C₆H₄), 12.62 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 76.25; H 5.21; N 4.78. C₃₇H₃₀N₂O₅. Вычислено, %: C 76.27; H 5.19; N 4.81.



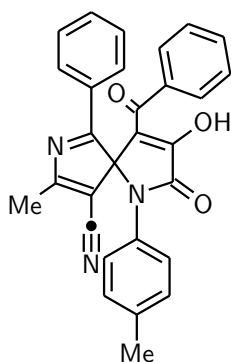
Этил 3-гидрокси-2-оксо-1,6-ди(4-толил)-4-(4-толуоил)-8-фенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоксилат (37e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 226 мг (1.18 ммоль) этил 3-амино-фенилпроп-2-еноата **P18c**. Выход 79%, т.пл. 215–216°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3269 (ОН), 1725 (COOEt), 1667 (C2=O), 1642 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.14 т (3H, OCH₂CH₃), 2.21 с (3H, CH₃), 2.35 с (3H, CH₃), 2.37 с (3H, CH₃), 4.11 м (2H, OCH₂CH₃), 6.89–7.90 гр.с (17H, C₆H₅ + 3C₆H₄), 12.61 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 76.42; H 5.39; N 4.67. C₃₈H₃₂N₂O₅. Вычислено, %: C 76.49; H 5.41; N 4.69.



Этил 3-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-2-оксо-6-(4-толил)-4-(4-толуоил)-8-фенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоксилат (37f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVg** и 218 мг (1.14 ммоль) этил 3-амино-фенилпроп-2-еноата **P18c**. Выход 81%, т.пл. 215–216°C (бензол-этилацетат, 1 : 1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3192 (ОН), 1719 (COOEt), 1682 (C2=O), 1636 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.14 т (3H, OCH₂CH₃), 2.35 с (3H, CH₃), 2.37 с (3H, CH₃), 3.66 с (3H, OMe), 4.13 м (2H, OCH₂CH₃), 6.88–7.92 гр.с (17H, C₆H₅ + 3C₆H₄), 12.62 уш.с (1H,

ОН). Найдено, %: С 74.41; Н 5.24; N 4.59. $C_{38}H_{32}N_2O_6$. Вычислено, %: С 74.49; Н 5.26; N 4.57.

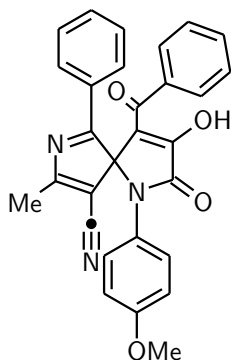
Синтез 1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,6,8-триенов (38). *Общая методика* К раствору 500 мг (1.26 ммоль) пирролдиона **IVb** в 15 мл безводного бензола добавляли раствор 103 мг (1.26 ммоль) 3-аминобут-2-еннитрила [162] в 5 мл безводного бензола. Реакционную массу кипятили в течение 3 ч, отгоняли 10 мл бензола, добавляли 10 мл петролейного эфира (т.кип 40–70°C), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



Нитрил 1-(4-метилфенил)-6-фенил-4-бензоил-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-

3,6,8-триен-9-карбоновой кислоты (38a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 103 мг (1.26 ммоль) 3-аминобут-2-еннитрила **P19**. Выход 77%, т.пл. 152–153°C (этилацетат-бензол-изооктан, 1 : 2 : 2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3192 (ОН), 2205 (CN), 1694 (C2=O), 1665 (C4-C=O).

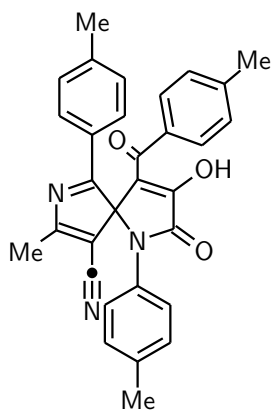
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.25 с (3H, CH_3), 2.30 с (3H, CH_3), 6.80–7.92 гр.с (14H, $C_6H_4 + 2C_6H_5$), 11.47 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 75.84; Н 4.57; N 9.11. $C_{29}H_{21}N_3O_3$. Вычислено, %: С 75.80; Н 4.61; N 9.14.



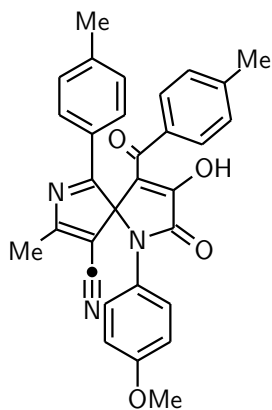
Нитрил 1-(4-метоксифенил)-6-фенил-4-бензоил-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-

3,6,8-триен-9-карбоновой кислоты (38b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 100 мг (1.22 ммоль) 3-аминобут-2-еннитрила **P19**. Выход 81%, т.пл. 147–148°C (бензол-изооктан, 1 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3185 (ОН), 2206 (CN), 1689 (C2=O), 1660 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H

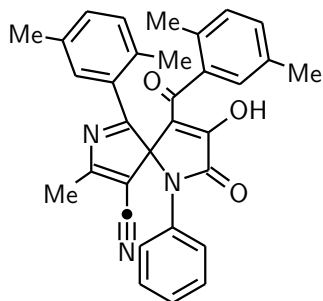
(ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.25 с (3H, CH_3), 3.71 с (3H, OCH_3), 6.74–7.96 гр.с (14H, $C_6H_4 + 2C_6H_5$), 12.19 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 73.29; Н 4.41; N 8.81. $C_{26}H_{21}N_3O_4$. Вычислено, %: С 73.25; Н 4.45; N 8.84.



Нитрил 1,6-ди(4-метилфенил)-4-(4-метилбензоил)-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоновой кислоты (38с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 97 мг (1.18 ммоль) 3-аминобут-2-еннитрила **P19**. Выход 72%, т.пл. 145–146°C (бензол-этилацетат, 2 : 1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3163 (ОН), 2209 (CN), 1701 (C2=O), 1667 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.25 с (3H, CH₃), 2.26 с (3H, CH₃), 2.36 с (6H, 2CH₃), 6.81–7.82 гр.с (12H, 3C₆H₄), 12.06 ш.с (1H, OH). Найдено, %: C 76.41; H 5.14; N 8.57. C₃₁H₂₅N₃O₃. Вычислено, %: C 76.37; H 5.17; N 8.62.

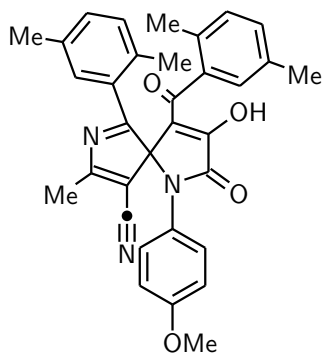


Нитрил 6-(4-метилфенил)-4-(4-метилбензоил)-1-(4-метоксифенил)-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоновой кислоты (38d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVg** и 94 мг (1.14 ммоль) 3-аминобут-2-еннитрила **P19**. Выход 83%, т.пл. 190–192°C (бензол-этилацетат, 2 : 1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3181 (ОН), 2205 (CN), 1690 (C2=O), 1661 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.26 с (3H, CH₃), 2.37 с (6H, 2CH₃), 3.72 с (3H, OCH₃), 6.80–7.82 гр.с (12H, 3C₆H₄), 12.35 ш.с (1H, OH). Найдено, %: C 73.87; H 5.03; N 8.30. C₃₁H₂₅N₃O₄. Вычислено, %: C 73.94; H 5.00; N 8.34.



Нитрил 1-фенил-6-(2,5-диметилфенил)-4-(2,5-диметилбензоил)-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоновой кислоты (38e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVr** и 94 мг (1.14 ммоль) 3-аминобут-2-еннитрила **P19**. Выход 74%, т.пл. 201–202°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3158 (ОН), 2211 (CN), 1700 (C2=O), 1669 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.02 с (3H, CH₃), 2.24 с (3H, CH₃), 2.25 с (3H, CH₃), 2.27 с (3H, CH₃), 2.34 с (3H, CH₃), 6.87–7.44 гр.с (11H, 2C₆H₃ + C₆H₅), 12.45 ш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 16.93 (Me),

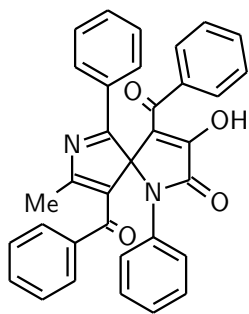
20.49 (Me), 21.08 (Me), 21.18 (Me), 81.16 (C5), 103.20 (C9), 113.54 (CN), 114.07 (C4), 125.68–143.75, 152.97 (C8), 165.01 (C2), 168.80 (C6), 177.73 (C3), 186.99 (C4CO). Найдено, %: С 76.57; Н 5.45; N 8.44. $C_{32}H_{27}N_3O_3$. Вычислено, %: С 76.63; Н 5.43; N 8.38.



Нитрил 1-(4-метилфенил)-6-(2,5-диметилфенил)-4-(2,5-диметилбензоил)-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоновой кислоты (38f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.11 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVs** и 91 мг (1.11 ммоль) 3-аминобут-2-еннитрила **P19**. Выход 70%, т.пл. 187–188°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3168 (OH), 2211 (CN), 1703 (C2=O), 1665 (C4-C=O).

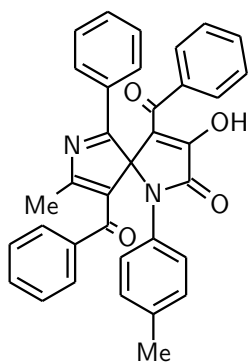
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.01 с (3H, CH_3), 2.23 с (3H, CH_3), 2.24 с (3H, CH_3), 2.29 с (6H, $2CH_3$), 2.33 с (3H, CH_3), 6.81–7.38 гр.с (10H, $2C_6H_3 + C_6H_4$), 12.28 ш.с (1H, OH). Найдено, %: С 76.82; Н 5.63; N 8.17. $C_{33}H_{29}N_3O_3$. Вычислено, %: С 76.87; Н 5.67; N 8.15.

Синтез этил 1,6-диарил-4-ароил-3-гидрокси-2-оксо-6-фенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбоксилатов (39). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **IV** в 15 мл безводного бензола добавляли 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-оном **74a** или 4-аминопент-3-ен-2-оном **74b**. Реакционную массу кипятили в течение 2–3 ч, отгоняли 10 мл бензола, добавляли 10 мл петролейного эфира (т.кип 40–70°C), охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.



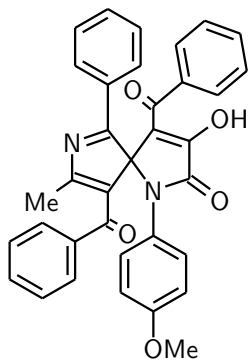
4,9-дibenзоил-1,6-дифенил-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39a): получали согласно общей методике, исходя из 381 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVa** и 161 мг (1.0 ммоль) 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-она **74a**. Чистили перекристаллизацией из бензола. Выход 84%, т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3261, 1716, 1689, 1662, 1632. Спектр ЯМР

^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.83 с (3H, Me), 6.96–7.94 гр.с (20H, $4C_6H_5$), 12.65 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 77.92; Н 4.65; N 5.30. $C_{34}H_{24}N_2O_4$. Вычислено, %: С 77.85; Н 4.61; N 5.34.



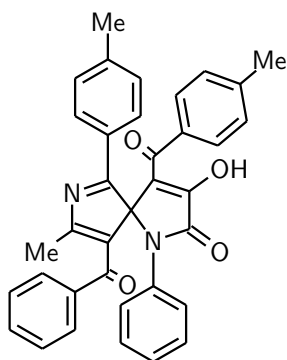
4,9-дибензоил-1-(4-метилфенил)-6-фенил-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39b):

получали согласно общей методике, исходя из 395 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 161 мг (1.0 ммоль) 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-она **74a**. Выход 88%, т.пл. 218–219°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3252, 1717, 1690, 1607. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.83 с (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 6.81–7.93 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.44 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 78.09; H 4.81; N 5.22. $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 78.05; H 4.87; N 5.20.



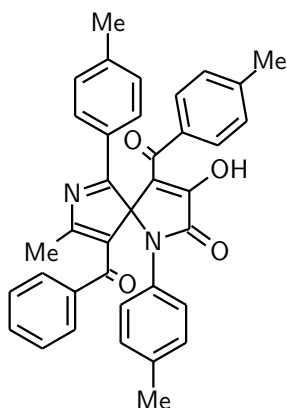
4,9-дибензоил-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39c):

получали согласно общей методике, исходя из 411 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 161 мг (1.0 ммоль) 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-она **74a**. Чистил перекристаллизацией из бензола. Выход 87%, т.пл. 207–208°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3261, 1714, 1694, 1614. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.83 с (3H, Me), 3.71 с (3H, OMe), 6.85–7.96 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.63 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 75.79; H 4.78; N 5.01. $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 75.80; H 4.73; N 5.05.

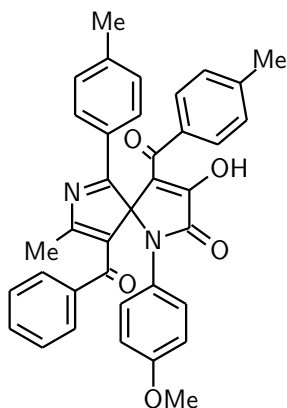


9-бензоил-4-(4-метилбензоил)-6-(4-метилфенил)-1-фенил-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39d):

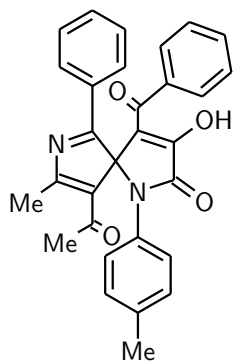
получали согласно общей методике, исходя из 409 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVe** и 161 мг (1.0 ммоль) 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-она **74a**. Выход 82%, т.пл. 197–198°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3176, 1695, 1667, 1634. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.80 с (3H, Me), 2.34 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 6.97–7.87 гр.с (18H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.46 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 78.30; H 5.10; N 5.01. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 78.24; H 5.11; N 5.07.



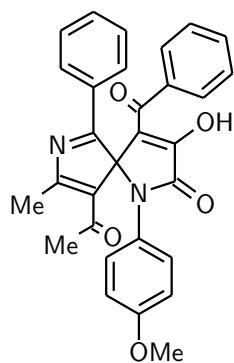
9-бензоил-4-(4-метилбензоил)-1,6-ди(4-метилфенил)-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39e): получали согласно общей методике, исходя из 423 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 161 мг (1.0 ммоль) 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-она **74a**. Выход 86%, т.пл. 233–234°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3250, 1717, 1692, 1607. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.80 с (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 2.33 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 6.81–7.86 гр.с (17H, C₆H₅ + 3C₆H₄), 12.44 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 78.41; H 5.30; N 5.00. C₃₇H₃₀N₂O₄. Вычислено, %: C 78.43; H 5.34; N 4.94.



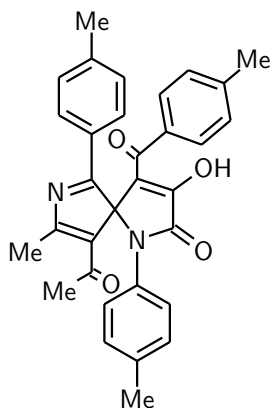
9-бензоил-4-(4-метилбензоил)-6-(4-метилфенил)-1-(4-метоксифенил)-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39f): получали согласно общей методике, исходя из 439 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVg** и 161 мг (1.0 ммоль) 3-амино-1-фенил-бут-2-ен-1-она **74a**. Чистили перекристаллизацией из смеси этилацетата с ацетоном, взятых в соотношении 1 : 1. Выход 89%, т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3268, 1713, 1696, 1611. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.80 с (3H, Me), 2.33 с (3H, Me), 2.38 с (3H, Me), 3.70 с (3H, OMe), 6.86–7.86 гр.с (17H, C₆H₅ + 3C₆H₄), 12.45 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 76.28; H 5.11; N 4.75. C₃₇H₃₀N₂O₅. Вычислено, %: C 76.27; H 5.19; N 4.81.



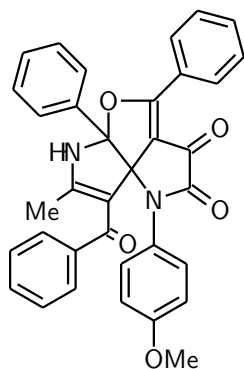
9-Ацетил-4-бензоил-6-фенил-1-(4-метилфенил)-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39g): получали согласно общей методике, исходя из 395 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 99 мг (1.0 ммоль) 4-аминопент-3-ен-2-она **74b**. Выход 89%, т.пл. 223–224°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3160, 1694, 1676, 1647. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.23 с (3H, Me), 2.27 с (3H, Me), 2.47 с (3H, Me), 6.66–7.88 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 12.37 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 75.56; H 5.12; N 5.83. C₃₀H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: C 75.61; H 5.08; N 5.88.



9-Ацетил-4-бензоил-6-фенил-1-(4-метоксифенил)-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39h): получали согласно общей методике, исходя из 411 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 99 мг (1.0 ммоль) 4-аминопент-3-ен-2-она **74b**.. Выход 93%, т.пл. 220–221°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3229, 1730, 1703, 1613. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 2.47 с (3H, Me), 3.69 с (3H, OMe), 6.69–7.91 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 12.43 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 73.17; H 4.86; N 5.66. C₃₀H₂₄N₂O₅. Вычислено, %: C 73.16; H 4.91; N 5.69.



9-Ацетил-4-(4-метилбензоил)-1,6-ди(4-метилфенил)-3-гидрокси-8-метил-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,6,8-триен-2-он (39i): получали согласно общей методике, исходя из 423 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 99 мг (1.0 ммоль) 4-аминопент-3-ен-2-она **74b**.. Выход 85%, т.пл. 225–226°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3230, 1709, 1615. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.22 с (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 2.35 с (6H, 2Me), 2.45 с (3H, Me), 6.69–7.80 гр.с (12H, 3C₆H₄), 12.22 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 76.11; H 5.52; N 5.56. C₃₂H₂₈N₂O₄. Вычислено, %: C 76.17; H 5.59; N 5.55.

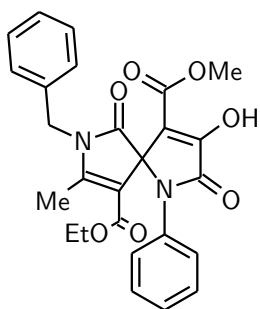


11-бензоил-2-(4-метоксифенил)-10-метил-6,8-дифенил-7-окса-2,9-дiazатрицикло[6.3.0.0^{1,5}]ундек-5,10-диен-3,4-дион (40): Получали перекристаллизацией из этилацетата соединения **39c**. Выход 93%, т.пл. 188–189°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3279, 1732, 1703, 1620.

Рентгеноструктурное исследование соединения **40** проведено на автоматическом рентгеновском дифрактометре «Xcalibur S» по стандартной процедуре (λ MoK α = 0.71073 Å, T = 295(2) K, ω -сканирование с шагом 1° и расстоянием кристалл-детектор 50 мм). Собрано 10945 отражений, из них 7395 независимых (R_{int} = 0.0286), 3112 с $I > 2\sigma(I)$, комплектность для $\theta = 26.00^\circ$ 96.2%. Поправка на поглощение не вводилась. Кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a = 8.4130(10) Å, b = 10.7409(17) Å, c =

18.373(3) Å, $\alpha = 93.751(12)^\circ$, $\beta = 90.266(10)^\circ$, $\gamma = 106.253(12)^\circ$. Параметры окончательного уточнения: $R_1 = 0.0411$, $wR_2 = 0.0631$ для отражений с $I > 2\sigma(I)$ при факторе добротности $S = 1.015$. Максимум и минимум остаточной электронной плотности 0.250 и -0.190 $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

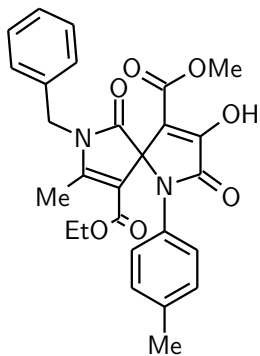
Синтез 4-метил 9-этил 1-арил-7-бензил-3-гидрокси-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-4,9-дикарбоксилатов (41). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл абсолютного толуола добавляли этил 3-(бензиламино)-бут-2-еноат (**P18d**) или этил 3-(бензиламино)-3-фенилпроп-2-еноат (**P18e**). Реакционную массу кипятили в течение 5–6 ч, охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-фенил-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-

4,9-дикарбоксилат (41a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 357 мг (1.63 ммоль) этил 3-(бензиламино)-бут-2-еноата **P18d**. Выход 73%, т.пл. 161–162°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3310 (ОН), 1736 ($\text{C}=\text{O}$), 1723 ($\text{C}=\text{O}$),

1690 (COOEt), 1649 (COOMe). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.12 т (3H, CH_3CH_2 , $J = 7.0$ Гц), 2.26 с (3H, Me), 3.65 с (3H, COOMe), 4.06 к (2H, OCH_2 , $J = 7.0$ Гц), 4.74 д (1H, CH_2Ph , $J = 16.4$ Гц), 4.87 д (1H, CH_2Ph , $J = 16.4$ Гц), 6.90–7.41 гр.с (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 12.40 (1H, OH). Найдено, %: C 65.48; H 5.06; N 5.89. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 65.54; H 5.08; N 5.88.

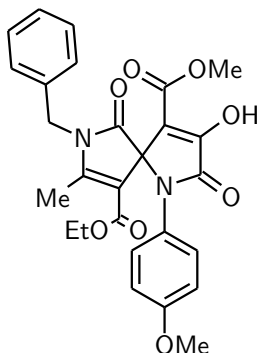


4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метилфенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-

диен-4,9-дикарбоксилат (41b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 342 мг (1.56 ммоль) этил 3-(бензиламино)-бут-2-еноата **P18d**. Выход 78%, т.пл. 158–160°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3170 (ОН), 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$), 1690 (COOEt), 1630 (COOMe). Спектр

ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.12 т (3H, CH_3CH_2 , $J = 7.0$ Гц), 2.25 с (3H, Me), 2.34 с (3H, Me), 3.65 с (3H, COOMe), 4.05 к (2H, OCH_2 , $J = 7.0$ Гц), 4.73 д (1H, CH_2Ph , $J = 16.4$ Гц), 4.86 д (1H, CH_2Ph , $J = 16.4$ Гц), 6.84–7.27

гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 12.35 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 66.05; Н 5.35; N 5.69. C₂₇H₂₆N₂O₇. Вычислено, %: С 66.11; Н 5.34; N 5.71.



4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-

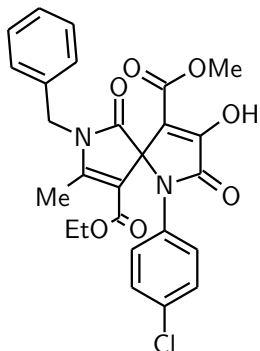
3,8-диен-4,9-дикарбоксилат (41с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**d и 325 мг (1.48 ммоль) этил 3-(бензиламино)-бут-2-еноата **P18d**. Выход 77%, т.пл. 174–175°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3174 (OH), 1738 (C6=O), 1721 (C2=O), 1698 (COOEt), 1640 (COOMe). Спектр

ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 1.13 т (3H, CH₃CH₂, J =7.0 Гц), 2.26 с (3H, Me), 3.65 с (3H, COOMe), 3.78 с (3H, OMe), 4.07 к (2H, OCH₂, J =7.0 Гц), 4.70 д (1H, CH₂Ph, J =16.4 Гц), 4.87 д (1H, CH₂Ph, J =16.4 Гц), 6.85–7.27 гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 12.32 уш.с (1H). Найдено, %: С 63.98; Н 5.14; N 5.50. C₂₇H₂₆N₂O₈. Вычислено, %: С 64.03; Н 5.17; N 5.53.

Рентгеноструктурный анализ соединения 41с. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений для вещества брутто-формулы C₂₇H₂₆N₂O₈ измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором «Xcalibur 3» (OXFORD DIFFRACTION) методом $\omega/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении в интервале углов $2.79 < \theta < 26.37^\circ$. Кристаллы триклинные: a 8.8556(13), b 11.4626(12), c 13.0462(11) Å, α 94.294(8), β 93.286(8), γ 109.262(7)°, V 1241.9(2) Å³, 506.50, d_{calc} 1.354 г/см³, Z 2, пространственная группа P-1. Всего измерено 7707 отражений, из них 5033 независимых (R_{int} 0.0235), 2195 с $I > 2\sigma(I)$. Завершённость эксперимента для угла θ 26.37° 99.3%. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.101 мм⁻¹). Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода OH-группы решены прямым методом и уточнены независимо, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX 97 [201]. Окончательные результаты уточнения: R^1 0.0396, wR^2 0.0866 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, R^1 0.1018, wR^2 0.0925 (для всех отражений), S 1.001. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности

0.157 и -0.157 $\text{\AA}^{-3}$.

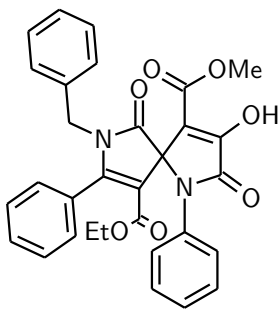
Результаты структурных исследований депонированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC № 901 415. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-хлорфенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-

диен-4,9-дикарбоксилат (41d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.46 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIe** и 320 мг (1.46 ммоль) этил 3-(бензиламино)-бут-2-еноата **P18d**. Выход 69%, т.пл. 174–176°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3180 (OH), 1732 (C6=O), 1713 (C2=O), 1676 (COOEt), 1653 (COOMe). Спектр

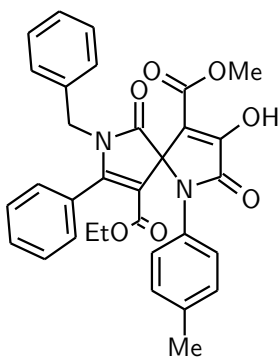
ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.12 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.0$ Гц), 2.30 с (3H, Me), 3.65 с (3H, COOMe), 4.06 к (2H, OCH_2 , $J=7.0$ Гц), 4.76 д (1H, CH_2Ph , $J=16.1$ Гц), 4.86 д (1H, CH_2Ph , $J=16.1$ Гц), 6.92–7.47 гр.с (9H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.48 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 61.16; H 4.51; Cl 6.90; N 5.43. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 61.12; H 4.54; Cl 6.94; N 5.48.



4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-1,8-дифенил-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-4,9-

дикарбоксилат (41e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 459 мг (1.63 ммоль) этил 3-(бензиламино)-3-фенилпроп-2-еноата **P18e**. Выход 71%, т.пл. 198–199°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : : 3167 (OH), 1732 (C6=O), 1709 (C2=O), 1682 (COOEt), 1628 (COOMe). Спектр

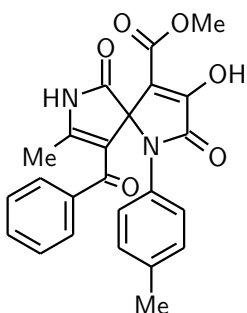
ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.83 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.2$ Гц), 3.71 с (3H, COOMe), 3.82 м (2H, OCH_2), 4.31 д (1H, CH_2Ph , $J=16.0$ Гц), 4.62 д (1H, CH_2Ph , $J=16.0$ Гц), 6.48–7.83 гр.с (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 12.57 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 69.10; H 4.90; N 5.17. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 69.14; H 4.87; N 5.20.



4-Метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-1-(4-метилфенил)-8-фенил-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-4,9-дикарбоксилат (41f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 439 мг (1.56 ммоль) этил 3-(бензиламино)-3-фенилпроп-2-еноата **P18e**. Выход 67%, т.пл. 225–227°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3335 (ОН),

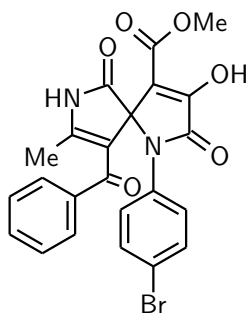
1740 ($\text{C}_6=\text{O}$), 1713 ($\text{C}_2=\text{O}$), 1680 (COOEt), 1651 (COOMe). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.83 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.0$ Гц), 2.39 с (3H, Me), 3.71 с (3H, COOMe), 3.83 м (2H, OCH_2), 4.28 д (1H, CH_2Ph , $J=16.0$ Гц), 4.63 д (1H, CH_2Ph , $J=16.0$ Гц), 6.45–7.42 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.52 уш.с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 13.46 (CH_2CH_3), 20.76 (Me), 43.97 (CH_2Ph), 51.48 (COOCH_3), 59.20 (OCH_2), 70.10 (C5), 104.89 (C9), 107.84 (C4), 125.27–138.27, 155.73 (C8), 158.69 (COOEt), 160.86 (COOMe), 161.85 (C2), 165.17 (C6), 173.66 (C3). Найдено, %: С 69.63; Н 5.06; N 5.05. $\text{C}_{321}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 69.56; Н 5.11; N 5.07.

Синтез метил 1-арил-9-бензоил-3-гидрокси-8-метил-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-4-карбоксилатов (42). *Метод А.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл безводного толуола добавляли 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-он **P20c**. Реакционную массу кипятили в течение 5–5.5 ч и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата. *Метод Б.* Раствор 2,6-дiazабицикло[3.2.1]окт-3-ена **45b** в 20 мл абсолютного толуола кипятили в течение 5 ч, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся осадок. Продукт чистили перекристаллизацией из этилацетата.



Метил 9-бензоил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метилфенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-4-карбоксилат (42a): получали по *методу А*, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 252 мг (1.56 ммоль) 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-она **P20d**, и по *методу Б*, исходя из 300 мг (0.65 ммоль) 2,6-дiazабицикло[3.2.1]окт-3-ена **45b**.

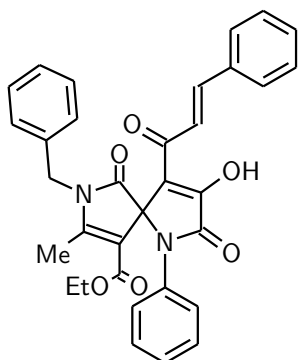
Выход 35% (метод А), выход 46% (метод В), т.пл 238–239°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3273, 3141, 1759, 1742, 1728, 1686. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.59 с (3H, Me), 2.32 с (3H, Me), 3.69 с (3H, COOMe), 6.96–7.51 гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 11.00 с (1H, NH), 12.18 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 13.99 (C8-Me), 20.56 (Me), 51.28 (OMe), 71.62 (C5), 108.69 (C4), 111.60 (C8), 125.92–154.65, 157.33 (C6), 162.01 (COOMe), 165.13 (C2), 174.90 (C3), 189.34 (C9-CO). Найдено, %: С 66.71; Н 4.69; N 6.45. C₂₄H₂₀N₂O₆. Вычислено, %: С 66.66; Н 4.66; N 6.48.



Метил 9-бензоил-1-(4-бромфенил)-3-гидрокси-8-метил-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-4-карбоксилат (42b): Получали по методу А, исходя из 500 мг (1.29 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **III**f и 208 мг (1.29 ммоль) 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-она **P20d**, и по методу В, исходя из 300 мг (0.57 ммоль) 2,6-дiazабицикло[3.2.1]окт-3-ена **45f**. Выход 31%, т.пл

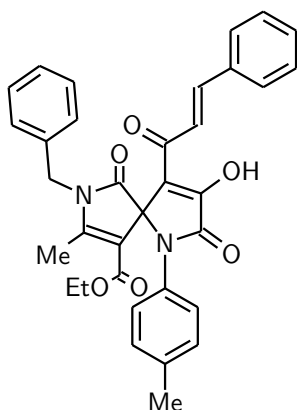
232–233°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3287, 3148, 1748, 1739, 1725, 1681. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.64 с (3H, Me), 3.70 с (3H, COOMe), 7.05–7.65 гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 11.09 с (1H, NH), 12.30 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 55.49; Н 3.41; N 5.60. C₂₃H₁₇N₂O₆. Вычислено, %: С 55.55; Н 3.45; N 6.63.

Синтез этил 1-арил-3-гидрокси-2,6-диоксо-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилатов (43). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **V** в 15 мл безводного толуола добавляли раствор енаминоэфира **P18** в 5 мл безводного толуола. Реакционную массу кипятили в течение 2–3 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



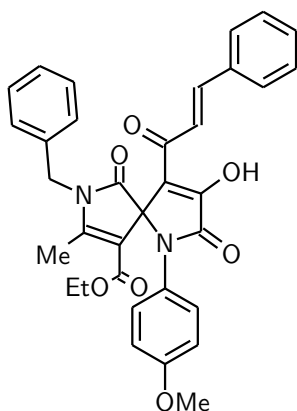
Этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-2,6-диоксо-1-фенил-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилат (43a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Va** и 303 мг (1.38 ммоль) этил 3-(бензиламино)бут-2-еноата **P18f**. Выход 70%, т.пл. 197–198°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3428

(ОН), 1726 (C6=O), 1696 (C2=O), 1673 (C9-C=O), 1638 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.13 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.0$ Гц), 2.25 с (3H, Me), 4.04 м (2H, OCH_2), 4.76 д (1H, CH_2Ph , $J=16.4$ Гц), 4.91 д (1H, CH_2Ph , $J=16.4$ Гц), 6.94–7.69 гр.с (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.62 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 7.73 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 13.36 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 72.19; Н 5.12; N 5.10. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 72.25; Н 5.14; N 5.11.



Этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метилфенил)-2,6-диоксо-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилат (43b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vj** и 292 мг (1.33 ммоль) этил 3-(бензиламино)бут-2-еноата **P18f**. Выход 71%, т.пл. 236–238°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3170 (ОН), 1725 (C6=O), 1696 (C2=O), 1675 (C9-C=O), 1647 (C4-C=O).

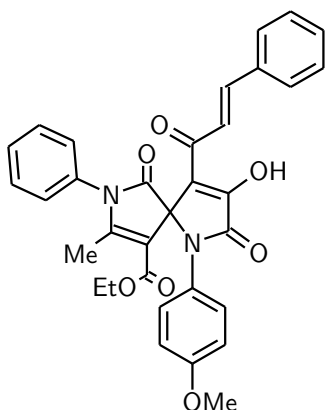
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.12 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.0$ Гц), 2.24 с (3H, Me), 2.35 с (3H, C8Me), 4.04 м (2H, OCH_2), 4.75 д (1H, CH_2Ph , $J=16.8$ Гц), 4.90 д (1H, CH_2Ph , $J=16.8$ Гц), 6.87–7.68 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.60 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.1$ Гц), 7.77 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.1$ Гц), 13.33 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 72.53; Н 5.34; N 4.99. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 72.58; Н 5.37; N 4.98.



Этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилат (43c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vk** и 281 мг (1.28 ммоль) этил 3-(бензиламино)бут-2-еноата **P18f**. Выход 69%, т.пл. 235–236°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3458 (ОН), 1721 (C6=O), 1696 (C2=O), 1671 (C9-C=O), 1644 (C4-C=O).

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.13 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.0$ Гц), 2.45 с (3H, Me), 3.80 с (3H, OMe), 4.06 м (2H, OCH_2), 4.73 д (1H, CH_2Ph , $J=16.5$ Гц), 4.90 д (1H, CH_2Ph , $J=16.5$ Гц), 6.89–7.68 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 +$

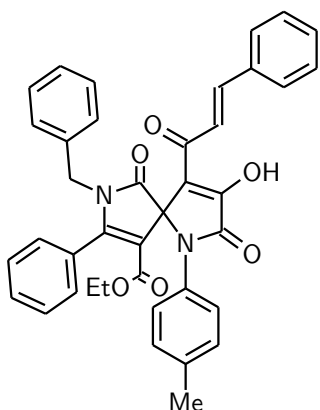
C_6H_4), 7.60 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=16.2$ Гц), 7.72 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=16.2$ Гц), 13.32 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 70.54; Н 5.26; N 4.81. $C_{34}H_{30}N_2O_7$. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.23; N 4.84.



Этил 3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-7-фенил-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилат (43d):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vk** и 342 мг (1.28 ммоль) этил 3-(фениламино)бут-2-еноата **P18g**. Выход 73%, т.пл. 236–237°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3169(OH), 1727 ($C_6=O$), 1703 ($C_2=O$), 1674 ($C_9-C=O$), 1645 ($C_4-C=O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.16 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.0$ Гц), 2.11 с (3H, Me), 3.80 с (3H, OMe), 4.07 м (2H, OCH_2), 7.06–7.71 гр.с (14H, $2C_6H_5 + C_6H_4$), 7.67 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=15.7$ Гц), 7.74 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=15.7$ Гц), 13.35 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 70.16; Н 5.03; N 4.93. $C_{33}H_{28}N_2O_7$.

Вычислено, %: С 70.20; Н 5.00; N 4.96.

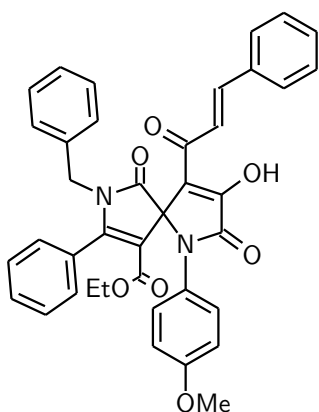


Этил 7-бензил-3-гидрокси-1-(4-метилфенил)-2,6-диоксо-8-фенил-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилат (43e):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vj** и 374 мг (1.33 ммоль) этил 3-(бензиламино)-3-фенилпроп-2-еноата **P18h**. Выход 68%, т.пл. 209–210°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3417 (OH), 1723 ($C_6=O$), 1698 ($C_2=O$), 1671 ($C_9-C=O$), 1644 ($C_4-C=O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.83 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.1$ Гц), 2.41 с (3H, Me), 3.81 м (2H, OCH_2), 4.27 д (1H, CH_2Ph , $J=15.9$ Гц), 4.69 д (1H, CH_2Ph , $J=15.9$ Гц), 6.52–7.71 гр.с (19H, $3C_6H_5 + C_6H_4$), 7.70 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=15.5$ Гц), 7.78 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=15.5$ Гц), 13.24 ш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.37 (CH_3CH_2), 20.64 (Me), 43.85 (CH_2Ph), 58.96 (OCH_2), 70.21 (C_5), 105.09 (C_9), 117.88 (C_4), 123.92–138.22 (Саром+ C_8), 142.14 ($COCH=CHPh$), 158.38 (C_6), 160.91 ($C_9-COOEt$), 165.71 (C_2), 173.73 (C_3), 183.03 (C_4-CO). Найдено, %: С 74.93; Н 5.17; N 4.46.

Вычислено, %: С 74.93; Н 5.17; N 4.46.

$C_{39}H_{32}N_2O_6$. Вычислено, %: С 74.99; Н 5.16; N 4.48.

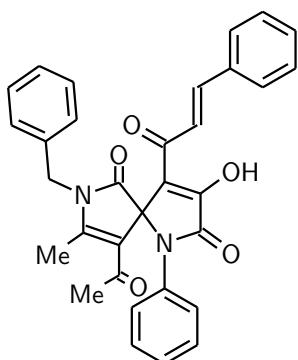


Этил 7-бензил-3-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-8-фенил-4-[(2Е)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-9-карбоксилат (43f):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vk** и 360 мг (1.28 ммоль) этил 3-(бензиламино)-3-фенилпроп-2-еноата **P18h**. Выход 75%, т.пл. 199–200°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3431 (ОН), 1723 (C6=O), 1690 (C2=O), 1677 (C9-C=O), 1649 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.:

0.82 т (3H, CH_3CH_2 , $J=7.0$ Гц), 3.82 м (2H, CH_3CH_2), 3.84 с (3H, OMe), 4.25 д (1H, CH_2Ph , $J=16.5$ Гц), 4.70 д (1H, CH_2Ph , $J=16.5$ Гц), 6.49–7.71 гр.с (19H, $3C_6H_5 + C_6H_4$), 7.69 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=16.0$ Гц), 7.77 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=16.0$ Гц), 13.30 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 73.15; Н 5.00; N 4.32. $C_{39}H_{32}N_2O_7$. Вычислено, %: С 73.11; Н 5.03; N 4.37.

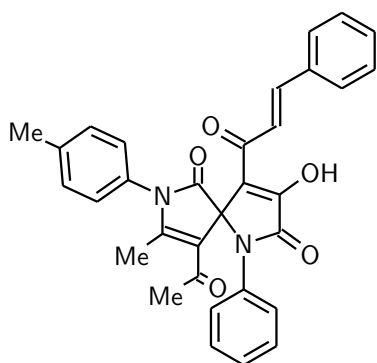
Синтез 1-арил-3-гидрокси-4-циннамоил-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дионов (44). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 15 мл безводного толуола добавляли енаминокетон **P20**. Реакционную массу кипятили в течение 3–5 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали этилацетата.



9-Ацетил-7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-фенил-4-циннамоил-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44а): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 261 мг (1.38 ммоль) 4-(бензиламино)пент-3-ен-2-она **P20e**. Выход 81%, т.пл. 215–217°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3179 (ОН), 1754 (C6=O), 1721 (C2=O), 1678 (C9-C=O), 1645 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.:

2.13 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 4.77 д (1H, $J=16.7$ Гц), 4.92 д (1H, $J=16.7$ Гц), 6.88–7.69 гр.с (15H, $3C_6H_5$), 7.60 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=16.0$ Гц), 7.73 д (1H, $COCH=CHPh$, $J=16.0$ Гц), 13.08 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 74.08; Н 5.02; N 5.35. $C_{32}H_{26}N_2O_5$. Вычислено, %: С 74.12;

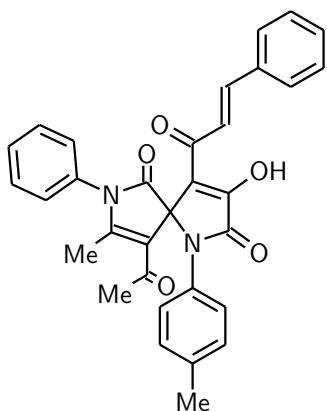
H 5.05; N 5.40.



9-Ацетил-3-гидрокси-8-метил-7-(4-метилфенил)-1-фенил-4-циннамоил-1,7-диаза-

спиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 261 мг (1.38 ммоль) 4-[(4-метилфенил)амино]пент-3-ен-2-она **P20f**. Выход 77%, т.пл. 209–210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3170 (ОН), 1748 (C6=O), 1725 (C2=O), 1665

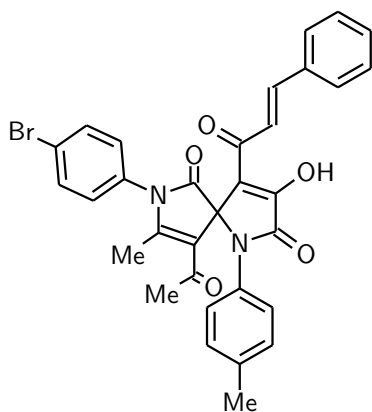
(C9-C=O), 1645 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.12 с (6H, 2Me), 2.38 с (3H, Me), 7.09–7.72 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.66 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.2$ Гц), 7.74 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.2$ Гц), 12.97 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: C 74.05; H 5.01; N 5.36. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.12; H 5.05; N 5.40.



9-Ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метилфенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-диаза-спиро[4.4]нон-

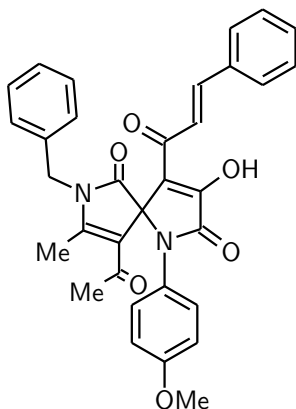
3,8-диен-2,6-дион (44c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vj** и 233 мг (1.33 ммоль) 4-(фениламино)пент-3-ен-2-она **P20g**. Выход 76%, т.пл. 229–230°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3153 (ОН), 1748 (C6=O), 1717 (C2=O), 1673 (C9-C=O), 1644 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.12

с (3H, Me), 2.13 с (3H, Me), 2.34 с (3H, Me), 7.00–7.71 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.66 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.2$ Гц), 7.74 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.2$ Гц), 12.88 уш.с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 14.57, 20.71, 29.88, 70.47, 112.71, 118.88, 124.04–142.36, 155.61, 158.04, 165.79, 173.826, 182.46, 191.20. Найдено, %: C 74.16; H 5.01; N 5.44. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.12; H 5.05; N 5.40.



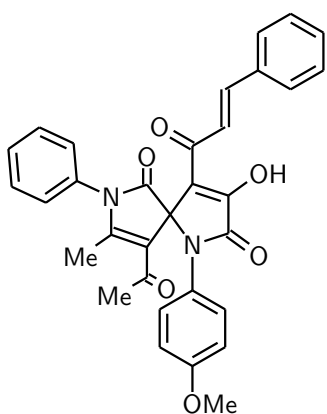
9-Ацетил-7-(4-бромфенил)-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метилфенил)-4-циннамоил-1,7-диаза-спиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vj** и 338 мг (1.33 ммоль) 4-[(4-бромфенил)амино]пент-3-ен-2-она **P20h**. Выход 81%, т.пл. 222–223°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3310 (ОН), 1753 (C6=O), 1713 (C2=O), 1672

(C9-C=O), 1642 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.12 с (3H, Me), 2.15 с (3H, Me), 2.33 с (3H, Me), 6.98–7.81 гр.с (13H, C_6H_5 + C_6H_4), 7.64 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.7$ Гц), 7.72 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.7$ Гц), 12.88 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 64.25; Н 4.20; N 4.65. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64.33; Н 4.22; N 4.69.



9-Ацетил-7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-4-циннамоил-1,7-диаза-спиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vk** и 242 мг (1.28 ммоль) 4-(бензиламино)пент-3-ен-2-она **P20e**. Выход 74%, т.пл. 216–217°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3304 (ОН), 1748 (C6=O), 1707 (C2=O), 1669 (C9-C=O), 1647 (C4-C=O).

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.15 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 4.74 д (1H, CH_2Ph , $J=16.7$ Гц), 4.93 д (1H, CH_2Ph , $J=16.7$ Гц), 6.84–7.69 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5$ + C_6H_4), 7.60 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 7.72 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 13.13 уш.с (1H). Найдено, %: С 72.19; Н 5.10; N 5.13. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 72.25; Н 5.14; N 5.11.



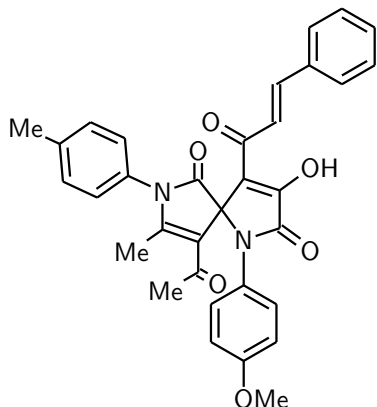
9-Ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метокси-фенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-дiazаспи-ро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44f):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vk** и 224 мг (1.28 ммоль) 4-(фениламино)пент-3-ен-2-она **P20g**. Выход 84%, т.пл. 222–223°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3313 (OH), 1746 (C6=O), 1713 (C2=O), 1671 (C9-C=O), 1642 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.13 с (3H, Me), 2.14 с (3H, Me), 3.79 с (3H, OMe), 7.01–7.71 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 7.65 д (1H, COCH=CHPh, J =15.8 Гц), 7.73 д (1H, COCH=CHPh, J =15.8 Гц), 12.81 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 71.81; H 4.93; N 5.22. C₃₂H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: C 71.90; H 4.90; N 5.24.

Рентгеноструктурный анализ соединения **44f** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре «Xcalibur-3» с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) K, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался обломок светло-жёлтого призматического кристалла размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.092 мм⁻¹). На углах рассеяния 2.70 < θ < 28.29° собрано 16326 отражений, из них 6549 независимых (R_{int} 0.0357), 2608 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 28.29^\circ$ 98%. Кристалл моноклинный, пр.гр. P21/n, a 9.8107(10) Å, b 12.6792(11) Å, c 21.876(2) Å, β 98.400(9)°. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода ОН-группы, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода ОН-группы уточнялся независимо в изотропном приближении. Азациклы плоские в пределах 0.01 Å, угол между плоскостями азациклов 88.5°. Молекулярная кристаллическая упаковка характеризуется наличием межмолекулярных водородных связей O3-H3...O2 [-x, -y+1, -z] ($d_{\text{O3-H3}}$ 0.85(2) Å, угол O3H3O2 147(1)°, $d_{\text{O3-O2}}$ 2.713(2) Å) Окон-

чательные параметры уточнения: R^1 0.0383 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1144 (для всех отражений), wR^2 0.0587 (для $I > 2\sigma(I)$), wR^2 0.0621 (для всех отражений) при факторе добротности $S = 1.004$.

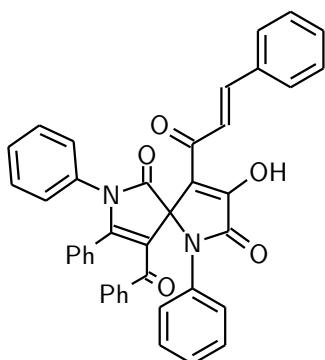
Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, CCDC № 900 794. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



9-Ацетил-3-гидрокси-8-метил-7-(4-метилфенил)-1-(4-метоксифенил)-4-циннамоил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44g):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона VI и 242 мг (1.28 ммоль) 4-[(4-метилфенил)амино]пент-3-ен-2-она P20f.. Продукт чистили перекристаллизацией из толуола. Выход 79%, т.пл. 226–227°C.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 3196 (OH), 1755 ($\text{C}_6=\text{O}$), 1713 ($\text{C}_2=\text{O}$), 1673 ($\text{C}_9-\text{C}=\text{O}$), 1642 ($\text{C}_4-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 2.12 с (3H, Me), 2.13 с (3H, Me), 2.38 с (3H, Me), 3.79 с (3H, OMe), 7.01–7.71 гр.с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.65 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J = 15.9$ Гц), 7.73 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J = 15.9$ Гц), 13.05 уш.с (1H). Найдено, %: C 72.28; H 5.11; N 5.08. $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72.25; H 5.14; N 5.11.

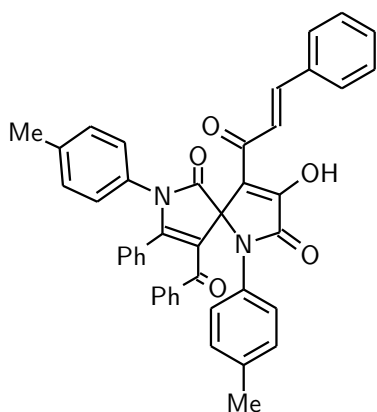


7-Бензил-9-бензоил-3-гидрокси-1,8-дифенил-4-циннамоил-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44h):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона Va и 432 мг (1.38 ммоль) 3-(бензиламино)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-она P20i.. Выход 78%, т.пл. 274–275°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3180 (OH), 1722 ($\text{C}_6=\text{O}$), 1713 ($\text{C}_2=\text{O}$), 1672 ($\text{C}_9-\text{C}=\text{O}$), 1642 ($\text{C}_4-\text{C}=\text{O}$).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 4.54 д (1H, CH_2Ph , $J = 16.4$ Гц), 4.73 д (1H, CH_2Ph , $J = 16.4$ Гц), 6.65–7.71 гр.с (25H, $5\text{C}_6\text{H}_5$) 7.71 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J = 15.9$ Гц), 7.78 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J = 15.9$ Гц), 13.13 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 78.43; H 4.67; N 4.38. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$.

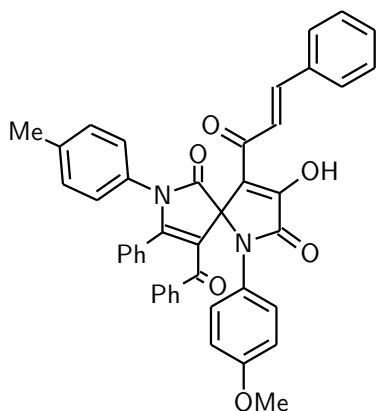
Вычислено, %: С 78.49; Н 4.70; N 4.36.



9-Бензоил-3-гидрокси-1,7-ди(4-метилфенил)-8-фенил-4-циннамоил-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-

3,8-диен-2,6-дион (44i): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vj** и 417 мг (1.33 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-она **P20j**.. Выход 82%, т.пл. 281–283°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3178 (ОН), 1728 (C6=O), 1689 (C2=O), 1669 (C9-C=O), 1647 (C4-C=O) Спектр

ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 2.35 с (3H, Me), 6.70–7.72 гр.с (23H, 3C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.73 д (1H, COCH=CHPh, *J*=16.0 Гц), 7.78 д (1H, COCH=CHPh, *J*=16.0 Гц), 13.05 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 78.67; Н 4.89; N 4.23. С₄₃Н₃₂Н₂О₅. Вычислено, %: С 78.64; Н 4.91; N 4.27.



9-Бензоил-3-гидрокси-7-(4-метилфенил)-1-

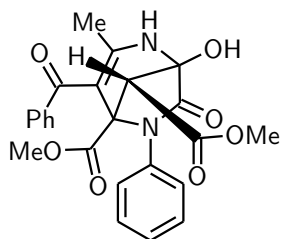
(4-метоксифенил)-8-фенил-4-циннамоил-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дион (44j):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vk** и 401 мг (1.28 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-она **P20j**.. Выход 79%, т.пл. 277–278°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3205 (ОН), 1731 (C6=O), 1695 (C2=O), 1671 (C9-C=O), 1646

(C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 3.78 с (3H, OMe), 6.70–7.74 гр.с (23H, 3C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.73 д (1H, COCH=CHPh, *J*=15.4 Гц), 7.73 д (1H, COCH=CHPh, *J*=15.4 Гц), 13.05 уш.с (1H, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 20.50 (Me), 55.44 (OMe), 71.88 (C5), 113.27 (C9), 114.56-138.16 (Саром + C4+C8), 142.23 (COCH=CHPh), 157.22 (C6), 159.11 (C-OMe в C₆H₄OMe-4), 165.66 (C2), 173.99 (C3), 182.62 (C4-CO), 190.86 (COPh). Найдено, %: С 76.84; Н 4.74; N 4.14. С₄₃Н₃₂Н₂О₆. Вычислено, %: С 76.77; Н 4.79; N 4.16.

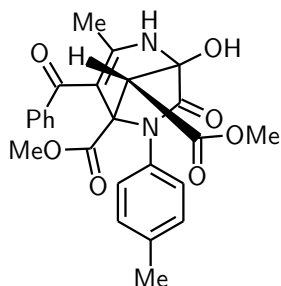
Синтез диметил 6-арил-4-ацил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-2,6-дiazа-бицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоксилатов (45). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл безводного толуола добавляли

при перемешивании раствор 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-она (**P20d**) или 4-аминопент-3-ен-2-она (**P20k**) в 15 мл толуола. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре 8 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодным этилацетатом (2 мл) и перекристаллизовывали из ацетона.

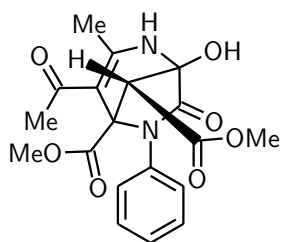


Диметиловый эфир 4-бензоил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-фенил-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоновой кислоты (45a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 263 мг (1.63 ммоль) 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-она (**P20d**). Выход 76%, т.пл.

154–156°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3374 (OH), 3160 (NH), 1746 (COOMe), 1732 (COOMe), 1698 (C7=O, C=OPh). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.54 с (3H, Me), 3.37 с (3H, OMe), 3.56 с (1H, C8H), 3.65 с (3H, OMe), 7.22–7.52 гр.с (10H, 2C₆H₅), 7.80 с (1H, NH), 8.43 с (1H, OH). Найдено, %: C 63.91; H 4.93; N 4.95. C₂₄H₂₂N₂O₇. Вычислено, %: C 64.00; H 4.96; N 4.93.



Диметиловый эфир 4-бензоил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-(4-метилфенил)-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоновой кислоты (45b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 252 мг (1.56 ммоль) 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-она (**P20d**). Выход 72%, т.пл. 149–150°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3374 (OH), 3160 (NH), 1751 (COOMe), 1734 (COOMe), 1709 (C7=O, C=OPh). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.54 с (3H, Me), 2.31 с (3H, Me), 3.37 с (3H, OMe), 3.52 с (1H, C8H), 3.64 с (3H, OMe), 7.12–7.49 гр.с (9H, Ph + C₆H₄), 7.76 с (1H, NH), 8.38 с (1H, OH). Найдено, %: C 64.59; H 5.18; N 6.00. C₂₅H₂₄N₂O₇. Вычислено, %: C 64.65; H 5.21; N 6.03.

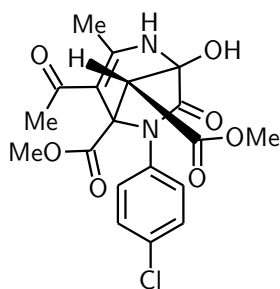


Диметиловый эфир 4-ацетил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-фенил-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоновой кислоты (45c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 162 мг (1.63 ммоль)

4-аминопент-3-ен-2-она (**P20k**). Выход 81%, т.пл. 157–158°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3406 (OH), 3173 (NH), 1757 (COOMe), 1738 (COOMe), 1715 (C7=O, COMe). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.18 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 3.16 с (1H, C8H), 3.41 с (3H, OMe), 3.61 с (1H, OMe), 7.12–7.28 гр.с (5H, C₆H₅), 7.81 с (1H, NH), 8.49 с (1H, OH). Найдено, %: C 58.71; H 5.16; N 7.14. C₁₉H₂₀N₂O₇. Вычислено, %: C 58.76; H 5.19; N 7.21.

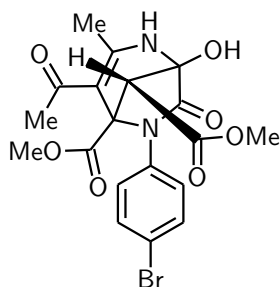
Рентгеноструктурное исследование соединения **45c**. Для анализа соединения **45c** брутто-формулой C₁₉H₂₀N₂O₇ использован бесцветный кристалл размером 0.25 × 0.18 × 0.09 мм. Кристалл моноклинный, пр.гр P21/n, a 11.4312(6) Å, b 13.9379(9) Å, c 12.5218(12) Å, β 105.980(7)°, V 1918.0(2) Å³, 388.37, d_{calc} 1.345 г/см³, Z 4. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором «Xcalibur S» (OXFORD DIFFRACTION) методом $\omega/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении в интервале углов $2.83 < \theta < 28.28^\circ$. Всего измерено 7729 отражений, из них 4452 независимых (R_{int} 0.0216), 2228 с $I > 2\sigma(I)$. Завершённость эксперимента для угла θ 26.00° 96.2%. Поправки на поглощение не вводили (μ 0.104 мм⁻¹). Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Часть атомов водорода помещена в геометрически рассчитанные положения и включена в уточнение в модели «наездника» с тепловыми параметрами, зависящими от родительских атомов, часть решена и уточнена независимо в изотропном приближении. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX 97 [201]. Окончательные результаты уточнения: R^1 0.0392, wR^2 0.0829 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, R^1 0.0898, wR^2 0.0895 (для всех отражений), S 1.006. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.186 и -0.165 $e\text{\AA}^{-3}$.

Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, CCDC № 1029738. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



Диметиловый эфир 4-ацетил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-(4-хлорфенил)-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоновой кислоты (45d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.46 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIe** и 145 мг (1.46 ммоль) 4-аминопент-3-ен-2-она (**P20k**). Выход 84%, т.пл.

184–185°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3373 (OH), 3173 (NH), 1757 (COOMe), 1738 (COOMe), 1719 (C7=O, COMe). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.19 с (3H, Me), 2.33 с (3H, Me), 3.17 с (1H, C8H), 3.42 с (3H, OMe), 3.61 с (1H, OMe), 7.15 д (2H, C₆H₄, $J=9.0$ Гц) 7.33 д (2H, C₆H₄, $J=9.0$ Гц), 7.87 с (1H, NH), 8.54 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 20.40 (Me), 30.35 (COMe), 51.38 (OMe), 52.14 (C8), 54.90 (OMe), 66.27 (C5), 83.57 (C1), 111.10 (C4), 127.69 (o-C), 128.85 (m-C), 130.59 (p-C), 136.39 (i-C), 154.60 (C3), 167.05 (CO), 167.82 (CO), 168.39 (CO), 189.47 (COMe). Найдено, %: C 53.89; H 4.55; N 6.60. C₁₉H₁₉ClN₂O₇. Вычислено, %: C 53.97; H 4.53; N 6.63.

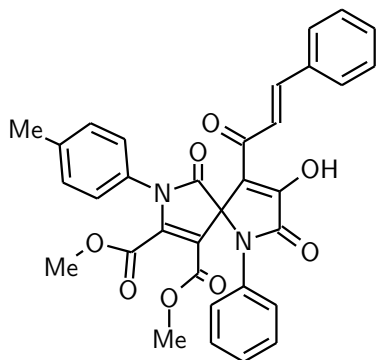


Диметиловый эфир 4-ацетил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-(4-бромфенил)-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоновой кислоты (45e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.29 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIe** и 128 мг (1.29 ммоль) 4-аминопент-3-ен-2-она (**P20k**). Выход 89%, т.пл.

159–160°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3373 (OH), 3164 (NH), 1758 (COOMe), 1740 (COOMe), 1717 (C7=O, COMe). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.19 с (3H, Me), 2.33 с (3H, Me), 3.17 с (1H, C8H), 3.42 с (3H, OMe), 3.61 с (3H, OMe), 7.09 д (2H, C₆H₄, $J=8.9$ Гц) 7.46 д (2H, C₆H₄, $J=8.9$ Гц), 7.87 с (1H, NH), 8.54 с (1H, OH). Найдено, %: C 48.89; H 4.13; N 5.93. C₁₉H₁₉BrN₂O₇. Вычислено, %: C 48.84; H 4.10; N 6.00.

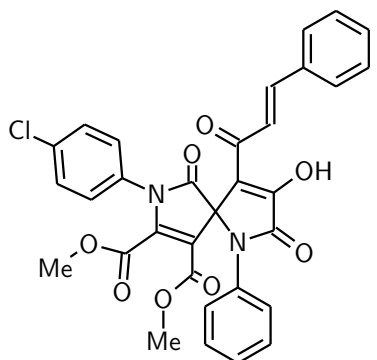
Синтез диметил 1,7-диарил-3-гидрокси-2,6-диоксо-4-[(2*E*)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл безводного бензола добавляли диметил 2-(ариламино)бут-2-ен-1,4-диоат. Реакционную массу кипятили в течение 4–5 ч, затем охлаждали до

комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.



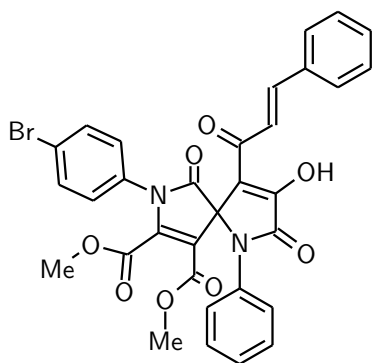
Диметил 3-гидрокси-7-(4-метилфенил)-2,6-диоксо-1-фенил-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 344 мг (1.38 ммоль) диметил 2-[(4-метилфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21a**. Выход 82%, т.пл. 262–264°C. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 3331 (ОН), 1755 (C6=O), 1728 (C2=O), 1703 (C8-C=O), 1674 (C9-C=O), 1647 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.35 с (3H, Me), 3.60 с (3H, COOMe), 3.62 с (3H, COOMe), 7.06–7.73 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.70 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 7.75 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 12.24 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 68.52; Н 4.55; N 4.90. $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: С 68.51; Н 4.53; N 4.84.



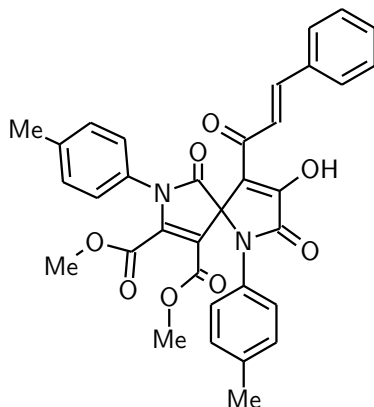
Диметил 3-гидрокси-2,6-диоксо-1-фенил-7-(4-хлорфенил)-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 372 мг (1.38 ммоль) диметил 2-[(4-хлорфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21b**.

Выход 80%, т.пл. 271–273°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3287 (ОН), 1767 (C6=O), 1726 (C2=O), 1690 (C8-C=O), 1671 (C9-C=O), 1645 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.63 с (3H, COOMe), 3.64 с (3H, COOMe), 7.12–7.79 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.69 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.9$ Гц), 7.75 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 12.26 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 64.13; Н 3.91; N 4.64. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: С 64.17; Н 3.87; N 4.68.



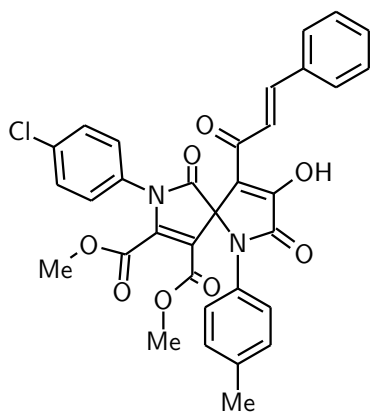
Диметил 7-(4-бромфенил)-3-гидрокси-2,6-диоксо-1-фенил-4-[(2Е)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 434 мг (1.38 ммоль) диметил 2-[(4-бромфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21с**. Продукт чистили перекристаллизацией

из смеси этилацетата с ацетоном в соотношении 2 : 1. Выход 79%, т.пл. 264–265°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3285 (ОН), 1767 (C6=O), 1725 (C2=O), 1689 (C8-C=O), 1670 (C9-C=O), 1645 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.65 с (3H, COOMe), 3.66 с (3H, COOMe), 7.15–7.80 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 7.69 д (1H, COCH=CHPh, *J* = 15.8 Гц), 7.75 д (1H, COCH=CHPh, *J* = 15.8 Гц), 12.30 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 59.69; Н 3.64; N 4.38. С₃₂H₂₃BrN₂O₈. Вычислено, %: С 59.73; Н 3.60; N 4.35.



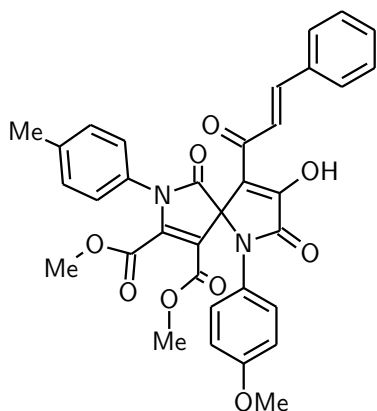
Диметил 3-гидрокси-1,7-ди(4-метилфенил)-2,6-диоксо-4-[(2Е)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vj** и 332 мг (1.33 ммоль) диметил 2-[(4-метилфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21a**. Выход 83%, т.пл. 251–252°C. ИК спектр, ν ,

см⁻¹: 3291 (ОН), 1759 (C6=O), 1727 (C2=O), 1698 (C8-C=O), 1674 (C9-C=O), 1644 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.35 с (3H, Me), 2.36 с (3H, Me), 3.61 с (3H, COOMe), 3.62 с (3H, COOMe), 7.00–7.72 гр.с (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.71 д (1H, COCH=CHPh, *J* = 15.9 Гц), 7.75 д (1H, COCH=CHPh, *J* = 15.9 Гц), 12.31 ш.с (1H, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 20.70 (Me), 20.72 (Me), 51.94 (OCH₃), 53.35 (OCH₃), 69.58 (C5), 104.92 (C9), 117.52 (C4), 123.59–139.13 (Саром), 142.78 (COCH=CHPh), 149.36 (C8), 156.62 (C6), 160.10 (C8-COOMe), 160.52 (C9-COOMe), 165.69 (C2), 172.97 (C3), 181.93 (C4-CO). Найдено, %: С 68.93; Н 4.71; N 4.70. С₃₄H₂₈N₂O₈. Вычислено, %: С 68.91; Н 4.76; N 4.73.



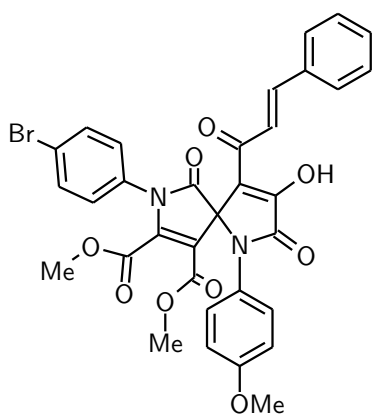
Диметил 3-гидрокси-1-(4-метилфенил)-2,6-диоксо-7-(4-хлорфенил)-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vj** и 359 мг (1.33 ммоль) диметил 2-[(4-хлорфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21b**. Выход 78%, т.пл. 249–250°C. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 3286 (ОН), 1768 (C6=O), 1724 (C2=O), 1688 (C8-C=O), 1670 (C9-C=O), 1639 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.35 с (3H, Me), 3.63 с (3H, COOMe), 3.65 с (3H, COOMe), 7.00–7.80 гр.с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.69 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 7.75 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 12.28 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 64.69; Н 4.08; N 4.58. $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: С 64.66; Н 4.11; N 4.57.



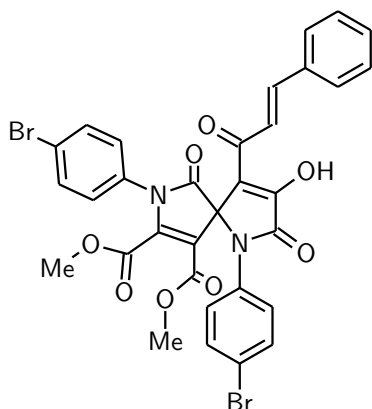
Диметил 3-гидрокси-7-(4-метилфенил)-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vk** и 319 мг (1.28 ммоль) диметил 2-[(4-метилфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21a**. Выход 81%, т.пл. 247–249°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3264 (ОН), 1767 (C6=O), 1732

(C2=O), 1698 (C8-C=O), 1674 (C9-C=O), 1644 (C4-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.35 с (3H, Me), 3.62 с (3H, COOMe), 3.64 с (3H, COOMe), 3.80 с (3H, OMe), 7.02–7.72 гр.с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.70 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 7.75 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.0$ Гц), 12.30 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 67.07; Н 4.60; N 4.65. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_9$. Вычислено, %: С 67.10; Н 4.64; N 4.60.



Диметил 7-(4-бромфенил)-3-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vk** и 402 мг (1.28 ммоль) диметил 2-[(4-бромфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21c**. Выход 78%, т.пл. 249–250°C. ИК

спектр, ν , см⁻¹: 3280 (ОН), 1767 (C6=O), 1731 (C2=O), 1698 (C8-C=O), 1676 (C9-C=O), 1645 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.65 с (3H, COOMe), 3.66 с (3H, COOMe), 3.80 с (3H, OMe), 7.02–7.79 гр.с (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.69 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц), 7.75 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц), 12.23 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 58.88; Н 3.69; N 4.17. С₃₃H₂₅BrN₂O₉. Вычислено, %: С 58.85; Н 3.74; N 4.16.

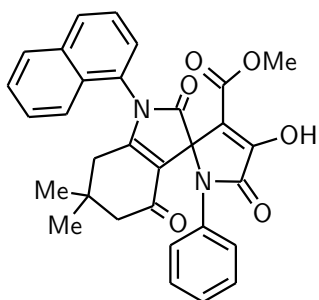


Диметил 1,7-ди(4-бромфенил)-3-гидрокси-2,6-диоксо-4-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,7-дiazаспи́ро[4.4]нон-3,8-диен-8,9-дикарбоксилат (46h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vm** и 358 мг (1.14 ммоль) диметил 2-[(4-бромфенил)амино]бут-2-ен-1,4-диоата **P21c**. Выход 79%, т.пл. 270–271°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3271 (ОН), 1764 (C6=O), 1734 (C2=O), 1699

(C8-C=O), 1679 (C9-C=O), 1644 (C4-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.62 с (3H, COOMe), 3.66 с (3H, COOMe), 7.06–7.86 гр.с (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.68 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц), 7.75 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц), 12.34 ш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 53.23; Н 3.04; N 3.85. С₃₂H₂₂BrN₂O₈. Вычислено, %: С 53.21; Н 3.07; N 3.88.

Синтез метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-арил-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспи́ро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилатов (48). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 15 мл безводного толуола добавляли 5,5-диметил-3-[(нафталин-1-ил)амино]циклогекс-2-ен-1-он **P23**, реакционную массу кипятили в течение 5–6 часов, охлаждали до комнатной температуры. Образовав-

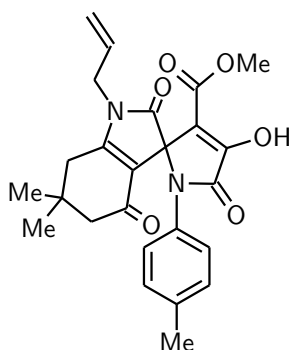
шийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1-нафтил-1'-фенил-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидро-спиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48a):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 433 мг (1.63 ммоль) 3-[(нафталин-1-ил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23a**). Выход 76%, т.пл.

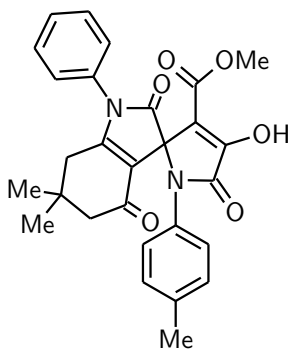
190–192°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3150 (ОН), 1744 (COOMe), 1719 (C2=O, C5'=O), 1636 (C4=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: (65%) 0.73 с (3H, Me), 0.92 с (3H, Me), 1.79 д (1H, C7H₂, $J=15.8$ Гц), 2.18–2.30 гр.с (3H, C7H₂, C5H₂), 3.78 с (3H, OMe), 6.47–8.14 гр.с (11H, C₆H₄, C₁₀H₇), 12.69 уш.с (1H, OH); (35%) 0.51 с (3H, Me), 0.88 с (3H, Me), 2.03 д (1H, C7H₂, $J=15.8$ Гц), 2.16–2.30 гр.с (3H, C7H₂, C5H₂), 3.82 с (3H, OMe), 6.47–8.14 гр.с (12H, C₆H₅, C₁₀H₇), 12.69 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 71.21; H 5.06; N 5.39. C₃₀H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: C 71.25; H 5.02; N 5.36.



Метил 1-аллил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбок-силат (48b):

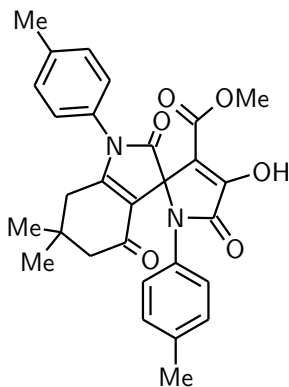
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 280 мг (1.56 ммоль) 3-(аллиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23b**). Выход 77%, т.пл. 243–244°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3243 (ОН), 1743,

1703 (C2=O, C5'=O, COOMe), 1622 (C4=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.70 с (3H, Me), 0.99 с (3H, Me), 2.04 д (1H, C7H₂, $J=16.4$ Гц), 2.14 д (1H, C5H₂, $J=18.3$ Гц), 2.28 с (3H, Me), 2.34 д (1H, C7H₂, $J=16.4$ Гц), 2.54 д (1H, C5H₂, $J=18.3$ Гц), 3.63 с (3H, OMe), 4.18 с (2H, –CH₂–), 4.79 д (1H, =CH₂, $J=17.3$ Гц), 5.04 д (1H, =CH₂, $J=10.6$ Гц), 5.72 м (1H, –CH₂=), 6.80 д (2H, C₆H₄, $J=8.0$ Гц), 7.19 д (2H, C₆H₄, $J=8.0$ Гц), 12.40 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 69.15; H 5.34; N 5.77. C₂₄H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: C 69.12; H 5.39; N 5.76.



Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-(4-метилфенил)-1-фенил-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 336 мг (1.56 ммоль) 3-(фениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он

(**P23c**). Выход 75%, т.пл. 240–241 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3170 (ОН), 1750, 1701 (C2=O, C5'=O, COOMe), 1628 (C4=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.55 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 2.00 д (1H, C7H₂, J =16.3 Гц), 2.11 д (1H, C5H₂, J =18.5 Гц), 2.18 д (1H, C7H₂, J =16.3 Гц), 2.30 с (3H, Me), 2.38 д (1H, C5H₂, J =18.5 Гц), 3.70 с (3H, OMe), 6.94–7.60 гр.с (9H, C₆H₅, C₆H₄), 12.08 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 20.63 (Me), 26.51 (C6Me), 27.85 (C6Me), 33.82 (C6), 35.86 (C7), 50.48 (C5), 51.56 (OMe), 68.31 (C3), 107.94 (C3a), 109.52 (C3'), 125.26–138.03 (C), 155.04 (C5'), 161.99 (C2), 165.04 (COO), 174.45 (C4'), 190.56 (C4). Найдено, %: C 69.15; H 5.34; N 5.77. C₂₈H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: C 69.12; H 5.39; N 5.76.



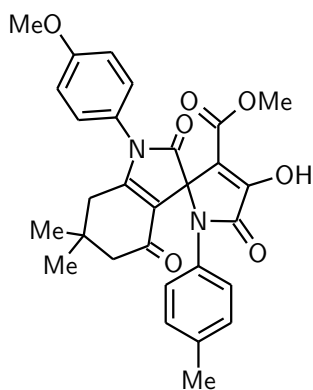
Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-ди(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 356 мг (1.56 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23d**). Выход 78%, т.пл. 234–236 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3280 (ОН), 1759,

1719 (C2=O, C5'=O, COOMe), 1613 (C4=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.56 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 2.00 д (1H, C7H₂, J =16.2 Гц), 2.10 д (1H, C5H₂, J =18.0 Гц), 2.17 д (1H, C7H₂, J =16.2 Гц), 2.30 с (3H, Me), 2.34 д (1H, C5H₂, J =18.0 Гц), 2.37 с (3H, Me), 3.70 с (3H, OMe), 6.93–7.37 гр.с (8H, 2C₆H₄), 12.53 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 69.60; H 5.61; N 5.66. C₂₉H₂₈N₂O₆. Вычислено, %: C 69.59; H 5.64; N 5.60.

Рентгеноструктурный анализ соединения 48d. РСА соединения **48d** проведён на рентгеновском дифрактометре «Xcalibur-3» с CCD де-

тектором [$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1° , T 295(2) K]. Для анализа использован обломок бесцветного кристалла размером $0.25 \times 0.20 \times 0.15$ мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.088 мм^{-1}). Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнены с помощью программы SHELXL-97 [198]. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. Атомы водорода локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника». Основные данные структурного эксперимента: кристалл триклинный, пространственная группа P-1, a 9.8911(9) Å, b 10.9834(6) Å, c 13.8528(10) Å, α 83.825(6)°, β 88.581(7)°, γ 88.163(6)°, d_{calc} 1.241 г/см³, V 1495.09(19) Å³, Z 2. На углах сканирования $2.82 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 8857 отражений, из них независимых 7108 (R_{int} 0.0202), 3788 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для θ 26.00° 97.2%. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0419, wR^2 0.1006 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.0897, wR^2 0.1082 (для всех отражений) при S 1.006. максимальный и минимальный пики пространственной электронной плотности 0.221 и -0.226 $\text{e} \text{Å}^{-3}$.

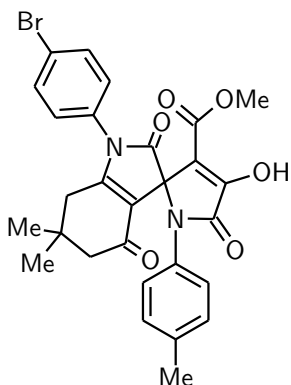
Результаты рентгеноструктурного исследования зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC № 846 265. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1-(4-метоксифенил)-1'-(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 383 мг (1.56 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23e**). Выход 76%, т.пл. 236–238°C. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 3205 (OH), 1753, 1721 (C=O, C5'=O, COOMe), 1620 (C4=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.56 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 1.99 д (1H, C7H₂, $J=16.1$ Гц), 2.08 д (1H, C5H₂, $J=17.9$ Гц), 2.17 д (1H, C7H₂, $J=16.1$ Гц), 2.30 с (3H, Me), 2.32 д (1H, C5H₂, $J=16.1$

Гц), 3.70 с (3H, COOMe), 3.81 с (3H, OMe), 6.92–7.26 гр.с (8H, 2C₆H₄), 12.54 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 67.45; Н 5.42; N 5.39. С₂₉H₂₈N₂O₇. Вычислено, %: С 67.43; Н 5.46; N 5.42.

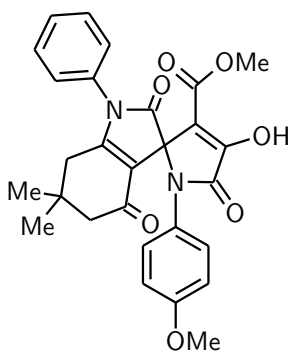


Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1-(4-бромфенил)-1'-(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48f):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 459 мг (1.56 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23f**). Выход 76%, т.пл.

236–238°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3209 (OH), 1757,

1719(C2=O, C5'=O, COOMe), 1619 (C4=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.56 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 2.00 д (1H, C7H₂, J =16.1 Гц), 2.17 д (1H, C5H₂, J =18.1 Гц), 2.19 д (1H, C7H₂, J =16.1 Гц), 2.30 с (3H, Me), 2.40 д (1H, C5H₂, J =18.1 Гц), 3.70 с (3H, COOMe), 6.92 д (2H, C₆H₄, J =8.1 Гц), 7.18 д (2H, C₆H₄, J =8.8 Гц), 7.25 д (2H, C₆H₄, J =8.1 Гц), 7.78 д (2H, C₆H₄, J =8.8 Гц), 12.62 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 57.45; Н 5.42; Br 10.14; N 5.39; С₂₉H₂₈BrN₂O₇. Вычислено, %: С 57.43; Н 5.46; Br 10.17; N 5.42.

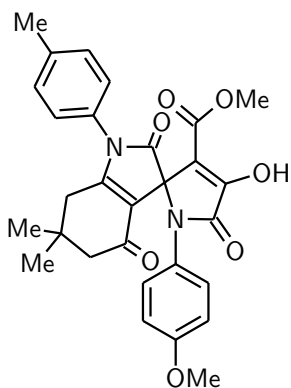


Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1-фенил-2,4,5'-триоксо-1'-(4-метоксифенил)-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбок-

силат (48g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIд** и 319 мг (1.48 ммоль) 3-(фениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23c**). Выход 78%, т.пл.

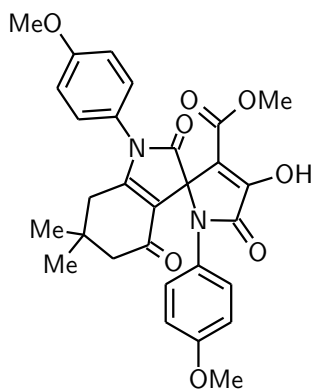
236–237°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3130 (OH), 1757, 1703

(C2=O, C5'=O, COOMe), 1621 (C4=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.59 с (3H, Me), 0.94 с (3H, Me), 2.02 д (1H, C7H₂, J =15.7 Гц), 2.10 д (1H, C5H₂, J =18.0 Гц), 2.20 д (1H, C7H₂, J =15.7 Гц), 2.38 с (1H, C5H₂, J =18.0 Гц), 3.70 с (3H, COOMe), 6.96–7.59 гр.с (9H, C₆H₅, C₆H₄), 12.57 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 68.01; Н 3.94; N 10.11. С₂₈H₂₆N₂O₇. Вычислено, %: С 68.05; Н 3.90; N 10.15.



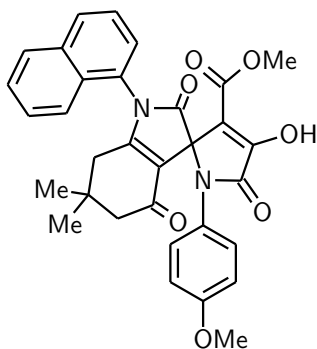
Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1-(4-метилфенил)-1'-(4-метоксифенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**d и 339 мг (1.48 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23d**). Выход 79%, т.пл. 236–238°C. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 3254 (ОН), 1759, 1725 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}5'=\text{O}$, COOMe), 1626 ($\text{C}4=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.59 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 2.02 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=15.9$ Гц), 2.09 д (1H, $\text{C}5\text{H}_2$, $J=17.4$ Гц), 2.18 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=15.9$ Гц), 2.30 ($\text{C}5\text{H}_2$, $J=17.4$ Гц), 2.37 с (3H, Me), 3.70 с (3H, OMe), 3.75 с (3H, OMe), 6.94–7.36 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.54 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 67.41; H 5.42; N 5.47. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 67.43; H 5.46; N 5.42.



Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-ди(4-метоксифенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48i): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**d и 363 мг (1.48 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23e**). Выход 71%, т.пл.

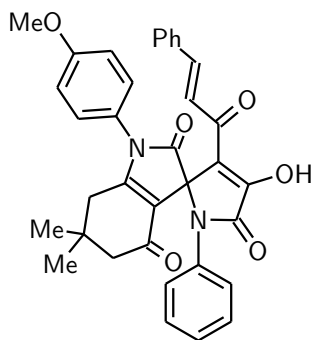
246–248°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200 (ОН), 1752, 1727 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}5'=\text{O}$, COOMe), 1631 ($\text{C}4=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.59 с (3H, Me), 0.94 с (3H, Me), 2.01 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=15.9$ Гц), 2.09 д (1H, $\text{C}5\text{H}_2$, $J=17.9$ Гц), 2.18 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=15.9$ Гц), 2.33 с ($\text{C}5\text{H}_2$, $J=17.9$ Гц), 3.70 с (3H, OMe), 3.75 с (3H, OMe), 3.81 с (3H, COOMe), 6.94–7.16 гр.с (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.54 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 65.60; H 5.19; N 5.41. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 65.41; H 5.30; N 5.26.



Метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1-нафтил-1'-(4-метоксифенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилат (48j): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**d и 393 мг (1.48 ммоль) 3-[(нафталин-1-ил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23a**). Выход 72%, т.пл.

229–231°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3195 (ОН), 1759, 1719 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}5'=\text{O}$, COOMe), 1634 ($\text{C}4=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: (62%) 0.78 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 1.91 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=16.4$ Гц), 2.16–2.30 гр.с (3H, $\text{C}7\text{H}_2$, $\text{C}5\text{H}_2$), 3.77 с (3H, OMe), 3.87 (3H, OMe), 6.46–8.15 гр.с (11H, C_6H_4 , C_{10}H_7), 12.61 уш.с (1H, OH); (38%) 0.59 с (3H, Me), 0.90 с (3H, Me), 1.79 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=16.2$ Гц), 2.16–2.30 гр.с (3H, $\text{C}7\text{H}_2$, $\text{C}5\text{H}_2$), 3.80 с (3H, OMe), 3.81 с (3H, OMe), 6.98–8.15 гр.с (12H, C_6H_5 , C_{10}H_7), 12.61 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 69.60; H 5.29; N 5.01. $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 69.56; H 5.11; N 5.07.

Синтез 1',1-диарил-4'-гидрокси-6,6-диметил-3'-[(2Е)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трионов (49). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 15 мл безводного толуола добавляли 3-ариламино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23**). Реакционную массу кипятили в течение 20 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.

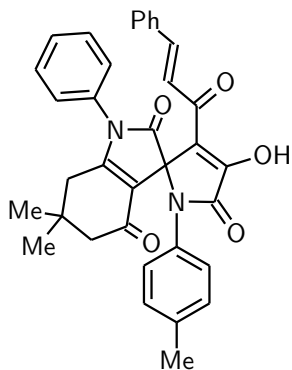


4'-Гидрокси-6,6-диметил-1'-фенил-1-(4-метоксифенил)-3'-[(2Е)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (49a): получали согласно

общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vg** и 339 мг (1.38 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23e**). Выход 79%, т.пл. 226–228°C. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 3167 (ОН), 1755 ($\text{C}=\text{O}$), 1719 ($\text{C}5'=\text{O}$), 1668 ($\text{C}4=\text{O}$), 1641 ($\text{C}3'-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.49 с (3H, Me), 0.91 с (3H, Me), 1.95 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=16.4$ Гц), 2.04 д (1H, $\text{C}5\text{H}_2$, $J=18.4$

Гц), 2.15 д (1H, C7H₂, $J=16.4$ Гц), 2.35 д (1H, C5H₂, $J=18.4$ Гц), 3.83 с (3H, OMe), 7.10–7.80 гр.с (16H, 2Ph + C₆H₄ + -CH=CH-), 13.28 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 73.19; Н 5.22; N 4.82. С₃₅H₃₀N₂O₆. Вычислено, %: С 73.16; Н 5.26; N 4.88.

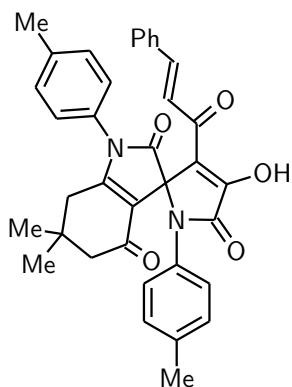


4'-Гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метилфенил)-1-фенил-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-

1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-

пиррол]-2,4,5'-трион (49b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vh** и 289 мг (1.33 ммоль) 3-фениламино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23c**). Выход 79%, т.пл. 252–253°C. ИК спектр,

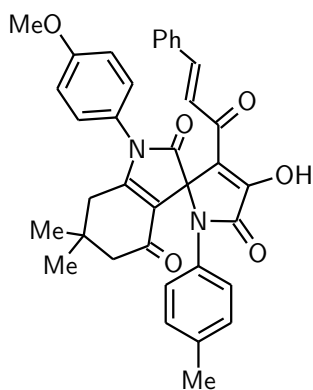
ν , см⁻¹: 3167 (OH), 1755 (C2=O), 1721 (C5'=O), 1669 (C4=O), 1642 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.53 с (3H, Me), 0.92 с (3H, Me), 1.98 д (1H, C7H₂, $J=16.1$ Гц), 2.10 д (1H, C5H₂, $J=18.1$ Гц), 2.16 д (1H, C7H₂, $J=16.1$ Гц), 2.31 с (3H, Me), 2.37 д (1H, C5H₂, $J=18.1$ Гц), 6.98–7.74 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 7.64 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 7.72 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 13.40 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 75.22; Н 5.37; N 5.06. С₃₅H₃₀N₂O₅. Вычислено,



4'-Гидрокси-6,6-диметил-1,1'-ди(4-метилфенил)-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион

(49c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vh** и 305 мг (1.33 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23d**). Выход 84%, т.пл. 256–257°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3181 (OH), 1759

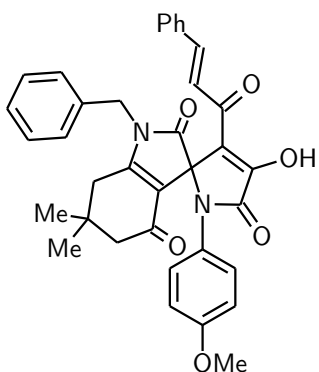
(C2=O), 1725 (C5'=O), 1667 (C4=O), 1644 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.53 с (3H, Me), 0.91 с (3H, Me), 1.97 д (1H, C7H₂, $J=16.0$ Гц), 2.08 д (1H, C5H₂, $J=18.4$ Гц), 2.14 д (1H, C7H₂, $J=16.0$ Гц), 2.31 с (3H, Me), 2.37 д (1H, C5H₂, $J=18.4$ Гц), 2.39 с (3H, Me), 6.96–7.70 гр.с (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.63 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 7.71 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 13.37 уш.с (1H, OH). Найдено, %: С 75.47; Н 5.67; N 4.85. С₃₆H₃₂N₂O₅. Вычислено, %: С 75.51; Н 5.63; N 4.89.



4'-Гидрокси-6,6-диметил-1-(4-метоксифенил)-1'-(4-метилфенил)-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-

пиррол]-2,4,5'-трион (49d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vh** и 326 мг (1.33 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23e**). Выход 78%, т.пл. 244–246°C. ИК

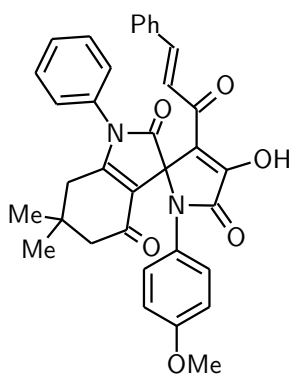
спектр, ν , см^{-1} : 3306 (ОН), 1757 (C2=O), 1719 (C5'=O), 1669 (C4=O), 1640 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.53 с (3H, Me), 0.92 с (3H, Me), 1.97 д (1H, C7H₂, $J=16.4$ Гц), 2.07 д (1H, C5H₂, $J=18.4$ Гц), 2.14 д (1H, C7H₂, $J=16.4$ Гц), 2.30 с (3H, Me), 2.33 д (1H, C5H₂, $J=18.4$ Гц), 3.83 с (3H, OMe), 6.97–7.70 гр.с (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.62 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 7.71 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 13.48 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 73.47; H 5.44; N 4.73. C³⁶H³²N₂O₆. Вычислено, %: C 73.45; H 5.48; N 4.76.



1-Бензил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-

пиррол]-2,4,5'-трион (49e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vi** и 294 мг (1.28 ммоль) 3-(бензиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23g**). Выход 75%, т.пл. 233–234°C. ИК спектр,

ν , см^{-1} : 3179 (ОН), 1757 (C2=O), 1723 (C5'=O), 1669 (C4=O), 1645 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.70 с (3H, Me), 0.96 с (3H, Me), 2.07 д (1H, C7H₂, $J=16.0$ Гц), 2.11 д (1H, C7H₂, $J=16.0$ Гц), 2.16 д (1H, C5H₂, $J=18.0$ Гц), 2.54 д (1H, C5H₂, $J=18.0$ Гц), 3.77 с (3H, OMe), 4.75 д (1H, CH₂Ph, $J=16.1$ Гц), 4.91 д (1H, CH₂Ph, $J=16.1$ Гц), 6.84–7.68 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 7.59 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 7.70 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.8$ Гц), 13.31 уш.с (1H, OH). Найдено, %: C 73.48; H 5.43; N 4.77. C₃₆H₃₂N₂O₆. Вычислено, %: C 73.45; H 5.48; N 4.76.



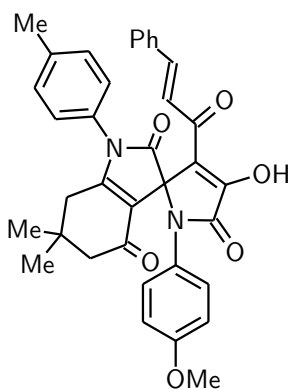
**4'-Гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-
1-фенил-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-
1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-**

пиррол]-2,4,5'-трион (49f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vi** и 276 мг (1.28 ммоль) 3-(фениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она

(P23c). Выход 75%, т.пл. 242–243°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3181 (ОН), 1761 (C2=O), 1723 (C5'=O), 1669 (C4=O), 1644 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.57 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 1.99 д (1H, C7H₂, $J=16.1$ Гц), 2.10 д (1H, C5H₂, $J=18.4$ Гц), 2.13 д (1H, C7H₂, $J=16.1$ Гц), 2.39 д (1H, C5H₂, $J=18.4$ Гц), 3.76 с (3H, OMe), 6.99–7.71 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 7.62 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.7$ Гц), 7.71 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.7$ Гц), 13.34 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 26.44 (Me), 27.98 (Me), 33.78 (C6), 35.85 (C7), 50.43 (C5), 55.34 (OMe), 68.63 (C3), 109.80 (C3a), 114.59 (m-C в N-C₆H₄OMe-4), 118.20 (C3'), 123.86 (COCH=CHPh), 125.25–134.39, 137.24 (C7a), 142.23 (COCH=CHPh), 159.05 (i-C в N-C₆H₄OMe-4), 164.87 (C2), 165.73 (C5') 174.60 (C4'), 182.39 (C3'-CO), 190.58 (C4). Найдено, %: C 73.18; H 5.21; N 4.85. C₃₅H₃₀N₂O₆. Вычислено, %: C 73.16; H 5.26; N 4.88.

Рентгеноструктурный анализ соединения **49f** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре «Xcalibur-3» с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался обломок бесцветного призматического кристалла размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.082 мм^{-1}). На углах рассеяния $2.94 < \theta < 33.34^\circ$ собрано 19826 отражений, из них 11424 независимых (R_{int} 0.0435), 3560 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 33.34^\circ$ 81.8%, для $\theta < 26.00^\circ$ 96.6%. Кристалл триклинный, пр.гр. P-1, a 10.1696(8) Å, b 13.3383(9) Å, c 13.5975(13) Å, α 83.622(7)°, β 80.102(7)°, γ 85.880(6)°. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в

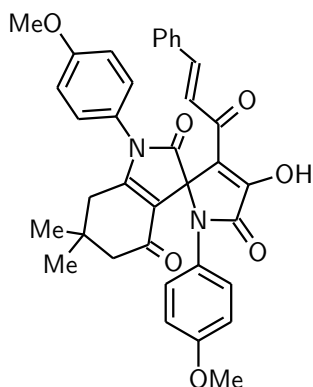
изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0627 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1751 (для всех отражений), wR^2 0.1218 (для $I > 2\sigma(I)$), wR^2 0.1320 (для всех отражений) при факторе добротности S 0.991. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, CCDC № 872 845. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



4'-Гидрокси-6,6-диметил-1'--(4-метоксифенил)-1-(4-метилфенил)-3'--[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-

пиррол]-2,4,5'-трион (49g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vi** и 294 мг (1.28 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23d**). Выход 81%, т.пл. 258–259°C. ИК

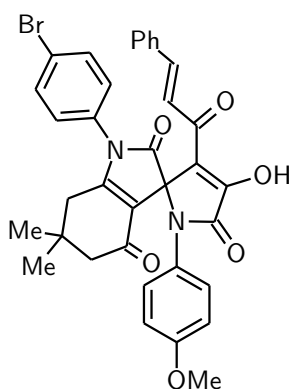
спектр, ν , cm^{-1} : 3174 (ОН), 1757 (C=O), 1727 (C5'=O), 1661 (C4=O), 1645 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.57 с (3H, Me), 0.92 с (3H, Me), 1.98 д (1H, C7H₂, $J = 16.3$ Гц), 2.09 д (1H, C5H₂, $J = 18.4$ Гц), 2.15 д (1H, C7H₂, $J = 16.3$ Гц), 2.33 д (1H, C5H₂, $J = 18.4$ Гц), 2.39 с (3H, Me), 3.76 с (3H, OMe), 6.97–7.70 гр.с (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 7.62 д (1H, COCH=CHPh, $J = 16.2$ Гц), 7.70 д (1H, COCH=CHPh, $J = 16.2$ Гц), 13.08 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 73.46; Н 5.50; N 4.82. С₃₆H₃₂N₂O₆. Вычислено, %: С 73.45; Н 5.48; N 4.76.



4'-Гидрокси-6,6-диметил-1,1'-ди(4-метоксифенил)-3'--[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион

(49h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vi** и 314 мг (1.28 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23e**). Выход 78%,

т.пл. 237–238°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3243 (ОН), 1755 ($\text{C}=\text{O}$), 1721 ($\text{C}5'=\text{O}$), 1667 ($\text{C}4=\text{O}$), 1642 ($\text{C}3'-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.57 с (3H, Me), 0.92 с (3H, Me), 1.98 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=16.1$ Гц), 2.08 д (1H, $\text{C}5\text{H}_2$, $J=18.2$ Гц), 2.15 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=16.1$ Гц), 2.32 д (1H, $\text{C}5\text{H}_2$, $J=18.2$ Гц), 3.76 с (3H, OMe), 3.83 с (3H, OMe), 6.98–7.71 гр.с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.64 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.7$ Гц), 7.71 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.7$ Гц), 13.26 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 71.54; Н 5.28; N 4.64. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 71.51; Н 5.33; N 4.63.

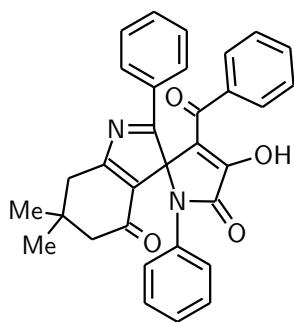


1-(4-Бромфенил)-4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (49i):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vi** и 377 мг (1.28 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23f**). Выход 87%, т.пл. 265–266°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3170 (ОН), 1757 ($\text{C}=\text{O}$), 1730 ($\text{C}5'=\text{O}$), 1659 ($\text{C}4=\text{O}$), 1644 ($\text{C}3'-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.58 с (3H, Me), 0.93 с (3H, Me), 2.00 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=16.1$ Гц), 2.16 д (1H, $\text{C}5\text{H}_2$, $J=18.5$ Гц), 2.17 д (1H, $\text{C}7\text{H}_2$, $J=16.1$ Гц), 2.39 д (1H, $\text{C}5\text{H}_2$, $J=18.5$ Гц), 3.76 с (3H, OMe), 6.98–7.81 гр.с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.63 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 7.71 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 13.38 уш.с (1H, ОН). Найдено, %: С 64.28; Н 4.51; N 4.31. $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 64.32; Н 4.47; N 4.29.

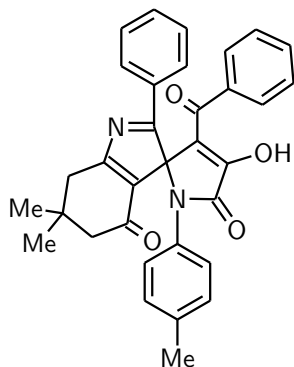
Синтез

1',2-диарил-3'-ароил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дионон (50).
Общая методика. К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **IV** в безводном бензоле (20 мл) добавляли 3-аминоциклогекс-2-енон (**P23h**). Реакционную массу кипятили в течение 4–5 часов, охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола.



3'-Бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1',2-дифенил-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дион (50a): получали согласно общей методике, исходя из 381 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVa** и 139 мг (1.0 ммоль) 3-аминоциклогекс-2-енона (**P23h**). Продукт чистили перекристаллизацией из

смеси растворителей бензол-этилацетат в соотношении 2 : 1. Выход 77%, т.пл. 190–191°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3150, 1728, 1712, 1616. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.60 с (3H, CH₃), 0.92 с (3H, CH₃), 2.05 д (1H, CH₂, J = 16 Гц), 2.21 д (1H, CH₂, J = 16 Гц), 2.48 д (1H, CH₂, J = 18.4 Гц), 2.66 д (1H, CH₂, J = 18.4 Гц), 6.80–7.98 гр.с (15H, 3C₆H₅), 12.59 оч.шир. Найдено, %: C 76.40; H 5.18; N 5.58. C₃₂H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: C 76.48; H 5.21; N 5.57.

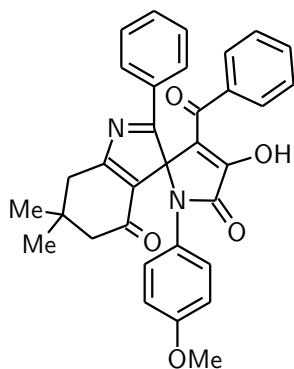


3'-Бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метилфенил)-2-фенил-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дион (50b): получали согласно общей методике, исходя из 395 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVb** и 139 мг (1.0 ммоль) 3-аминоциклогекс-2-енона (**P23h**). Продукт чистили перекристаллизацией из смеси растворителей бензол-этилацетат в соотношении 2 : 1. Выход 76%,

т.пл. 194–195°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1723, 1662, 1626. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.67 с (3H, CH₃), 0.92 с (3H, CH₃), 2.09 д (1H, CH₂, J = 16.3 Гц), 2.20 д (1H, CH₂, J = 16.3 Гц), 2.50 д (1H, CH₂, J = 18.3 Гц), 2.65 д (1H, CH₂, J = 18.3 Гц), 6.62–7.92 гр.с (14H, 2C₆H₅ + ar4), 12.51 оч.шир. (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 20.54, 26.88, 28.11, 34.44, 35.98, 51.25, 78.92, 115.33, 123.57–137.78, 152.30, 165.54, 173.02, 181.31, 188.16, 192.80. Найдено, %: C 76.65; H 5.47; N 5.38. C₃₃H₂₈N₂O₄. Вычислено, %: C 76.73; H 5.46; N 5.42.

Рентгеноструктурное исследование соединения 50b. Дифракционный эксперимент проведен для обломка кристалла в виде бледно-желтой пластины размером 0.41×0.22×0.09 мм на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре «Xcalibur 3» с CCD-детектором по стандартной методике [120(2) К, MoK α -излучение, графитовый монохро-

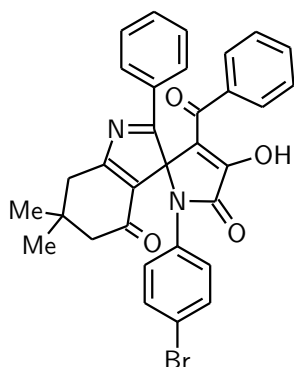
матор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°], поправка на поглощение не вводилась. Решение и уточнение структур проведено с использованием пакета программ SHELX97. Все неводородные атомы решены в анизотропном приближении независимо, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и включены в уточнение в модели “наездника” с зависимыми тепловыми параметрами. По результатам эксперимента, вещество кристаллизуется в пространственной группе $P2(1)/c$ моноклинной сингонии, a 10.5614(13) Å, b 27.122(4) Å, c 9.9314(10) Å, β 96.424(10)°, V 2827.0(6) Å³, для брутто-формулы $C_{33}H_{28}N_2O_4$ Z 4, d_{calc} 1.317 г/см³, μ 0.088 мм⁻¹, $F(000)$ 1184. На углах рассеяния $2.77^\circ < \theta < 26.38^\circ$ собрано 12330 отражений в интервале индексов $-13 < h < 12$, $-29 < k < 33$, $-12 < l < 10$, из них 5688 независимых (R_{int} 0.0582), завершенность эксперимента для θ 26.38° 98.5%. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0394, wR_2 0.0549 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1109, wR_2 0.0598 (для всех отражений) при факторе добротности S 0.986 пики остаточной максимальной и минимальной электронной плотности 0.214 и -0.265 $e/\text{Å}^3$.



3'-Бензоил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-2-фенил-1',4,5,5',6,7-гексагидро-

спиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дион (50с): получали согласно общей методике, исходя из 411 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 139 мг (1.0 ммоль) 3-аминоциклогекс-2-енона (**P23h**). Выход 81%, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3147, 1721, 1661, 1624. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.68

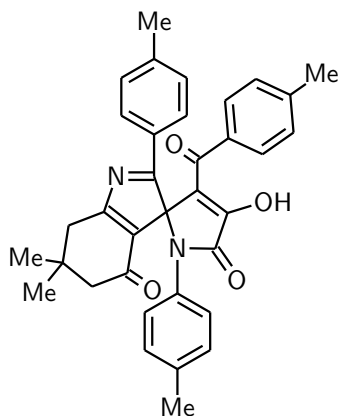
с (3H, CH₃), 0.92 с (3H, CH₃), 2.08 д (1H, CH₂, $J=16.4$ Гц), 2.20 д (1H, CH₂, $J=16.4$ Гц), 2.49 д (1H, CH₂, $J=18.8$ Гц), 2.65 д (1H, CH₂, $J=18.8$ Гц), 3.68 с (3H, OCH₃), 6.64–7.95 гр.с (14H, 2C₆H₅ + ar4), 12.60 оч.шир (1H, OH). Найдено, %: C 76.40; H 5.28; N 5.21. $C_{33}H_{28}N_2O_5$. Вычислено, %: C 74.42; H 5.30; N 5.26.



3'-Бензоил-1'-(4-бромфенил)-4'-гидрокси-6,6-диметил-2-фенил-1',4,5,5',6,7-гексагидроспи-ро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дион (50d):

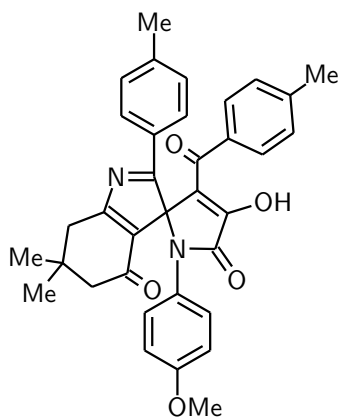
получали согласно общей методике, исходя из 460 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVd** и 139 мг (1.0 ммоль) 3-аминоциклогекс-2-енона (**P23h**). Продукт чистили перекристаллизацией из этилацетата. Выход 89%, т.пл. 232–233°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3150, 1721,

1694, 1622, 1610. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.69 с (3H, CH_3), 0.92 с (3H, CH_3), 2.09 д (1H, CH_2 , $J=16.1$ Гц), 2.20 д (1H, CH_2 , $J=16.1$ Гц), 2.56 д (1H, CH_2 , $J=18.3$ Гц), 2.67 д (1H, CH_2 , $J=18.3$ Гц), 6.71–7.90 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{ar4}$), 12.61 оч.шир (1H, OH). Найдено, %: C 66.03; H 4.30; N 4.81. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 66.10; H 4.33; N 4.82.



4'-Гидрокси-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)-1',2-ди(4-метилфенил)-1',4,5,5',6,7-гексагидро-спиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дион (50e):

получали согласно общей методике, исходя из 424 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 139 мг (1.0 ммоль) 3-аминоциклогекс-2-енона (**P23h**). Выход 82%, т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3145, 1722, 1662, 1622. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.66 с (3H, CH_3), 0.90 с (3H, CH_3), 2.05 д (1H, CH_2 , $J=16$ Гц), 2.17 д (1H, CH_2 , $J=16$ Гц), 2.36 с (3H, CH_3), 2.38 с (3H, CH_3), 2.47 д (1H, CH_2 , $J=18.8$ Гц), 2.62 д (1H, CH_2 , $J=18.8$ Гц), 3.67 с (3H, OCH_3), 6.66–7.86 гр.с (12H, $3\text{C}_6\text{H}_4$), 12.37 оч.шир (1H, OH). Найдено, %: C 76.12; H 5.91; N 5.11. $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 77.18; H 5.92; N 5.14.



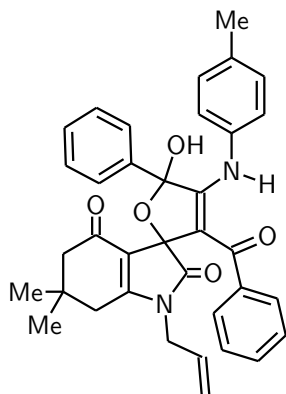
4'-Гидрокси-6,6-диметил-3'-(4-метилбензоил)-2-(4-метилфенил)-1'-(4-метоксифенил)-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дион

(50f): получали согласно общей методике, исходя из 440 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVg** и 139 мг (1.0 ммоль) 3-аминоциклогекс-2-енона (**P23h**). Выход 79%, т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3150, 1722, 1662, 1622. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6),

δ , м.д.: 0.66 с (3H, CH_3), 0.90 с (3H, CH_3), 2.05 д (1H, CH_2 , $J=16$ Гц), 2.17 д (1H, CH_2 , $J=16$ Гц), 2.36 с (3H, CH_3), 2.38 с (3H, CH_3), 2.47 д (1H, CH_2 , $J=18.8$ Гц), 2.62 д (1H, CH_2 , $J=18.8$ Гц), 3.67 с (3H, OCH_3), 6.66–7.86 гр.с (12H, $3\text{C}_6\text{H}_4$), 12.37 оч.шир (1H, OH). Найдено, %: C 74.97; H 5.71; N 5.01. $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.98; H 5.75; N 5.00.

Синтез 1',2-диарил-3'-ароил-4'-гидрокси-6,6-диметил-1',4,5,5',6,7-гексагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-4,5'-дионов (51).

Общая методика. К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **IV** в безводном бензоле (20 мл) добавляли 3-аминоциклогекс-2-енон (**P23**). Реакционную массу кипятили в течение 4–5 часов, охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола.



3-Бензоил-5-гидрокси-6',6'-диметил-4-[(4-метилфенил)амино]-5фенил-1'-аллил-

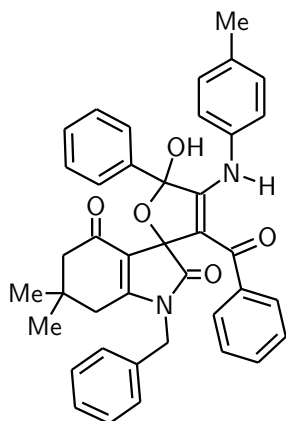
1',2',4',5',6',7'-гексагидро-5*H*-спиро[фуран-2,3'-индол]-2,4'-дион (51a):

Выход 77%, т.пл. 215–216°C.

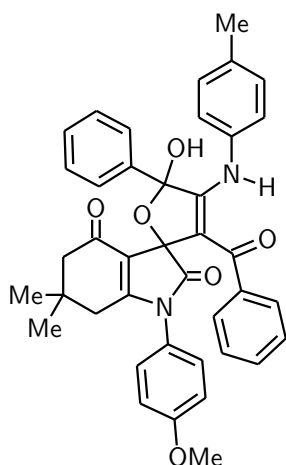
ИК спектр, ν , см^{-1} : Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.89 с (3H, CH_3), 1.06 с (3H, CH_3), 2.04 с (3H, CH_3), 2.21 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.37 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.51 д (1H, $J=18.2$ Гц), 2.67 д (1H, $J=18.2$ Гц), 4.24 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.21 д.д (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$,

$J=10.5$ Гц, 1.1 Гц), 5.35 д.д (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$, $J=17.3$ Гц, 1.1 Гц), 5.90 м (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$), 6.48 д (2H, $J=8.4$ Гц), 6.63 д (2H, $J=8.4$), 7.14–7.88 гр.с (13H), 7.62 с (1H), 8.23 уш.с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 20.17, 26.97, 28.30, 30.89, 34.89, 41.95, 49.72, 84.85, 103.86, 108.33, 112.71, 116.56, 120.93, 127.00–140.62, 153.94, 168.13, 176.73, 190.22,

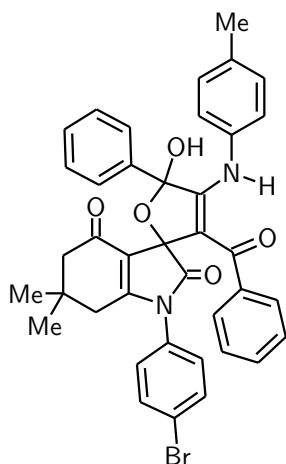
193.33, 194.53?weak. Найдено, %: С 75.20; Н 5.98; N 4.95. $C_{36}H_{34}N_2O_5$.
Вычислено, %: С 75.24; Н 5.96; N 4.87.



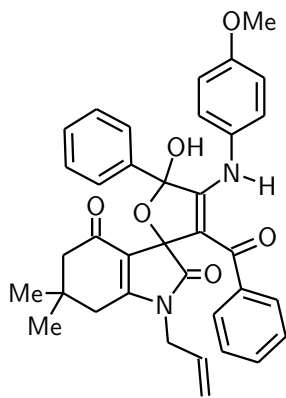
3-Бензоил-5-гидрокси-6',6'-диметил-4-[(4-метилфенил)амино]-5-фенил-1'-бензил-1',2',4',5',6',7'-гексагидро-5H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2,4'-дион (51b): Выход 81%, т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : . Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.83 с (3H, Me), 0.99 с (3H, Me), 2.04 с (3H, Me), 2.19 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.36 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.46 д (1H, $J=18.2$ Гц), 2.56 д (1H, $J=18.2$ Гц), 4.87 с (2H, CH_2Ph), 6.49 д (2H, C_6H_4 , $J=8.3$ Гц), 6.63 д (2H, C_6H_4 , $J=8.3$), 7.12–7.41 гр.с (13H, $3C_6H_5$), 7.64 с (1H, OH), 7.84 д (2H, C_6H_5 , $J=7.1$), 8.25 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 76.97; Н 5.85; N 4.54. $C_{40}H_{36}N_2O_5$. Вычислено, %: С 76.90; Н 5.81; N 4.48.



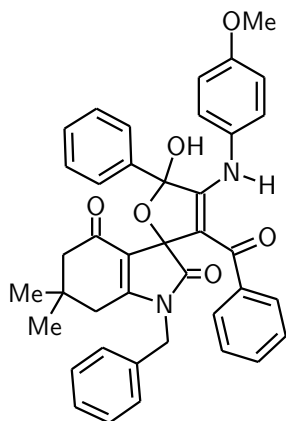
3-Бензоил-5-гидрокси-6',6'-диметил-4-[(4-метилфенил)амино]-5-фенил-1'-(4-метоксифенил)-1',2',4',5',6',7'-гексагидро-5H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2,4'-дион (51c): Выход 83%, т.пл. 235–236°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.76 с (3H, CH_3), 1.01 с (3H, CH_3), 2.04 с (3H, CH_3), 2.15 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.19 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.44 д (1H, $J=16.7?$ Гц), 2.61 д (1H, $J=18.1$ Гц), 3.83 с (3H, OCH_3), 6.48 д (2H, C_6H_4 , $J=7.9$ Гц), 6.63 д (2H, C_6H_4 , $J=7.9$ Гц), 7.12–7.40 гр.с (12H), 7.70 с (1H), 7.86 д (2H, C_6H_4 , $J=7.3$ Гц), 8.23 уш.с (1H). Найдено, %: С 74.93; Н 5.67; N 4.31. $C_{40}H_{36}N_2O_6$. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.66; N 4.37.



3-Бензоил-5-гидрокси-6',6'-диметил-4-[(4-метилфенил)амино]-5-фенил-1'-(4-бромфенил)-1',2',4',5',6',7'-гексагидро-5H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2,4'-дион (51d): Выход 78%, т.пл. 245–246°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.75 с (3H, CH_3), 1.02 с (3H, CH_3), 2.04 с (3H, CH_3), 2.19 д (1H, $J=16.4$ Гц), 2.22 д (1H, $J=18.3$ Гц), 2.45 д (1H, $J=16.4$ Гц), 2.69 д (1H, $J=18.3$ Гц), 3.83 с (3H, OCH_3), 6.47 д (2H, C_6H_4 , $J=8.2$ Гц), 6.63 д (2H, C_6H_4 , $J=8.2$ Гц), 7.13–7.41 гр.с (12H), 7.43 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$, $J=8.6$ Гц), 7.63 с (1H), 7.81 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$, $J=8.6$ Гц), 7.85 д (2H, C_6H_4 , $J=7.2$ Гц), 8.24 уш.с (1H). Найдено, %: C 67.93; H 4.89; N 4.09. $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 67.93; H 4.82; N 4.06.

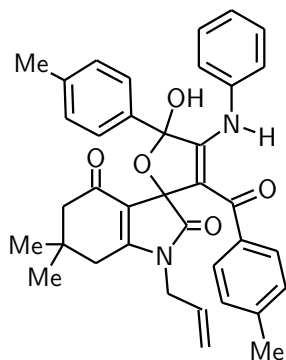


3-Бензоил-5-гидрокси-6',6'-диметил-4-[(4-метоксифенил)амино]-5-фенил-1'-аллил-1',2',4',5',6',7'-гексагидро-5H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2,4'-дион (51e): Выход 80%, т.пл. 211–212°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.91 с (3H, CH_3), 1.05 с (3H, CH_3), 2.23 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.37 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.49 д (1H, $J=18.1$ Гц), 2.66 д (1H, $J=18.1$ Гц), 3.57 с (3H, OMe), 4.21 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.20 д.д (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$, $J=10.5$ Гц, 0.9 Гц), 5.34 д (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$, $J=17.3$ Гц), 5.89 м (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 6.42 д (2H, $J=9.0$ Гц), 6.51 д (2H, $J=9.0$ Гц), 7.13–7.40 гр.с (12H), 7.64 с (1H), 7.79 д (2H, $J=$ Гц), 8.24 уш.с (1H). Найдено, %: C 73.22; H 5.84; N 4.70. $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 73.20; H 5.80; N 4.74.



3-Бензоил-5-гидрокси-6',6'-диметил-4-[(4-метоксифенил)амино]-5-фенил-1'-бензил-1',2',4',5',6',7'-гексагидро-5H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2,4'-дион (51f): Выход 81%, т.пл. 210–211°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.86 с (3H, Me), 0.98 с (3H, Me), 2.21 д (1H, $J=16.8$ Гц), 2.36 д (1H, $J=16.8$ Гц), 2.44 д (1H, $J=18.4$ Гц), 2.54 д (1H, $J=18.4$ Гц), 3.57 с (3H, OMe),

4.85 с (2H, CH₂Ph), 6.43 д (2H, $J=9.0$), 6.53 д (2H, $J=9.0$), 7.17–7.40 гр.с (13H), 7.65 с (1H), 7.81 д (2H, $J=7.1$), 8.26 уш.с (1H) Найдено, %: С 74.93; Н 5.72; N 4.43. С₄₀Н₃₆Н₂О₆. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.66; N 4.37.



3-(4-Метилбензоил)-5-гидрокси-6',6'-диметил-4-(фениламино)-5-(4-метилфенил)-1'-аллил-

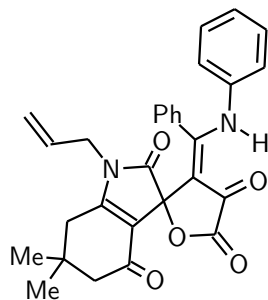
1',2',4',5',6',7'-гексагидро-5H-спиро[фуран-2,3'-

индол]-2,4'-дион (51g): Выход 78%, т.пл. 211–212°C.

0.85 с (3H, CH₃), 1.06 с (3H, CH₃), 2.19 с (3H, CH₃), 2.29 с (3H, CH₃), 2.17 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.37 д (1H, $J=16.5$ Гц), 2.52 д (1H, $J=18.3$ Гц), 2.69 д (1H, $J=18.3$ Гц), 4.26 м (2H, CH₂CH=CH₂), 5.22 д.д (1H, CH₂-CH=CH₂, $J=10.5$ Гц, 0.9 Гц), 5.37 д.д (1H, CH₂-CH=CH₂, $J=17.3$ Гц, 0.9 Гц), 5.92 м (1H, CH₂-CH=CH), 6.57 д (2H, Ph, $J=7.6$ Гц), 6.62 т (1H, Ph, $J=7.6$), 6.82 т (2H, Ph, $J=7.6$), 6.91 д (2H, C₆H₄, $J=8.0$ Гц), 7.09 д (2H, C₆H₄, $J=8.0$ Гц), 7.19 д (2H, C₆H₄, $J=8.2$ Гц), 7.52 с (1H), 7.72 д (2H, C₆H₄, $J=8.2$ Гц), 8.10 уш.с (1H). Найдено, %: С 75.53; Н 6.22; N 4.77. С₃₇Н₃₆Н₂О₅. Вычислено, %: С 75.49; Н 6.16; N 4.76.

Синтез 6',6'-диметил-3-[(Z)-фенил(ариламино)метилен]-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраонов (52).

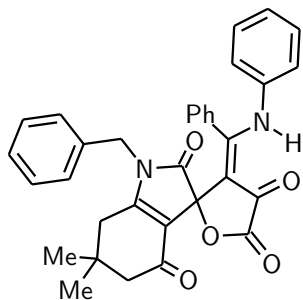
Общая методика. К раствору 1H-пиррол-2,3-диона II в 10 мл безводного хлороформа добавляли раствор 3-аминоциклогекс-2-енона P23 в 5 мл безводного хлороформа. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течение 8-10 часов. Растворитель удаляли, остаток растирали с гексаном. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.



1'-Аллил-6',6'-диметил-3-[(Z)-фенил(фениламино)метилен]-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52a): получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона IIa и 179 мг (1.0 ммоль) 3-(аллиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (P23b).

Выход 72%, т.пл. 148-149°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3172 ш (NH), 1788 (C5=O), 1753 (C2'=O, C4=O), 1649 (C4'=O).

Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.89 с (3H, Me), 0.95 с (3H, Me), 1.77 д, 2.24 д (2H, C7'H_2 , $J=18.4$ Гц), 1.99 д, 2.01 д (2H, C5'H_2 , $J=16.8$ Гц), 3.66 д.д, 4.06 д.д (2H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $J=16.8$ Гц, $J=5.0$ Гц), 5.01 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $J=17.6$ Гц), 5.17 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $J=10.0$ Гц), 5.74 м (1H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 6.95–7.44 гр. с (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 12.65 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 74.13; Н 5.41; N 5.77. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 74.18; Н 5.43; N 5.81.



1'-Бензил-6',6'-диметил-3-[(Z)-

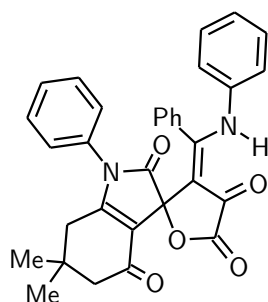
фенил(фениламино)метилен]-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон

(52b): получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIa** и 229 мг (1.0 ммоль) 3-(бензиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23g**). Продукт чистили перекристаллизацией из смеси растворителей

ацетон-этилацетат-ацетонитрил взятых в соотношении 1 : 1 : 1. Выход 77%, т.пл. 152-153°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3183 ш (NH), 1781 (C5=O), 1752 (C2'=O , C4=O), 1651 (C4'=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.81 с (3H, Me), 0.90 с (3H, Me), 1.78 д, 2.25 д (2H, C7'H_2 , $J=18.5$ Гц), 1.89 д, 1.99 д (2H, C5'H_2 , $J=16.0$ Гц), 4.33 д, 4.70 д (2H, CH_2Ph , $J=16.0$ Гц), 6.97–7.43 гр. с (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 12.67 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м.д.: 25.93 (Me), 29.50 (Me), 32.82 (C6'), 35.00 (C7'), 43.24 (CH_2Ph), 49.99 (C5'), 79.93 (C3'), 110.64–135.54 ($\text{CAr} + \text{C3a'} + \text{C3=C-NH}$), 162.18 (C7a'), 164.23 (C5=O), 165.93 (C2'=O), 174.65 (C4=O), 189.50 (C4'=O). Найдено, %: С 74.36; Н 5.27; N 5.23. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 74.42; Н 5.30; N 5.26.

Рентгеноструктурное исследование соединения 52b. Желтые хорошо ограненные кристаллы $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$ принадлежат к ромбической сингонии: a 9.890(2), b 14.607(3), c 18.947(4) Å, V 2737.1(10) Å³, M 532.57, d_{calc} 1.292 г/см³, Z 4, пространственная группа $P2(1)2(1)2(1)$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($2\theta \leq 50.5^\circ$). Всего измерено 2559 (91.1% возможного) независимых отражений. По-

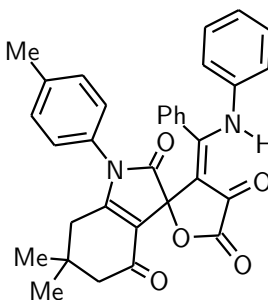
правки на поглощение не вводили (μ 0.087 mm⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Все атомы водорода, за исключением атома водорода H2, заданы геометрически и уточнялись по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [198] завершено при R^1 0.0380, wR^2 0.1003 по 2241 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и R^1 0.0473, wR^2 0.1041 по всем отражениям (364 уточняемых параметра). $Goof$ 1.064. Фриделевские пары отражений не измеряли и абсолютная структура молекулы не определена.



6',6'-Диметил-3-[(Z)-фенил(фениламино)метилен]-1'-фенил-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1H,5'H)-тетраон (52с):

получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIa** и 215 мг (1.0 ммоль) 3-(фениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23c**).

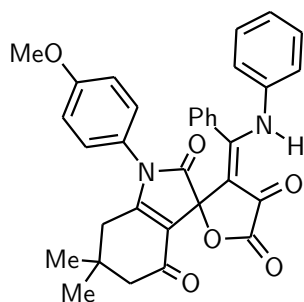
Выход 71%, т.пл. 181-182°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3158 ш (NH), 1786 (C5=O), 1764 (C2'=O, C4=O), 1658 (C4'=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.91 с (6H, 2Me), 1.81 д, 2.06 д (2H, C7'H₂, J = 18.8 Гц), 2.09 д, 2.11 д (2H, C5'H₂, J = 16.8 Гц), 6.96–7.56 гр. с (15H, 3C₆H₅), 12.74 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 74.05; H 5.03; N 5.36. C₃₂H₂₆N₂O₅. Вычислено, %: C 74.12; H 5.05; N 5.40.



6',6'-Диметил-3-[(Z)-фенил(фениламино)метилен]-1'-(4-метилфенил)-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1H,5'H)-тетраон (52d):

получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIa** и 229 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23i**). Выход 74%,

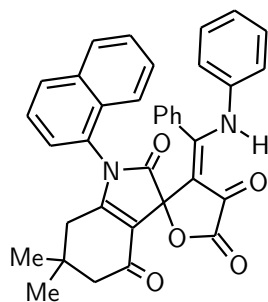
т.пл. 168-170°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3171 ш (NH), 1788 (C5=O), 1752 (C2'=O, C4=O), 1660 (C4'=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.90 с (6H, 2Me), 1.78 д, 2.04 д (2H, C7'H₂, J = 18.4 Гц), 2.08 д, 2.10 д (2H, C5'H₂, J = 16.8 Гц), 2.35 с (3H, Me), 6.91–7.54 гр. с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 12.74 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 74.37; H 5.26; N 5.24. C₃₃H₂₈N₂O₅. Вычислено, %: C 74.42; H 5.30; N 5.26.



6',6'-Диметил-3-[(Z)-фенил(фениламино)метилен]-1'-(4-метоксифенил)-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52e):

получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIa** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23j**). Продукт

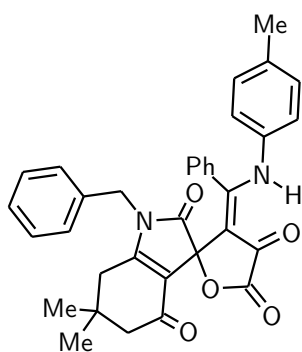
чистили перекристаллизацией из смеси растворителей хлороформ-этилацетат взятых в соотношении 1 : 3. Выход 73%, т.пл. 174–175°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3160 ш (NH), 1793 (C5=O), 1754 (C2'=O, C4=O), 1655 (C4'=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.90 с (3H, Me), 0.91 с (3H, Me), 1.76 д, 2.03 д (2H, C7'H₂, $J=18.3$ Гц), 2.08 д, 2.11 д (2H, C5'H₂, $J=16.8$ Гц), 3.80 с (3H, OMe), 6.95–7.22 гр. с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 12.76 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР 13C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 26.14 (Me), 29.21 (Me), 33.04 (C6'), 35.68 (C7'), 50.29 (C5'), 55.37 (OMe), 79.99 (C3'), 111.08–130.77 (CAr + C3a' + C3=C-NH), 159.27 (C-OMe), 162.36 (C7a'), 164.21 (C5=O), 165.49 (C2'=O), 173.49 (C4=O), 190.11 (C4'=O). Найдено, %: C 72.20; H 5.11; N 5.09. C₃₃H₂₈N₂O₆. Вычислено, %: C 72.25; H 5.14; N 5.11.



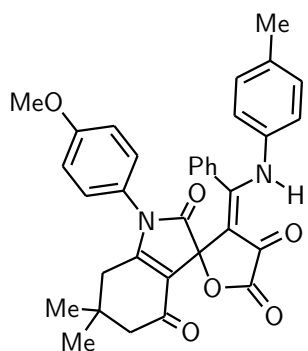
6',6'-Диметил-3-[(Z)-фенил(фениламино)метилен]-1'-(нафтаден-1-ил)-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52f):

получали согласно общей методике, исходя из 363 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIa** и 265 мг (1.0 ммоль) 3-[(нафтаден-1-ил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23a**). Выход 68%,

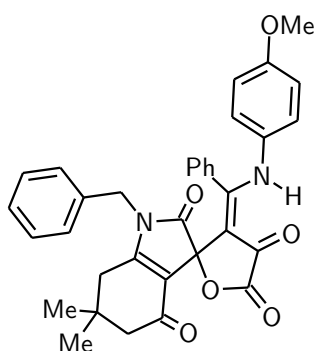
т.пл. 185–186°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3178 ш (NH), 1793 (C5=O), 1759 (C2'=O, C4=O), 1656 (C4'=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.85 с (6H, 2Me), 1.58 д, 1.78 д (2H, C7'H₂, $J=18.8$ Гц), 2.11 д, 2.14 д (2H, C5'H₂, $J=16.8$ Гц), 7.03–8.17 гр. с (17H, 2C₆H₅ + C₁₀H₇), 12.77 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 76.00; H 4.94; N 4.90. C₃₆H₂₈N₂O₅. Вычислено, %: C 76.04; H 4.96; N 4.93.



1'-Бензил-6',6'-диметил-3-[(Z)-(4-метилфениламино)(фенил)метилен]-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52g): получали согласно общей методике, исходя из 377 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIb** и 229 мг (1.0 ммоль) 3-(бензиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23g**). Выход 76%, т.пл. 152-153°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3160 ш (NH), 1781 (C5=O), 1753 (C2'=O, C4=O), 1650 (C4'=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.80 с (3H, Me), 0.90 с (3H, Me), 1.77 д, 2.24 д (2H, C7'H₂, $J=18.4$ Гц), 1.89 д, 1.97 д (2H, C5'H₂, $J=16.4$ Гц), 2.17 с (3H, Me), 4.32 д, 4.69 д (2H, CH₂Ph, $J=16.0$ Гц), 6.87–7.43 гр. с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 12.69 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 74.66; H 5.51; N 5.09. C₃₄H₃₀N₂O₅. Вычислено, %: C 74.71; H 5.53; N 5.12.

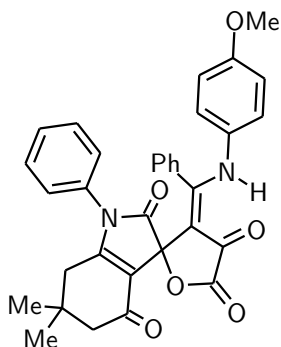


6',6'-Диметил-3-[(Z)-(4-метилфениламино)(фенил)метилен]-1'-(4-метоксифенил)-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52h): получали согласно общей методике, исходя из 377 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIb** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23j**). Выход 81%, т.пл. 179-180°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3181 ш (NH), 1784 (C5=O), 1757 (C2'=O, C4=O), 1661 (C4'=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.90 с (6H, 2Me), 1.74, 2.01 д.д (2H, CH₂, $J=18.8$ Гц), 2.03, 2.08 д.д (2H, CH₂, $J=17.8$ Гц), 2.17 с (3H, OMe), 3.80 с (3H, OMe), 6.84–7.11 гр.с (13H, C₆H₅ + 2C₆H₄), 12.76 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 72.55; H 5.33; N 4.94. C₃₄H₃₀N₂O₆. Вычислено, %: C 72.58; H 5.37; N 4.98.



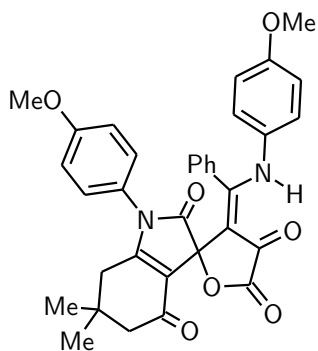
1'-Бензил-6',6'-диметил-3-[(Z)-(4-метоксифениламино)(фенил)метилен]-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52i): получали согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIc** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-(бензиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она

(P23g). Выход 80%, т.пл. 152-153°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3174 ш (NH), 1785 (C5=O), 1754 (C2'=O , C4=O), 1655 (C4'=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.80 с (3H, Me), 0.90 с (3H, Me), 1.76 д, 2.23 д (2H, C7'H_2 , $J=18.8$ Гц), 1.89 д, 1.97 д (2H, C5'H_2 , $J=16.4$ Гц), 3.65 с (3H, OMe), 4.31 д, 4.69 д (2H, CH_2Ph , $J=16.0$ Гц), 6.73–7.43 гр. с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.67 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 72.54; Н 5.34; N 4.95. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 72.58; Н 5.37; N 4.98.



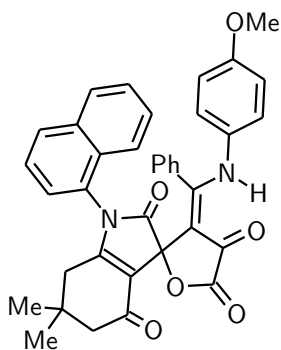
6',6'-Диметил-3-[(Z)-(4-метоксифенил-амино)(фенил)метилен]-1'-фенил-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52j): получали согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIc** и 215 мг (1.0 ммоль) 3-(фениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23c**). Выход 75%, т.пл. 180-181°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3168 ш (NH),

1785 (C5=O), 1765 (C2'=O , C4=O), 1649 (C4'=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.91 с (6H, 2Me), 1.80 д, 2.03 д (2H, C7'H_2 , $J=18.4$ Гц), 2.07 д, 2.12 д (2H, C5'H_2 , $J=16.4$ Гц), 3.65 с (3H, OMe), 6.73–7.56 гр. с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 12.76 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 72.19; Н 5.12; N 5.08. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 72.25; Н 5.14; N 5.11.

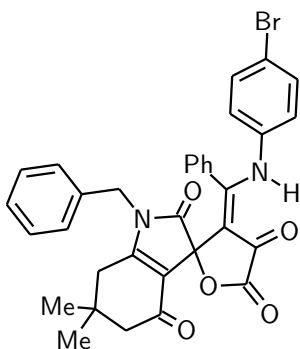


6',6'-Диметил-3-[(Z)-(4-метоксифениламино)(фенил)метилен]-1'-(4-метоксифенил)-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52k): получали согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIc** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23j**). Выход 72%, т.пл. 163-164°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3173 ш (NH),

1785 (C5=O), 1758 (C2'=O , C4=O), 1660 (C4'=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.90 с (6H, 2Me), 1.74 д, 2.00 д (2H, C7'H_2 , $J=18.8$ Гц), 2.06 д, 2.10 д (2H, C5'H_2 , $J=16.4$ Гц), 3.65 с (3H, OMe), 3.80 с (3H, OMe), 6.72–7.55 гр. с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.76 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 70.53; Н 5.21; N 4.81. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.23; N 4.84.

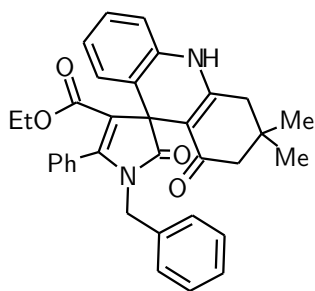


6',6'-Диметил-3-[(Z)-(4-метоксифениламино)-(фенил)метилден]-1'-(нафтаден-1-ил)-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52l): получали согласно общей методике, исходя из 393 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIc** и 265 мг (1.0 ммоль) 3-[(нафтаден-1-ил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23a**). Выход 71%, т.пл. 186-187°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3173 ш (NH), 1783 (C5=O), 1764 (C2'=O, C4=O), 1657 (C4'=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.84 с (6H, 2Me), 1.56 д, 1.76 д (2H, C7'H₂, $J=18.4$ Гц), 2.10 д, 2.14 д (2H, C5'H₂, $J=16.0$ Гц), 3.67 с (3H, OMe), 6.75–8.17 гр. с (16H, C₆H₅ + C₆H₄ + C₁₀H₇), 12.78 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 74.18; H 5.03; N 4.67. C₃₇H₃₀N₂O₆. Вычислено, %: C 74.23; H 5.05; N 4.68.



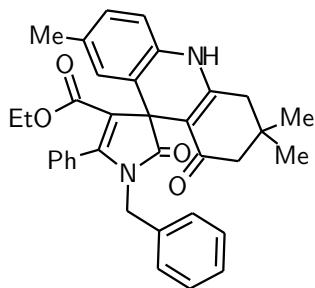
1'-Бензил-6',6'-диметил-3-[(Z)-(4-бромфениламино)(фенил)метилден]-6',7'-дигидро-3H-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'H,5'H)-тетраон (52m): получали согласно общей методике, исходя из 442 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IIд** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-(бензиламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23g**). Выход 74%, т.пл. 143-144°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3172 ш (NH), 1778 (C5=O), 1750 (C2'=O, C4=O), 1650 (C4'=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.82 с (3H, Me), 0.8 с (3H, Me), 1.80, 2.28 д.д (2H, CH₂, $J=18.6$ Гц), 1.89, 2.01 д.д (2H, CH₂, $J=16.2$ Гц), 4.31, 4.69 д.д (2H, CH₂Ph, $J=16.2$ Гц), 6.91–7.39 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 12.48 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 64.79; H 4.42; N 4.56. C₃₃H₂₇BrN₂O₅. Вычислено, %: C 64.82; H 4.45; N 4.58.

Синтез этил 1'-бензил-3,3-диметил-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2-,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилатов (53). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **I** в 15 мл безводного *m*-ксилола добавляли 3-ариламино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23**). Реакционную массу кипятили в течение 5–7 часов, охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



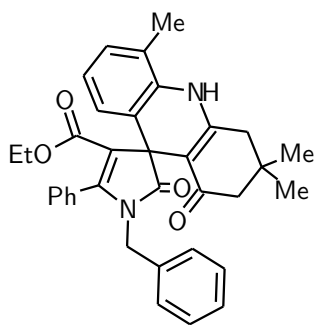
Этил 1'-бензил-3,3-диметил-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53a): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Ia** и 215 мг (1.0 ммоль) 3-(фениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она

(**P23c**). Выход 76%, т.пл. 227–228°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3240 ш (NH), 1682 (COO, C2'=O), 1621 (C1=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.73 т (3H, CH₂CH₃, *J* 7.2 Гц), 1.00 с (3H, Me), 1.09 с (3H, Me), 2.09 д, 2.22 д (2H, C2H₂, *J* 16.0 Гц), 2.33 д, 2.57 д (2H, C4H₂, *J* 16.4 Гц), 3.59 м (2H, CH₂CH₃), 4.49 д, 4.54 д (2H, CH₂Ph, *J* 15.6 Гц) 6.88–7.43 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 9.69 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 76.61; H 6.08; N 5.23. C₃₄H₃₂N₂O₄. Вычислено, %: C 76.67; H 6.06; N 5.26.



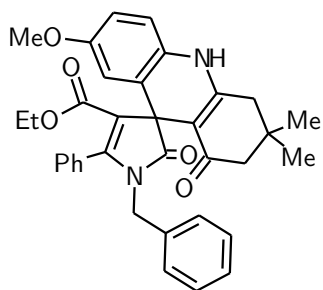
Этил 1'-бензил-3,3,7-триметил-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53b): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Ia** и 229 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23d**). Выход 73%, т.пл. 263–264°C. ИК

спектр, ν , см⁻¹: 3264 ш (NH), 1687 (COO, C2'=O), 1624 (C1=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.74 т (3H, CH₂CH₃, *J* 7.2 Гц), 0.99 с (3H, Me), 1.08 с (3H, Me), 2.06 д (1H, C2H₂, *J* 16.0 Гц), 2.12 с (3H, Me) 2.20 д (1H, C2H₂, *J* 16.0 Гц), 2.30 д, 2.55 д (2H, C4H₂, *J* 16.4 Гц), 3.59 м (2H, CH₂CH₃), 4.38 д, 4.66 д (2H, CH₂Ph, *J* 16.0 Гц), 6.59 с (1H, C8H), 6.82 д (1H, C5H, *J* 8.4 Гц), 6.95 д (1H, C6H, *J* 8.4 Гц), 7.06–7.45 гр.с (10H, 2Ph), 9.62 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР 13C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 13.22 (CH₃CH₂), 20.32 (C7-Me), 26.25 (Me), 28.89 (Me), 31.89 (C3), 40.72 (C4), 43.77 (C9), 50.07 (CH₂Ph), 51.78 (C2), 58.35 (CH₃CH₂), 103.16–153.09 (C + C2' + C9a + C4' + C5'), 161.93 (COO), 181.41 (C4a), 191.59 (C1). Найдено, %: C 76.75; H 6.39; N 5.03. C₃₅H₃₄N₂O₄. Вычислено, %: C 76.90; H 6.27; N 5.12.



Этил 1'-бензил-3,3,5-триметил-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1*H*-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53с): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ia** и 229 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23k**). Выход 70%, т.пл. 281–282°C. ИК

спектр, ν , см⁻¹: 3260 ш (NH), 1687 (COO, C2'=O), 1638 (C1=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.73 т (3H, CH₂CH₃, *J* 7.2 Гц), 1.00 с (3H, Me), 1.09 с (3H, Me), 2.09 д, 2.22 д (2H, C2H₂, *J* 16.0 Гц), 2.30 с (3H, Me), 2.61 с (2H, C4H₂), 3.59 м (2H, CH₂CH₃), 4.47 д, 4.54 д (2H, CH₂Ph, *J* 16.0 Гц), 6.74–7.43 гр.с (13H, 2Ph + C₆H₃), 8.44 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 13.24 (CH₃CH₂), 17.61 (C5-Me), 26.29 (Me), 28.91 (Me), 31.89 (C3), 40.68 (C4), 43.99 (C9), 52.05 (C2), 58.31 (CH₃CH₂), 104.24–153.56 (C + C2' + C9a + C4' + C5'), 161.93 (COO), 181.59 (C4a), 192.29 (C1) Найдено, %: C 76.94; H 6.25; N 5.09. C₃₃H₃₄N₂O₅. Вычислено, %: C 76.90; H 6.27; N 5.12.

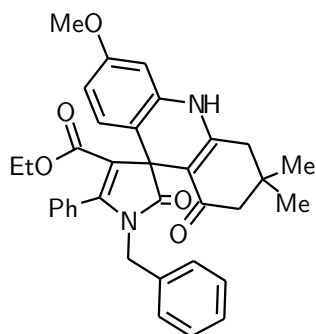


Этил 1'-бензил-3,3-диметил-7-метокси-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1*H*-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53d): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ia** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23e**). Выход 78%, т.пл.

268–269°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3256 ш (NH), 1687 (COO, C2-карбоновой кислоты=O), 1626 (C1=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.74 т (3H, CH₂CH₃, *J* = 6.8 Гц), 0.99 с (3H, Me), 1.08 с (3H, Me), 2.06 д, 2.20 д (2H, C2H₂, *J* = 16.4 Гц), 2.30 д, 2.55 д (2H, C4H₂, *J* = 16.6 Гц), 3.56 с (3H, OMe), 3.60 м (2H, CH₂CH₃), 4.36 д, 4.65 д (2H, CH₂Ph, *J* = 15.6 Гц), 6.33 с (1H, C8H), 6.78 д (1H, C6H, *J* = 8.8 Гц), 6.89 д (1H, C5H, *J* = 8.8 Гц), 7.06–7.46 гр.с (10H, 2Ph), 9.63 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 13.23 (CH₃CH₂), 26.26 (Me), 28.89 (Me), 31.90 (C3), 40.72 (C4), 43.82 (C9), 50.08 (CH₂Ph), 52.20 (C2), 54.88 (OMe), 58.37 (CH₃CH₂), 102.22–155.10 (C + C2' + C9a + C4' + C5'), 161.86 (COO), 181.29

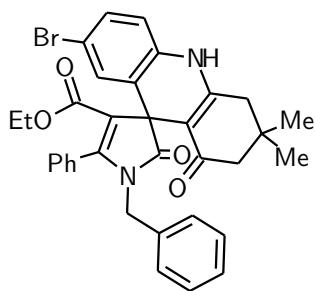
(C4a), 191.46 (C1). Найдено, %: С 74.80; Н 6.03; N 5.00. $C_{35}H_{34}N_2O_5$. Вычислено, %: С 74.71; Н 6.09; N 4.98.

Рентгеноструктурное исследование соединения 53d. Бесцветные хорошо ограненные кристаллы $C_{35}H_{34}N_2O_5$ принадлежат к моноклинной сигонии: $a = 12.385(2)$, $b = 9.662(2)$, $c = 24.998(4)$ Å, $\beta = 99.72(1)$, $V = 2948.4(9)$ Å³, $M = 562.64$, $d_{calc} = 1.268$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2(1)/с. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $MoK\alpha$ -излучении. $Max\ 2\theta = 50.0^\circ(85.7\%)$. Измерено 5895 отражений, из которых 4461 независимых [$R_{int} = 0.0411$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.085\ mm^{-1}$). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и позиционные параметры уточнены по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [198] завершено при $R^1 = 0.0582$ и $wR^2 = 0.0974$ по 1649 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$. Число уточняемых параметров 379. $Goof = 0.893$.

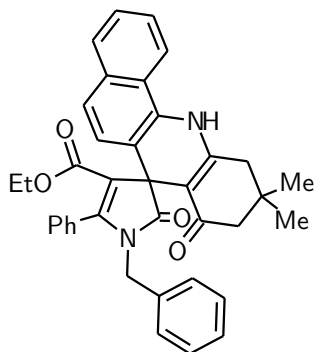


Этил 1'-бензил-3,3-диметил-6-метокси-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53e):

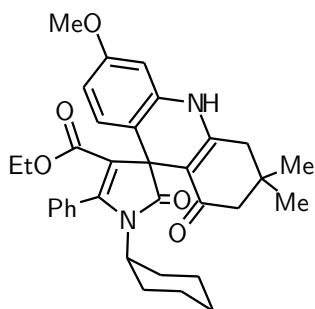
получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **1a** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-[(3-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23I**). Выход 81%, т.пл. 257–258°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3270 ш (NH), 1690 (COO, C2'=O), 1611 (C1=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСO-d₆), δ , м.д.: 0.74 т (3H, CH₂CH₃, J 7.2 Гц), 1.00 с (3H, Me), 1.08 с (3H, Me), 2.05 д, 2.21 д (2H, C2H₂, J 16.4 Гц), 2.30 д, 2.55 д (2H, C4H₂, J 16.4 Гц), 3.59 м (2H, CH₂CH₃), 3.72 с (3H, OMe), 4.47 д, 4.53 д (2H, CH₂Ph, J 15.6 Гц) 6.46–7.42 гр.с (13H, 2Ph+C₆H₃), 9.63 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 74.65; Н 6.01; N 4.92. $C_{35}H_{34}N_2O_5$. Вычислено, %: С 74.71; Н 6.09; N 4.98.



Этил 1'-бензил-7-бром-3,3-диметил-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53f): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Ia** и 294 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23f**). Выход 75%, т.пл. 279–280°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3270 ш (NH), 1690 (COO, C2'=O), 1621 (C1=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.75 т (3H, CH_2CH_3 , J 7.2 Гц), 0.98 с (3H, Me), 1.08 с (3H, Me), 2.08 д, 2.22 д (2H, C2H₂, J 16.0 Гц), 2.31 д, 2.58 д (2H, C4H₂, J 16.4 Гц), 3.62 м (2H, CH_2CH_3), 4.39 д, 4.68 д (2H, CH_2Ph , J 15.6 Гц) 6.89–7.48 гр.с (13H, 2Ph+C₆H₃), 9.84 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 66.74; H 5.08; N 4.54. C₃₄H₃₁BrN₂O₄. Вычислено, %: C 66.78; H 5.11; N 4.58.

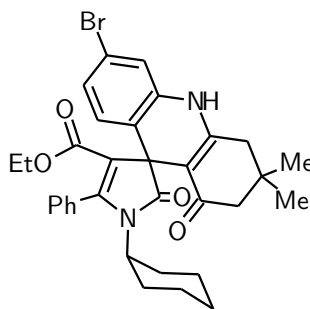


Этил 1'-бензил-10,10-диметил-2',8-диоксо-5'-фенил-1',2',9,10,11,12-гексагидро-8H-спиро[бензо[с]акридин-7,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53g): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Ia** и 265 мг (1.0 ммоль) 3-[(нафтален-1-ил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23a**). Выход 74%, т.пл. 304–305°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3280 ш (NH), 1688 (COO, C2'=O), 1622 (C1=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.65 т (3H, CH_2CH_3 , J 7.2 Гц), 1.05 с (3H, Me), 1.13 с (3H, Me), 2.15 д, 2.28 д (2H, C2H₂, J 16.0 Гц), 2.69 д, 2.73 д (2H, C4H₂, J 16.8 Гц), 3.54 м (2H, CH_2CH_3), 4.53 д, 4.60 д (2H, CH_2Ph , J 15.6 Гц) 6.98–8,50 гр.с (16H, 2Ph + C₁₀H₆), 9.40 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 78.37; H 5.84; N 4.77. C₃₈H₃₄N₂O₄. Вычислено, %: C 78.33; H 5.88; N 4.81.



Этил 3,3-диметил-6-метокси-1,2'-диоксо-5'-фенил-1'-циклогексил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53h): получали согласно общей методике, исходя из 327 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Ib** и 245 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23e**). Выход 73%,

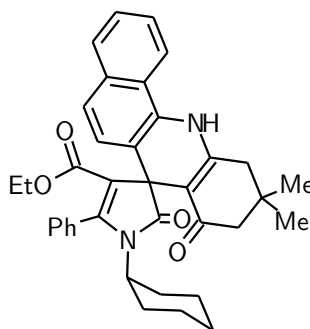
т.пл. 233–235°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3268 ш (NH), 1694 (COO, $\text{C2}'=\text{O}$), 1609 ($\text{C1}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.72 т (3H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 0.84–2.07 гр.с. (10H, C_6H_{11} -с), 0.98 с (3H, Me), 1.06 с (3H, Me), 2.01 д, 2.16 д (2H, C_4H_2 , J 16.3 Гц), 2.26 д, 2.50 д (2H, C_2H_2 , J 16.3 Гц), 3.11 м (1H, N-CH), 3.55 м (2H, CH_2CH_3), 3.71 с (3H, OMe), 6.42–7.62 гр.с (8H, Ph + C_6H_3), 9.52 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 73.69; H 6.94; N 4.92. $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73.62; H 6.91; N 5.05.



Этил 3,3-диметил-7-бром-1,2'-диоксо-5'-фенил-1'-циклогексил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1H-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53i):

получали согласно общей методике, исходя из 327 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Ib** и 294 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23f**). Выход 73%,

т.пл. 233–235°C. ИК спектр, см^{-1} : 3268 ш (NH), 1694 (COO, $\text{C2}'=\text{O}$), 1609 ($\text{C1}=\text{O}$). Спектр ЯМР (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.72 т (3H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 0.84–2.07 гр.с. (10H, C_6H_{11} -с), 0.98 с (3H, Me), 1.06 с (3H, Me), 2.01 д, 2.16 д (2H, C_4H_2 , J 16.3 Гц), 2.26 д, 2.50 д (2H, C_2H_2 , J 16.3 Гц), 3.11 м (1H, N-CH), 3.55 м (2H, CH_2CH_3), 3.71 с (3H, OMe), 6.42–7.62 гр.с (8H, Ph + C_6H_3), 9.52 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 73.69; H 6.94; N 4.92. $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73.62; H 6.91; N 5.05.



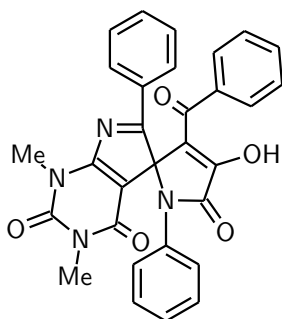
Этил 10,10-диметил-2',8-диоксо-5'-фенил-1'-циклогексил-1',2',9,10,11,12-гексагидро-8H-спиро[бензо[с]акридин-7,3'-пиррол]-4'-карбоксилат (53j):

получали согласно общей методике, исходя из 327 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Ib** и 265 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она (**P23a**). Выход 78%,

т.пл. 313–315°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3303 ш (NH), 1690 (COO, $\text{C2}'=\text{O}$), 1617 ($\text{C1}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м.д.: 0.63 т (3H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 0.85–2.08 гр.с. (10H, C_6H_{11} -с), 1.03 с (3H, Me), 1.11 с (3H, Me), 2.08 д, 2.23 д (2H, C_4H_2 , J 16.0 Гц), 2.64 д, 2.69 д (2H, C_2H_2 , J 16.8 Гц), 3.17 м (1H, N-CH) 3.50 м (2H, CH_2CH_3), 7.01–8.48 гр.с (11H, Ph + C_{10}H_6), 9.29 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 74.45; H 6.61;

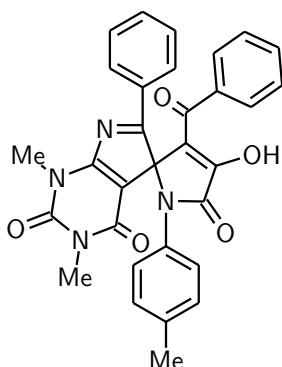
N 4.79. $C_{37}H_{38}N_2O_4$. Вычислено, %: C 77.33; H 6.66; N 4.87.

Синтез 1,6'-диарил-3-ароил-4-гидрокси-1',3'-диметил-1,1',2',3',4',5'-гексагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5'-трионов (54). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона IV в 80 мл безводного 1,2-дихлорэтана добавляли 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дион (P24). Реакционную массу кипятили в течение 4–5 часов, удаляли растворитель, добавляли 20 мл этилацетата, доводили до кипения и отфильтровывали не растворившийся осадок. Из раствора отгоняли этилацетат, остаток перекристаллизовывали из толуола.



3-Бензоил-4-гидрокси-1',3'-диметил-1,6'-дифенил-1,1',2',3',4',5'-гексагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5'-трион (54a):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона IVa и 203 мг (1.31 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дионом (P24). Выход 59%, т.пл. 249–250°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3167, 1732, 1702, 1661, 1634. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.14 с (3H, CH_3), 3.51 с (3H, CH_3), 6.85–8.08 (15H, $3C_6H_5$), 12.90 ш (1H, OH). Найдено, %: C 69.43; H 4.23; N 10.78. $C_{30}H_{22}N_4O_5$. Вычислено, %: C 69.49; H 4.28; N 10.81.

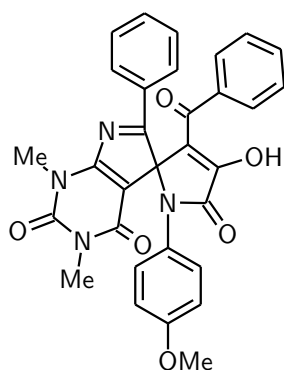


3-Бензоил-4-гидрокси-1',3'-диметил-1-(4-метилфенил)-6'-фенил-1,1',2',3',4',5'-гексагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5'-трион (54b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона IVb и 195 мг (1.26 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дионом (P24).

Продукт чистили перекристаллизацией из этилацетата. Выход 55%, т.пл. 275–276°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3189, 1727, 1713, 1657, 1634. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.22 с (3H, CH_3), 3.15 с (3H, CH_3), 3.51 с (3H, CH_3), 6.69–8.07 (14H, $2C_6H_5 + C_6H_4$), 12.75 ш (1H, OH). Найдено, %: C 69.89; H 4.55; N 10.48. $C_{31}H_{24}N_4O_5$. Вычислено, %:

C 69.92; H 4.54; N 10.52.

Рентгеноструктурное исследование соединения 54b. Желтые хорошо ограненные кристаллы $C_{31}H_{24}N_4O_5$ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 9.5790(2)$, $b = 25.9140(5)$, $c = 10.41073(19)$ Å, $\beta = 95.1525(19)^\circ$, $V = 2373.83(9)$ Å³, $M = 532.54$, $d_{calc.} = 1.374$ г/см³, $Z = 4$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $MoK\alpha$ -излучении в области углов $3.03\text{--}33.40^\circ$ (90.7% обратного пространства). Всего измерено 16223 отражения, из которых 9074 независимых ($R_{int} = 0.0166$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.095$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и уточнялись по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [198] завершено при $R_1 = 0.0571$, $wR_2 = 0.1573$ по 6903 отражениям с $I \leq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0.0768$, $wR_2 = 0.1700$ по всем 9074 отражениям (365 уточняемых параметра). $Goof$ 1.023. Максимальный пик на разностном синтезе электронной плотности равен 0.508 еÅ⁻³.

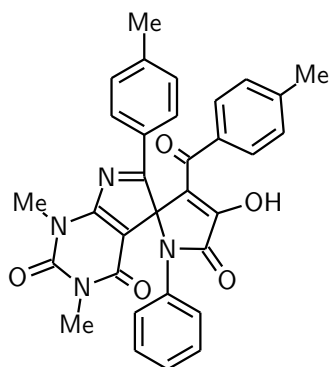


3-Бензоил-4-гидрокси-1',3'-диметил-1-(4-метоксифенил)-6'-фенил-1,1',2',3',4',5'-гексагидроспи-ро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5'-трион (54c):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVc** и 189 мг (1.22 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дионом (**P24**).

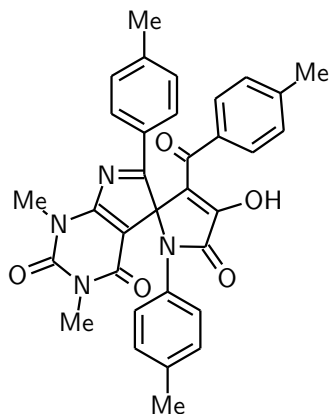
Выход 67%, т.пл. 224–225°C. ИК спектр, ν , см⁻¹:

3175, 1725, 1704, 1655, 1649. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.15 с (3H, CH₃), 3.52 с (3H, CH₃), 3.68 с (3H, OCH₃), 6.72–8.08 (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 12.69 ш (1H, OH). Найдено, %: C 67.84; H 4.43; N 10.18. $C_{31}H_{24}N_4O_6$. Вычислено, %: C 67.88; H 4.41; N 10.21.



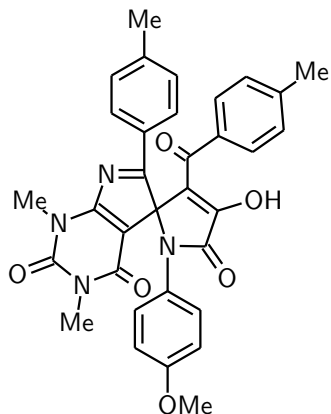
4-Гидрокси-1',3'-диметил-3-(4-метилбензоил)-6'-(4-метилфенил)-1-фенил-1,1',2',3',4',5-гексагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5-трион (54d): получали согласно общей

методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVe** и 189 мг (1.22 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дионом (**P24**). Выход 72%, т.пл. 256–257°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3173, 1737, 1705, 1652, 1623. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.35 с (3H, CH_3), 2.40 с (3H, CH_3), 3.12 с (3H, CH_3), 3.49 с (3H, CH_3), 6.87–7.99 (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.75 ш (1H, OH). Найдено, %: С 70.36; Н 4.81; N 10.20. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 70.32; Н 4.79; N 10.25.



4-Гидрокси-1',3'-диметил-3-(4-метилбензоил)-1,6'-ди(4-метилфенил)-1,1',2',3',4',5-гексагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5-трион (54e): получали согласно общей методике,

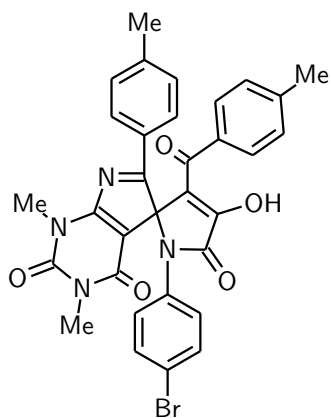
исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVf** и 183 мг (1.18 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дионом (**P24**). Выход 63%, т.пл. 263–264°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3180 (OH), 1721 ($\text{C2}'=\text{O}$), 1707 ($\text{C4}'=\text{O}$), 1647 ($\text{C5}=\text{O}$, $\text{C3}-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.20 с (3H, Me), 2.34 с (3H, Me), 2.40 с (3H, Me), 3.13 с (3H, Me), 3.50 с (3H, Me), 7.09–7.98 гр.с (12H, $3\text{C}_6\text{H}_4$), 12.75 с (1H, OH). Найдено, %: С 70.72; Н 5.07; N 9.96. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 70.70; Н 5.03; N 9.99.



4-Гидрокси-1',3'-диметил-3-(4-метилбензоил)-1-(4-метилфенил)-6'-(4-метоксифенил)-1,1',2',3',4',5-гексагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5-трион (54f): получали согласно

общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVg** и 177 мг (1.14 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дионом (**P24**). Выход 58%, т.пл. 250–251°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3195 (OH), 1725 ($\text{C2}'=\text{O}$), 1719

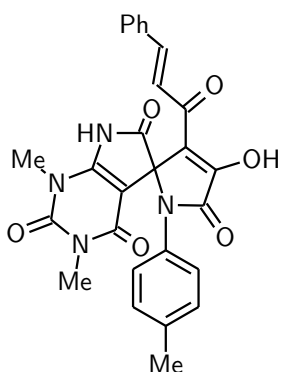
(C4'=O), 1651 (C5=O), 1635 (C3-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.34 с (3H, Me), 2.40 с (3H, Me), 3.14 с (3H, Me), 3.50 с (3H, Me), 3.67 с (3H, OMe), 7.75–8.00 гр.с (12H, $3\text{C}_6\text{H}_4$), 12.73 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 21.16 (Me), 21.40 (Me), 27.39 (Me), 30.73 (Me), 55.20 (OMe), 79.11 (C2), 96.28 (C4'a), 114.61 (C3), 115.79–145.06 (Саром.), 151.70 (C7'a), 156.92 (C2'), 158.98 (C5), 161.19 (C4'), 165.78 (C6'), 184.69 (C4), 188.21 (C5-CO). Найдено, %: С 68.69; Н 4.87; N 9.74. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: С 68.72; Н 4.89; N 9.72.



1-(4-Бромфенил)-4-гидрокси-1',3'-диметил-3-(4-метилбензоил)-6'-(4-метилфенил)-1,1',2',3',4',5-гексагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5-трион (54g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.02 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IVh** и 195 мг (1.26 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дионом (**P24**). Выход 68%, т.пл. 261–262°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3179, 1736, 1708, 1651, 1627. Спектр

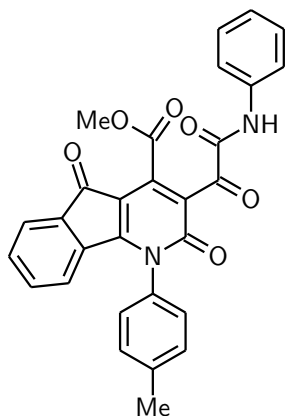
ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.35 с (3H, CH_3), 2.39 с (3H, CH_3), 3.13 с (3H, CH_3), 3.52 с (3H, CH_3), 6.83–7.97 (12H, $3\text{C}_6\text{H}_4$), 12.75 ш (1H, OH). Найдено, %: С 61.41; Н 4.00; N 12.74. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{BrN}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 61.45; Н 4.03; N 12.78.

Синтез 1-арил-4-гидрокси-1',3'-диметил-3-[(2Е)-3-фенилзроп-2-еноил]-1,1',2',3',4',5,6',7'-октагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5,6'-тетраонов (55). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 15 мл безводного 1,2-дихлорэтана добавляли 3-ариламино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**P23**). Реакционную массу кипятили в течение 5–6 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.

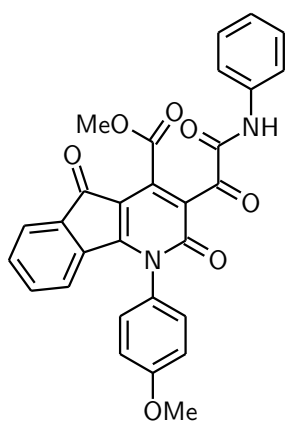


4-Гидрокси-1',3'-диметил-1-(4-метилфенил)-3-[(2E)-3-фенилзроп-2-еноил]-1,1',2',3',4',5,6',7'-октагидроспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-d]пиримидин]-2',4',5,6'-тетраон (55a): получали согласно общей методике, исходя из 375 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 155 мг (1.0 ммоль) 6-амино-1,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дион (**P24**). Выход 73%, т.пл. 255–256°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3167 (OH), 1755 (C=O), 1719 (C5'=O), 1668 (C4=O), 1641 (C3'-C=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 3.08 с (3H, Me), 3.30 с (3H, Me), 6.95–7.66 гр.с (9H, C₆H₅ + C₆H₄), 7.57 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц), 7.70 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц), 12.14 с (1H, NH). Найдено, %: C 67.77; H 4.84; N 11.21. C₂₈H₂₄N₄O₅. Вычислено, %: C 67.73; H 4.87; N 11.28.

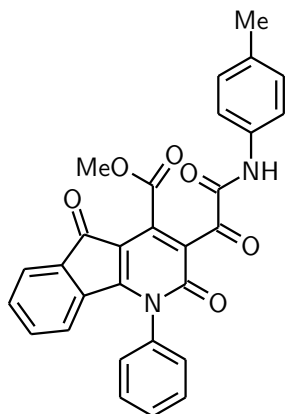
Синтез метил 1-арил-2,5-диоксо-3-[(арилкарбамоил)карбонил]-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилатов (56). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **III** в 20 мл безводного *m*-ксилола добавляли 3-(ариламино)-1*H*-инден-1-он **P25**. Реакционную массу кипятили в течение 6–7 часов и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



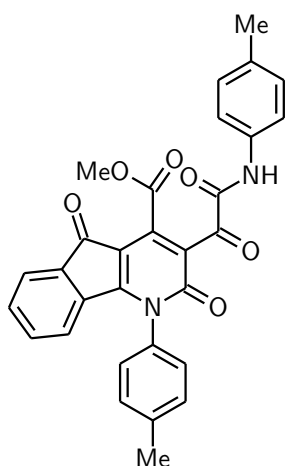
Метил 1-(4-метилфенил)-2,5-диоксо-3-[(фенилкарбамоил)карбонил]-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]-пиридин-4-карбоксилат (56a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 384 мг (1.63 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25a**). Выход 80%, т.пл. 276–277°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3314, 1734, 1719, 1673. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.47 с (3H, Me), 3.95 с (3H, COOMe), 5.76 д (1H, C9H, J 7.7 Гц), 7.07–7.77 гр.с (12H, C₆H₅ + C₆H₄ + C₆H + C₇H + C₈H), 10.63 с (1H, NH). Спектр ЯМР 13C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 20.45 (Me), 52.77 (OMe), 108.22 (C4a), 119.68–143.32 (C_{arom}), 161.08 (C2), 163.78 (CO-NH), 164.41 (COO), 185.53 (C5), 187.41 (C3-CO). Найдено, %: C 66.74; H 3.35; N 4.42. C₂₉H₂₀N₂O₆. Вычислено, %: C 70.73; H 4.09; N 5.69.



Метил 1-(4-метоксифенил)-2,5-диоксо-3-[(фенилкарбамоил)карбонил]-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилат (56b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.63 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIb** и 410 мг (1.63 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25b**). Выход 77%, т.пл. 252–253°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3304, 1734, 1718, 1671. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.87 с (3H, OMe), 3.95 с (3H, COOMe), 5.84 д (1H, C9H, $J=7.7$ Гц), 7.07–7.71 гр.с (12H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H} + \text{C}_7\text{H} + \text{C}_8\text{H}$), 10.62 с (1H, NH). Найдено, %: C 68.43; H 3.95; N 4.48. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 68.50; H 3.96; N 5.51.

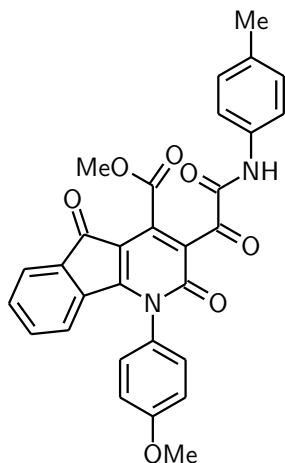


Метил 3-[(4-метилфенил)карбамоил]карбонил}-2,5-диоксо-1-фенил-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилат (56c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 345 мг (1.56 ммоль) 3-(фениламино)-1*H*-инден-1-она (**P25c**). Выход 79%, т.пл. 266–267°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3339, 1748, 1736, 1709, 1673. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 3.96 с (3H, COOMe), 5.64 д (1H, C9H, $J=7.9$ Гц), 7.12–7.70 гр.с (12H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H} + \text{C}_7\text{H} + \text{C}_8\text{H}$), 10.55 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 20.43, 52.79, 108.31, 116.13, 119.70–143.39, 161.08, 163.15, 163.78, 164.41, 185.53, 187.41. Найдено, %: C 70.78; H 4.08; N 5.67. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 70.73; H 4.09; N 5.69.



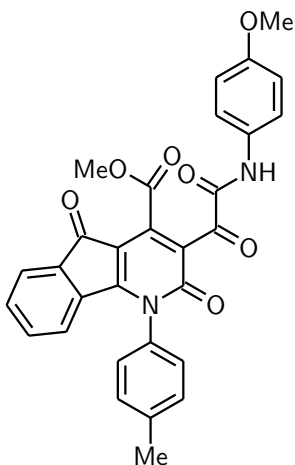
Метил 1-(4-метилфенил)-3-{(4-метилфенил)-карбамоил]карбонил}-2,5-диоксо-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилат (56d):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 367 мг (1.56 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25a**). Выход 84%, т.пл. 260–262°C. ИК: 3346, 1754, 1709, 1674, 1657. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.24 с (3H, Me), 2.46 с (3H, Me), 3.95 с (3H, COOMe), 5.76 д (1H, C9H, *J*=7.7 Гц), 7.11–7.69 гр.с (11H, 2C₆H₄ + C₆H + C₇H + C₈H), 10.52 с (1H, NH). Найдено, %: C 71.12; H 4.38; N 5.50. C₃₀H₂₂N₂O₆. Вычислено, %: C 71.14; H 4.38; N 5.53.



Метил 3-{(4-метоксифенил)карбамоил]карбонил}-1-(4-метоксифенил)-2,5-диоксо-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилат (56e):

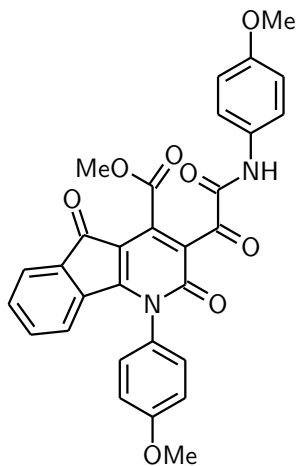
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.56 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIc** и 392 мг (1.56 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25b**). Выход 78%, т.пл. 238–239°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3370, 1759, 1719, 1711, 1680, 1661, 1605. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.25 с (3H, Me), 3.87 с (3H, OMe), 3.95 с (3H, COOMe), 5.83 д (1H, C9H, *J*=8.0 Гц), 7.11–7.69 гр.с (11H, 2C₆H₄ + C₆H + C₇H + C₈H), 10.52 с (1H, NH). Найдено, %: C 69.03; H 4.20; N 5.30. C₃₀H₂₂N₂O₇. Вычислено, %: C 68.96; H 4.24; N 5.36.



Метил 3-{(4-метоксифенил)карбамоил]карбонил}-1-(4-метилфенил)-2,5-диоксо-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилат (56f):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIIд** и 348 мг (1.48 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25a**). Выход 85%, т.пл. 259–261°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3314, 1736, 1721, 1674, 1665. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.46 с (3H, Me), 3.71 с (3H,

OMe), 3.95 с (3H, COOMe), 5.75 д (1H, C₉H, $J=7.7$ Гц), 6.88–7.69 гр.с (11H, 2C₆H₄ + C₆H + C₇H + C₈H), 10.48 с (1H, NH). Найдено, %: С 68.93; Н 4.21; N 5.37. С₃₀H₂₂N₂O₇. Вычислено, %: С 68.96; Н 4.24; N 5.36.

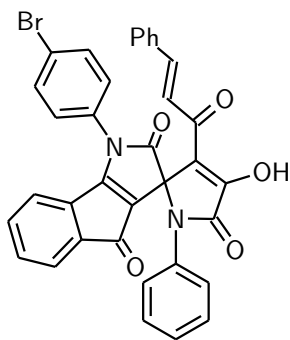


Метил 1-(4-метоксифенил)-3-((4-метоксифенил)карбамоил)карбонил}-2,5-диоксо-1,2,5-тригидроиндено[1,2-*b*]пиридин-4-карбоксилат

(56g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.48 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **III**d и 372 мг (1.48 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25b**). Выход 81%, т.пл. 270–272°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3306, 1763, 1736, 1721, 1665. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.71 с (3H, OMe), 3.87 с (3H, OMe), 3.95 с (3H, COOMe), 5.83 д (1H, C₉H, $J=7.7$ Гц), 6.89–7.69 гр.с (11H, 2C₆H₄ + C₆H + C₇H + C₈H), 10.48 с (1H, NH). Найдено, %: С 66.87; Н 4.11; N 5.18. С₃₀H₂₂N₂O₈. Вычислено, %: С 66.91; Н 4.12; N 5.20.

Синтез 1,1'-диарил-3'-циннамоил-4'-гидрокси-1',2,4,5'-тетрагидро-1*H*-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трионов (57).

Общая методика. К раствору 1*H*пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл безводного толуола добавляли 3-(ариламино)-1*H*-инден-1-она **P25**. Реакционную массу кипятили в течение 6–7 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.

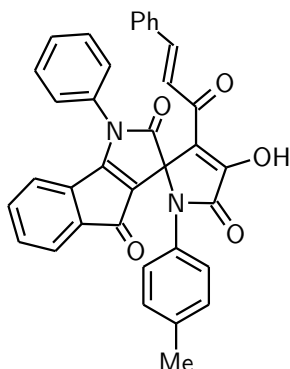


1-(4-Бромфенил)-3'-циннамоил-4'-гидрокси-1'-фенил-1',2,4,5'-тетрагидро-1*H*-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57а):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 414 мг (1.38 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25d**). Выход 80%, т.пл. 272–274°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3173 (ОН), 1768 (C2=O), 1726 (C5'=O), 1671 (C4=O), 1642 (C3'-C=O).

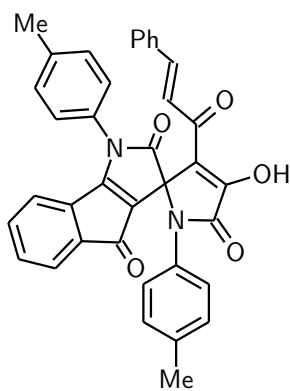
Спектр ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 6.51 д (1H, C₈H, $J=7.3$ Гц), 7.13–7.89 м (17H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + C₅H + C₆H + C₇H), 7.66 д (1H,

$\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 7.75 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 13.35 с (1H, OH). Найдено, %: С 66.74; Н 3.35; N 4.42. $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 66.78; Н 3.36; N 4.45.



3'-Циннамоил-4'-гидрокси-1'-(4-метилфенил)-1-фенил-1',2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]-пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 294 мг (1.33 ммоль) 3-(фениламино)-1H-инден-1-она (**P25c**). Выход 82%, т.пл. 274–275°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3174 (OH), 1781 ($\text{C2}=\text{O}$), 1725 ($\text{C5}'=\text{O}$), 1674 ($\text{C4}=\text{O}$), 1642

($\text{C3}'-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 6.38 д (1H, C8H, $J=7.2$ Гц), 7.02–7.69 м (17H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_5\text{H} + \text{C}_6\text{H} + \text{C}_7\text{H}$), 7.65 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.1$ Гц), 7.74 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=16.1$ Гц), 13.40 с (1H, OH). Найдено, %: С 76.55; Н 4.30; N 4.93. $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 76.58; Н 4.28; N 4.96.



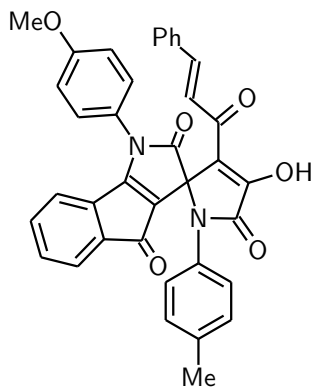
3'-Циннамоил-4'-гидрокси-1,1'-ди(4-метилфенил)-1,2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 313 мг (1.33 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1H-инден-1-она (**P25a**). Выход 79%, т.пл. 280–283°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3174 (OH), 1763 ($\text{C2}=\text{O}$), 1727 ($\text{C5}'=\text{O}$), 1678 ($\text{C4}=\text{O}$), 1647

($\text{C3}'-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.43 с (3H, Me), 6.39 д (1H, C8H, $J=7.3$ Гц), 7.01–7.69 м (16H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_5\text{H} + \text{C}_6\text{H} + \text{C}_7\text{H}$), 7.64 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 7.74 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.8$ Гц), 13.31 с (1H, OH). Найдено, %: С 76.77; Н 4.51; N 4.83. $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 76.80; Н 4.53; N 4.84.

Рентгеноструктурный анализ соединения **57c** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре «Xcalibur-3» с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался обломок красного призматического кристалла размером

0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.079 мм⁻¹). На углах рассеяния $2.57 < \theta < 26.40^\circ$ собрано 23715 отражений, из них 13082 независимых (R_{int} 0.0361), 5076 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.00^\circ$ составляет 98.8 %. Кристалл моноклинный, пр.гр. P21/n, параметры ячейки: a 15.2533(6) Å, b 16.6750(12) Å, c 26.0000(19) Å, β 101.496(4)°, V = 6480.4(7) Å³, Z = 8, d_{calc} = 1.186 г/см³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством межмолекулярных водородных связей О1-Н1-О4А [О1-Н1 1.05(3), Н1-О4А 1.71(2), О1-О4А 2.644(3) Å, угол О1Н1О4А 144(1)°] и О1А-Н1А-О4 [О1А-Н1А 0.71(3), Н1А-О4 1.98(3), О1А-О4 2.622(3) Å, угол О1АН1АО4 151(1)°]. Атомам второй молекулы присвоен индекс “А”. Угол между плоскостями азациклов 89.5°. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0456 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1174 (для всех отражений), wR_2 0.1037 (для $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1085 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.019.

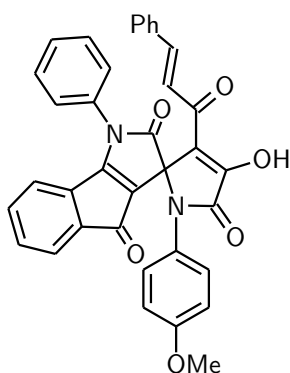
Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, CCDC № 909605. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



3'-Циннамоил-4'-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-1'-(4-метилфенил)-1',2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57d):

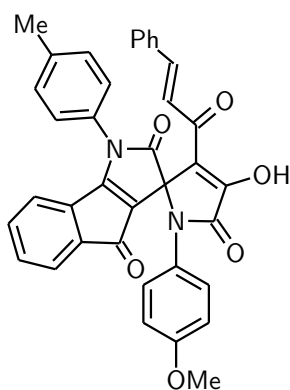
получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 334 мг (1.33 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-1H-инден-1-она (**P25b**). Выход 84%, m_p 275–276°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3180 (ОН), 1777 (C2=O), 1732 (C5'=O), 1680

(C4=O), 1640 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 3.87 с (3H, OMe), 6.40 д (1H, C8H, $J=7.5$ Гц), 7.02–7.69 м (16H, C₆H₅ + 2C₆H₄ + C₅H + C₆H + C₇H), 7.65 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.7$ Гц), 7.74 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.7$ Гц), 13.35 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 20.54 (Me), 55.47 (OMe), 68.34 (C-3), 108.08 (C-3a), 115.03 (CmAr2), 117.72 (C-3'), 120.52–138.40, 142.74 (CO-CH=CH-Ph), 155.63 (C-8b), 159.89 (CipAr2), 165.38 (C-5'), 171.89 (C-2), 177.22 (C-4'), 182.46 (C3'-C=O), 183.74 (C-4). Найдено, %: C 76.76; H 4.42; N 4.68. C₃₇H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: C 74.74; H 4.41; N 4.71.



3'-Циннамоил-4'-гидрокси-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-1',2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 283 мг (1.28 ммоль) 3-(фениламино)-1H-инден-1-она (**P25c**). Выход 81%, т.пл. 269–270°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3180 (OH), 1773 (C2=O), 1715 (C5'=O), 1669 (C4=O), 1640 (C3'-C=O).

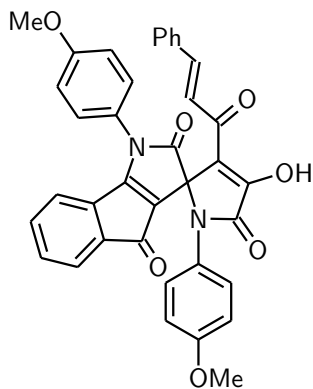
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.74 с (3H, OMe), 6.38 д (1H, C8H, $J=7.5$ Гц), 7.36–7.69 м (17H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + C₅H + C₆H + C₇H), 7.65 д (1H, COCH=CHPh, $J=16.0$ Гц), 7.73 д (1H, COCH=CHPh, $J=16.0$ Гц), 13.40 с (1H, OH). Найдено, %: C 74.43; H 4.15; N 4.81. C₃₆H₂₄N₂O₆. Вычислено, %: C 74.47; H 4.17; N 4.83.



3'-Циннамоил-4'-гидрокси-1'-(4-метоксифенил)-1-(4-метилфенил)-1',2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 301 мг (1.28 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1H-инден-1-она (**P25e**). Выход 80%, т.пл. 252–253°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3161 (OH), 1773 (C2=O), 1725 (C5'=O), 1671 (C4=O), 1644 (C3'-C=O).

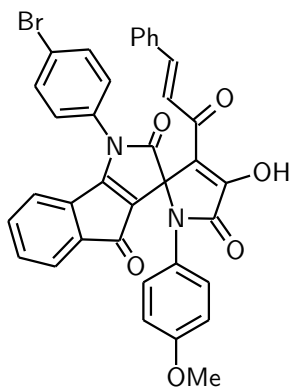
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.43 с (3H, Me), 3.74 с (3H, OMe), 6.39 д (1H, C8H, $J=7.3$ Гц), 7.03–7.69 м (16H, C₆H₅ + 2C₆H₄ + C₅H + C₆H + C₇H), 7.65 д (1H, COCH=CHPh, $J=16.2$ Гц), 7.73 д (1H, COCH=CHPh, $J=16.2$ Гц), 13.35 с (1H, OH). Найдено,

%, С 76.70; Н 4.38; N 4.69. $C_{37}H_{26}N_2O_6$. Вычислено, %: С 74.74; Н 4.41; N 4.71.



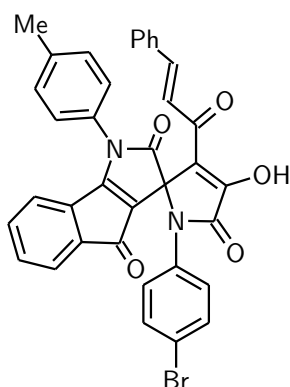
3'-(Циннамоил-4'-гидрокси-1,1'-ди(4-метоксифенил)-1',2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]-пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57g): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 322 мг (1.28 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]-1H-инден-1-она (**P25f**). Выход 79%, т.пл. 259–260°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3161 (ОН), 1773 (C2=O), 1717 (C5'=O), 1667 (C4=O), 1642

(C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.74 с (3H, OMe), 3.86 с (3H, OMe), 6.40 д (1H, C8H, $J=7.6$ Гц), 7.03–7.73 м (16H, $C_6H_5 + 2C_6H_4 + C_5H + C_6H + C_7H$), 7.65 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.7$ Гц), 7.73 д (1H, COCH=CHPh, $J=15.7$ Гц), 13.30 с (1H, OH). Найдено, %: С 76.75; Н 4.31; N 4.55. $C_{37}H_{26}N_2O_7$. Вычислено, %: С 72.78; Н 4.29; N 4.59.



1-(4-Бромфенил)-3'-циннамоил-4'-гидрокси-1'-(4-метоксифенил)-1',2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 384 мг (1.28 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-1H-инден-1-она (**P25g**). Выход 83%, т.пл. 256–257°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3188 (ОН), 1777 (C2=O), 1732

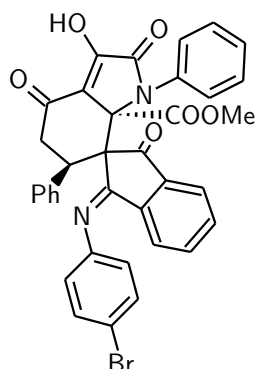
(C5'=O), 1673 (C4=O), 1644 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.74 с (3H, OMe), 6.51 д (1H, C8H, $J=7.1$ Гц), 7.02–7.87 м (16H, $C_6H_5 + 2C_6H_4 + C_5H + C_6H + C_7H$), 7.64 д (1H, COCH=CHPh, $J=16.0$ Гц), 7.72 д (1H, COCH=CHPh, $J=16.0$ Гц), 13.45 с (1H, OH). Найдено, %: С 65.55; Н 3.50; N 4.22. $C_{36}H_{23}BrN_2O_6$. Вычислено, %: С 65.56; Н 3.52; N 4.25.



1'-(4-Бромфенил)-1-(4-метилфенил)-3'-циннамоил-4'-гидрокси-1',2,4,5'-тетрагидро-1H-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (57i): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vd** и 268 мг (1.14 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1H-инден-1-она (**P25e**). Выход 86%, т.пл. 234–235°C.

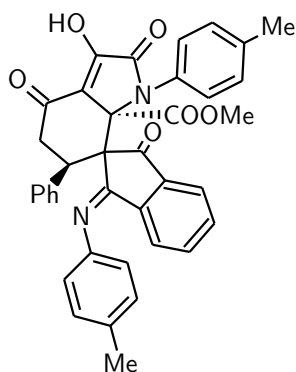
ИК спектр, ν , см^{-1} : 3188 (ОН), 1777 (C2=O), 1732 (C5'=O), 1673 (C4=O), 1644 (C3'-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.44 с (3H, Me), 6.42 д (1H, C8H, $J=7.3$ Гц), 7.10–7.76 гр.с (16H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_5\text{H} + \text{C}_6\text{H} + \text{C}_7\text{H}$), 7.64 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.9$ Гц), 7.74 д (1H, $\text{COCH}=\text{CHPh}$, $J=15.9$ Гц), 13.39 с (1H, ОН). Найдено, %: С 67.14; Н 3.63; N 4.30. $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 67.19; Н 3.60; N 4.35.

Синтез метил 3-(арилимино)-3'-гидрокси-1,2',4'-триоксо-1',6'-дифенил-1,2',3,4',5',6'-гексагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7a'(1'H)-карбоксилатов (58). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл безводного толуола добавляли 3-(ариламино)-1H-инден-1-она **P25**. Реакционную массу кипятили в течение 6–7 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Отфильтровывали образовавшийся осадок соединения **57**, раствор упаривали, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.



Метил 3-[(4-бромфенил)имино]-3'-гидрокси-1,2',4'-триоксо-1',6'-дифенил-1,2',3,4',5',6'-гексагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7a'(1'H)-карбоксилат (58a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Va** и 414 мг (1.38 ммоль) 3-[(4-бромфенил)амино]-1H-инден-1-она (**P25d**). Выход 18%, т.пл. 193–195°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3187 (ОН), 1729 (COOMe), 1715, (C2'=O) 1694 (C4'=O), 1662 (C1=O), 1639 (C3=N).

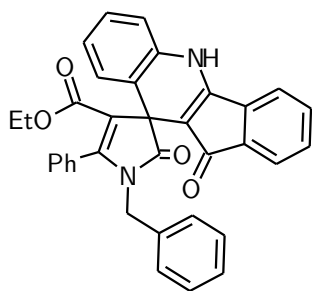
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.79 д.д (1H, $J=17.7, 5.5$ Гц), 3.30 д.д (1H, $J=17.7, 12.3$ Гц), 3.88 с (3H, OMe), 4.83 д.д (1H, $J=12.3, 5.5$ Гц), 6.67–7.62 гр.с (18H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$).



Метил 3'-гидрокси-1'-(4-метилфенил)-3-[(4-метилфенил)имино]-1,2',4'-триоксо-6'-фенил-1,2',3,4',5',6'-гексагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7a'(1*H*)-карбоксилат (58b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 313 мг (1.33 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]-1*H*-инден-1-она (**P25a**). Выход 16%, т.пл. 227–228°C.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 3404 (ОН), 1726 (COOMe), 1706 (C2'=O), 1674 (C4'=O), 1655 (C1=O), 1627 (C3=N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.90 с (3H, Me), 2.33 с (3H, Me), 2.78 д.д (1H, $J=17.7$, 5.5 Гц), 3.30 д.д (1H, $J=17.7$, 12.3 Гц), 3.86 с (3H, OMe), 4.80 д.д (1H, $J=12.3$, 5.5 Гц), 6.08–7.52 гр.с (17H, Ph, 3C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 20.13 (Me), 20.43 (Me), 42.84 (C6'), 46.22 (C5'), 53.30 (OMe), 58.38 (C7'a), 73.51 (Cspiro), 115.20, 117.40–140.55, 146.81, 149.16 (C2'), 164.10 (C3), 165.06 (COOMe), 169.46 (C3'), 190.91 (C4'), 198.89 (C1).

Синтез этил 2',11-диоксо-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспиро{индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррол}-4'-карбоксилатов (59). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **I** в 15 мл безводного *m*-ксилола добавляли 3-ариламиноинден-1-он **P25**. Реакционную массу кипятили в течение 5–7 ч, охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.

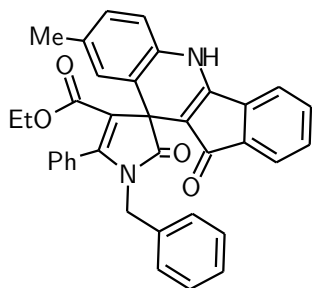


Этил 2',11-диоксо-1'-бензил-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспиро{индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (59a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.49 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ia** и 330 мг (1.49 ммоль) 3-(фениламино)инден-1-она **P25c**. Выход 54%, т.пл.

239–241°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3252, 1694, 1688, 1626. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.60 т (3H, CH₂CH₃, $J=7.1$ Гц), 3.58 к (2H, CH₂CH₃, $J=7.1$ Гц), 4.51 д (1H, CH₂Ph, $J=16.3$ Гц), 4.67 д (1H, CH₂Ph, $J=16.3$ Гц), 7.08–7.67 гр.с (18H, 2C₆H₅ + 2C₆H₄), 11.02 с (1H, NH). Найдено, %: C 77.98; H 4.84; N 5.15. C₃₅H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: C 78.05; H 4.87; N 5.20.

Рентгеноструктурное исследование соединения 59a. Хорошо ограниченные в виде призм кристаллы оранжевого цвета получены из ацетона. Кристаллы триклинные. a 10.078(2), b 12.255(2), c 13.335(2) Å, α 72.24(1), β 77.11(1), γ 81.97(1)°, V 1524.4(5) Å³, Z 2, пространственная группа P-1. Всего измерено 4737 независимых отражений. Из них 2762 с $I > 2\sigma(I)$. При расшифровке структуры кристалла выявилась группа пиков электронной плотности в центре симметрии с координатами 0 0.5 0.5. Идентифицировать их в виде разумной молекулы не представилось возможным. Вместе с тем, неучет этих пиков приводит к повышению R-фактора при уточнении более чем на 5%. Уточнение МНК завершено при R^1 0.0573 по 2762 отражения с $I > 2\sigma(I)$ и R 0.1187 по всем отражениям. $Goof$ 0.993. Этим критериям соответствует состав $C_{35}H_{26}N_2O_4 \cdot (C_{3.5})$.

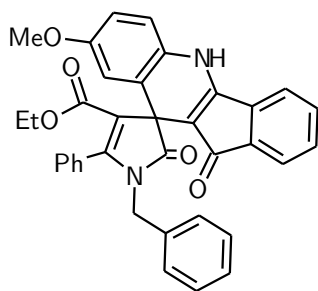
Наборы экспериментальных отражений получены в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $MoK\alpha$ -излучении. Поправки на поглощение не вводили. Структуры определены прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Уточнение МНК полноматричное анизотропное (неводородных атомов) по программе SHELXL-97 [198].



Этил 2',11-диоксо-1'-бензил-8-метил-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспиро{индено[1,2-*b*]хино-

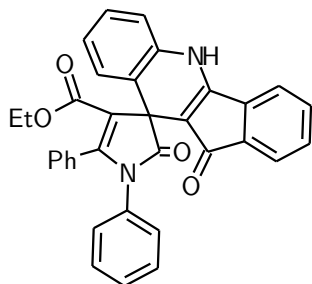
лин-10,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (59b): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **1a** и 235 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]инден-1-она **P25a**. Выход 61%, т.пл. 290–292°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3191,

1678, 1626. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м.д.: 0.61 т (3H, CH₂CH₃, J =7.2 Гц), 2.24 с (3H, Me), 3.58 м (2H, CH₂CH₃), 4.57 д (1H, CH₂Ph, J =16.7 Гц), 4.61 д (1H, CH₂Ph, J =16.7 Гц), 6.79–7.65 гр.с (17H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + C₆H₃), 10.96 с (1H, NH). Найдено, %: C 78.15; H 5.08; N 5.03. C₃₆H₂₈N₂O₄. Вычислено, %: C 78.24; H 5.11; N 5.07.



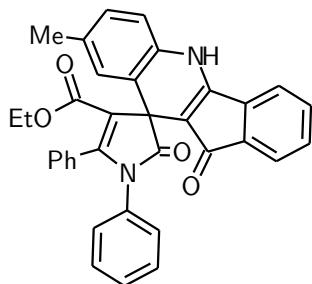
Этил 2',11-диоксо-1'-бензил-8-метокси-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспиро{индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (59с): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **1a** и 251 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]инден-1-она **P25b**. Выход

59%, т.пл. 293–294°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3195, 1686, 1622. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.61 т (3H, CH_2CH_3 , $J=7.0$ Гц), 3.58 м (2H, CH_2CH_3), 3.69 с (3H, OMe), 4.57 д (1H, CH_2Ph , $J=16.1$ Гц), 4.61 д (1H, CH_2Ph , $J=16.1$ Гц), 6.50–7.64 гр.с (17H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_3$), 11.02 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 13.12 (CH_3CH_2), 43.88 (C^{10}), 51.56 (CH_2Ph), 55.13 (OMe), 58.48 (OCH_2), 99.19 ($\text{C}^{4'}$), 111.51 (C^{10a}), 114.12–136.70, 153.56 ($\text{C}^{5'}$), 155.85 (C^8), 156.19 (C^{4b}), 161.48 ($\text{C}^{2'}$), 179.75 (COOEt), 187.83 (C^{11}). Найдено, %: С 75.97; Н 4.91; N 4.90. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 76.04; Н 4.96; N 4.93.



Этил 2',11-диоксо-1'-фенил-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспиро{индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (59d): получали согласно общей методике, исходя из 321 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **1c** и 221 мг (1.0 ммоль) 3-(фениламино)инден-1-она **P25c**. Выход 53%, т.пл. 279–281°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200, 1697, 1628.

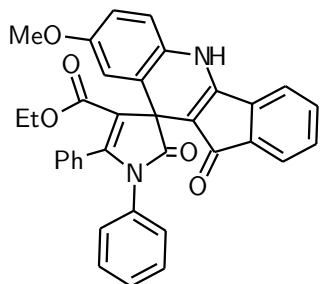
Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.66 т (3H, CH_2CH_3 , $J=7.1$ Гц), 3.63 м (2H, CH_2CH_3), 7.11–7.87 гр.с (18H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 11.07 с (1H, NH). Найдено, %: С 77.81; Н 4.58; N 5.35. $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 77.85; Н 4.61; N 5.34.



Этил 2',11-диоксо-8-метил-1'-фенил-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспиро{индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (59e): получали согласно общей методике, исходя из 321 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **1c** и 235 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]инден-1-она **P25a**. Выход 50%, т.пл. 307–308°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200, 1694, 1630.

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 0.66 т (3H, CH_2CH_3 , $J=7.0$

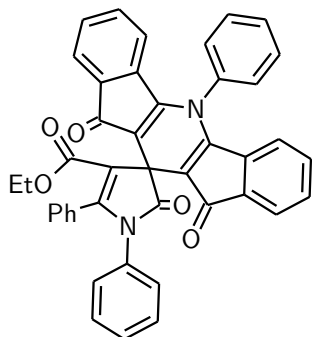
Гц), 2.32 с (3H, Me), 3.63 м (2H, CH₂CH₃), 7.05–7.66 гр.с (17H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + C₆H₃), 11.02 с (1H, NH). Найдено, %: С 77.01; Н 4.88; N 5.18. С₃₅H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: С 77.05; Н 4.87; N 5.20.



Этил 2',11-диоксо-8-метокси-1'-фенил-5'-фенил-1',2',5,11-тетрагидроспиро{индено[1,2-*b*]хинолин-10,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (59f): получали согласно общей методике, исходя из 321 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ic** и 251 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]инден-1-она **P25b**. Выход 52%, т.пл. 287–289°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200, 1692,

1618. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.67 т (3H, CH₂CH₃, *J*=7.2 Гц), 3.64 м (2H, CH₂CH₃), 3.78 с (3H, OMe), 6.74–7.65 гр.с (17H, 2C₆H₅ + C₆H₄ + C₆H₃), 11.04 с (1H, NH). Найдено, %: С 75.81; Н 4.68; N 5.01. С₃₅H₂₆N₂O₅. Вычислено, %: С 75.80; Н 4.73; N 5.05.

Синтез этил 5-арил-2',10,12-триоксо-1',5'-дифенил-1',2',10,12-тетрагидро-5*H*-спиро{дииндено[1,2-*b*:2',1'-*e*]пиридин-11,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (60а). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **I** в 15 мл безводного *m*-ксилола добавляли 3-ариламиноинден-1-он **P25**. Реакционную массу кипятили в течение 5–7 ч, охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок соединения **59** отфильтровывали. Маточный раствор упаривали досуха, остаток растворяли в 10 мл кипящего этилацетата, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.



Этил 2',10,12-триоксо-1',5',5'-трифенил-1',2',10,12-тетрагидро-5*H*-спиро{дииндено[1,2-*b*:2',1'-*e*]пиридин-11,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (60а):

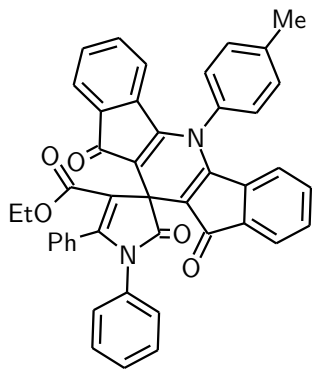
Общая методика. получали согласно общей методике, исходя из 321 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ic** и 221 мг (1.0 ммоль) 3-(фениламино)инден-1-она **P25c**. Выход 14%, т.пл. 336–337°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1734 (COO, C2'=O),

1694 (C10=O, C12=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.72 т (3H, OCH₂CH₃, *J*=7.2 Гц), 3.87 к (2H, OCH₂CH₃, *J*=7.2 Гц), 5.55 д (2H, C4H + C6H, *J*=7.5 Гц), 7.16–8.07 гр.с (21H, 3C₆H₅ + 2C₆H₄). Найдено, %: С

79.05; Н 4.28; N 4.24. $C_{43}H_{28}N_2O_5$. Вычислено, %: С 79.13; Н 4.32; N 4.29.

Рентгеноструктурное исследование соединения **60a**. Темно-красные в виде тонких пластинок (0.05–0.06 мм) кристаллы $C_{43}H_{28}N_2O_5$ принадлежат к ромбической сингонии: a 15.254(3), b 15.577(3), c 28.335(6) Å, V 6733(2) Å³, 652.676, d_{calc} 1.288 г/см³, Z 8, пространственная группа $Pbca$. μ 0.085 mm⁻¹. Всего измерено 5632 отражений, из которых 4534 независимых [R_{int} 0.090], а отражений с $I > 2\sigma(I)$ оказалось лишь 1349. $Max\Theta$ 25.05°, что составило 76.1% обратного пространства. $R1$ 0.0767. $Goof$ 0.938.

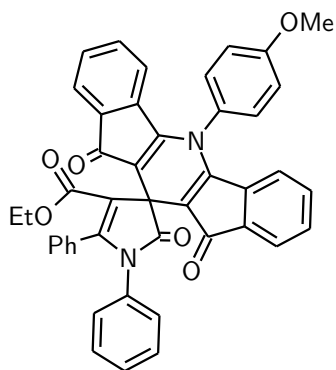
Наборы экспериментальных отражений получены в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\Theta$ сканирования на монохроматизированном $MoK\alpha$ -излучении. Поправки на поглощение не вводили. Структуры определены прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Уточнение МНК полноматричное анизотропное (неводородных атомов) по программе SHELXL-97 [198].



Этил 2',10,12-триоксо-5-(4-метилфенил)-1',5'-дифенил-1',2',10,12-тетрагидро-5H-спиро-{дииндено[1,2-*b*:2',1'-*e*]пиридин-11,3'-пиррол}-

4'-карбоксилат (60b): получали согласно общей методике, исходя из 321 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **1c** и 235 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метилфенил)амино]инден-1-она **P25a**. Выход 17%, т.пл. 338–339°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1740 (COO,

$C2'=O$), 1688 ($C10=O$, $C12=O$). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.71 т (3H, CH_2CH_3 , $J=7.0$ Гц), 2.58 с (3H, Me), 3.86 к (2H, OCH_2CH_3 , $J=7.0$ Гц), 5.61 д (2H, $C4H + C6H$, $J=7.5$ Гц), 7.16–7.91 гр.с (20H, $2C_6H_5 + 3C_6H_4$). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.47 (CH_3CH_2), 21.01 (Me), 46.90 ($C3'$), 58.92 (CH_3CH_2), 110.11–141.55 (C, $C4'$, $C5'$, $C10a$, $C11a$), 156.98 ($C4b$, $C5a$), 162.10 ($C2'$), 177.58 (COOEt), 189.88 ($C10$, $C12$). Найдено, %: С 79.20; Н 4.51; N 4.15. $C_{44}H_{30}N_2O_5$. Вычислено, %: С 79.26; Н 4.54; N 4.20.

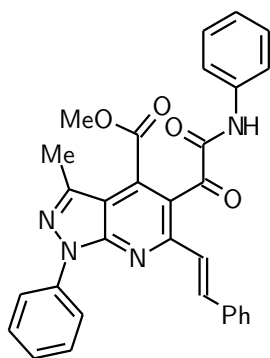


Этил 2',10,12-триоксо-5-(4-метоксифенил)-1',5'-дифенил-1',2',10,12-тетрагидро-5H-спиро{дииндено[1,2-*b*:2',1'-*e*]пиридин-11,3'-пиррол}-4'-карбоксилат (60с): получали согласно

общей методике, исходя из 321 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **1с** и 251 мг (1.0 ммоль) 3-[(4-метоксифенил)амино]инден-1-она **P25b**. Чистили перекристаллизацией из смеси бензола с этилацета-

том в соотношении 1:2. Выход 16%, т.пл. 305–307°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1742, 1692. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.72 т (3H, CH₂CH₃, *J*=7.0 Гц), 3.86 к (2H, OCH₂, *J*=7.0 Гц), 3.97 с (3H, OMe), 5.69 д (2H, C4H + C6H, *J*=7.6 Гц), 7.19–7.95 гр.с (20H, 2C₆H₅ + 3C₆H₄). Найдено, %: C 77.35; H 4.40; N 4.15. C₄₄H₃₀N₂O₆. Вычислено, %: C 77.41; H 4.43; N 4.10.

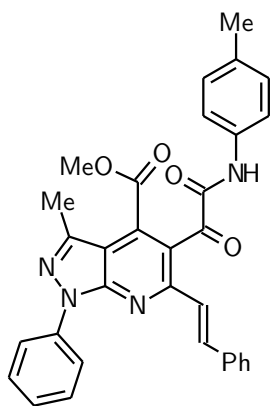
Синтез метил 3-метил-1-фенил-5-[(арилкарбамоил)карбонил]-6-[(Е)-2-фенилэтенил]-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилатов 61. *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл безводного бензола добавляли 5-амино-1*H*-пиразол **P26** [185]. Реакционную массу кипятили в течение 4–5 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



Метил 3-метил-1-фенил-5-[(фенилкарбамоил)карбонил]-6-[(Е)-2-фенилэтенил]-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (61а): получали согласно

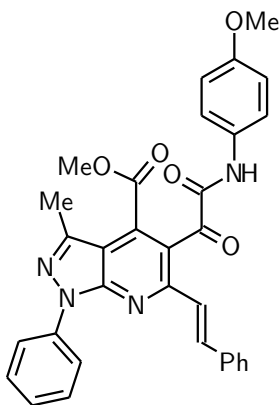
общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 239 мг (1.38 ммоль) 5-амино-1*H*-пиразола **P26a**. Выход 78%, т.пл. 219–220°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3324, 1740, 1705, 1667, 1632.

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.64 с (3H, Me), 3.89 с (3H, COOMe), 7.17–8.31 гр.с (17H, 3C₆H₅ + -CH=CH-), 11.01 с (1H, NH). Найдено, %: C 72.02; H 4.65; N 10.81. C₃₁H₂₄N₄O₄. Вычислено, %: C 72.08; H 4.68; N 10.85.



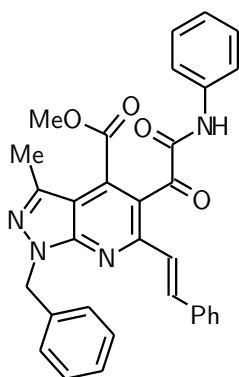
Метил 3-метил-1-фенил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]карбонил-6-[(E)-2-фенилэтенил]-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (61b):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 230 мг (1.33 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26a**. Выход 80%, т.пл. 219–220°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3328, 1719, 1697, 1669, 1626. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 2.64 с (3H, Me), 3.88 с (3H, COOMe), 7.19–8.30 гр.с (16H, $2\text{C}_6\text{H}_5$ + C_6H_4 + $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.94 с (1H, NH). Спектр ЯМР 13C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 15.01, 20.38, 53.05, 110.43, 120.25–138.27, 143.07, 150.25, 152.86, 159.13, 164.40, 191.18. Найдено, %: C 72.40; H 4.96; N 10.54. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.44; H 4.94; N 10.56.



Метил 3-метил-1-фенил-5-[(4-метоксифенил)карбамоил]карбонил-6-[(E)-2-фенилэтенил]-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (61c):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 222 мг (1.28 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26a**. Выход 82%, т.пл. 202–203°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3293, 1740, 1688, 1667, 1636. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.63 с (3H, Me), 3.76 с (3H, OMe), 3.88 с (3H, COOMe), 6.97–8.30 гр.с (16H, $2\text{C}_6\text{H}_5$ + C_6H_4 + $-\text{CH}=\text{CH}-$), 10.92 с (1H, NH). Найдено, %: C 70.28; H 4.73; N 10.21. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.32; H 4.79; N 10.25.

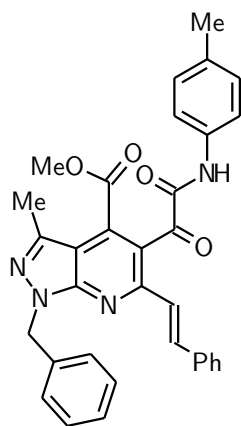


Метил 1-бензил-3-метил-5-[(фенилкарбамоил)карбонил]-6-[(E)-2-фенилэтенил]-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (61d):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Va** и 258 мг (1.38 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26b**. Выход 74%, т.пл. 185–186°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3296 (NH), 1740 (COOMe), 1698 (C5-C=O), 1668 (CONH), 1629 ($\text{C6-CH}=\text{CH}-$). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.54 с (3H, Me), 3.85 с

(3H, COOMe), 5.75 с (2H, CH₂Ph), 7.15–7.85 гр.с (15H, 3C₆H₅), 7.33 д (1H, C₆CH=CHPh, $J = 15.5$ Гц), 7.98 д (1H, C₆CH=CHPh, $J = 15.5$ Гц), 10.98 с (1H, NH). Найдено, %: С 72.40; Н 4.99; N 10.62. С₃₂H₂₆N₄O₄. Вычислено, %: С 72.44; Н 4.94; N 10.56.

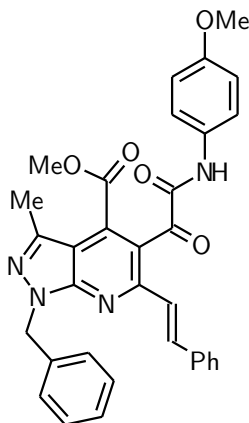
Рентгеноструктурный анализ соединения **61d** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S Single Crystal Diffraction System с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался светло-желтый призматический монокристалл размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.088 мм⁻¹). На углах рассеяния $2.38 < \theta < 27.70^\circ$ собрано 26467 отражений, из них 14757 независимых (R_{int} 0.0267), 6569 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 28.22^\circ$ составляет 99.9 %. Кристалл триклинный, пр.гр. P-1, параметры ячейки: a 10.1282(6) Å, b 13.7608(7) Å, c 20.5351(11) Å, α 89.866(4)°, β 83.594(5)°, γ 72.052(5)°, $V = 2704.2(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{calc} = 1.303$ г/см³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. В кристалле молекулы объединены посредством межмолекулярной водородной связи О1-Н3А-Н3А [О1-Н3А 2.244, Н3А-Н3А 0.891, О1-Н3А 3.037 Å, угол О1-Н3А-Н3А 148.02°]. Атомам второй молекулы присвоен индекс “А”. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0625 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1567 (для всех отражений), wR^2 0.1486 (для $I > 2\sigma(I)$), wR^2 0.2128 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.005.



Метил 3-метил-1-бензил-5-[(4-метилфенил)-карбамоил]карбонил-6-[(E)-2-фенилэтенил]-1H-

пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (61e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 249 мг (1.33 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26b**. Выход 78%, т.пл. 213–214°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300 (NH), 1735 (COOMe), 1707 (C5-C=O), 1663 (CONH), 1631 (C6-CH=CH-).

Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6), δ , м.д.: 2.28 с (3H, Me), 2.53 с (3H, Me), 3.84 с (3H, COOMe), 5.75 с (2H, CH_2Ph), 7.17–7.73 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.32 д (1H, $\text{C}_6\text{CH}=\text{CHPh}$, $J=15.5$ Гц), 7.97 д (1H, $\text{C}_6\text{CH}=\text{CHPh}$, $J=15.5$ Гц), 10.90 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- d_6), δ , м.д.: 14.90 (Me-C3), 20.43 (Me), 49.77 (CH_2Ph), 52.99 (OMe), 108.63 (C3a), 120.28–137.03 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 123.77 (C6C=CPh), 125.21 (C5), 135.01 (C4), 136.45 (C6C=CPh), 141.38 (C3), 150.81 (C7a), 152.34 (C6), 159.29 (C5-COCO), 164.71 (COOMe), 191.50 (C5-C=O). Найдено, %: C 72.83; H 5.24; N 10.35. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.78; H 5.18; N 10.29.



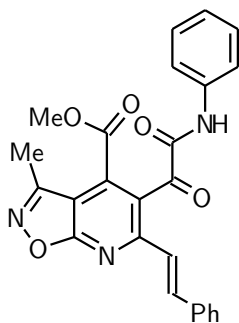
Метил 3-метил-1-фенил-5-[(4-метоксифенил)-карбамоил]карбонил-6-[(E)-2-фенилэтенил]-1H-

пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (61f): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 240 мг (1.28 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26b**. Выход 78%, т.пл. 186–187°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3303 (NH), 1734 (COOMe), 1709 (C5-C=O), 1664 (CONH), 1630 (C6-CH=CH-).

Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6), δ , м.д.: 2.53 с (3H, Me), 3.75 с (3H, OMe), 3.85 с (3H, COOMe), 5.75 с (2H, CH_2Ph), 6.94–7.77 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.31 д (1H, $\text{C}_6\text{CH}=\text{CHPh}$, $J=15.5$ Гц), 7.97 д (1H, $\text{C}_6\text{CH}=\text{CHPh}$, $J=15.5$ Гц), 10.88 с (1H, NH). Найдено, %: C 70.65; H 4.97; N 9.91. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.70; H 5.03; N 9.99.

Синтез метил 3-метил-5-[(арилкарбамоил)карбонил]-6-[(E)-2-фенилэтенил]-[1,2]оксазоло[5,4-*b*]пиридин-4-карбоксилатов (62). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **V** в 30 мл безводного толуола

добавляли 5-амино-1,2-оксазол **P27**. Реакционную массу кипятили в течение 4–5 часов и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из смеси толуола с этилацетатом в соотношении 2 : 1.

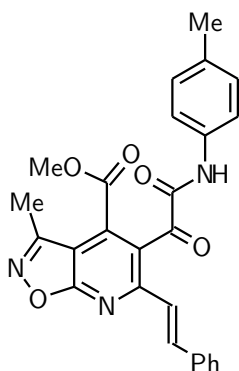


Метил 3-метил-5-[(фенилкарбамоил)карбонил]-6-[(E)-2-фенилэтенيل]-[1,2]оксазоло[5,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (62a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 135 мг (1.38 ммоль) 5-амино-1,2-оксазолом **P27**. Выход 79%, т.пл. 200–201°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3358 (NH), 1720 (COOMe), 1695 (C5-C=O), 1658 (CONH), 1624 (C6-CH=CH-).

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.62 с (3H, Me), 3.87 с (3H, COOMe), 7.16–7.87 гр.с (10H, 2C₆H₅), 7.33 д (1H, -CH=CH-Ph, *J*=15.4 Гц), 8.02 д (1H, -CH=CH-Ph, *J*=15.4 Гц), 11.01 с (1H, NH). Найдено, %: C 68.09; H 4.37; N 9.48. C₂₅H₁₉N₃O₅. Вычислено, %: C 68.02; H 4.34; N 9.52.

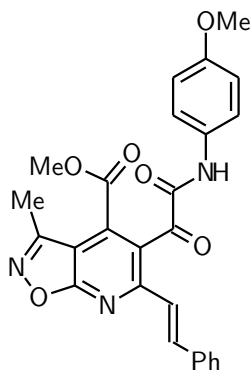
Рентгеноструктурный анализ соединения **62a** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur R-Мо с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, Т 293(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался светло-желтый призматический монокристалл размером 0.35 × 0.30 × 0.20 мм. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [200]. На углах рассеяния 3.10 < θ < 25.02° собрано 27487 отражений, из них 10783 независимых (R_{int} 0.0322), 5734 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.00^\circ$ составляет 99.9%. Кристалл моноклинный, пр.гр. P21/n, параметры ячейки: *a* 10.9219(11) Å, *b* 19.8193(18) Å, *c* 20.4690(2) Å, α 90.00°, β 93.329(9)°, γ 90.00°, $V = 4423.3(8)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.326$ g/cm³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы OH, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении.

Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством межмолекулярной водородной связи O5A-H1B-N1B [O5A-H1B 2.225, H1B-N1B 0.860, O5A-N1B 3.051 Å, угол O5A-H1B-N1B 161.16°]. Атомам разных молекул присвоены индексы “А” и “В”. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0578 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1156 (для всех отражений), wR_2 0.1507 (для $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1939 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.023.



Метил 3-метил-5-([(4-метилфенил)карбамоил]-карбонил}-6-[(E)-2-фенилэтенيل]-[1,2]оксазоло[5,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (62b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 130 мг (1.33 ммоль) 5-амино-1,2-оксазолом **P27**. Выход 76%, т.пл. 219–220°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3410 (NH), 1739 (COOMe), 1718 (C5-C=O), 1651 (CONH), 1632 (C6-CH=CH-). Спектр

ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.30 с (3H, Me), 2.62 с (3H, Me), 3.86 с (3H, COOMe), 7.14–7.87 гр.с (9H, C₆H₅, C₆H₄), 7.34 д (1H, -CH=CH-Ph, J = 15.5 Гц), 8.03 д (1H, -CH=CH-Ph, J = 15.5 Гц), 10.94 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 13.26 (Me), 20.51 (Me), 53.36 (OMe), 108.36 (C3a), 120.36–138.40 (*C_{arom}*), 124.02 (-CH=CH-Ph), 125.28 (C5), 135.29 (C4), 136.89 (-CH=CH-Ph), 154.84 (C3), 156.34 (-CO-CO-NH-), 158.74 (C6), 163.44 (COOMe), 169.12 (C7a), 190.70 (-CO-CO-NH-). Найдено, %: C 68.58; H 4.60; N 9.20. C₂₆H₂₁N₃O₅. Вычислено, %: C 68.56; H 4.65; N 9.23.

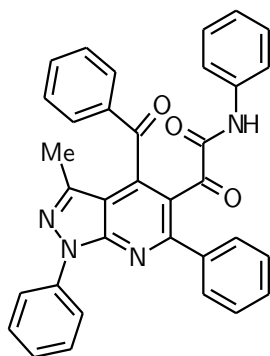


Метил 3-метил-5-([(4-метоксифенил)карбамоил]-карбонил}-6-[(E)-2-фенилэтенил]-[1,2]оксазоло[5,4-*b*]пиридин-4-карбоксилат (62c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vc** и 126 мг (1.28 ммоль) 5-амино-1,2-оксазолом **P27**. Выход 81%, т.пл. 202–203°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3325 (NH), 1737 (COOMe), 1709 (C5-C=O), 1679 (CONH), 1624 (C6-CH=CH-). Спектр

ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.61 с (3H, Me), 3.75 с (3H, OMe), 3.86 с

(3H, COOMe), 6.95–7.79 гр.с (9H, C₆H₅, C₆H₄), 7.32 д (1H, -CH=CH-Ph, $J=15.5$ Гц), 8.02 д (1H, -CH=CH-Ph, $J=15.5$ Гц), 10.92 с (1H, NH). Найдено, %: С 68.18; Н 4.45; N 8.86. С₂₆Н₂₁Н₃О₆. Вычислено, %: С 66.24; Н 4.49; N 8.91.

Синтез 2-{4-Ароил-3-метил-1-фенил-6-арил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил}-2-оксо-N-арилацетамидов (63). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **IV** в 20 мл безводного бензола добавляли 3-метил-1H-пиразол-5-амин **P26** [185]. Реакционную массу кипятили 3–4 часа, разбавляли в два раза петролейным эфиром, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 2 мл холодного бензола и перекристаллизовывали из смеси растворителей бензол-изооктан, взятыми в соотношении 2 : 1.

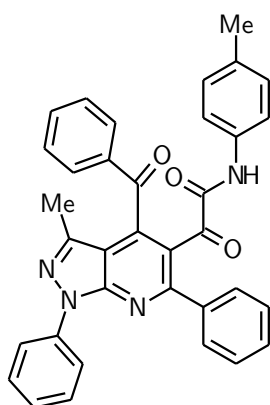


2-{4-Бензоил-3-метил-1,6-дифенил-1H-пиразоло-

ло[3,4-*b*]пиридин-5-ил}-2-оксо-N-фенилацетамид

(63a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.31 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVa** и 227 мг (1.31 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26**. Продукт чистили перекристаллизацией из бензола. Выход 84%, т.пл. 233–234°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3348, 1686, 1671, 1664. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.15 с (3H,

CH₃), 7.03–8.30 гр.с (20H, 4C₆H₅), 10.56 с (1H, NH). Найдено, %: С 76.13; Н 4.54; N 10.39. С₃₄Н₂₄Н₄О₃. Вычислено, %: С 76.11; Н 4.51; N 10.44.

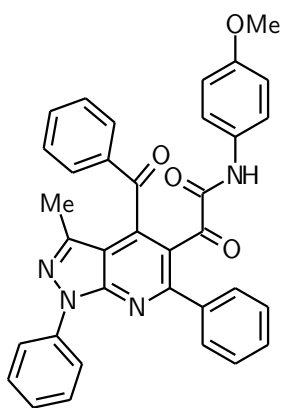


2-{4-Бензоил-3-метил-1,6-дифенил-1H-пиразоло-

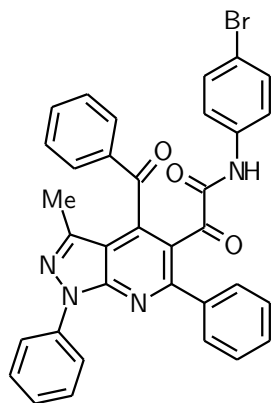
[3,4-*b*]пиридин-5-ил}-N-(4-метилфенил)-2-оксоацет-

амид (63b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.26 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVb** и 218 мг (1.26 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26**. Выход 89%, т.пл. 234–235°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3315, 1696, 1678, 1667. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.15 с (3H, CH₃), 2.19 с (3H, CH₃), 7.00–8.30 гр.с (19H, 3C₆H₅ + C₆H₄), 10.47 с (1H, NH). Найдено, %: С 76.28;

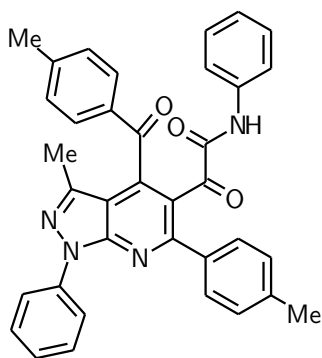
Н 4.73; N 10.15. С₃₅Н₂₆Н₄О₃. Вычислено, %: С 76.35; Н 4.76; N 10.18.



2-{4-Бензоил-3-метил-1,6-дифенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил}-N-(4-метоксифенил)-2-оксоацетамид (63c): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVc** и 211 мг (1.22 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26**. Продукт чистили перекристаллизацией из смеси растворителей бензол-изооктан, взятыми в соотношении 1 : 1. Выход 93%, т.пл. 221–222°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3335, 1673, 1655. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.14 с (3H, CH_3), 3.68 с (3H, OCH_3), 6.77–8.30 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.42 с (1H, NH). Найдено, %: C 74.26; H 4.66; N 9.83. $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.19; H 4.63; N 9.89.

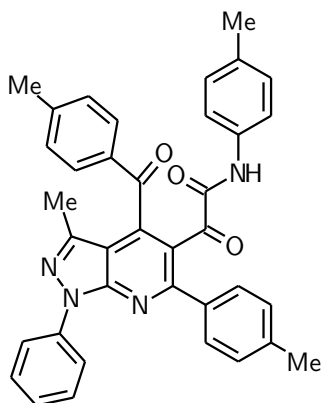


2-{4-Бензоил-3-метил-1,6-дифенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил}-N-(4-бромфенил)-2-оксоацетамид (63d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.09 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVd** и 189 мг (1.09 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26**. Выход 87%, т.пл. 239–240°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3330, 1686, 1669. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.15 с (3H, Me), 7.21–8.29 гр.с (19H, $3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.71 с (1H, NH). Найдено, %: C 66.30; H 3.75; N 9.07. $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{BrN}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 66.35; H 3.77; N 9.10.



2-{3-Метил-4-(4-метилбензоил)-6-(4-метилфенил)-1-фенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил}-2-оксо-N-фенилацетамид (63e): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.22 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVe** и 211 мг (1.22 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26**. Выход 82%, т.пл. 243–244°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3297, 1665, 1655. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.15 с (3H, CH_3), 2.16 с (3H, CH_3), 2.39 с (3H, CH_3), 7.05–8.30 гр.с (18H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 10.51 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 13.62, 20.64, 21.31, 111.64, 120.32, 120.91, 122.66, 124.38, 126.38, 128.38, 129.19, 129.28, 129.33 (br.s), 129.70, 129.77, 133.47, 136.06, 138.38, 139.62, 142.70, 145.61, 145.83,

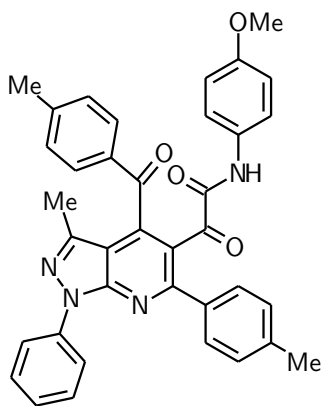
150.04, 159.37, 160.41, 191.02, 193.20. Найдено, %: С 76.52; Н 4.94; N 9.88. $C_{36}H_{28}N_4O_3$. Вычислено, %: С 76.58; Н 5.00; N 9.92.



2-{3-Метил-4-(4-метилбензоил)-6-(4-метилфенил)-1-фенил-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин-5-ил}-N-(4-метилфенил)-2-оксоацетамид (63f):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.18 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVf** и 204 мг (1.18 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26**. Продукт чистили перекристаллизацией из бензола. Выход 83%, т.пл. 223–224°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3318, 1669, 1655.

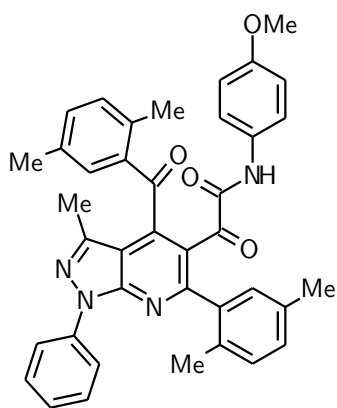
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.14 с (3H, CH_3), 2.19 с (3H, CH_3), 2.21 с (3H, CH_3), 2.39 с (3H, CH_3), 7.02–8.30 гр.с (17H, $C_6H_5 + 3C_6H_4$), 10.42 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 13.52 (Me), 20.32 (Me), 20.58 (Me), 21.21 (Me), 111.52 (C3a), 120.28–142.58, 145.51 (C3), 145.64 (C4), 149.93 (C6), 159.21 (C7a), 160.09 (CON), 191.08 (CO), 193.10 (CO). Найдено, %: С 76.77; Н 5.20; N 9.67. $C_{37}H_{30}N_4O_3$. Вычислено, %: С 76.80; Н 5.23; N 9.68.



2-{3-Метил-4-(4-метилбензоил)-6-(4-метилфенил)-1-фенил-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин-5-ил}-N-(4-метоксифенил)-2-оксоацетамид (63g):

получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.14 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **IVg** и 197 мг (1.14 ммоль) 5-амино-1H-пиразола **P26**. Выход 91%, т.пл. 258–259°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3291, 1678, 1657.

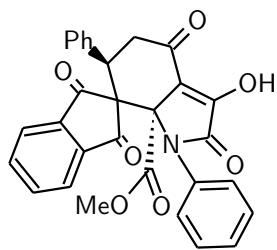
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.14 с (3H, CH_3), 2.21 с (3H, CH_3), 2.39 с (3H, CH_3), 3.69 с (3H, OCH_3), 6.79–8.29 гр.с (17H, $C_6H_5 + 3C_6H_4$), 10.37 с (1H, NH). Найдено, %: С 74.78; Н 5.11; N 9.40. $C_{37}H_{30}N_4O_4$. Вычислено, %: С 74.73; Н 5.08; N 9.42.



2-{3-Метил-4-(4-метилбензоил)-6-(4-метилфенил)-1-фенил-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин-5-ил}-N-(4-метоксифенил)-2-оксоацетамид (63h): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.07 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона IVs и 185 мг (1.07 ммоль) 5-амино-1H-пиразола P26. Выход 76%, т.пл. 259–260°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3225, 1667, 1640.

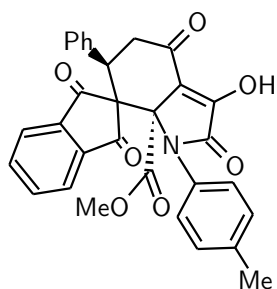
Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.13 с (3H, CH₃), 2.27 с (3H, CH₃), 2.29 с (3H, CH₃), 2.38 с (3H, CH₃), 3.74 с (3H, CH₃), 6.90–8.05 гр.с (15H, C₆H₅ + C₆H₄ + C₆H₃), 10.82 с (1H, NH). Найдено, %: С 75.26; Н 5.51; N 8.96. С₃₉H₃₄N₄O₄. Вычислено, %: С 75.22; Н 5.50; N 9.00.

Синтез метил 3'-гидрокси-1,2',3,4'-тетраоксо-1'-арил-6'-фенил-1,1',2',3,4',5',6',7'-а-окстагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7'-а-карбоксилатов (64). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона V в 30 мл безводного толуола добавляли индан-1,3-дион P28 [189], кипятили 8–9 часов, охлаждали. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из смеси растворителей толуол-этилацетат, взятыми в соотношении 1 : 1.



Метил 3'-гидрокси-1,2',3,4'-тетраоксо-1',6'-дифенил-1,1',2',3,4',5',6',7'-а-окстагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7'-а-карбоксилат (64a): получали согласно общей методике, исходя из 361 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона Va и 146 мг (1.0 ммоль) индан-1,3-диона P28. Выход 67%, т.пл. 215–216°C.

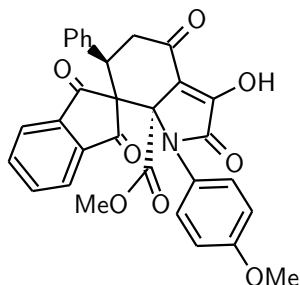
ИК спектр, ν , см⁻¹: 3244, 1748, 1738, 1727, 1703, 1679, 1662. Спектр ЯМР 1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.80 д.д. (1H, C₆H, J = 17.3, 4.2 Гц), 3.27 д.д. (1H, C₅H, J = 16.8, 12.8 Гц), 4.00 с (3H, COOCH₃), 4.81 д.д. (1H, C₅H, J = 11.1, 4.6 Гц), 6.83–7.55 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 10.56 с (1H, OH). Спектр ЯМР 13C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 40.09, 42.14, 44.13, 53.96, 59.72, 72.02, 114.29, 121.84, 122.12, 127.34, 127.51, 127.78, 128.01, 128.16, 126.56, 134.09, 135.44, 135.50, 135.82, 140.76, 141.98, 150.41, 164.61, 169.12, 190.05, 197.27, 199.20. Найдено, %: С 69.94; Н 4.14; N 2.73. С₃₀H₂₁NO₇. Вычислено, %: С 71.00; Н 4.17; N 2.76.



Метил 3'-гидрокси-1,2',3,4'-тетраоксо-1'-(4-метилфенил)-6'-фенил-1,1',2',3,4',5',6',7'-октагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7'-а-карбоксилат

(64b): получали согласно общей методике, исходя из 375 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 146 мг (1.0 ммоль) индан-1,3-диона **P28**. Выход 71%,

т.пл. 200–201°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3259, 1784, 1748, 1728, 1702, 1679, 1663. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.91 с (3H, Me), 2.76 д.д. (1H, C6H, $J=17.8$, 5.8 Гц), 3.21 д.д. (1H, C5H, $J=17.8$, 12.1 Гц), 3.97 с (3H, COOCH_3), 4.79 д.д. (1H, C5H, $J=12.0$, 5.8 Гц), 6.55–7.75 гр.с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 10.73 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 20.09 (Me), 42.20 (C6'), 44.08 (C5'), 53.92 (COOMe), 59.56 (C_{spiro}), 72.40 (C7'a), 114.31, 121.82, 122.14, 127.50, 127.77, 128.16, 128.43, 128.57, 131.53, 134.77, 135.51, 135.69, 136.91, 140.80, 142.02, 150.31 (COOMe), 164.52 (C2'=O), 169.17 (C3'-OH), 190.04 (C4'=O), 197.39 (C3=O), 199.17 (C1=O). Найдено, %: C 71.35; H 4.41; N 2.66. $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 71.39; H 4.45; N 2.69.



Метил 3'-гидрокси-1,2',3,4'-тетраоксо-1'-(4-метоксифенил)-6'-фенил-1,1',2',3,4',5',6',7'-октагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7'-а-карбоксилат

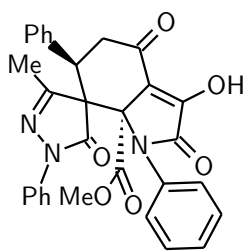
(64c): получали согласно общей методике, исходя из 391 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vc** и 146 мг (1.0 ммоль) индан-1,3-диона **P28**. Выход 74%, т.пл.

224–225°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3287, 1747, 1736, 1705, 1698, 1668. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.79 д.д. (1H, C6H, $J=17.8$, 5.5 Гц), 3.26 д.д. (1H, C5H, $J=17.8$, 12.3 Гц), 3.47 с (3H, OMe), 3.99 с (3H, COOCH_3), 4.75 д.д. (1H, C5H, $J=12.2$, 5.5 Гц), 6.32–7.585 гр.с (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 10.71 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 39.00, 40.00, 42.17, 44.10, 53.90, 55.06, 59.56, 72.55, 113.23, 114.20, 121.87, 122.14, 126.53, 127.78, 128.17, 128.54, 129.20, 135.50, 135.76, 140.76, 142.14, 150.39, 157.92, 164.59, 169.26, 189.93, 197.44, 199.18. Найдено, %: C 69.22; H 4.28; N 2.63. $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_8$. Вычислено, %: C 69.27; H 4.31; N 2.61.

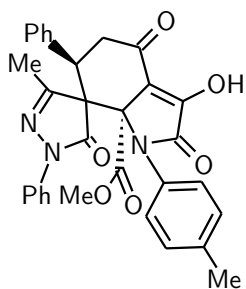
Рентгеноструктурный анализ соединения **64c** проведён на авто-

матическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре «Xcalibur-3» с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) К, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался светло-желтый призматический монокристалл размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.103 мм⁻¹). На углах рассеяния 2.46 < θ < 30.96° собрано 22870 отражений, из них 7104 независимых (Rint 0.0536), 4009 с I > 2 σ (I). Комплектность для θ < 27.00° составляет 99.9%. Кристалл моноклинный, пр.гр. C2/c (но. 15), параметры ячейки: a 18.3177(8) Å, b 8.3474(4) Å, c 33.1642(11) Å, β 93.190(3)°, V = 5062.9(4) Å³, Z = 8, d_{calc} = 1.410 г/см³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. В кристалле молекулы объединены посредством межмолекулярной водородной связи О4-Н4-О2 [О4-Н4 0.897, Н4-О2 2.018, О4-О2 2.779 Å, угол О4-Н4-О2 141.92°]. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0645 (для I > 2 σ (I)), R^1 0.1209 (для всех отражений), wR^2 0.1449 (для I > 2 σ (I)), wR^2 0.1765 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.010.

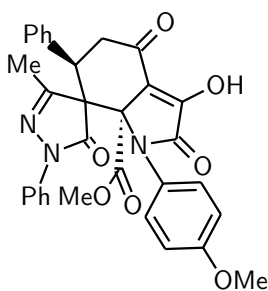
Синтез метил 3-гидрокси-3'-метил-2,4,5'-триоксо-1,1',6-трифенил-1,1',2,4,5,5',6,7а-октагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7а-карбоксилатов (65). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл абсолютного толуола добавляли 3-метил-1-бензил- **P29a** или 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-ола **P29b**. Реакционную массу кипятили в течение 5–6 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



Метил 3-гидрокси-3'-метил-2,4,5'-триоксо-1,1',6-трифенил-1,1',2,4,5,5',6,7а-октагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7а-карбоксилат (65а): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 240 мг (1.38 ммоль) 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-ола **P29b**. Выход 76%, т.пл. 221–222°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3143, 1750, 1698, 1651. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.91 с (3H, Me), 2.77 д.д (1H, C₆H, $J=17.9$, 6.1 Гц), 3.19 д.д (1H, C₅H, $J=17.9$, 11.7 Гц), 4.00 с (3H, COOMe), 4.82 д.д (1H, C₆H, $J=11.7$, 6.1 Гц), 6.97–7.36 гр.с (15H, 3C₆H₅), 10.54 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 16.95, 38.99, 39.16, 39.33, 39.49, 39.66, 39.83, 39.99, 40.43, 42.12, 54.43, 61.02, 69.98, 112.45, 118.78, 125.32, 126.47, 128.10, 128.16, 128.26, 128.44, 128.59, 128.62, 133.91, 136.11, 136.17, 153.61, 157.16, 164.52, 168.70, 168.86, 188.58. Найдено, %: C 69.49; H 4.70; N 7.81. $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.52; H 4.71; N 7.85.



Метил 3-гидрокси-3'-метил-1-(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1',6-дифенил-1,1',2,4,5,5',6,7а-октагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7а-карбоксилат (65b): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 232 мг (1.33 ммоль) 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-ола **P29b**. Выход 79%, т.пл. 202–203°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3164, 1741, 1727, 1702, 1634. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.91 с (3H, Me), 2.24 с (3H, Me), 2.76 д.д (1H, C₆H, $J=17.9$, 6.1 Гц), 3.18 д.д (1H, C₅H, $J=17.9$, 11.7 Гц), 3.99 с (3H, COOMe), 4.79 д.д (1H, C₆H, $J=11.7$, 6.1 Гц), 6.70–7.75 гр.с (14H, 2C₆H₅, C₆H₄), 10.73 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 16.88, 20.63, 38.99, 39.16, 39.33, 39.50, 39.59, 39.66, 39.75, 39.83, 39.92, 40.00, 40.08, 40.46, 42.15, 54.39, 60.97, 70.06, 112.48, 118.82, 125.34, 126.44, 128.11, 128.19, 128.26, 128.88, 129.06, 131.28, 136.12, 137.96, 153.52, 157.19, 164.62, 168.76, 168.90, 188.64. Найдено, %: C 69.88; H 4.90; N 7.61. $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.93; H 4.95; N 7.65.

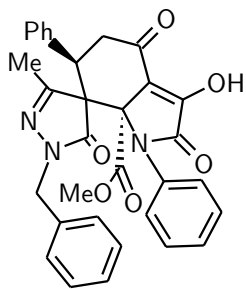


Метил 3-гидрокси-3'-метил-1-(4-метоксифенил)-2,4,5'-триоксо-1',6-дифенил-1,1',2,4,5,5',6,7а-октагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7а-

карбоксилат (65с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vc** и 223 мг (1.28 ммоль) 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-ола **P29b**. Выход 81%, т.пл. 216–217°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3169, 1743, 1699, 1657, 1606. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.90 с (3H, Me), 2.76 д.д (1H, C6H, *J* = 17.9, 6.1 Гц), 3.20 д.д (1H, C5H, *J* = 17.9, 11.7 Гц), 3.67 с (3H, OMe), 3.99 с (3H, COOMe), 4.80 д.д (1H, C6H, *J* = 11.7, 6.1 Гц), 6.66–7.37 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 10.71 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 16.78, 38.99, 39.16, 39.32, 39.49, 39.66, 39.75, 39.83, 39.92, 39.99, 40.42, 42.17, 54.35, 55.24, 60.95, 70.30, 112.42, 113.72, 118.68, 125.28, 126.37, 128.12, 128.17, 128.23, 128.64, 128.86, 136.06, 136.28, 137.32, 153.56, 157.18, 164.68, 168.79, 168.95, 188.55. Найдено, %: C 69.90; H 4.79; N 7.41. C₃₂H₂₇N₃O₇. Вычислено, %: C 67.96; H 4.81; N 7.43.

Рентгеноструктурный анализ соединения **65с** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S Single Crystal Diffraction System с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) K, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Рентгеновские лучи были направлены тонкой фокусировкой рентгеновской трубкой, работающей при 50 кВ и 40 мА. Для анализа использовался бесцветный призматический монокристалл размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.090 мм⁻¹). На углах рассеяния $2.73 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 16688 отражений, из них 8228 независимых (R_{int} 0.0241), 3515 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 28.28^\circ$ составляет 98.2%. Кристалл триклинный, пр.гр. P-1, параметры ячейки: *a* 9.7499(8) Å, *b* 11.6095(10) Å, *c* 15.5507(14) Å, α 78.841(7)°, β 78.155(7)°, γ 89.738(7)°, *V* = 1689.0(3) Å³, *Z* = 2, d_{calc} = 1.293 г/см³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК

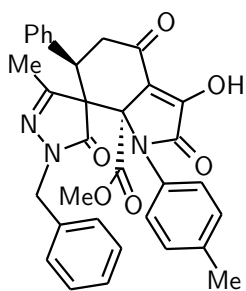
по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. Соединение **65c** кристаллизуется в эквимольном соотношении с молекулой толуола. Атомы молекулы толуола имеют высокие параметры смещения ($U(eq) > 0.1 \text{ \AA}^2$), хотя, их уточнения были сделаны анизотропически без каких-либо ограничений с хорошим качеством. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством межмолекулярной водородной связи O2-H2-O1 [O2-H2 0.888, H2-O1 1.767, O2-O1 2.630 $\text{\AA}$, угол O2H2O1 163.09°]. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0415 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.1010 (для всех отражений), wR^2 0.0886 (для $I > 2\sigma(I)$), wR^2 0.0933 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.000.



Метил 1'-бензил-3-гидрокси-3'-метил-2,4,5'-триоксо-1,6-дифенил-1,1',2,4,5,5',6,7а-октагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7а-карбок-

силат (65d): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 258 мг (1.38 ммоль) 1-бензил-3-метил-1*H*-пиразол-5-ола **P29a**. Выход 77%, т.пл. 193–194°C. ИК спектр, ν ,

см^{-1} : 3455, 1742, 1721, 1708, 1693. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.77 с (3H, Me), 2.67 д.д (1H, $J = 6.3, 17.9$ Гц), 3.07 д.д (1H, $J = 11.6, 17.9$ Гц), 3.95 с (3H, COOMe), 3.99 д (1H, CH_2Ph , $J = 15.2$ Гц), 4.60 д (1H, CH_2Ph , $J = 15.2$ Гц), 4.72 д.д (1H, $J = 6.3, 11.6$ Гц), 6.87–7.31 гр.с (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 10.71 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 17.05, 40.65, 41.34, 47.41, 54.26, 59.68, 69.80, 112.51, 125.29, 126.32, 127.38, 127.71, 128.14, 128.18, 128.21, 128.31, 128.37, 128.48, 128.55, 128.87, 133.95, 135.16, 136.48, 137.32, 153.94, 155.80, 164.51, 168.86, 169.95, 188.58. Найдено, %: C 69.89; H 4.93; N 7.67. $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.93; H 4.95; N 7.65.



Метил 1'-бензил-3-гидрокси-3'-метил-1-(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-6-фенил-

1,1',2,4,5,5',6,7а-октагидроспиро[индол-7,4'-пи-

разол]-7а-карбоксилат (65е): получали согласно

общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль)

1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 249 мг (1.33 ммоль) 1-

бензил-3-метил-1*H*-пиразол-5-ола **P29a**. Выход 81%, т.пл. 161–162°C. ИК

спектр, ν , см⁻¹: 3455, 1743, 1716, 1695, 1683. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆),

δ , м.д.: 1.77 с (3H, Me), 2.25 с (3H, Me), 2.66 д.д (1H, C₆H, $J=17.9$, 6.3

Гц), 3.08 д.д (1H, C₅H, $J=17.9$, 11.6 Гц), 3.93 с (3H, COOMe), 4.06 д (1H,

CH₂Ph, $J=15.2$ Гц), 4.55 д (1H, CH₂Ph, $J=15.2$ Гц), 4.71 д.д (1H, C₆H,

$J=11.6$, 6.3 Гц), 6.68–7.43 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 10.73 с (1H, OH).

Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 17.00, 20.69, 39.00, 39.16, 39.33,

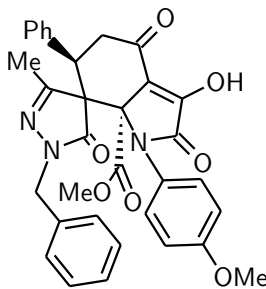
39.50, 39.59, 39.67, 39.76, 39.83, 39.92, 40.00, 40.64, 41.40, 47.39, 54.19,

59.67, 69.85, 112.53, 125.29, 126.26, 127.38, 127.74, 128.15, 128.20, 128.31,

128.58, 128.93, 131.33, 135.17, 136.49, 137.77, 153.90, 155.82, 164.61,

168.89, 169.99, 188.62. Найдено, %: C 70.30; H 5.15; N 7.47. C₃₃H₂₉N₃O₆.

Вычислено, %: C 70.33; H 5.19; N 7.46.



Метил 1'-бензил-3-гидрокси-3'-метил-1-(4-метокси-

фенил)-2,4,5'-триоксо-6-фенил-1,1',2,4,5,5',6,7а-

октагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7а-

карбоксилат (65f): получали согласно общей методике,

исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vc**

и 240 мг (1.28 ммоль) 1-бензил-3-метил-1*H*-пиразол-

5-ола **P29a**. Выход 83%, т.пл. 199–200°C. ИК спектр,

ν , см⁻¹: 3291, 1757, 1730, 1713, 1676. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ ,

м.д.: 1.75 с (3H, Me), 2.66 д.д (1H, C₆H, $J=17.9$, 6.3 Гц), 3.07 д.д (1H,

C₅H, $J=17.9$, 11.6 Гц), 3.71 с (3H, OMe), 3.93 с (3H, COOMe), 4.12 д

(1H, CH₂Ph, $J=15.1$ Гц), 4.54 д (1H, CH₂Ph, $J=15.1$ Гц), 4.71 д.д (1H,

C₆H, $J=11.6$, 6.3 Гц), 6.73–7.29 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 10.71 с (1H,

OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 16.91, 20.69, 39.00, 39.17,

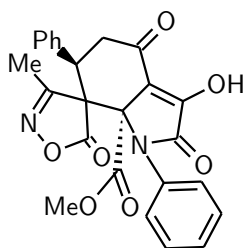
39.33, 39.50, 39.59, 39.67, 39.76, 39.83, 39.92, 40.00, 40.56, 41.41, 47.44,

54.17, 55.23, 59.63, 70.03, 112.42, 113.60, 125.29, 126.40, 127.41, 127.74,

127.97, 128.16, 128.18, 128.24, 128.29, 128.69, 128.88, 135.19, 136.44,

137.33, 154.05, 155.81, 158.83, 164.67, 168.96, 169.99, 188.49. Найдено, %: С 69.88; Н 4.90; N 7.61. $C_{32}H_{27}N_3O_6$. Вычислено, %: С 69.93; Н 4.95; N 7.65.

Синтез метил 1-арил-3-гидрокси-4'-метил-2,2',4-триоксо-6-дифенил-1,2,4,5,6,7а-гексагидро-2'H-спиро[индол-7,3'-[1,5]оксазол]-7а-карбоксилат (66). *Общая методика.* К раствору 1H-пиррол-2,3-диона V в 20 мл безводного толуола добавляли 3-метил-4,5-дигидро-1,2-оксазол-5-он P30 [193]. Реакционную массу кипятили в течение 3–4 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.

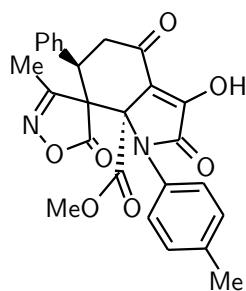


Метил 3-гидрокси-4'-метил-2,2',4-триоксо-1,6-дифенил-1,2,4,5,6,7а-гексагидро-2'H-спиро[индол-7,3'-[1,5]оксазол]-7а-карбоксилат (66а): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона Va и 137 мг (1.38 ммоль) 3-метил-4,5-дигидро-1,2-оксазол-5-она P30. Выход

80%, т.пл. 202–203°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3604, 3395, 1785, 1771, 1738, 1711, 1691, 1621. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.81 с (3H, Me), 2.85 д.д. (1H, C6H, $J=18.3$, 6.6 Гц), 3.01 д.д. (1H, C5H, $J=18.3$, 11.2 Гц), 3.98 с (3H, $COOCH_3$), 4.77 д.д. (1H, C5H, $J=11.3$, 6.6 Гц), 6.96–7.43 гр.с (10H, $2C_6H_5$), 10.82 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 15.22, 41.63, 54.55, 59.05, 69.19, 87.74, 111.48, 126.58, 128.00, 128.53, 128.85, 128.96, 129.14, 133.27, 135.89, 155.53, 164.46, 164.99, 167.96, 174.17, 187.08. Найдено, %: С 65.17; Н 4.35; N 6.06. $C_{25}H_{20}N_2O_7$. Вычислено, %: С 65.21; Н 4.38; N 6.08.

Рентгеноструктурный анализ соединения 66а проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S Single Crystal Diffraction System с CCD детектором ($\lambda(MoK\alpha)$ 0.71073 Å, T 295(2) K, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Рентгеновские лучи были направлены тонкой фокусировкой рентгеновской трубкой, работающей при 50 кВ и 40 мА. Для анализа использовался бесцветный призматический монокристалл размером 0.25 × 0.20 × 0.15 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.102 mm^{-1}). На углах рассеяния $2.68 < \theta < 26.37^\circ$ собрано

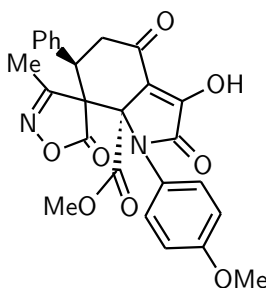
9920 отражений, из них 5352 независимых (R_{int} 0.0212), 3053 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.37^\circ$ составляет 97.7%. Кристалл триклинный, пр.гр. P-1, параметры ячейки: a 9.6976(12) Å, b 11.6191(7) Å, c 13.1264(11) Å, α 110.276(7)°, β 103.027(9)°, γ 92.578(8)°, $V = 1339.4(2)$ Å³, $Z = 2$, $d_{calc} = 1.360$ g/cm³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [201]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода, за исключением водорода группы ОН, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы ОН уточнялся независимо в изотропном приближении. Соединение **66a** кристаллизуется в эквимольном соотношении с молекулой этилацетата. Атомы молекулы этилацетата разупорядочены в 2-х положениях с коэффициентами занятости 0.5/0.5. Высокие параметры смещения ($U(eq) > 0.1$ Å²), не позволяют сделать уточнения анизотропически без каких-либо ограничений. Поэтому были применены ограничения на длины связи и перемещения параметров. Для атомов растворителя команды DFIX 1.3 (для С-О связей), DFIX 1.5 (для С-С связей) и команда ISOR 0.01 для перемещения параметров были добавлены в инструкции для ShelXL. В кристалле молекулы упакованы с межмолекулярной водородной связью с молекулой этилацетата O2-H2-O1S [O2-H2 0.894, H2-O1S 2.067, O2-O1S 2.701 Å, угол O2H2O1S 127.03°]. Также молекула соединения **66a** имеет внутримолекулярную водородную связь O2-H2-O1 [O2-H2 0.894, H2-O1 2.247, O2-O1 2.934 Å, угол O2H2O1 133.38°]. Атомам молекулы этилацетата присвоен индекс “S”. Окончательные параметры уточнения: R^1 0.0371 (для $I > 2\sigma(I)$), R^1 0.0749 (для всех отражений), wR^2 0.0816 (для $I > 2\sigma(I)$), wR^2 0.0866 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.038.



Метил 3-гидрокси-4'-метил-2,2',4-триоксо-1-(4-метилфенил)-6-фенил-1,2,4,5,6,7а-гексагидро-2'H-спиро[индол-7,3'-[1,5]оксазол]-7а-карбоксилат

(**66b**): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.33 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vb** и 132 мг (1.33 ммоль) 3-метил-4,5-дигидро-1,2-оксазол-5-она

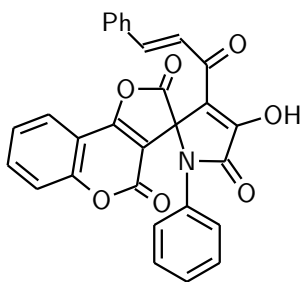
Р30. Выход 83%, т.пл. 173–174°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3635, 3373, 1782, 1740, 1720, 1689, 1614. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.80 с (3H, Me), 2.29 с (3H, Me), 2.84 д.д. (1H, C_6H , $J=18.3$, 6.6 Гц), 2.99 д.д. (1H, C_5H , $J=18.3$, 11.1 Гц), 3.97 с (3H, COOCH_3), 4.75 д.д. (1H, C_5H , $J=11.1$, 6.6 Гц), 6.83–7.46 гр.с (9H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.77 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 15.26, 20.66, 39.00, 40.12, 41.63, 54.53, 59.04, 69.24, 111.39, 126.51, 128.04, 128.56, 128.88, 129.61, 130.67, 135.95, 138.58, 155.63, 164.63, 165.08, 168.01, 174.22, 187.11. Найдено, %: C 65.80; H 4.65; N 5.06. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 65.82; H 4.67; N 5.09.



Метил 3-гидрокси-4'-метил-2,2',4-триоксо-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-1,2,4,5,6,7а-гексагидро-2'H-спиро[индол-7,3'-[1,5]оксазол]-7а-карбоксилат (66с): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.28 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 127 мг (1.28 ммоль) 3-метил-4,5-дигидро-1,2-оксазол-5-она **Р30**.

Выход 84%, т.пл. 199–200°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3647, 3347, 1780, 1770, 1740, 1722, 1686, 1614. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.79 с (3H, Me), 2.85 д.д. (1H, C_6H , $J=18.3$, 6.5 Гц), 3.00 д.д. (1H, C_5H , $J=18.3$, 11.1 Гц), 3.74 с (3H, OMe), 3.96 с (3H, COOCH_3), 4.75 д.д. (1H, C_5H , $J=11.1$, 6.5 Гц), 6.93–7.72 гр.с (9H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 10.77 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 15.20, 39.16, 39.83, 40.00, 40.08, 41.67, 54.52, 55.36, 59.05, 69.51, 111.42, 114.32, 125.69, 128.06, 128.29, 128.58, 128.88, 135.93, 155.67, 159.36, 164.74, 165.13, 168.04, 174.26, 187.09. Найдено, %: C 63.69; H 4.55; N 5.70. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 63.67; H 4.52; N 5.71.

Синтез 4'-гидрокси-1'-арил-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1',2,4,5'-тетрагидроспиро[фуоро[3,2-с]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трионов (67).
Общая методика. К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **V** в 20 мл безводного толуола добавляли 4-гидрокси-2H-хромен-2-он **Р31** [194]. Реакционную массу кипятили в течение 3–4 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси растворителей толуол-этилацетат, взятых в соотношении 1 : 1.

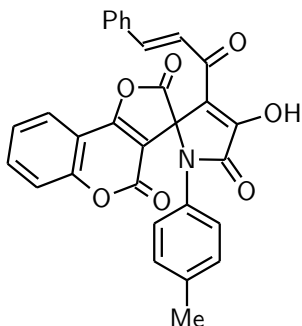


4'-Гидрокси-1'-фенил-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1',2,4,5'-тетрагидроспиро[фуро[3,2-с]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (67a): получали согласно общей методике, исходя из 361 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Va** и 162 мг (1.0 ммоль) 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-он **P31**. Выход 78%, т.пл.

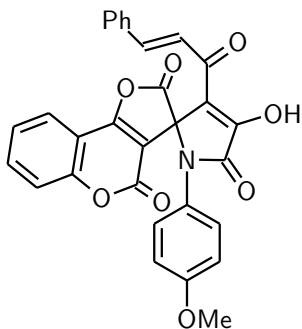
253–254°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3208, 1852, 1725, 1715, 1675, 1650. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 7.12–7.88 гр.с. (14H, 2C₆H₅, C₆H₄), 7.57 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц), 7.75 д (1H, COCH=CHPh, J = 15.8 Гц). Найдено, %: C 70.81; H 3.53; N 2.82. C₂₉H₁₇NO₇. Вычислено, %: C 70.87; H 3.49; N 2.85.

Рентгеноструктурный анализ соединения **67a** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur R-Mo с CCD детектором ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, T 293(2) K, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Для анализа использовался бесцветный призматический монокристалл размером 0.50 × 0.30 × 0.25 мм. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [202]. На углах рассеяния $2.80 < \theta < 29.72^\circ$ собрано 17572 отражений, из них 6457 независимых (R_{int} 0.0312), 4133 с $I > 2\sigma(I)$. Комплектность для $\theta < 26.00^\circ$ составляет 99.8 %. Кристалл моноклинный, пространственная группа P2/c, параметры ячейки: a 12.838(2) Å, b 10.0251(14) Å, c 21.167(3) Å, α 90.00°, β 95.215(16)°, γ 90.00°, V = 2712.9(7) Å³, Z = 4, d_{calc} = 1.316 g/cm³. Структура расшифрована и уточнена с использованием программного пакета SHELXTL (версия 5.1) [198]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F2. Атомы водорода, за исключением водорода группы OH, локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении. Атом водорода группы OH уточнялся независимо в изотропном приближении. Соединение **67a** кристаллизуется в эквимольном соотношении с молекулой толуола. В кристалле молекулы упакованы в димеры с межмолекулярной водородной связью с молекулой этилацетата O2-H2C-O5 [O2-H2C 0.866, H2C-O5 1.845, O2-O5 2.641 Å, угол O2H2CO5 152.00°]. Угол между плоскостя-

ми циклов в спироатоме 88.9° . Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0594 (для $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.0957 (для всех отражений), wR_2 0.1476 (для $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1652 (для всех отражений) при факторе добротности S 1.056.



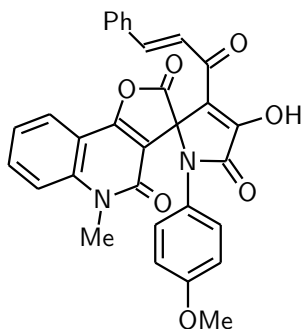
4'-Гидрокси-1'-(4-метилфенил)-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1',2,4,5'-тетрагидроспиро[фуру[3,2-с]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (67b): получали согласно общей методике, исходя из 375 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 162 мг (1.0 ммоль) 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-он **P31**. Выход 80%, т.пл. 236–237 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3183, 1840, 1738, 1717, 1664, 1651. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 7.01–7.88 гр.с. (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.60 д (1H, COCH=CHPh , $J=15.8$ Гц), 7.74 д (1H, COCH=CHPh , $J=15.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 20.59, 67.85, 101.80, 109.30, 115.54, 117.54, 123.31, 125.61, 126.63, 128.47, 129.12, 130.54, 130.83, 131.21, 134.29, 135.35, 139.06, 143.04, 154.83, 155.18, 157.63, 163.53, 165.82, 170.89, 181.96. Найдено, %: С 71.32; Н 3.76; N 2.75. $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{NO}_7$. Вычислено, %: С 71.28; Н 3.79; N 2.77.



4'-Гидрокси-1'-(4-метоксифенил)-3'-[(2E)-3-фенилпроп-2-еноил]-1',2,4,5'-тетрагидроспиро[фуру[3,2-с]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (67c): получали согласно общей методике, исходя из 391 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 162 мг (1.0 ммоль) 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-он **P31**. Выход 81%, т.пл. 238–239 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3185, 1839, 1733, 1717, 1670, 1654. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.71 с (3H, OMe), 6.98–7.88 гр.с. (13H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.59 д (1H, COCH=CHPh , $J=15.8$ Гц), 7.73 д (1H, COCH=CHPh , $J=15.8$ Гц). Найдено, %: С 69.03; Н 3.61; N 2.73. $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{NO}_8$. Вычислено, %: С 69.10; Н 3.67; N 2.69.

Синтез 4'-гидрокси-1'-(4-метоксифенил)-3'-циннамоил-2*H*-спиро[фуру[3,2-с]хинолин-3,2'-пиррол]-2,4,5'-(1'*H*,5*H*)-трионов (68).
Общая методика. К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **V** в 10 мл безводного толуола добавляли 4-гидрокси-1,2-дигидрохинолин-2-он **P32**. Реакционную массу кипятили в течение 3–4 часов, затем охлаждали до

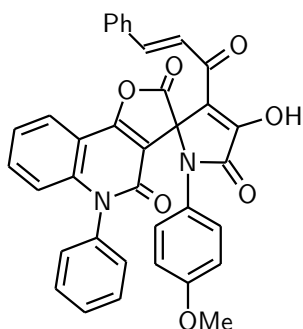
комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



4'-Гидрокси-1'-(4-метоксифенил)-5-метил-3'-циннамоил-2H-спиро[фуоро[3,2-с]хинолин-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'H,5'H)-трион (68a):

получали согласно общей методике, исходя из 391 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 175 мг (1.0 ммоль) 4-гидрокси-1-метил-1,2-дигидрохинолин-2-она (**P32a**).

Выход 78%, т.пл. 297–298°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3187, 1839, 1727, 1662, 1639. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.60 с (3H, Me), 3.68 с (3H, OMe) 6.93–7.82 гр.с. (15H, C₆H₅, 2C₆H₄, CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 182.00, 171.91, 165.84, 159.35, 159.04, 156.80, 156.63, 142.95, 141.02, 134.29, 133.50, 130.76, 129.09, 128.38, 126.43, 123.45, 122.88, 122.76, 116.48, 116.04, 114.96, 109.14, 106.15, 68.96, 55.26, 28.90. Найдено, %: С 69.61; Н 4.17; N 5.20. С₃₁H₂₂N₂O₇. Вычислено, %: С 69.66; Н 4.15; N 5.24.



4'-Гидрокси-1'-(4-метоксифенил)-5-фенил-3'-циннамоил-2H-спиро[фуоро[3,2-с]хинолин-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'H,5'H)-трион (68b):

получали согласно общей методике, исходя из 391 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Vc** и 237 мг (1.0 ммоль) 4-гидрокси-1-фенил-1,2-дигидрохинолин-2-она (**P32b**).

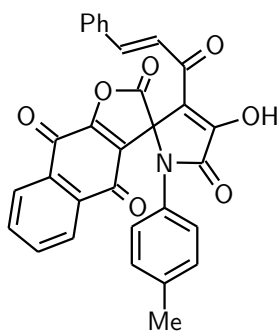
Выход 73%, т.пл. 290–291°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3223, 1839, 1716, 1667, 1639. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.78 с (3H, OMe) 6.73–7.92 гр.с. (20H, 2C₆H₅, 2C₆H₄, CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 182.7, 170.5, 165.3, 160.8, 159.6, 157.0, 144.0, 142.2, 136.0, 134.1, 132.2, 130.2, 129.7, 128.8, 128.6, 128.4, 128.37, 128.3, 128.2, 125.9, 123.01, 122.97, 122.4, 117.2, 116.3, 114.5, 109.7, 105.7, 69.4, 54.9. Найдено, %: С 72.50; Н 4.01; N 4.64. С₃₆H₂₄N₂O₇. Вычислено, %: С 72.48; Н 4.05; N 4.70.

Синтез

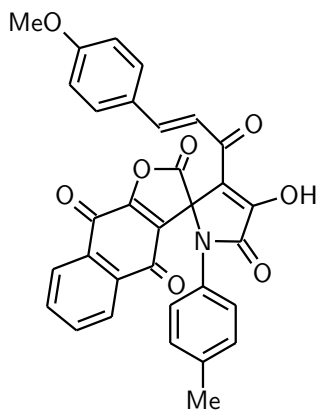
4'-гидрокси-1'-арил-3'-(3-арилпроп-2-еноил)-2H-спиро[нафто[2,3-*b*]фуран-3,2'-пиррол]-2,4,5',9(1'H)-тетраонов (69).

Общая методика. К раствору 1H-пиррол-2,3-диона **V** в 10 мл безводного толуола добавляли 2-гидроксинафтохиноном **P33**. Реакционную массу

кипятили в течение 5–6 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола.



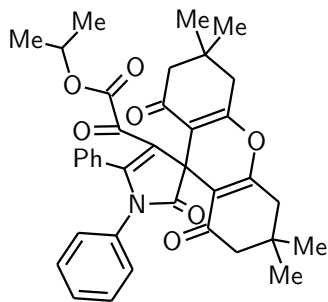
4'-Гидрокси-1'-(4-метилфенил)-3'-(3-фенилпроп-2-еноил)-2H-спиро[нафто[2,3-*b*]фуран-3,2'-пиррол]-2,4,5',9(1'*H*)-тетраон (69a): получали согласно общей методике, исходя из 375 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Vb** и 174 мг (1.0 ммоль) 2-гидроксинафтохиноном **P33**.) Выход 75%, т.пл. 246–247°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2951, 1854, 1732, 1681, 1637. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.25 с (3H, Me), 6.98–8.04 гр.с (15H, C₆H₅ + 2C₆H₄ + CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 20.57, 68.63, 115.35, 122.67, 123.69, 126.18, 126.24, 126.56, 128.15, 128.31, 128.85, 129.05, 130.41, 130.56, 130.70, 131.23, 131.62, 134.49, 134.68, 135.27, 138.63, 142.30, 156.62, 158.77, 166.05, 170.84, 174.33, 179.08, 181.32. Найдено, %: C 71.91; H 3.73; N 2.75. C₃₁H₁₉NO₇. Вычислено, %: C 71.95; H 3.70; N 2.71.



4'-Гидрокси-1'-(4-метилфенил)-3'-(3-(4-метоксифенил)проп-2-еноил)-2H-спиро[нафто[2,3-*b*]фуран-3,2'-пиррол]-2,4,5',9(1'*H*)-тетраон (69b): получали согласно общей методике, исходя из 405 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ve** и 174 мг (1.0 ммоль) 2-гидроксинафтохиноном **P33**.) Выход 72%, т.пл. 232–233°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3296, 1838, 1726, 1681, 1641. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.24 с (3H, Me), 3.80 с (3H, OMe), 6.99–8.04 гр.с (14H, 3C₆H₄ + CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 20.6, 55.4, 68.6, 114.6, 116.0, 116.2, 121.0, 122.5, 126.2, 126.6, 126.9, 130.4, 130.7, 131.2, 131.5, 134.7, 135.3, 138.7, 142.8, 156.6, 157.4, 161.5, 166.0, 170.7, 174.3, 179.1, 181.5. Найдено, %: C 70.15; H 3.89; N 2.55. C₃₂H₂₁NO₈. Вычислено, %: C 70.20; H 3.87; N 2.56.

Синтез спиро[пиррол-3,9'-ксантенов]. Общая методика. К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **II** в 15 мл абсолютного хлороформа добавляли димедон. Реакционную массу кипятили в течение 4 ч, затем растворитель

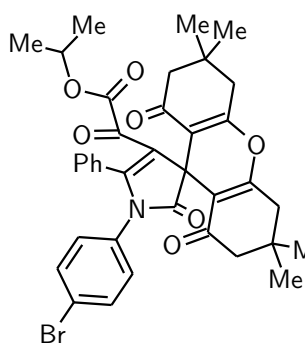
удаляли. Остаток растирали с гексаном. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола.



2-Пропиловый эфир 2-оксо-2-{3',3',6',6'-тетраметил-1',2,8'-триоксо-1,5-дифенил-1,1',2,2',3',4',5',6',7',8'-декагидроспиро[пиррол-3,9'-ксантен]-4-ил}уксусной кислоты (70a): получали согласно общей методике, исходя из 500 мг (1.38 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **IIa** и 387 мг (2.76 ммоль) димедона **P34**. Выход 69%, т.пл. 227–228°C.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1721, 1651. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.86 д (6H, 2CH₃, J = 6.5 Гц), 0.96 с (6H, 2CH₃), 1.07 с (6H, 2CH₃), 2.24 д (3H, CH₂ + CH, J = 16.2 Гц), 2.36 д (3H, CH₂ + CH, J = 16.1 Гц), 2.49 д (1H, CH, J = 18.2 Гц), 2.69 д (1H, CH, J = 18.2 Гц), 4.00 м (1H, OCH), 7.09–7.35 гр.с. (10H, 2C₆H₅). Найдено, %: C 73.15; H 6.12; N 2.28. C₃₇H₃₇NO₇. Вычислено, %: C 73.13; H 6.14; N 2.30.

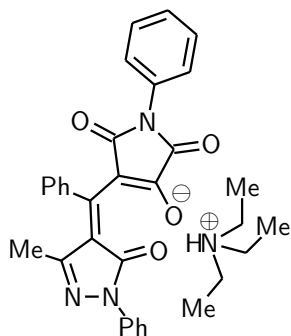
Рентгеноструктурное исследование соединения 70a. Бесцветные хорошо ограненные в виде четырехгранных призм кристаллы C₃₇H₃₇NO₇ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 12.626(2)$, $b = 12.831(2)$, $c = 20.202(4)$ Å, $\beta = 94.37(1)^\circ$, $V = 3263.3(10)$ Å³, $M = 607.68$, $d_{calc.} = 1.237$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2(1)/с. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х кружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении в области углов 1.88–25.02° (99.9% обратного пространства). Всего измерено 7219 отражения, из которых 5739 независимых ($R_{int} = 0.0359$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.085$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [199] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически и уточнялись по принципу «наездника». Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [198] завершено при $R_1 = 0.0478$, $wR_2 = 0.1159$ по 3533 отражениям с $I \leq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0.0894$, $wR_2 = 0.1452$ по всем 5739 отражениям (360 уточняемых параметра). $Goof$ 0.954. Максимальный пик на разностном синтезе электронной плотности равен 0.177 eÅ⁻³.



2-Пропиловый эфир 2-оксо-2-{3',3',6',6'-тетраметил-1',2,8'-триоксо-1-(4-бромфенил)-5-дифенил-1,1',2,2',3',4',5',6',7',8'-декагидро-спиро[пиррол-3,9'-ксантен]-4-ил}уксусной кислоты (70b):

Получали согласно общей методике исходя из 500 мг (1.13 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Id** и 317 мг (2.26 ммоль) димедона **P34**. Продукт чистили перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 81%, т.пл. 267–268°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1717, 1656. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 0.86 д (6H, 2CH₃, $J=6.3$ Гц), 0.95 с (6H, 2CH₃), 1.07 с (6H, 2CH₃), 2.23 д (3H, CH₂ + CH, $J=16.1$ Гц), 2.36 д (3H, CH₂ + CH, $J=16.1$ Гц), 2.49 д (1H, CH, $J=17.8$ Гц), 2.70 д (1H, CH, $J=17.8$ Гц), 4.01 м (1H, OCH), 7.09–7.58 гр.с. (9H, C₆H₅ + C₆H₄). Найдено, %: С 64.65; Н 5.24; N 2.06. С₃₇H₃₆BrNO₇. Вычислено, %: С 64.73; Н 5.28; N 2.04.

Синтез 4-{[(4*Z*)-3-метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиден](фенил)метил}-1-арил-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-олят триэтиламмония (71). *Общая методика.* К раствору 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ic** в 15 мл безводного бензола добавляли пиразол-5-ол **P29** и эквимолярное количество триэтиламина. Реакционную массу кипятили в течение 40 минут и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетона.

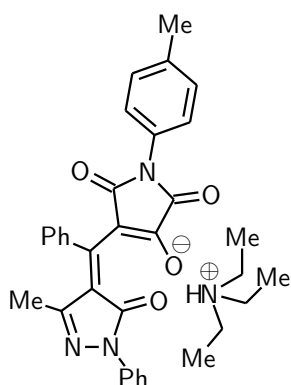


4-{[(4*Z*)-3-Метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиден](фенил)метил}-2,5-диоксо-1-фенил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-олят триэтиламмония (71a): получали согласно общей методике, исходя из 321 мг (1.0 ммоль) 1*H*-пиррол-2,3-диона **Ic** и 174 мг (1.0 ммоль) 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразола-5-ола **P29b**. Продукт чистили перекристаллизацией из смеси ацетона с бензолом, взятыми в соотношении 1

: 1. Выход 89%, т.пл. 206–208°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1750, 1707, 1663. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.14 т (9H, 3CH₂CH₃, $J=6.9$ Гц), 1.39 с (3H, Me), 3.07 к (6H, 3CH₂CH₃, $J=6.9$ Гц), 7.05–8.02 гр.с (15H, 3C₆H₅), 8.81 уш.с (1H, NH). Найдено, %: С 71.95; Н 6.24; N 10.14. С₃₃H₃₄N₄O₄.

Вычислено, %: C 71.98; H 6.22; N 10.17.

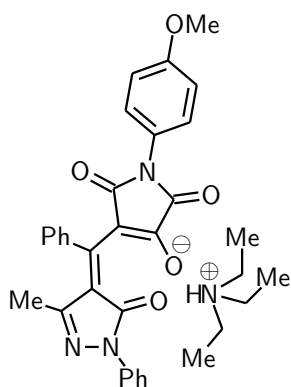
Рентгеноструктурный анализ соединения **71a**. проводили на автоматическом дифрактометре “Xcalibur 3” с CCD детектором (MoK α излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, $\omega/2\Theta$ -сканирование, шаг сканирования 1°) Набор отражений получен и обработан с использованием программного пакета CrysAlis [203]. Структура расшифрована прямым методом и уточнены полноматричным МНК вначале в изотропном, а затем в анизотропном приближении по F2 для всех неводородных атомов по программам SHELXS-97, SHELXL-97 [198]. Часть атомов водорода выявлена в разностном синтезе и включена в уточнение в изотропном приближении, часть помещена в геометрически рассчитанные положения и уточнялись с использованием модели “наездника”. Кристаллы C₃₃H₃₄N₄O₄ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 18.0491(18)$, $b = 15.0300(13)$, $c = 10.7998(12)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.714(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2928.4(5)$ Å³, $d_{calc} = 1.249$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2(1)/c. Всего измерено 11959 отражения, из которых 5828 независимых [R(int) = 0.0441]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.083$ мм⁻¹). Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [198] завершено при R1 = 0.0460, wR2 = 0.1077 по 2626 отражениям с $I \leq 2\sigma(I)$ и R1 = 0.1275, wR2 = 0.1186 по всем отражениям (392 уточняемых параметра). S 1.006. Максимум и минимум остаточной электронной плотности 0.239 и -0.247 еÅ⁻³.



4-{[(4Z)-3-Метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-4-илиден](фенил)метил}-1-(4-метилфенил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-3-олят

триэтиламмония (71b): получали согласно общей методике, исходя из 335 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **Id** и 174 мг (1.0 ммоль) 3-метил-1-фенил-1H-пиразола-5-ола **P29b**. Выход 86%, т.пл. 206–208°С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1750, 1707, 1659. Спектр ЯМР 1H

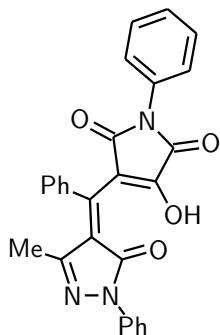
(DMSO-d₆), δ , м.д.: 1.14 т (9H, 3CH₂CH₃, $J=7.3$ Гц), 1.38 с (3H, Me), 2.32 с (3H, Me), 3.07 к (6H, 3CH₂CH₃, $J=7.3$ Гц), 7.03–8.02 гр.с (14H, 2C₆H₅ + C₆H₄), 8.81 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 72.27; H 6.39; N 9.90. C₃₄H₃₆N₄O₄. Вычислено, %: C 72.32; H 6.43; N 9.92.



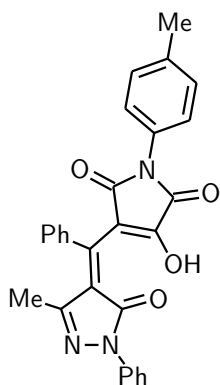
4-{[(4Z)-3-Метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-4-илиден]-(фенил)метил}-1-(4-метокси-фенил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-3-олят триэтиламмония (71c): получали согласно общей методике, исходя из 351 мг (1.0 ммоль) 1H-пиррол-2,3-диона **1e** и 174 мг (1.0 ммоль) 3-метил-1-фенил-1H-пиразола-5-ола **P29b**. Выход 81%, т.пл. 209–211°C.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750, 1703, 1659. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.15 т (9H, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=7.3$ Гц), 1.38 с (3H, Me), 3.07 к (6H, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=7.3$ Гц), 3.77 с (3H, OMe), 6.98–8.02 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), 8.81 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 70.35; H 6.22; N 9.66. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.33; H 6.25; N 9.65.

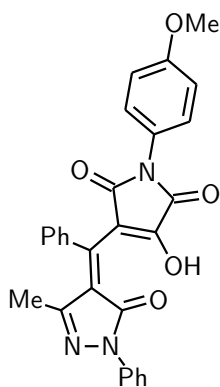
Синтез 3-гидрокси-4-{[(4Z)-3-метил-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиразол-4-илиден]-(фенил)метил}-1-арил-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,5-дион (72). *Общая методика* К раствору соединения **71** в 150 мл кипящей воды приливали 3 мл 5% соляной кислоты. Реакционную массу охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из воды.



3-Гидрокси-4-{[(4Z)-3-метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-4-илиден]-(фенил)метил}-1-фенил-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,5-дион (72a): Получали исходя из 150 мг (0.27 ммоль) соединения **71a**. Продукт чистили перекристаллизацией из смеси ацетона с этилацетатом, взятыми в соотношении 1 : 1. Выход 93%, т.пл. 258–260°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3197, 1779, 1728, 1694. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.51 с (3H, Me), 6.84 уш.с (1H, OH), 6.99–7.88 гр.с (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: C 72.09; H 4.22; N 9.31. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.15; H 4.26; N 9.35.



3-Гидрокси-4-{[(4Z)-3-метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-4-илиден]-(фенил)метил}-1-(4-метилфенил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,5-дион (72b): получали согласно общей методике исходя из 150 мг (0.27 ммоль) соединения **71b** Выход 91%, т.пл. 225–227°C (вода). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3174, 1771, 1717, 1696. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.50 с (3H, Me), 2.34 с (3H, Me), 6.87 уш.с (1H, OH), 7.00–7.87 гр.с (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: C 72.51; H 4.55; N 9.04. $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 72.56; H 4.57; N 9.07.



3-Гидрокси-4-{[(4Z)-3-метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-4-илиден]-(фенил)метил}-1-(4-метоксифенил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-2,5-дион (72c): получали согласно общей методике исходя из 150 мг (0.26 ммоль) соединения **71c** Выход 91%, т.пл. 182–185°C (вода). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3182, 1769, 1721, 1685. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.55 с (3H, Me), 3.83 с (3H, OMe), 7.06–7.90 гр.с (15H, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{OH}$). Найдено, %: C 70.10; H 4.43; N 8.72. $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.14; H 4.41; N 8.76.

Заключение

Анализ результатов проведенных исследований, позволяет выявить следующие направления взаимодействия 4-ацил- и 4,5-диацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с бинуклеофильными реагентами:

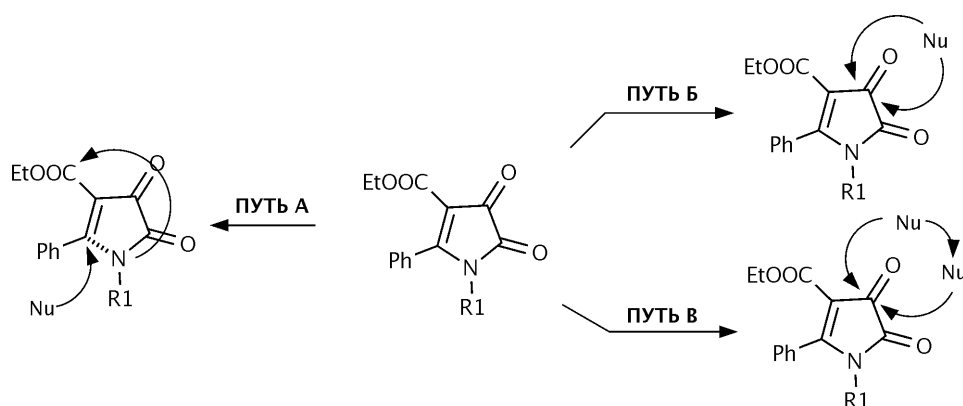
1) Для 4-этоксикарбонил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов:

— **путь А** — присоединение нуклеофильного реагента к атому С5 1*H*-пиррол-2,3-диона, раскрытие цикла по связи N1–С5 и последующая циклизация с участием амидной группы NH и этоксикарбонильной группы (дифенилгуанидин, пиразолят триэтиламмония);

— **путь Б** — присоединение двух нуклеофильных центров реагента к атому С3 1*H*-пиррол-2,3-диона (N-арилзамещенные 5-ти и шестичленные енамины);

— **путь В** — *псевдо*-трёхкомпонентная конденсация с участием кетонной карбонильной группы С3=О 1*H*-пиррол-2,3-дионов (N-арилзамещенные 5-тичленные енамины);

Схема 3.1



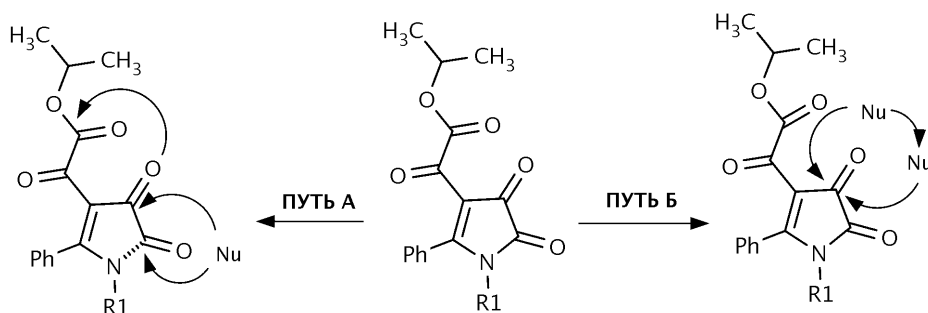
2) для 4-изопропоксалил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов:

— **путь А** — последовательное присоединение нуклеофильного реагента к атому С3 и С2 1*H*-пиррол-2,3-диона, раскрытие цикла по связи N1–С2 и последующая циклизация с участием группы ОН, образовавшей-

ся в результате первоначального присоединения реагента, и сложноэфирной карбонильной группы (тиомочевина, шестичленные енамины);

— **путь Б** — *псевдо*-трёхкомпонентная конденсация с участием кетонной карбонильной группы $C3=O$ *1H*-пиррол-2,3-дионов (димедон);

Схема 3.2



3) для 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов:

— **путь А** — присоединение нуклеофильного реагента к атому $C5$ *1H*-пиррол-2,3-диона, раскрытие цикла по связи $N1-C5$ и последующая циклизация с участием кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента (гидразины);

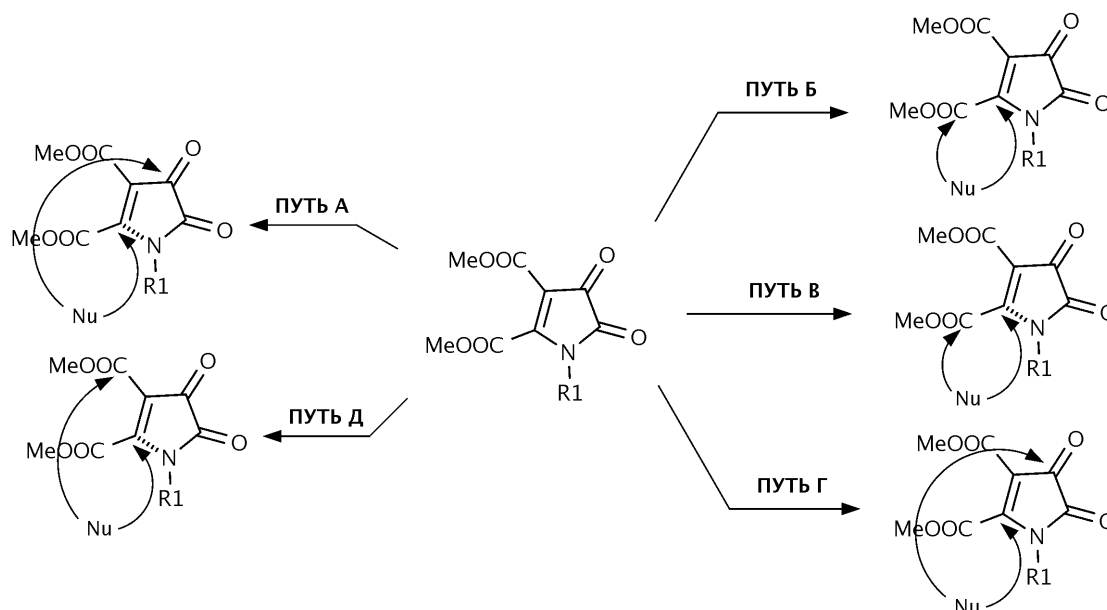
— **путь Б** — присоединение нуклеофильного реагента к атому $C5$ *1H*-пиррол-2,3-диона и последующая циклизация с участием метоксикарбонильной группы, находящейся при этом атоме (мочевина, ациклические и шестичленные енамины);

— **путь В** — присоединение нуклеофильного реагента к атому $C5$ *1H*-пиррол-2,3-диона, циклизация с участием метоксикарбонильной группы, находящейся при этом атоме, и последующее раскрытие пирролидинового цикла по связи $N1-C5$ (*o*-фенилендиамин, *o*-аминодифенол);

— **путь Г** — последовательное присоединение нуклеофильного реагента к атомам $C5$ и $C3$ *1H*-пиррол-2,3-диона (первичные ациклические енаминокетоны);

— **путь Д** — присоединение нуклеофильного реагента к атому $C5$, циклизация с участием метоксикарбонильной группы, находящейся в четвертом положении цикла, и последующее раскрытие пирролидинового цикла по связи $N1-C5$ (пятичленные енамины);

Схема 3.3



4) для 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов:

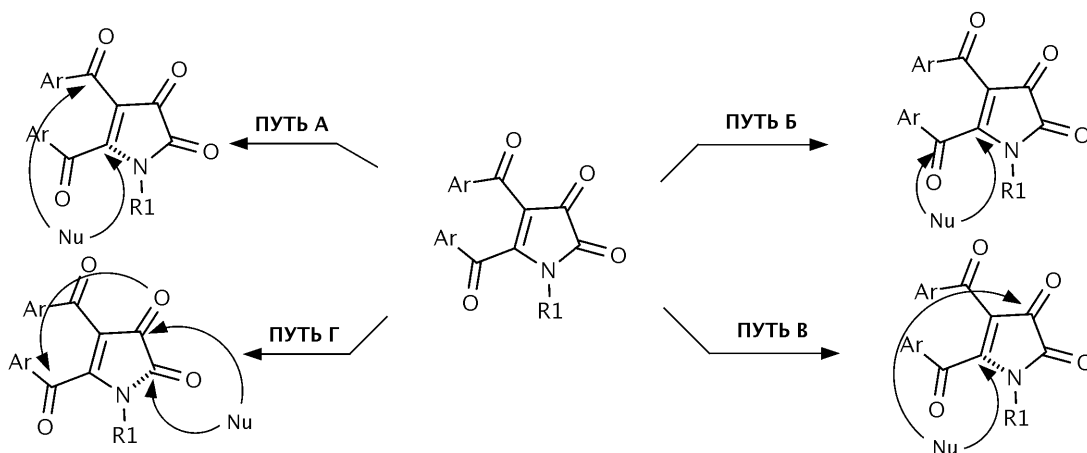
— **путь А** — присоединение нуклеофильного реагента к атому С5, циклизация с участием ароильной группы, находящейся в четвертом положении цикла, и последующее раскрытие пирролидинового цикла по связи N1–С5 (гидразины и первичные пятичленные енамины);

— **путь Б** — присоединение нуклеофильного реагента к атому С5 1*H*-пиррол-2,3-диона и последующая циклизация с участием ароильной группы, находящейся при этом атоме (мочевина, первичные ациклические и шестичленные енамины);

— **путь В** — присоединение нуклеофильного реагента к атому С5 1*H*-пиррол-2,3-диона, раскрытие цикла по связи N1–С5 и последующая циклизация с участием кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента (пятичленные 1,3-*N,N*-бинуклеофилы);

— **путь Г** — последовательное присоединение нуклеофильного реагента к атому С3 и С2 1*H*-пиррол-2,3-диона, раскрытие цикла по связи N1–С2 и последующая циклизация с участием группы ОН, образовавшейся в результате первоначального присоединения реагента, и кетонной карбонильной группы ароильного фрагмента, находившегося в положении 5 исходного цикла (вторичные шестичленные енамины);

Схема 3.4



5) для 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов:

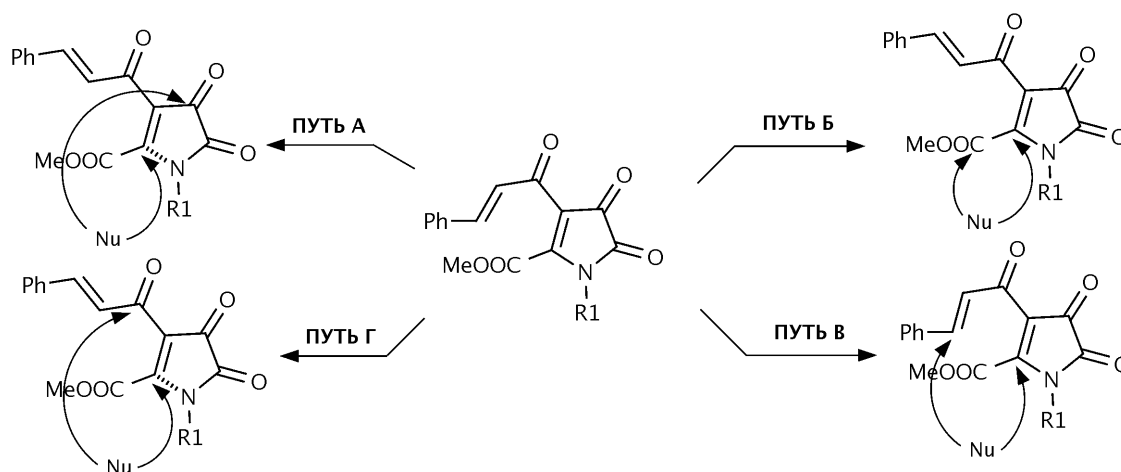
— **путь А** — присоединение нуклеофильного реагента к атому С5 1*H*-пиррол-2,3-диона, раскрытие цикла по связи N1–С5 и последующая циклизация с участием кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента (гидразины);

— **путь Б** — присоединение нуклеофильного реагента к атому С5 1*H*-пиррол-2,3-диона и последующая циклизация с участием метоксикарбонильной группы (мочевина, ациклические, пяти- и шестичленные енамины, а также шестичленные енолы);

— **путь В** — последовательное присоединение нуклеофильного реагента к атому С5 1*H*-пиррол-2,3-диона и двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента (пятичленные енолы);

— **путь Г** — присоединение нуклеофильного реагента к атому С5 1*H*-пиррол-2,3-диона, циклизация с участием кетонной карбонильной группы циннамоильного фрагмента и последующее раскрытие пирролидинового цикла по связи N1–С5 (первичные пятичленные енамины).

Схема 3.5



По результатам работы сделаны следующие выводы:

- Показано, что 4,5-диароил- и 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, как и другие функционально замещенные 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионы, могут быть получены взаимодействием оксалилхлорида с соответствующими енаминами.
- Основным направлением стабилизации имидоилкетенов, полученных термоллизом функционально замещенных 1-арил-1*H*-пирролдионов, является внутримолекулярная циклизация с образованием хинолин-4-онов. В случае 4-циннамоил-1*H*-пирролдионов происходит более глубокая трансформация с участием циннамоильного фрагмента, приводящая к пирано[3,2-*c*]хинолинам.
- 4-Ацилзамещенные 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионы, независимо от структуры заместителя в положении 5 пирролдионного цикла, реагируют с электроноизбыточными диенофилами системой сопряженных связей C5=C4-C=O с образованием пирано[4,3-*b*]пирролов. Реакции проходят диастереоселективно, подчиняясь термодинамическому контролю.
- Мононуклеофильные реагенты при взаимодействии с функционально замещенными 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионами присоединяются к атому C5, реже к атому C2. Аддукты 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с первичными аминами обычно в условиях синтеза под-

вергаются рециклизациям с участием заместителей, находящихся в положении 4 исходных пирролдионов.

- Установлено, что взаимодействие 4,5-диацилзамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов с бинуклеофилами обычно начинается с присоединения реагента к атому C5. Дальнейшее направление трансформации определяется структурой заместителей, строением реагента и в некоторых случаях условиями (температурой) проведения синтеза. Аддукты 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,2-N,N-бинуклеофилами претерпевают рециклизацию с участием заместителя в положении 4 цикла или кетонной карбонильной группы C3=O. Аддукты 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,3-N,N- и 1,3-C,N-бинуклеофилами подвергаются спиро-*бис*-гетероциклизации с участием заместителя в положении 5 цикла, в некоторых случаях при проведении реакции в мягких условиях удается получить продукты присоединения второго нуклеофильного центра реагента к атому C3 пирролдиона. Аддукты 2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионов с пятичленными 1,3-бинуклеофилами рециклизуются с участием заместителя в положении 4 или группы C3=O. В случае взаимодействия пятичленного енамина с 4-циннамоил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионами, помимо основного направления (спиро-*бис*-гетероциклизации), наблюдается циклизация с участием того же нуклеофильного центра реагента и двойной связи C=C циннамоильного фрагмента. Направление трансформации продуктов присоединения циклических енолов к 4-циннамоил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионам определяется размером цикла: пятичленные енолы на второй стадии реакции присоединяются к двойной связи C=C циннамоильного фрагмента, а шестичленные — к метоксикарбонильной группе в положении 5 пирролдионного цикла с последующим отщеплением метанола. Продукты присоединения 1,4-N,N- и 1,4-N,O-бинуклеофилов рециклизуются с участием заместителя в положении 5.
- 4-Изопропоксалил- и 4-этоксикарбонил-5-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионы на первой стадии взаимодействия с 1,3-

бинуклеофилами дают аддукты по группе $C3=O$. Далее продукты присоединения енаминов к 4-этоксикарбонил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионам претерпевают спиро-*бис*-гетероциклизацию с участием арильного заместителя при атоме азота реагента и атома $C3$ пирролдионового цикла, а в случае 4-изопропоксалил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионон подвергаются каскадной рециклизации с участием атома $C2$ и изопропоксикарбонильной группы. Кроме этого в случае 4-этоксикарбонил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,3-дионон обнаружены рециклизации с участием атома $C5$ и этоксикарбонильной группы.

Выявленные закономерности позволяют прогнозировать направление взаимодействия функционально замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионон с нуклеофильными реагентами и могут быть использованы в направленном синтезе азатетероциклических соединений, в том числе алкалоидов и их синтетических аналогов. Однако возможности предложенного подхода к синтезу азатетероциклов далеко не исчерпаны и будут использованы в дальнейшем для поиска новых путей трансформации 1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием нуклеофильных реагентов. В частности, перспективными представляются исследования трехкомпонентных конденсаций с участием 1*H*-пиррол-2,3-дионон; разработка методов перехвата имидаилкетенов, генерируемых термолизом 1-арил-1*H*-пиррол-2,3-дионон; разработка катализаторов, позволяющих изменять направление взаимодействия 1*H*-пиррол-2,3-дионон с нуклеофильными реагентами; разработка методов синтеза 1*H*-пиррол-2,3-дионон с недоступными в настоящее время заместителями и изучение их реакционной способности.

Список литературы

1. Kollenz, G. Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt.: Synthesen von Heterocyclen, 161. Mitt. / G. Kollenz, H. Igel, E. Ziegler // Monatsh. Chem. — 1972. — Bd. 103. — S. 450–459.
2. Tsuda, Y. Thermal Reaction of 1-Phenyl-2-ethoxycarbonyl-3-benzoyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione with Olefins / Y. Tsuda, Y. Horiguchi, T. Sano // Heterocycles. — 1976. — Vol. 4, no. 7. — P. 1237–1242.
3. Kappe, C. O. Methyleneketene–Imidoylketene–Oxoketenimine Rearrangements / C. O. Kappe, G. Kollenz, R. Leung-Tounga, C. Wentrup // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1992. — no. 6. — P. 487–488.
4. Kappe, C. O. Imidoylketene–Azetin-2-one–Oxoketenimine Rearrangements / C. O. Kappe, G. Kollenz, K.-P. Netsch, R. Leung-Tounga, C. Wentrup // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1992. — no. 6. — P. 488–490.
5. Kappe, C. O. A Nitroketene to Nitrile Oxide Transformation / C. O. Kappe, G. Kollenz, C. Wentrup // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1992. — no. 6. — P. 485–486.
6. Ziegler, E. Synthesen von Heterocyclen, CXCVI. Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, XVIII. Zur Reaktion von heterocyclischen Funfring-2,3-dionen mit Phenylisocyanid / E. Ziegler, G. Kollenz, W. Ott // Liebigs Ann. Chem. — 1976. — H. 11. — S. 2071–2082.
7. Briehl, H. Reactive Nitrogenous Molecules from Meldrum's Acid Derivatives, Pyrrole-2,3-diones, and Isoxazolones / H. Briehl, A. Lukosch, C. Wentrup // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49, no. 15. — P. 2772–2779.
8. El-Nabi, H. A. A. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds XXXIX. Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dione with

- Heterocumulenes and Schiff Bases / H. A. A. El-Nabi, G. Kollenz // *Monatsh. Chem.* — 1997. — Bd. 128, H. 4. — S. 381–387.
9. Fulloon, B. Imidoylketene - oxoketenimine rearrangement. Facile 1,3-shift of an alkoxy group / B. Fulloon, H. A.A. El-Nabi, G. Kollenz, C. Wentrup // *Tetrahedron Lett.* — 1995. — Vol. 36, no. 36. — P. 6547–6550.
 10. Lecoq, D. Microwave-Induced Molecular Rearrangements. Flash Thermolysis in the Gas-Phase and in Solution: Synthesis of Quinolones and Naphthyridones / D. Lecoq, B. A. Chalmers, R. N. Veedu, D. B. Kvaskoff, P. V. Bernhardt, C. Wentrup // *Aust. J. Chem.* — 2009. — Vol. 62, no. 12. — P. 1631–1638.
 11. Horiguchi, Y. Dioxopyrrolines. LX. Cycloaddition Reaction of 4-Benzoyl-5-ethoxycarbonyl-1-phenyl-1H-pyrrole-2,3-dione to Olefins: An Inverse-Electron-Demand Hetero Diels-Alder Reaction / Y. Horiguchi, T. Sano, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1996. — Vol. 44, no. 4. — P. 670–674.
 12. Mohri, K. A Synthesis of 4-Quinolone-3-carboxylic Acids via Pyrolysis of N-Aryldioxopyrrolines / K. Mohri, A. Kanie, Y. Horiguchi, K. Isobe // *Heterocycles.* — 1999. — Vol. 51, no. 10. — P. 2377–2384.
 13. George, L. Oxoketene–oxoketene, imidoylketene–imidoylketene and oxoketenimine–imidoylketene rearrangements. 1,3-Shifts of phenyl groups / L. George, K.-P. Netsch, G. Penn, G. Kollenz, C. Wentrup // *Org. Biomol. Chem.* — 2006. — Vol. 4, no. 3. — P. 558–564.
 14. Mosandl, T. Iminopropadienones, $RN=C=C=C=O$: Syntheses and Reactions / T. Mosandl, C. O. Kappe, R. Flammang, Curt Wentrup // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1992. — no. 21. — P. 1571–1573.
 15. Sarıpinar, E. Synthesis and Thermolysis of the 2,3-dihydro-1H-pyrrole-2,3-diones, Pseudopericyclic Reactions of Formyl(N-phenylimidoyl)ketene: Experimental Data and PM3 Calculations. / E. Sarıpinar, S. Karataş // *J. Heterocyclic Chem.* — 2005. — Vol. 42. — P. 787–796.

16. Rao, V. V. R. Synthesis of Fluorinated 2-Phenyl-4-quinolones from Pyrrole-2,3-diones / V. V. R. Rao, C. Wentrup // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. — 2002. — no. 10. — P. 1232–1235.
17. George, Lisa. Imidoylketene dimerization and rearrangement / Lisa George, Paul V. Bernhardt, Klaus-Peter Netsch, Curt Wentrup // Org. Biomol. Chem. — 2004. — Vol. 2, no. 23. — P. 3518–3523.
18. Aliev, Z. G. Chemistry of Acyl(imidoyl)ketenes 4. Synthesis and Crystal and Molecular Structure of 3-Benzoyl-4-benzylamino-5-phenyl-5H-furan-2-one / Z. G. Aliev, O. P. Krasnykh, A. N. Maslivets, O. S. Stepanov, Yu. S. Andreichikov, L. O. Atovmyan // Russ. Chem. Bull. — 1999. — Vol. 48, no. 11. — P. 2127–2130.
19. Aliev, Z. G. Intramolecular Cyclization of Ketene Containing Both Acyl and N-Alkylimidoyl Substituents. Synthesis and Crystal and Molecular Structure of 3-Benzoyl-5-phenyl-2H,4H-furo[3,2-c]isoquinolin-2-one / Z. G. Aliev, O. P. Krasnykh, A. N. Maslivets, Yu. S. Andreichikov, L. O. Atovmyan // Russ. Chem. Bull. — 1997. — Vol. 46, no. 3. — P. 543–545.
20. Lisovenkoa, N. Yu. First Example of Generation of Unsymmetrical Bis(imidoyl)ketene / N. Yu. Lisovenkoa, Z. G. Aliev, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2010. — Vol. 46, no. 6. — P. 942–944.
21. Rao, V. V. R. N-Mesityl-C-acylketenimines: 1,5-Sigmatropic Shifts and Electrocyclization to Quinolines / V. V. R. Rao, B. E. Fulloon, P. V. Bernhardt, R. Koch, C. Wentrup // J. Org. Chem. — 1998. — Vol. 63, no. 17. — P. 5779–5786.
22. Ebner, S. N-Aminopyrroledione–hydrazonoketene–pyrazolium oxide–pyrazolone rearrangements and pyrazolone tautomerism / S. Ebner, B. Wallfisch, J. Andraos, I. Aitbaev, M. Kiselewsky, P. V. Bernhardt, G. Kollenz, C. Wentrup // Org. Biomol. Chem. — 2003. — Vol. 1, no. 14. — P. 2550–2555.
23. Lisowskaya, N. A. New Cyclization Mode of [N-(Diarylmethyleneamino)carbonimidoyl]ketenes: Synthesis of 9H-

- Pyrazolo[3,2-b][1,3]benzoxazines / N. A. Lisowskaya, M. Alajarin, P. Sanchez-Andrada // *Eur. J. Org. Chem.* — 2006. — Vol. 2006, no. 6. — P. 1468–1475.
24. Konyukhova, N. A. Thermal Recyclization of 1-Amino-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones to 2,3-Dihydro-1H-pyrazol-3-ones / N. A. Konyukhova, O. P. Krasnykh, A. N. Maslivets // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* — 2001. — Vol. 37, no. 6. — P. 777–778.
 25. Lisowskaya, N. A. Stabilization of (N-Methyleneamino)imidoylketenes: Synthesis of Dipyrazolo[1,2-a;10,20-d][1,2,4,5]tetrazines / N. A. Lisowskaya, A. N. Maslivets, Z. G. Aliev // *Tetrahedron.* — 2004. — Vol. 60, no. 25. — P. 5319–5323.
 26. Kollenz, G. Zur Reaktion heterocyclischer Fünfring-2,3-dione mit Carbodiimiden – Eine Synthesemöglichkeit für hetero-analoge 7-Desazapurin-Systeme / G. Kollenz, G. Penn, W. Ott, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering // *Chem. Ber.* — 1984. — Bd. 117. — S. 1310–1329.
 27. Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 8. Mitt. (Synthesen von Heterocyclen, 165, Mitt.) / G. Kollenz // *Monatsh. Chem.* — 1972. — Bd. 103. — S. 947–950.
 28. Kollenz, G. Synthesen von Heterocyclen, 149. Mitt.: Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 3. Mitt. / G. Kollenz, E. Ziegler, M. Eder, E. Prewedourakis // *Monatsh. Chem.* — 1970. — Bd. 101. — S. 1597–1605.
 29. Kollenz, G. Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, XIII. Indol-Umlagerung von 1-Diphenylamino-2,3-dihydro-2,3-pyrroldionen / G. Kollenz, Christa Labes // *Liebigs Ann. Chem.* — 1975. — S. 1979–1983.
 30. Kollenz, G. Untersuchungen von Reaktionsmechanismen durch Isotopenmarkierung, II. Zum Mechanismus der Umlagerung von 1-Diphenylamino-2,3-dihydro-2,3-pyrroldionen in Pyrrolo[2,3-b]indole /

- G. Kollenz, C. Labes // *Liebigs Ann. Chem.* — 1976. — H. 1. — S. 174–182.
31. Zur Fischer-Indol-Umlagerung sterisch gehinderter Systeme, 6. Mitt.: Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 22. Mitt. / G. Kollenz // *Monatsh. Chem.* — 1978. — Bd. 109. — S. 249–257.
 32. Kollenz, G. Zum Bildungsweg der Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine aus 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion und Arylisocyanaten / G. Kollenz, G. Penn, G. Dolenz, Y. Akcamur, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering // *Chem. Ber.* — 1984. — Bd. 117. — S. 1299–1309.
 33. Tsuda, Y. Synthesis and Cycloaddition of 3-Phenyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione, a New Dienophile / Y. Tsuda, K. Isobe, A. Ukai // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1971. — no. 23. — P. 1554–1555.
 34. Tsuda, Y. Stereoselective Total Synthesis of the Alkaloid Haemanthamine / Y. Tsuda, K. Isobe // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1971. — no. 23. — P. 1555–1556.
 35. Sano, T. Synthesis of Erythrina and Related Alkaloids. XVI. Diels-Alder Approach: Total Synthesis of dl-Erysotrine, dl-Erythraline, dl-Erysotramidine, dl-8-Oxoerythraline and Their 3-Epimers / T. Sano, J. Toda, N. Kashiwaba, T. Ohshima, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1987. — Vol. 35, no. 2. — P. 479–500.
 36. Sano, Takehiro. Cycloaddition of 2-Phenyl-3-ethoxycarbonyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione with Butadiene. Evidence of [1,3]sigmatropy for Formation of the Diels-Alder Product / Takehiro Sano, Yoshisuke Tsuda // *Heterocycles*. — 1976. — Vol. 4, no. 8. — P. 1361–1366.
 37. Sano, T. Dioxopyrrolines. XLVIII. Regioselective Formation of Hydroindoles via Photochemical and Thermal Cycloaddition Reactions of 5-Aryl-4-ethoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-dione with Isoprene / T. Sano, Y. Horiguchi, S. Kambe, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1990. — Vol. 38, no. 8. — P. 2157–2161.

38. Sano, T. Factors Controlling C=C vs. C=O Attack in Cycloaddition of a 1,3-Diene to an Ambident Dienophile. Diels–Alder Reaction of 2-Phenyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-diones / T. Sano, J. Toda, Y. Tsuda // Chem. Pharm. Bull. — 1983. — Vol. 31, no. 1. — P. 356–359.
39. Tsuda, Y. Δ^2 -Pyrroline-4,5-dione, an Ambient Dienophile in Diels–Alder Reaction / Y. Tsuda, T. Ohshima // Heterocycles. — 1982. — Vol. 19, no. 11. — P. 2053–2056.
40. Mohri, K. Dioxopyrrolines. LXII. Diels–Alder Reaction of 1-Aryl-4- and 5-methoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones with Various 1,3-Dienes / K. Mohri, K. Yokoyama, H. Komiya, Y. Watanabe, Y. Yoshida, K. Isobe, Y. Tsuda // Chem. Pharm. Bull. — 2003. — Vol. 51, no. 5. — P. 502–507.
41. Isobe, K. Dioxopyrrolines. XLIII. Diels–Alder Reaction of 4,5-Diethoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-dione with Butadienes: Synthesis of Polyfunctionalized Hydroindoles / K. Isobe, C. Mohri, H. Sano, K. Mohri, H. Enomoto, T. Sano, Y. Tsuda // Chem. Pharm. Bull. — 1989. — Vol. 37, no. 12. — P. 3236–3238.
42. Novel Heterocycles: A Convenient Synthesis of Pyrrolo[2,3-d]pyrazole; Cycloaddition Reaction of N-Aryl(methyl)pyrrol-2,3-diones to Diazomethane and Olefins / H. A. A. El-Nabi // Tetrahedron. — 1997. — Vol. 53, no. 5. — P. 1813–1822.
43. Cobas, A. Synthesis of 3-Phenylisoquinolones by Reaction of Simple Pyrroline-2,3-diones with Benzyne. New Mechanistic Considerations / A. Cobas, E. Guitián, L. Castedo // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58, no. 11. — P. 3113–3117.
44. Tsuda, Y. Diels–Alder Reaction in a Polar System. Thermal Cycloaddition of 1-Phenyl-2-ethoxycarbonyl-3-benzoyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione with Butadienes / Y. Tsuda, Y. Horiguchi, T. Sano // Heterocycles. — 1976. — Vol. 4, no. 8. — P. 1355–1360.
45. Kollenz, G. Struktur der [4+1]-Cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dione und ihrer Folgeprodukte. - Eine Richtigstellung / G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, K. Peters,

- H. G. von Schnering, H. Quast // *Liebigs Ann. Chem.* — 1980. — H. 11. — S. 1801–1813.
46. Terpetschnig, E. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds - 32. : Photochemical and Thermal 2+2-Cycloadditions of Diphenylketene and Diphenylketen-N-methyl-phenyl-imine to five-membered heterocyclic 2,3-diones / E. Terpetschnig, G. Penn, G. Kollenz, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering // *Tetrahedron*. — 1991. — Vol. 47, no. 18/19. — P. 3045–3058.
 47. Sano, T. Photochemical cycloaddition of 2-phenyl-3-ethoxycarbonyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione with olefins / T. Sano, Y. Tsuda // *Heterocycles*. — 1976. — Vol. 4, no. 7. — P. 1229–1232.
 48. Sano, T. Crystal structure of the photocycloadduct of 1-[4-bromophenyl]-2-phenyl-3-ethoxycarbonyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione with styrene / T. Sano, Y. Tsuda // *Heterocycles*. — 1976. — Vol. 4, no. 7. — P. 1233–1235.
 49. Sano, T. 2-Azabicyclo[3.2.0]heptane-3,4-diones (2). Stereochemistry of the Photo-cycloadducts of 3-Ethoxycarbonyl-2-Phenyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione with Substituted Olefins / T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda // *Heterocycles*. — 1981. — Vol. 16, no. 3. — P. 359–362.
 50. Sano, T. Dioxopyrrolines. XXXVI. [2 +2] Photocycloaddition Reaction of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-1H-pyrrole-2,3-dione to Acyclic Olefins. Structural and Stereochemical Assignment of the Photocycloadducts / T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda, K. Furuhashi, H. Takayanagi, H. Ogura // *Chem. Pharm. Bull.* — 1987. — Vol. 35, no. 1. — P. 9–22.
 51. Sano, T. Dioxopyrrolines. XXXVII. Stereochemical pathways of dioxopyrroline–Olefin Photocycloaddition. Stereochemical selection rule for the photocycloaddition of enone–olefin pairs / T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1987. — Vol. 35, no. 1. — P. 23–34.
 52. Sano, T. Dioxopyrrolines. LIV. Stereochemical Pathway of [2+2] Photocycloaddition Reaction of 4,5-Diethoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-dione to

- Acyclic Olefins / T. Sano, H. Enomoto, Y. Kurebayashi, Y. Horiguchi, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1993. — Vol. 41, no. 3. — P. 471–477.
53. Sano, T. Crystal structure of the photocycloadduct of 1-[4-bromophenyl]-2-phenyl-3-ethoxycarbonyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione with butadiene / T. Sano, Y. Tsuda // *Heterocycles*. — 1976. — Vol. 4, no. 8. — P. 1367–1369.
 54. Sano, T. 2-Azabicyclo[3.2.0]heptane-3,4-diones (5). Stereodependency in Thermal Rearrangement of 7-Vinyl-2-azabicyclo[3.2.0]heptane-3,4-diones and Their Imidates / T. Sano, Y. Horiguchi, S. Kambe, J. Toda, J.-I. Taga, Y. Tsuda // *Heterocycles*. — 1981. — Vol. 16, no. 6. — P. 893–896.
 55. Sano, T. Dioxopyrrolines. XLVII. Thermal Rearrangements of 7-Vinyl Derivatives of 1-Aryl-5-ethoxycarbonyl-2-azabicyclo[3.2.0]heptane-3,4-diones and Their Imidates / T. Sano, Y. Horiguchi, S. Kambe, K. Tanaka, J. Taga, J. Toda, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1990. — Vol. 38, no. 5. — P. 1170–1175.
 56. Sano, T. 2-Azabicyclo[3.2.0]heptane-3,4-diones (6). A Novel Method of Regio-controlled Synthesis of Functionalized Hydroindoles and Erythrinan Derivatives / T. Sano, J. Toda, Y. Horiguchi, K. Imafuku, Y. Tsuda // *Heterocycles*. — 1981. — Vol. 16, no. 9. — P. 1463–1468.
 57. Sano, T. Facile oxy-vinyl [1,3]shift promoted by tetrabutylammonium fluoride: a hydroindole synthesis / T. Sano, J. Toda, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1983. — Vol. 31, no. 8. — P. 2960–2962.
 58. Sano, T. Dioxopyrrolines. XXXII. X-Ray Determination of the Molecular Structure of a Photoadduct of 2-Trimethylsilyloxybutadiene to 3-Ethoxycarbonyl-2-phenyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-dione / T. Sano, J. Toda, Y. Tsuda, K. Yamaguchi, S.-I. Sakai // *Chem. Pharm. Bull.* — 1984. — Vol. 32, no. 8. — P. 3255–3258.
 59. Sano, T. Dioxopyrrolines. L. Skeletal Rearrangements of 7-Vinyl-7-trimethylsilyloxy-5-ethoxycarbonyl-1-phenyl-2-azabicyclo[3.2.0]heptane-3,4-diones under Thermal, Basic, and Acidic

- Conditions / T. Sano, J. Toda, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1992. — Vol. 40, no. 1. — P. 36–42.
60. Sano, T. A New Route to 3,4-Dihydro-2-pyridones from a Dioxopyrroline Derivative / T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda, Y. Itatani // *Heterocycles*. — 1978. — Vol. 9, no. 2. — P. 161–168.
 61. Sano, T. Dioxopyrrolines. XLV. [2+2]Photocycloaddition of 4-Ethoxycarbonyl-5-aryl-1H-pyrrole-2,3-dione to Cyclopentene Derivatives: Formation of Dihydropyridones / T. Sano, Y. Horiguchi, K. Imafuku, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1990. — Vol. 38, no. 2. — P. 366–369.
 62. Sano, T. Dioxopyrrolines. XLI. X-Ray Crystallographic Determination of the Stereochemistry of an Azatricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decane Derivative Obtained by Photocycloaddition of Cyclopentadiene to 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-1H-pyrrole-2,3-dione / T. Sano, Y. Horiguchi, H. Takayanagi, H. Ogura, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1988. — Vol. 36, no. 8. — P. 3130–3133.
 63. Sano, T. Dioxopyrrolines. LIII. Stereochemical Pathway of [2+2] Photocycloaddition Reaction of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-1H-pyrrole-2,3-dione to Cyclic Enol Trimethylsilyl Ethers / T. Sano, M. Hirose, Y. Horiguchi, F. Kiuchi, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1993. — Vol. 41, no. 1. — P. 64–72.
 64. Sano, T. Dioxopyrrolines. LIV. Photocycloaddition Reaction of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-1H-pyrrole-2,3-dione to Dihydrofurans. Formation of a 2,4-Dioxa-10-azatricyclo[6.3.0.0^{3,7}]undecane Ring System / T. Sano, M. Hirose, Y. Horiguchi, H. Takayanagi, H. Ogura, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1987. — Vol. 35, no. 12. — P. 4730–4735.
 65. Sano, T. Dioxopyrrolines. XLVI. Photocycloaddition of 4-Ethoxycarbonyl-5-aryl-1H-pyrrole-2,3-dione to Six-Membered Cycloolefins: Effect of Ring Size on Stereochemical Pathways / T. Sano, Y. Horiguchi, K. Imafuku, M. Hirose, H. Takayanagi, H. Ogura, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1990. — Vol. 38, no. 2. — P. 370–374.

66. Sano, T. The synthesis of azatropolones / T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda // *Heterocycles*. — 1978. — Vol. 9, no. 6. — P. 731–738.
67. Tsuda, Y. Establishment of the structures of azatropolones and their rearrangement products by X-ray analysis / Y. Tsuda, M. Kaneda, T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Iitaka // *Heterocycles*. — 1979. — Vol. 12, no. 11. — P. 1423–1426.
68. Sano, T. Dioxopyrrolines. XXVII. Synthesis of 2-Aryl-3-ethoxycarbonyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-diones / T. Sano, Y. Horiguchi, J. Toda, K. Imafuku, Y. Tsuda // *Chem. Pharm. Bull.* — 1984. — Vol. 32, no. 2. — P. 497–503.
69. Kappe, C. O. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, 37. Substituent Effects on the Site of Nucleophilic Attack at 1H-Pyrrole-2,3-diones / C. O. Kappe, E. Terpetschnig, G. Penn, G. Kollenz, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering // *Liebigs Ann.* — 1995. — H. 3. — S. 537–544.
70. Capuano, L. 1,3-Ambident nucleophile Phosphor-Ylide, V. (2-Iminoethyliden)phosphorane / L. Capuano, B. Dahma, V. Schramm // *Chem. Ber.* — 1986. — Bd. 119. — S. 3536–3543.
71. Kollenz, G. Synthesen von Heterocyclen, CXC. Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, XV. Eine einfache Synthese von 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-1,3-diazepin-2,4,5-trionen / G. Kollenz, E. Ziegler, H. Igel, C. Labes // *Chem. Ber.* — 1976. — Bd. 109. — S. 2503–2509.
72. Ott, W. Synthese von Heterocycle; 195. Reaktionen von cyclischen Oxalyl-Verbindungen; 17. Cyclokondensation von oxalyl-chlorid und malonyl-chlorid mit 1,3-H-aktiven carbonyl-verbindungen / W. Ott, G. Kollenz, E. Ziegler // *Synthesis*. — 1976. — no. 8. — P. 546–547.
73. Zankowska-Jasinska, W. Oxalylchloride in Furan and 1H-Pyrrole-2,3-dione syntheses / W. Zankowska-Jasinska, J. Golus, Z. Kamela, A. Kolaszka // *Pol. J. Chem.* — 1987. — Vol. 61, no. 1-3. — P. 141–143.
74. Krasnykh, O. P. Synthesis of 5-Alkyl-4-polyfluoroacylpyrrole-2,3(1H)-diones / O. P. Krasnykh, N. S. Karpenko, V. I. Filyakova // *Russ. Chem. Bull.* — 2004. — Vol. 53, no. 10. — P. 2340–2341.

75. Sano, T. Dioxopyrrolines. XXIX. Solvolytic Behavior of 3-Ethoxycarbonyl-2-phenyl- Δ^2 -pyrroline-4,5-diones in Protic Solvents / T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda // Chem. Pharm. Bull. — 1985. — Vol. 33, no. 1. — P. 110–120.
76. Sano, T. Synthesis of 2,3-Dialkoxy-1H-pyrrole via Reduction of Dioxopyrroline with Sodium Hydrosulfite / T. Sano, M. Seki, J. Toda, Y. Tsuda // Heterocycles. — 1993. — Vol. 36, no. 11. — P. 2541–2547.
77. Purkayastha, M. L. Cyclocondensation of α -oxoketene N,S-acetals with oxalylchloride. A facile route to 2-(methylthio(hydroxy)amino)-1-substituted pyrrole-4,5-diones / M. L. Purkayastha, M. Chandradekharam, H. Ila, H. Junjappa // Indian J. Chem.: Section B. — 1991. — Vol. 30, no. 7. — P. 646–650.
78. Андрейчиков, Ю. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. V. Синтез 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонилпиррол-2,3-дионов / Ю. С. Андрейчиков, А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, О. П. Красных, А. П. Козлов, Л. А. Перевозчиков // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23, № 7. — С. 1534–1543.
79. Масливец, А. Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. XV. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-2,3-дигидропирролдионов с первичными арилами / А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25, № 8. — С. 1748–1753.
80. Кинетика присоединения спиртов к 4-ароил-5-метоксикарбонил-1-арил-2,3-дигидропиррол-2,3-диолам / А. П. Козлов, Л. П. Перевозчиков, А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24, № 10. — С. 2198–2204.
81. Алиев, З. Г. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура 3,5-дигидрокси-1-дифенилметиленамино-5-метоксикарбонил-4-п-толуоил-2,5-дигидро-2-пирролона / З. Г. Алиев, О. П. Красных, Н. А. Конюхова, А. Н. Масливец, Л. О. Атовмян // ЖСХ. — 2001. — Т. 42, № 5. — С. 1008–1015.

82. Mumm, O. 5-Phenyl-2,3-diketo-pyrrolin, ein dem Isatin entsprechender einkerniger Stoff / O. Mumm, G. Münchmeyer // Ber. — 1910. — Bd. 43, H. 3. — S. 3345–3358.
83. CXII. — The condensation of Amides with esters of acetylenic acids / S. Ruhemann // J. Chem. Soc. of London. — 1909. — Vol. 95. — P. 984–992.
84. Mumm, O. Über 2,3-Dioxo-pyrroline, dem Isatin verwandte einkernige Stoffe / O. Mumm, H. Hornhardt // Ber. — 1937. — Bd. 70, H. 9. — S. 1930–1947.
85. Synthesen von Heterocyclen, CLXIX. Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, IX. Zur Reaktion substituierter 2,3-Dihydropyrrol-2,3-dione mit *o*-Phenylendiamin / G. Kollenz // Liebigs Ann. Chem. — 1972. — Bd. 762. — S. 13–22.
86. L. — Diketodiphenylpyrroline and its Analogues. Part III. / S. Ruhemann // J. Chem. Soc. of London. — 1910. — Vol. 97, no. 569. — P. 462–465.
87. Kollenz, G. Synthesen von Heterocyclen. CC. Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen. XVIII. Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dion mit H-aktiven Nucleophilen / G. Kollenz, E. Ziegler, W. Ott, H. Igel // Z. Naturforsch. — 1976. — Bd. 31B, H. 11. — S. 1511–1514.
88. Масливец, А. Н. Рециклизация 5-амино-4-ацилтетрагидро-2,3-пирролдиона в 4-аминометилен-5-гидрокситетрагидро-2,3-пирролдион в растворе / А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31, № 1. — С. 145.
89. Масливец, А. Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. VIII. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонилпиррол-2,3-дионов с вторичными алифатическими аминами / А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24, № 10. — С. 2205–2212.

90. 1-Aryl-5-methoxypyrrolones as synthons for fused heterocycles / H. A. A. El-Nabi // *Tetrahedron*. — 2002. — Vol. 58, no. 1. — P. 135–141.
91. Disteldorf, W. Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXVII. Addition von Phosphoryldiazoalkanen an cyclische α -Dicarbonylverbindungen und Ringerweiterung der Addukte (Carbeniumionenreaktionen) / W. Disteldorf, M. Regitz // *Liebigs Ann. Chem.* — 1976. — H. 2. — S. 225–240.
92. Алиев, З. Г. Взаимодействие 1-бензил-4-бензоил-5-фенилпиррол-2,3-диона с диэтилацеталем кетена: синтез, кристаллическая и молекулярная структура 1-бензил-4-бензоил-3-гидрокси-5-фенил-5-этоксикарбонилметил-2,5-дигидро-2-пирролона / З. Г. Алиев, А. Н. Масливец, О. Л. Симончик, Ю. Н. Банникова, Л. О. Атовмян // *ЖСХ*. — 2003. — Т. 44, № 4. — С. 769–772.
93. Bhanushali, M. Organocatalyzed enantioselective aldol reaction of 1H-pyrrole-2,3-diones / M. Bhanushali, C.-G. Zhao // *Tetrahedron Lett.* — 2012. — Vol. 53, no. 3. — P. 359–362.
94. CLXXXI. — Diketodiphenylpyrroline and its Analogues / S. Ruhemann // *J. Chem. Soc. of London*. — 1909. — Vol. 95. — P. 1603–1609.
95. Synthesen von Heterocyclen, 150. Mitt.: Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 4. Mitt. / G. Kollenz // *Monatsh. Chem.* — 1971. — Bd. 102. — S. 108–113.
96. Capuano, L. Chemie der 2,3-Dihydro-2,3-diiminofurane / L. Capuano, P. Mörsdorf // *Liebigs Ann. Chem.* — 1982. — H. 12. — S. 2178–2188.
97. Sarıpinar, E. Reactions of Some Pyrrole-2,3-diones with Hydrazine Hydrate and o-Phenylenediamine / E. Sarıpinar, S. Karataş, İ Ö. İlhan // *J. Heterocyclic Chem.* — 2007. — Vol. 44. — P. 1065–1069.
98. Maslivets, A. N. Recyclization of the Pyrrole Ring to a Pyrazole Ring in the Reaction of 4-Acyl-2,3-dihydropyrrole-2,3-dione with Arylhydrazines / A. N. Maslivets, T. M. Popova, Yu. S. Andreichikov // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. — 1991. — Vol. 27, no. 11. — P. 1266.

99. Алиев, З. Г. Взаимодействие 4-изопропоксалил-1,5-дифенил-2,3-дигидро-2,3-пирролдиона с тиосемикарбазидом: синтез, кристаллическая и молекулярная структура (3aS*)(4R*)(6aR*)-4,6а-дигидрокси-4-изопропоксикарбонил-1-тиокарбамоил-3,5-дифенил-1,3а,4,5,6,6а-гексагидропирроло[3,4-d]пиразол-6-она / З. Г. Алиев, А. Н. Масливец, О. И. Иваненко // ЖСХ. — 2004. — Т. 45, № 1. — С. 187–191.
100. Bubnov, N. V. Spiro Heterocyclization of Methyl 3-Aroyl-1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates by the Action of Diphenylguanidine / N. V. Bubnov, E. S. Denislamova, Z. G. Aliev, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2010. — Vol. 46, no. 12. — P. 1891.
101. Bubnov, N. V. Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LXXV. Reaction of Methyl 1-Aryl-3-aroyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with 1,3-Diphenylguanidine. Crystalline and Molecular Structure of 9-Benzoyl-8-hydroxy-2-imino-6-(4-methylphenyl)-1,3-diphenyl-1,3,6-triazaspiro[4.4]non-8-ene-4,7-dione / N. V. Bubnov, E. S. Denislamova, Z. G. Aliev, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2011. — Vol. 47, no. 4. — P. 523–526.
102. Denislamova, E. S. Recyclization of 1H-Pyrrole-2,3-diones into Pyrazolo-[1,5-a]pyrimidines by the Action of Aminopyrazole / E. S. Denislamova, Z. G. Aliev, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2009. — Vol. 45, no. 10. — P. 1572–1573.
103. Denislamova, E. S. Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LXXX. Recyclization of 1H-Pyrrole-2,3-diones into Pyrazolo[1,5-a]pyrimidines by the Action of Pyrazolamine. Crystalline and Molecular Structure of Substituted Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine / E. S. Denislamova, N. V. Bubnov, Z. G. Aliev, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2011. — Vol. 47, no. 9. — P. 1362–1365.
104. Bubnov, N. V. Direct Spiro Heterocyclization of Methyl 3-Aroyl-1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-5-carboxylate by the Action of 3-Amino-1H-inden-1-one / N. V. Bubnov, E. S. Denislamova, Z. G. Aliev,

- A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2012. — Vol. 48, no. 3. — P. 467–468.
105. Bubnov, N. V. Five-Membered 2,3-Dioxoheterocycles: LXXXVI. Spiro-Heterocyclization of 1-Aryl-4-aryl-5-methoxycarbonyl-1*H*-pyrrole-2,3-diones under the Action of 3-Arylamino-1*H*-inden-1-ones. Crystal and Molecular Structure of 4'-Hydroxy-3'-(2,4-dimethylbenzoyl)-1,1'-diphenyl-1*H*-spiro[indeno[1,2-*b*]pyrrole-3,2'-pyrrole]-2,4,5'(1'*H*)-trione / N. V. Bubnov, E. S. Denislamova, P.S. Silaichev, P. A. Slepukhin, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2012. — Vol. 48, no. 05. — P. 694–698.
 106. Bannikova, Yu. N. Spiro-bisheterocyclization of 5-Methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones When Treated With Activated Enamines / Yu. N. Bannikova, A. N. Maslivets // Chemistry of Heterocyclic Compounds. — 2004. — Vol. 40, no. 1. — P. 118–119.
 107. Bannikova, Y. N. Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: XLIX. Reaction of Methyl 1-Aryl-3-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates with N-Substituted 3-Amino-5,5-dimethyl-2-cyclohexenones / Y. N. Bannikova, A. N. Maslivets, Z. G. Aliev // Russ. J. Org. Chem. — 2004. — Vol. 40, no. 12. — P. 1791–1797.
 108. Bannikova, Yu. N. Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LIV. Double Spiro Heterocyclization of Methyl 1-Aryl-3-benzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates with 3-Arylamino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones / Yu. N. Bannikova, A. N. Maslivets, Z. G. Aliev // Russ. J. Org. Chem. — 2007. — Vol. 43, no. 9. — P. 1334–1337.
 109. Denislamova, E. S. Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LXVIII. Three Pathways in the Reaction of Methyl 3-Aryl-1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates with 3-Amino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one / E. S. Denislamova, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2010. — Vol. 46, no. 3. — P. 389–393.

110. Denislamova, E. S. Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LXXVI. Reaction of Methyl 1-Aryl-3-benzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with 6-Amino-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1H,3H)-dione / E. S. Denislamova, N. V. Bubnov, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2011. — Vol. 47, no. 6. — P. 933–936.
111. Bannikova, Y. N. Spiro heterocyclization of 5-methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones by reaction with 1-methyl-3,4-dihydroisoquinoline / Y. N. Bannikova, A. N. Maslivets, Y. S. Rozhkova, Y. V. Shklyayev, Z. G. Aliev // Mendeleev Commun. — 2005. — Vol. 15, no. 4. — P. 158–159.
112. Bannikova, Yu. N. Five-Membered 2,3-Dioxoheterocycles: LVIII. Reaction of Methyl 1-Aryl-3-aroyle-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-carboxylates with Substituted 1-Methyl-3,4-dihydroisoquinolines. New Approach to the Synthesis of Steroid 13-Azaanalogs / Yu. N. Bannikova, Yu. S. Rozhkova, Yu. V. Shklyayev, A. N. Maslivetsa // Russ. J. Org. Chem. — 2008. — Vol. 44, no. 5. — P. 697–700.
113. Bannikova, Yu. N. Spiro Heterocyclization of Methyl 4,5-Dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with Acyclic Enamino Ketones / Yu. N. Bannikova, V. V. Khalturina, E. A. Sedegova, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2007. — Vol. 43, no. 1. — P. 154–155.
114. Bannikova, Y. N. Spiro-bis-heterocyclization of 5-Methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones Effected by Acyclic Enamines / Y. N. Bannikova, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2005. — Vol. 41, no. 11. — P. 1714–1715.
115. Bannikova, Yu. N. Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LV. Reaction of Methyl 1-Aryl-3-aroyle-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with Ethyl 3-Arylamino-2-enoates / Yu. N. Bannikova, E. A. Sedegova, V. V. Khalturina, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2007. — Vol. 43, no. 9. — P. 1338–1341.
116. Denislamova, E. S. Nucleophilic [3+3]-Addition of N-Unsubstituted Enamine to Monocyclic 1H-Pyrrole-2,3-diones / E. S. Denislamova,

- Yu. N. Bannikova, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2008. — Vol. 44, no. 5. — P. 772–773.
117. Denislamova, E. S. Nucleophilic [3+3]-Addition of Heterocyclic Enamine to Monocyclic 1H-Pyrrole-2,3-diones / E. S. Denislamova, Yu. N. Bannikova, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2009. — Vol. 45, no. 8. — P. 1264–1265.
 118. Bannikova, Yu. N. Double Spiro-bis-heterocyclization of 5-Methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrroledione by Treatment with N-Aryl-substituted Dimedone Imine / Yu. N. Bannikova, A. N. Maslivets // Russ. J. Org. Chem. — 2006. — Vol. 42, no. 5. — P. 772–773.
 119. CXXXII. — Cyclic Di- and Tri-ketones. / S. Ruhemann // J. Chem. Soc. of London. — 1910. — Vol. 97. — P. 1438–1449.
 120. Fickentscher, K. Reaktion von (Ethoxymethylen)oxalessigsäure-diethylester mit primären Aminen und Hydrazinen / K. Fickentscher, E. Günther, G. Eckhardt // Chem. Ber. — 1978. — Bd. 111. — S. 2376–2383.
 121. Terpetsehnig, E. Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 26. Mitt. Cyclokondensation von 4,5-substituierten Thiophen- bzw. N-Alkylpyrrol-2,3-dionen mit o-Phenylendiamin / E. Terpetsehnig, W. Ott, G. Kollenz, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering // Monatsh. Chem. — 1988. — Bd. 119. — S. 367–378.
 122. Масливец, А. Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. XXXIX. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил- и 1-арил-4-изопропоксалил-5-фенил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов с о-феннилендиамином / А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, О. И. Иваненко, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31, № 4. — С. 610–615.
 123. Масливец, А. Н. / А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24, № 7. — С. 1565–1566.

124. Масливец, А. Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. ХLI. Взаимодействие 4-ацил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов с *o*-аминотиофенолом / А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, О. И. Иваненко, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31, № 5. — С. 765–768.
125. Масливец, А. Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. XXXI. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонилпиррол-2,3-дионов с *o*-аминофенолом / А. Н. Масливец, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28, № 10. — С. 2141–2148.
126. Maslivets, A. N. Recyclization of Methyl-4-hydroxy-2-(*o*-hydroxyphenylamino)-5-oxo-2,5-dihydropyrrole-2-carboxylate into the Amide of (2-Oxo-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-3-ylidene)pyruvic acid / A. N. Maslivets, L. I. Smirnova, Yu. S. Andreichikov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. — 1991. — Vol. 27, no. 10. — P. 1154.
127. Eistert, B. Reaktionen von Diazoalkanen mit α -Diketonen und Chinonen, XXIV. Synthese und Reaktionen substituierter Pyrrolin-2,3-dione mit Diazoalkanen / B. Eistert, G. W. Müller, T. J. Arackal // Liebigs Ann. Chem. — 1976. — H. 6. — S. 1023–1030.
128. Масливец, А. Н. Региоселективное восстановление 1-бензил-4-бензоил-5-фенил-2,3-дигидро-2,3-пирролдиона формамидом / А. Н. Масливец, О. П. Красных, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24, № 10. — С. 2233–2234.
129. Sano, T. Oxidation of Dioxopyrroline with *m*-Chloroperbenzoic Acid: Selective Formation of 2,3-Dioxo-1,4-oxazine / T. Sano, K. Amano, M. Seki, H. Hirota, J. Toda, F. Kiuchi, Y. Tsuda // Heterocycles. — 1994. — Vol. 37, no. 1. — P. 523–528.
130. Алиев, З. Г. Взаимодействие 4,5-дифенил-2,3-дигидропиррол-2,3-диона с этоксикарбонилметилентрифенилфосфораном: синтез и кристаллическая структура 4,5-дифенил-*Z*-2-этоксикарбонилметилен-2,3-дигидропиррол-3-она / З. Г. Алиев, А. Н. Масливец, О. Л. Симончик, Т. Г. Конюхова, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян // Изв. АН. Сер. Хим. — 1995. — № 8. — С. 1556–1558.

131. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXIII. Синтез и термолиз 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов / П. С. Силайчев, Н. В. Кудреватых, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 02. — С. 259–262.
132. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXV. Синтез 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов и их взаимодействие с 3-амино-5,5-диметил-2-циклогекс-2-ен-1-онами. Кристаллическая и молекулярная структура 4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидро-спиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1*H'*,5*H*)-триона / П. С. Силайчев, В. О. Филимонов, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 04. — С. 563–567.
133. Железнова, М. А. Синтез, термолитические и нуклеофильные реакции 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Железнова Мария Александровна. — 2013. — 148 с.
134. Масливец, А. Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XII. Термолиз 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов / А. Н. Масливец, О. П. Красных, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25, № 5. — С. 1045–1053.
135. Бабкина, Н. В. Синтез и исследование химических превращений 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Бабкина Наталья Валерьевна. — 2013. — 107 с.
136. Филимонов, В. О. Синтез, термолитические и нуклеофильные превращения 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Филимонов Валерий Олегович. — 2014. — 158 с.
137. Дмитриев, М. В. Региоселективное [4+2]-циклоприсоединение сти-рола к 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-диолам / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2009. — Т. 45, № 12. — С. 1874.

138. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXIV. [4+2]-Циклоприсоединение стирола к 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионам. Кристаллическая и молекулярная структура 7а-(2,5-диметилбензоил)-4-(2,5-диметилфенил)-1-(4-метоксифенил)-6-фенил-7,7а-дигидропирано[4,3-*b*]пиррол-2,3(1*H*,6*H*)-диона / П. С. Силайчев, Н. В. Кудреватых, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 02. — С. 263–266.
139. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXVII. [4+2]-Циклоприсоединение алкилвиниловых эфиров и 3,4-дигидро-2*H*-пирана к 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионам / П. С. Силайчев, Н. В. Кудреватых, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 08. — С. 1106–1108.
140. Силайчев, П. С. [4+2]-Циклоприсоединение алкилвиниловых эфиров к 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионам / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2009. — Т. 45, № 10. — С. 1582.
141. Breitmaier E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry: A Practical Guide. Third revised edition. University of Bonn, Germany John Wiley & Sons Ltd, 2002. P. 44.
142. Силайчев, П. С. Рециклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ариламинов / П. С. Силайчев, Н. В. Кудреватых, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2010. — Т. 46, № 07. — С. 1101–1102.
143. Силайчев, П. С. Рециклизация 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ариламинов / П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2008. — Т. 44, № 12. — С. 1870–1871.
144. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LXVII. Пирролдион-пирролдионовая рециклизация изопропил 2-(1-арил-4,5-диоксо-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил)-2-оксоацетатов под действием ариламинов. Кристаллическая и молекулярная структура (*Z*)-изопропил 2-гидрокси-4,5-диоксо-1-фенил-3-(фенил(фениламино)метил)пирролидин-2-карбоксилата /

- П. С. Силайчев, М. В. Дмитриев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2010. — Т. 46, № 02. — С. 261–264.
145. Дмитриев, М. В. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXI. Рециклизация 1-арил-4-изопропоксалил-5-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием алкиламинов / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 01. — С. 94–96.
 146. Дмитриев, М. В. Исследование взаимодействия 4-изопропоксалил- и 4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионон с нуклеофильными реагентами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Дмитриев Максим Викторович. — 2011. — 142 с.
 147. Силайчев, П. С. Рециклизация 4,5-диароилзамещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием бензилгидразина / П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2009. — Т. 45, № 08. — С. 1276–1277.
 148. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXII. Рециклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием замещенных гидразинов. Кристаллическая и молекулярная структура *N*-(4-метоксифенил)амида 2-(1-бензил-3-бензоил-5-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)-2-оксоуксусной кислоты / П. С. Силайчев, Н. В. Кудреватых, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2010. — Т. 46, № 10. — С. 1540–1543.
 149. Силайчев, П. С. Рециклизация 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием монозамещенных гидразинов / П. С. Силайчев, М. А. Чудинова, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 08. — С. 1245–1246.
 150. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXII. Рециклизация 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием монозамещенных гидразинов. Кристаллическая и молекулярная структура диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-1*H*-пиразол-3,4-дикарбоксилата / П. С. Силайчев, М. А. Чудинова,

- П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 01. — С. 114–117.
151. Silaichev, P. S. Recyclization of methyl 1-aryl-3-cinnamoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates in reaction with monosubstituted hydrazines / P. S. Silaichev, V. O. Filimonov, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, A. N. Maslivets // ARKIVOC. — 2015. — Vol. 2015, no. V. — P. 259–265.
 152. Метил 5-(арилкарбамоил)-1-(бензил и фенил)-4-циннамоил-1H-пиразол-3-карбоксилаты, проявляющие анальгетическую активность, и способ их получения / П. С. Силайчев, В. О. Филимонов, А. Н. Масливец, Р. Р. Махмудов; заявл. 06.06.2014; опубл. 10.05.2016. Бюл. № 13. 2016.
 153. Дмитриев, М. В. Рециклизация 4-изопроксалил-1H-пиррол-2,3-диона под действием тиомочевины / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 04. — С. 620–622.
 154. Kalme, Z. A. Nucleophilic substitution reactions in 2-chloropyridines and 2,5-dioxo-1,2,5,7-tetrahydro-1H-furo[3,4-b]pyridines / Z. A. Kalme, B. Roloff, Yu. E. Pelcher, Yu. Yu. Popelis, F. Khagen, G. Ya. Dubur // Chemistry of Heterocyclic Compounds. — 1992. — Vol. 28, no. 9. — P. 1031–1035.
 155. Силайчев, П. С. Рециклизация 4,5-диароил-1H-пиррол-2,3-дионов под действием аминопиразола / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2013. — Т. 49, № 05. — С. 792–793.
 156. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. XCIV. Рециклизация 4,5-диароил-1H-пиррол-2,3-дионов под действием 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридина. Кристаллическая и молекулярная структура замещённого пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидина / П. С. Силайчев, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2013. — Т. 49, № 08. — С. 1219–1222.

157. N-Арил-2,3-диароил-8,10-диметилпиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-4-карбоксамида и способ их получения / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец; заявл. 07.02.2012; опубл. 10.04.2013. Бюл. № 10. 2013.
158. Силайчев, П. С. Рециклизация 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием *o*-аминофенола / П. С. Силайчев, М. В. Дмитриев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2009. — Т. 45, № 09. — С. 1427–1428.
159. Силайчев, П. С. Spiro-гетероциклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ациклического енамина / П. С. Силайчев, Н. В. Кудреватых, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 10. — С. 1572–1573.
160. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. ХСIII. Spiro-гетероциклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ациклического енамина. Кристаллическая и молекулярная структура замещенного 1,7-дiazаспиро[4.4]нонана / П. С. Силайчев, Н. В. Кудреватых, П. А. Слепухин А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2013. — Т. 49, № 06. — С. 876–879.
161. Этил 1,6-диарил-4-ароил-3-гидрокси-2-оксо-8-фенил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбоксилаты и способ их получения / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец, Р. Р. Махмудов; заявл. 14.04.2011; опубл. 20.11.2012. Бюл. № 32. 2012.
162. Reynolds, G. A. Cocndensation of nitriles having α -hydrogen to form β -iminonitriles, cyclic trimers, and substituted 2-hydroxy-4-aminopyridines / G. A. Reynolds, W. J. Humphlett, F. W. Swamer, C. R. Hauser // J. Org. Chem. — 1951. — Vol. 16, no. 2. — P. 165–172.
163. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы СIII. Spiro-бис-гетероциклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием нитрила 3-аминобут-2-еновой кислоты / П. С. Силайчев, Ю. Г. Степанян, Н. В. Кудреватых, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2014. — Т. 50, № 06. — С. 860–862.

164. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. ХС. Взаимодействие 4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионон с енаминоэфирами. Кристаллическая и молекулярная структура 4-метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилата / П. С. Силайчев, М. А. Чудинова, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 11. — С. 1445–1448.
165. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXIX. Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон с 4-ариламинопент-3-ен-2-онами. Кристаллическая и молекулярная структура 9-ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-диона / П. С. Силайчев, В. О. Филимонов, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 10. — С. 1334–1337.
166. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы С. Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон с ациклическими енаминами / П. С. Силайчев, В. О. Филимонов, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2014. — Т. 50, № 03. — С. 416–420.
167. Силайчев, П. С. [3+3]-Нуклеофильное присоединение ациклических енаминокетонон к 4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионам / П. С. Силайчев, М. А. Чудинова, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2012. — Т. 48, № 10. — С. 1380–1381.
168. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. CVIII. [3+3]-Нуклеофильное присоединение ациклических енаминокетонон к 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионам. Кристаллическая и молекулярная структура замещенных 2,6-дiazабицикло[3.2.1]окт-3-енон / П. С. Силайчев, М. А. Железнова, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2014. — Т. 50, № 11. — С. 1608–1611.
169. Диметил 4-ацил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-6-фенил-2,6-дiazабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоксилаты и способ их получения / П. С. Силайчев, Р. Р. Махмудов, А. Н. Масливец; заявл. 29.12.2011; опубл. 10.04.2013. Бюл. № 10. 2013.

170. Силайчев, П. С. Spiro-бис-гетероциклизация 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-диона под действием карбоциклического енамина / П. С. Силайчев, М. А. Чудинова, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 10. — С. 1570–1571.
171. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXI. Взаимодействие 4,5-ди(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов с *N*-замещенными 3-амино-5,5-диметил-2-циклогекс-2-ен-1-онами. Кристаллическая и молекулярная структура метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-ди(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилата / П. С. Силайчев, М. А. Чудинова, П. А. Слепухин, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 11. — С. 1682–1686.
172. 1'-Арил-1-бензил-4'-гидрокси-6,6-диметил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионы и 1,1'-диарил-4'-гидрокси-6,6-диметил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1',5*H*)-трионы, проявляющие анальгетическую активность, и способ их получения / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец, В. О. Филимонов, Р. Р. Махмудов; заявл. 27.04.2012; опубл. 20.06.2014. Бюл. № 17. 2014.
173. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LXIII. Каскадная рециклизация изопропил 2-(1-арил-4,5-диоксо-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил)-2-оксоацетатов под действием циклических енаминов. Кристаллическая и молекулярная структура (*Z*)-1'-бензил-6',6'-диметил-3-(фенил(фениламино)метилен)-6',7'-дигидро-3*H*-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'*H*,5'*H*)-тетраона / П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2009. — Т. 45, № 01. — С. 130–133.
174. (*Z*)-1'-*R*-6',6'-Диметил-3-(фенил(ариламино)метилен)-6',7'-дигидро-3*H*-спиро[фуран-2,3'-индол]-2',4,4',5(1'*H*,5'*H*)-тетраоны и способ их получения / А. Н. Масливец, П. С. Силайчев, З. Г. Алиев; заявл. 07.06.2008; опубл. 27.08.2009. Бюл. № 24. 2009.

175. Силайчев, П. С. Spiro-гетероциклизация 1*H*-пиррол-2,3-диона под действием 1,5-бинуклеофила / П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2009. — Т. 45, № 07. — С. 1125–1126.
176. Силайчев, П. С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXX. Spiro-гетероциклизация 1*H*-пиррол-2,3-диона под действием 1,5-бинуклеофила. Кристаллическая и молекулярная структура этил 1'-бензил-3,3-диметил-7-метокси-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1*H*-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилата / П. С. Силайчев, М. В. Дмитриев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2010. — Т. 46, № 08. — С. 1173–1176.
177. Этил 1'-бензил-3,3-диметил-1,2'-диоксо-5'-фенил-1',2,2',3,4,10-гексагидро-1*H*-спиро[акридин-9,3'-пиррол]-4'-карбоксилаты и способ их получения / А. Н. Масливец, П. С. Силайчев, Р. Р. Махмудов, М. В. Дмитриев, А. Н. Федоровцева; заявл. 18.12.2008; опубл. 27.04.2010. Бюл. № 12. 2010.
178. Силайчев, П. С. Spiro-гетероциклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием гетероциклического енамина / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2013. — Т. 49, № 06. — С. 958–959.
179. 1,6'-Диарил-3-ароил-4-гидрокси-1',3'-диметилспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-*d*]пиримидин]-2',4',5(1*H*,1'*H*,3'*H*)-трионы и способ их получения / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец, Р. Р. Махмудов; заявл. 07.02.2012; опубл. 27.12.2013. Бюл. № 36. 2013.
180. Silaichev, P. S. Spiroheterocyclization of Methyl 1-Aryl-3-cinnamoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates by the Action of 3-(Arylamino)-1*H*-inden-1-ones / P. S. Silaichev, V. O. Filimonov, P. A. Slepukhin, A. N. Maslivets // Molecules. — 2012. — Vol. 17, no. 12. — P. 13787–13794.
181. Дмитриев, М. В. Spiro-гетероциклизация 1*H*-пиррол-2,3-диона под действием 3-ариламино-1*H*-инден-1-онов / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 02. — С. 309–310.

182. Дмитриев, М. В. Реализация двух направлений спирогетероциклизации 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием 3-ариламино-1*H*-инден-1-онов / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // Изв. АН. Сер. Хим. — 2012. — № 01. — С. 58–62.
183. Этил 2',7-диоксо-5'-фенил-1,6-дигидро-1'*H*-спиро{индено[1,2-*b*]-хинолин-6,3'-пиррол}-4'-карбоксилаты и способ их получения / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, Р. Р. Махмудов, А. Н. Масливец; заявл. 07.12.2010; опубл. 20.06.2012. Бюл. № 17. 2012.
184. Дмитриев, М. В. Трёхкомпонентная спирогетероциклизация 1*H*-пиррол-2,3-диона под действием 3-ариламино-1*H*-инден-1-онов / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2011. — Т. 47, № 12. — С. 1866–1867.
185. Синтезы гетероциклических соединений. — Вып. 10. — Ереван, 1972. С. 77–79.
186. Силайчев, П. С. Новое направление взаимодействия 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,3-СН,НН-бинуклеофилом / П. С. Силайчев, Н. В. Бубнов, В. О. Филимонов, Е. С. Денисламова, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2013. — Т. 49, № 08. — С. 1260–1261.
187. Метил 3-метил-5-[2-(4-ариламино)-2-оксоацетил]-1,6-дифенил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилаты и метил 3-метил-5-[2-(4-ариламино)-2-оксоацетил]-6-стирил-1-фенил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилаты и способ их получения / А. Н. Масливец, Н. В. Бубнов, П. С. Силайчев, В. О. Филимонов, Р. Р. Махмудов; заявл. 31.07.2012; опубл. 10.10.2013. Бюл. № 28. 2013.
188. 2-(6-Арил-4-ароил-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)-2-оксо-*N*-арилацетамиды и способ их получения / П. С. Силайчев, А. Н. Масливец, Р. Р. Махмудов; заявл. 07.02.2012; опубл. 27.09.2013. Бюл. № 27. 2013.
189. Teeters, W. O. A New Preparation of Ninhydrin / W. O. Teeters, R. L. Shriner. — 1933. — Vol. 55, no. 7. — P. 3026–3028.

190. Silaichev, P. S. Diastereoselective Synthesis of Indolindiones by Formal [5+1] Double Michael Cycloaddition to 4-Cinnamoylpyrrolediones / P. S. Silaichev, V. O. Filimonov, P. A. Slepukhin, M. Rubin, A. N. Maslivets // *Eur. J. Org. Chem.* — 2015. — Vol. 2015, no. 12. — P. 2739–2744.
191. Метил 1-арил-3-гидрокси-3'-метил-2,4,5'-триоксо-6-фенил-2,4,5,6-тетрагидро-5'H-спиро[индол-7,4'-изоксазол]-7a(1H)-карбоксилаты], метил 1-арил-(1'-фенил и 1'-бензил)-3-гидрокси-3'-метил-2,4,5'-триоксо-6-фенил-1',2,4,5,5',6'-гексагидроспиро[индол-7,4'-пиразол]-7a(1H)-карбоксилаты и метил 1'-арил-3'-гидрокси-1,2',3,4'-тетраоксо-6'-фенил-1,2',3,4',5',6'-гексагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7a'(1'H)-карбоксилаты, проявляющие анальгетическую активность, и способ их получения / П. С. Силайчев, В. О. Филимонов, А. Н. Масливец, Р. Р. Махмудов; заявл. 06.06.2014; опубл. 20.03.2016. Бюл. № 8. 2016.
192. Xu, Cun-Jin. Synthesis and Crystal Structure of 5-Chloro-3-Methyl-1-Phenyl-1H-Pyrazole-4-Carbaldehyde / Cun-Jin Xu, Yan-Qin Shi // *J. Chem. Crystallogr.* — 2011. — Vol. 41, no. 12. — P. 1816–1819.
193. Katritzky, A.R. The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings—III / A.R. Katritzky, S. Oksne, A.J. Boulton // *Tetrahedron.* — 1962. — Vol. 18, no. 6. — P. 777–790.
194. Naveen, S. Crystal structure of 3-nitro-4-hydroxycoumarin / S. Naveen, P. Adlakha, K. Upadhyay, A. Shah, S. M. Anandalwar, S. Prasad // *X-Ray Struct. Anal. Online.* — 2006. — Vol. 22, no. 4. — P. x103–x104.
195. Dubovtsev, A. Yu. Spiro-condensation of 5-methoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones with cyclic enoles to form spiro substituted furo[3,2-c]-coumarins and quinolines / A. Yu. Dubovtsev, P. S. Silaichev, M. A. Nazarov, M. V. Dmitriev, A. N. Maslivets, M. Rubin // *RSC Adv.* — 2016. — Vol. 6. — P. 84730–84737.
196. 1'-Арил-4'-гидрокси-3'-циннамоил-2H,4H-спиро[фуоро[3,2-c]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'H)-трионы, проявляющие анальгетическую

- активность, и способ их получения / П. С. Силайчев, В. О. Филимонов, А. Н. Масливец, Р. Р. Махмудов; заявл. 03.06.2014; опубл. 20.03.2016. Бюл. № 8. 2016.
197. Дмитриев, М. В. Трёхкомпонентная спиро-гетероциклизация 1Н-пиррол-2,3-дионон под действием димедона / М. В. Дмитриев, П. С. Силайчев, А. Н. Масливец // ЖОрХ. — 2014. — Т. 50, № 10. — С. 1557–1558.
 198. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Göttingen, Germany, 1997.
 199. Altomare, A. Completion and refinement of crystal structures with *SIR92* / A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi // Journal of Applied Crystallography. — 1993. — Vol. 26, no. 3. — P. 343–350.
 200. *CrysAlisPro*, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET), Agilent Technologies.
 201. A short history of *SHELX* / George M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A. — 2008. — Vol. 64, no. 1. — P. 112–122.
 202. *CrysAlisPro*, Version 1.171.36.28 (release 01-02-2013 CrysAlis171.NET), Agilent Technologies.
 203. *CrysAlisPro*, Version 171.33.66 // Oxford Diffraction Ltd.