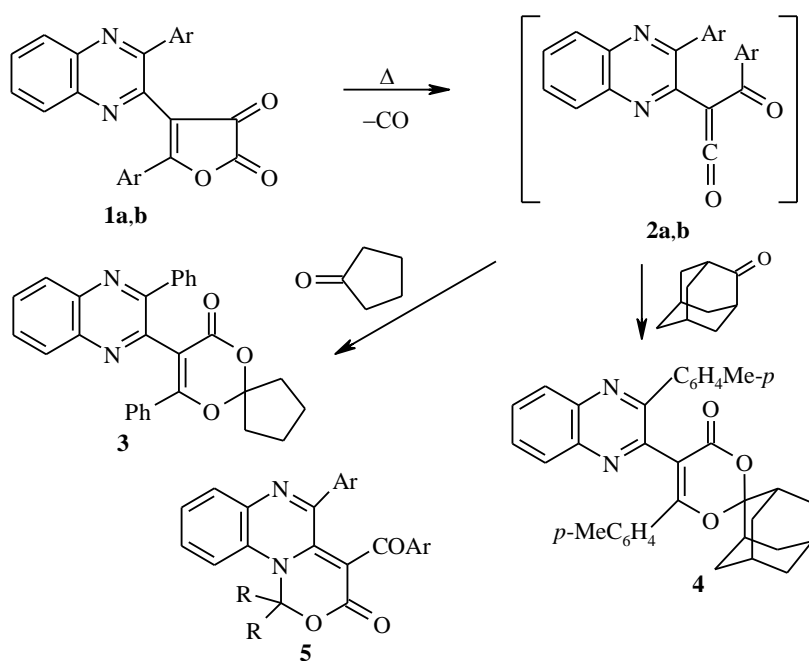


РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ К АЦИЛ(ИМИДОИЛ)КЕТЕНАМ

Ключевые слова: ароил(имидоил)кетены, ароил(хиноксалинил)кетены, 2,3-дигидро-2,3-фурандионы, циклические кетоны, циклоприсоединение.

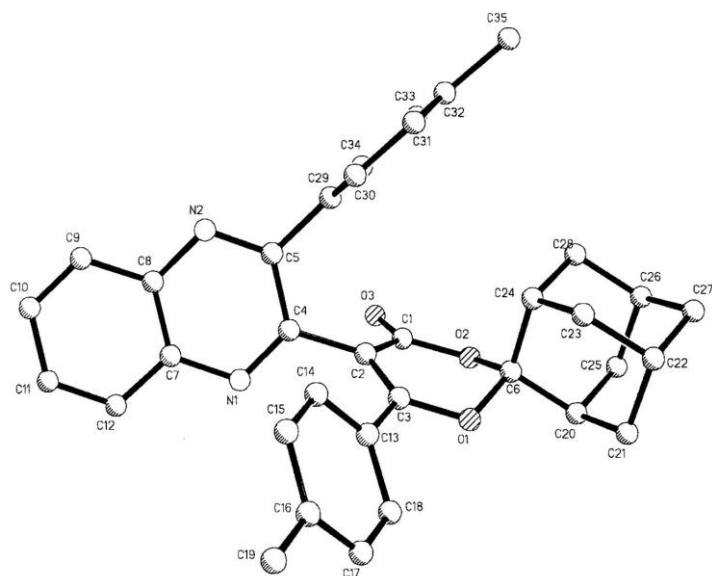
Замещенные 5-арил-4-хиноксалинил-2,3-дигидро-2,3-фурандионы [3-арил-2-(2-арил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-3-фурил)хиноксалины] **1a,b** при термо-лизе подвергаются декарбонилированию и генерируют 3-арил-2-хиноксалинил(ароил)кетены **2a,b** (представители класса ароил(имидоил)кетенов). Последние в отсутствие других партнеров по взаимодействию вступают в реакцию [4+2]-циклодимеризации, причем одна молекула кетена участвует в ней в качестве диенофила связью C=C кетенового фрагмента, а другая в качестве диена – сопряженной системой связей C=C–C=N имидо-илкетенового фрагмента [1].

Нам удалось осуществить "перехват" ароил(имидоил)кетенов **2a,b** циклическими кетонами (циклопентанонем, адамантанонем) и получить с хорошими выходами соответствующие [4+2]-циклоаддукты – замещенные 6-арил-5-хиноксалинил-4Н-1,3-диоксин-4-оны **3, 4**.



1, 2 a Ar = Ph, b Ar = *p*-MeC₆H₄

Спектральные характеристики соединений **3, 4**, а также данные РСА соединения **4** позволяют отвергнуть для них изомерные структуры **5** и свидетельствуют, что, в отличие от реакции циклодимеризации [1], ароил(имидоил)кетены **2a,b** участвуют в реакции циклоприсоединения с циклическими кетонами по связи C=O последних только в качестве диенов – сопряженной системой связей C=C–C=O ароилкетенового фрагмента.



Общий вид молекулы 4

Хорошо ограненные кристаллы $C_{35}H_{32}N_2O_3$ триклинные: $a = 10.678(2)$, $b = 11.288(2)$, $c = 13.363(3)$ Å, $\alpha = 108.070(3)$, $\beta = 110.97(3)$, $\gamma = 95.02(3)^\circ$, $V = 1393.6(5)$ Å³, $M = 528.63$, $Z = 2$, $d_{\text{ввч}} = 1.260$ г/см³, пространственная группа $P-1$. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены в автоматическом 4- θ -кружном дифрактометре KM-4 (KUMA DIFFRACTION), CuK_{α} -излучении в интервале углов $3.8 < \theta < 80.2^\circ$. Структура определена прямым статистическим методом. Все атомы водорода, включая атомы водорода метильных групп, объективно локализованы из разностей синтезов электронной плотности. Полноматричное анизотропное (атомы Н – изотропное) уточнение МНК завершено при $R = 0.0421$ по 3343 отражениям с $I > 2\sigma(I)$ из общего массива 5200 измеренных отражений. $GoF = 0.966$. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.635$ мм⁻¹). Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX 97.

Длины связей диоксинового цикла ($O_{(1)}-C_{(2)}$ 1.433; $C_{(2)}-O_{(3)}$ 1.437; $O_{(3)}-C_{(4)}$ 1.338; $C_{(4)}-C_{(5)}$ 1.457; $C_{(5)}-C_{(6)}$ 1.354; $C_{(6)}-O_{(1)}$ 1.357 Å) и двух спиро-связей адамантильного фрагмента (1.511 и 1.525 Å) близки к наблюдаемым обычно.

4-Оксо-6-фенил-5-(3-фенил-2-хиноксалинил)-4Н-1,3-диоксин-2-спироциклопентан (3). Раствор 1 ммоль фурандиона **1a** и 1.1 ммоль циклопентанона в 5 мл абсолютного *n*-ксилола выдерживают 20 мин при температуре 138–140 °С, охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.35 г (81%). Т. пл. 141–142 °С (из циклогексана). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1725 (C=O); 1620 сл. (C=N). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, ГМДС), δ , м. д.: 1.77–2.29 (8H, м, C₅H₈); 6.98–8.11 (14H, м, 2C₆H₅+C₆H₄). Найдено, %: С 77.41; Н 5.13; N 6.41. C₂₈H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: С 77.40; Н 5.10; N 6.45.

4-Оксо-6-*n*-толил-5-(3-*n*-толил-2-хиноксалинил)-4Н-1,3-диоксин-2-спиро-2-адамантан (4). Выход 0.49 г (92%). Т. пл. 229–230 °С (из этилацетата). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1720 (C=O); 1662 сл. (C=N). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, ГМДС), δ , м. д.: 1.54–2.04 (14H, м, AdH); 2.23 (3H, с, Me); 2.36 (3H, с, Me); 7.04–8.14 (12H, м, 3C₆H₄). Найдено, %: С 79.60; Н 6.10; N 5.25. C₃₅H₃₂N₂O₃. Вычислено, %: С 79.52; Н 6.10; N 5.30.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Ю. Лисовенко, О. П. Красных, З. Г. Алиев, Е. С. Востров, О. П. Тарасова, А. Н. Масливец, ХГС, 1429 (2001).

Н. Ю. Лисовенко, А. Н. Масливец, З. Г. Алиев

Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: koh@psu.ru

Поступило в редакцию 14.02.2002