

А. Г. Михайловский, А. В. Игнатенко, Ю. Н. Бубнов

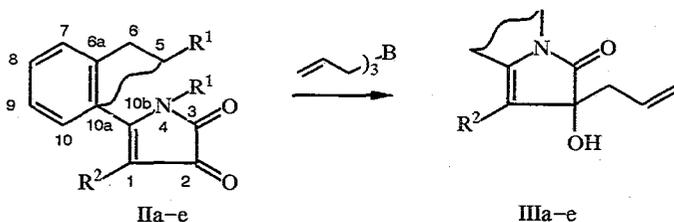
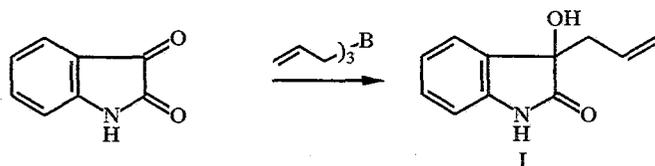
АЛЛИЛБОРИРОВАНИЕ ИЗАТИНА  
И 2,3-ДИОКСОПИРРОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ

Реакции триаллилборана с изатином и производными 2,3-диоксопирроло[2,1-*a*]изохинолина при комнатной температуре протекают региоспецифично по кетонной группе и приводят к соответствующим гомоаллиловым спиртам. Один из них, имеющий в своей структуре лактамную и амидную группы, восстановлен с помощью литийалюмогидрида до диамина.

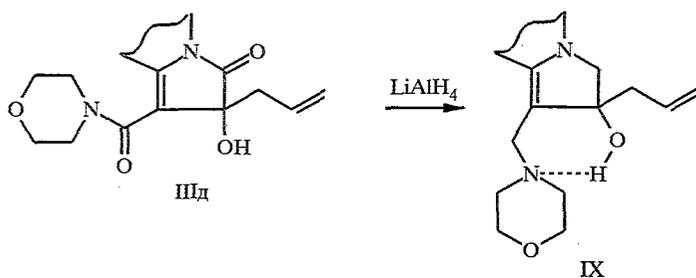
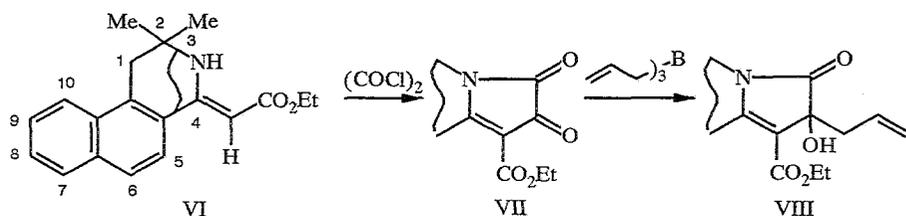
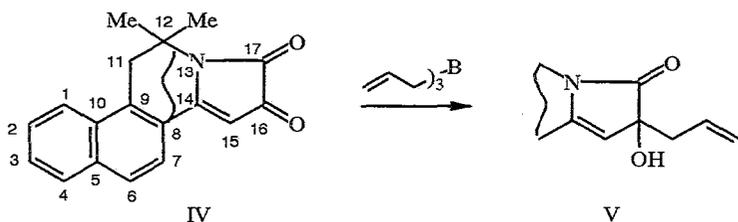
Ранее были получены и исследованы 2,3-диоксопирроло[2,1-*a*]изохинолины, представляющие интерес в качестве синтонов и биологически активных веществ [1—8]. Известно, что аллилбораны, в отличие от других классов органических производных бора, присоединяются к органическим соединениям с кратными связями C=O, C=S, C=N, C=C, C≡C. Во всех случаях аллилборирование осуществляется с перегруппировкой — через шестичентровое переходное состояние с циклическим электронным переносом [9—13]. Аллилборирование альдегидов и кетонов, открытое в 1964 г. [13], протекает в мягких условиях (–100...20 °С) и обычно не осложняется побочными процессами. Реакции можно проводить в любом инертном растворителе (углеводородах, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> и др.), что является одним из достоинств метода.

Мы установили, что изатин при действии триаллилборана (20 °С) подвергается моноаллилборированию по кетонной группе с образованием (после деборирования раствором соды) гомоаллилового спирта I. Трициклические соединения IIa—e [1—8] реагируют с триаллилбораном аналогично, давая неопределенные спирты IIIa—e. В диоксопирролине IV [14, 15], скелетном аналоге азастероидов, самой активной по отношению к триаллилборану также является кетонная группа. В качестве продукта реакции образуется карбинол V. Аналогично из полифункционального эфира VII, синтезированного взаимодействием енамина VI [16] и оксалилхлорида, получен эфир VIII. Все приведенные реакции завершаются при 20 °С за 10...15 мин, на что указывает обесцвечивание ярко окрашенных в красный цвет [4] растворов исходных дикарбонильных соединений. Последнее обусловлено нарушением системы сопряжения [4] в ходе аллилборирования. В реакции участвуют два аллильных фрагмента молекулы триаллилборана, поэтому исходный пирролдион и триаллилборан применяют в соотношении 2 : 1. Амидные и лактамные функции, а также этоксикарбонильная группа (соединения IIe и VII) при аллилборировании не затрагиваются. Присоединения по енамидной двойной связи пятичленного цикла по типу реакции Михаэля [17] (соединения II, IV и VII) также не наблюдалось.

В полученных гомоаллиловых спиртах III, V и VIII имеется несколько функциональных групп, которые могут быть подвергнуты различным превращениям. Так, в амиде IIIд под действием LiAlH<sub>4</sub> восстанавливаются обе амидные группы и получается аминоспирт IX, стабилизированный водородной связью N...HO. При гидрировании с помощью LiAlH<sub>4</sub> аналогичных производных индола имеют место отщепление воды и ароматизация пятичленного цикла [18, 19]. В данном случае этого не наблюдалось, что может быть объяснено более сложной структурой молекулы и стабильностью Н-хелатированной формы IX. Наши попытки провести дегидратацию бутениловых спиртов I и III до соответствующих 1,3-диенов к успеху не привели.



II, III a  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ; б  $R^1 - R^1 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
 в  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{CO}[\text{N}(\text{CH}_2)_5]$ ; г  $R^1 = \text{Me}$ ;  $R^2 = \text{CO}[\text{N}(\text{CH}_2)_4]$ ;  
 д  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{CO}[\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ ; е  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{COOEt}$



Характеристика полученных соединений представлена в табл. 1. Аминоспирт IX охарактеризован в виде дипикрата. ИК спектры всех гомоаллиловых спиртов (табл. 2) содержат полосы поглощения аллильной двойной связи при  $1645 \text{ см}^{-1}$ , лактамного карбонила при  $1695 \dots 1710 \text{ см}^{-1}$ , спиртового гидроксила при  $3180 \dots 3520 \text{ см}^{-1}$ , а также соответствующих функциональных групп боковой цепи.

В спектрах ПМР (табл. 2) впервые полученных гомоаллиловых спиртов форма сигналов и степень их разрешения очень чувствительны к природе растворителя ( $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMCO-D}_6$ ), что может быть объяснено наличием в молекулах нескольких полярных групп. В спектрах спиртов IIIa,в—e, V, VIII в отличие от спектров соответствующих дикарбонильных соединений

[1—3] наблюдается два синглета метильных групп в положении 5 (12). Кроме того, имеет место расщепление сигнала протонов метиленовой группы в положении 6. При этом картина АВ-системы усложнена мультиплетом протонов СН<sub>2</sub> аллильной группы, что не позволяет определить величину <sup>2</sup>J<sub>АВ</sub>. В спектрах производных нафталина V, VIII протоны группы СН<sub>2</sub> в положении 11 дают сигналы в более слабом поле и поэтому картина АВ-системы становится более четкой (табл. 2). Таким образом, две названные метильные группы и протоны метиленовых групп диастереотропны вследствие наличия хирального центра в положении 2 (16). Положение сигнала спиртового гидроксила зависит от природы растворителя. Так, в спектре соединения IIIб этот сигнал проявляется при 5,55 м. д. в ДМСО-D<sub>6</sub> и при 4,10 м. д. в CDCl<sub>3</sub>.

Спектры ПМР амидов IIIв—д (табл. 2) резко отличаются от спектров как соответствующих исходных пирролдионов, так и спиртов IIIа,б,е и V, VIII. В спектрах амидов IIIв—д имеет место уширение сигналов, особенно групп СН<sub>3</sub> и 6-СН<sub>2</sub>. По-видимому, это явление связано с Н-хелатированием по амидному карбонилу, который в структуре всех остальных спиртов отсутствует:

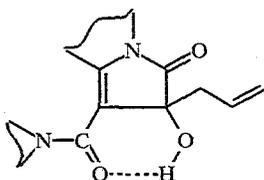


Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

| Соединение | Брутто-формула  | Найдено, %<br>Вычислено, % |     |      | T <sub>пл.</sub> °С | Выход, % |
|------------|---|----------------------------|-----|------|---------------------|----------|
|            |   | С                          | Н   | Н    |                     |          |
| I          | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>   | 69,7                       | 5,8 | 7,5  | 123...124           | 67       |
|            |   | 69,8                       | 5,9 | 7,4  |                     |          |
| IIIа       | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>   | 75,6                       | 7,0 | 5,3  | 129...130           | 62       |
|            |   | 75,8                       | 7,1 | 5,2  |                     |          |
| IIIб       | C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>   | 77,2                       | 7,1 | 4,8  | 107...108           | 63       |
|            |   | 77,3                       | 7,2 | 4,7  |                     |          |
| IIIв       | C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 72,5                       | 7,4 | 7,3  | 147...148           | 86       |
|            |   | 72,6                       | 7,4 | 7,4  |                     |          |
| IIIг       | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 72,0                       | 7,1 | 7,6  | 122...123           | 53       |
|            |   | 72,1                       | 7,2 | 7,6  |                     |          |
| IIIд       | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 69,1                       | 6,7 | 7,4  | 133...134           | 82       |
|            |   | 69,1                       | 6,9 | 7,3  |                     |          |
| IIIе       | C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>   | 70,2                       | 6,6 | 4,2  | 103...104           | 57       |
|            |   | 70,4                       | 6,8 | 4,1  |                     |          |
| V          | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>   | 78,8                       | 6,4 | 4,5  | 153...154           | 61       |
|            |   | 79,0                       | 6,6 | 4,4  |                     |          |
| VII        | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>   | 72,1                       | 5,4 | 4,1  | 165...166           | 70       |
|            |   | 72,2                       | 5,5 | 4,0  |                     |          |
| VIII       | C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>   | 73,5                       | 6,3 | 3,4  | 132...133           | 58       |
|            |   | 73,6                       | 6,4 | 3,6  |                     |          |
| IX         | C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ·<br>2C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> | 50,0                       | 4,4 | 13,9 | 198...199           | 32       |
|            |   | 50,2                       | 4,5 | 13,8 |                     |          |

## Спектры ПМР и ИК синтезированных соединений

| Соединение | Спектр ПМР, $\delta$ , м. д. |   |   |                            |                                  |                |   | ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ |             |                  |                        |
|------------|------------------------------|---|---|----------------------------|----------------------------------|----------------|---|-------------------------------------|-------------|------------------|------------------------|
|            | 1(15)-Н, с                   | 5(12)-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> с | 6(11)-CH <sub>2</sub> , м<br>CH <sub>2</sub> -C=, м | CH <sub>2</sub> -CH, оба м | ароматические протоны, м         | ОН, с          | другие протоны  | C=C (аллил)                         | C=O лактама | C=O боковой цепи | другие полосы          |
| I          | —                            | —                                       | 2,50  | 4,88; 5,40                 | 6,70...7,45 (4H)                 | 3,60           | 6,05 (NH)   | 1645                                | 1710        | —                | 3205 (NH)<br>3305 (OH) |
| IIIa       | 5,75                         | 1,43; 1,61                              | 2,50...2,90   | 5,20; 5,77                 | 7,18...7,65 (4H)                 | 3,37           | —   | 1645                                | 1710        | —                | 3380 (OH)              |
| IIIб       | 5,90                         | —                                       | 2,20...2,65   | 5,0; 5,90                  | 7,20...7,40 (3H);<br>7,75 (10-H) | 5,55           | 1,49...2,0 м<br>8H, 5-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>   | 1645                                | 1705        | —                | 3390(OH)               |
| IIIв       | —                            | *                                       | 2,50...3,15   | 5,10; 5,70                 | 7,10...7,65 (4H)                 | * <sup>2</sup> | 3,15...4,27 м (4H, 2CH <sub>2</sub> N);<br>1,0...2,0 м (12H, 3CH <sub>2</sub> и 2CH <sub>3</sub> )          | 1645                                | 1710        | 1610             | 3330 (OH)              |
| IIIг       | —                            | *                                       | 2,50...3,0  | 5,07; 5,77                 | 7,15...7,67 (4H)                 | * <sup>2</sup> | 1,0...2,0 м (10H, 2CH <sub>2</sub> и 2CH <sub>3</sub> );<br>3,50 м (4H, 2CH <sub>2</sub> N)                 | 1645                                | 1705        | 1620             | 3340(OH)               |
| IIIд       | —                            | 1,20; 1,65                              | 2,50...3,05   | 5,10; 5,40                 | 7,10...7,70 (4H)                 | * <sup>2</sup> | 3,05...4,15 м (8H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>и O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                   | 1645                                | 1710        | 1620             | 3340(OH)               |
| IIIе       | —                            | 1,42; 1,50                              | 2,70...3,0  | 5,08; 5,54                 | 7,43...7,50 (3H)<br>8,15 (10-H)  | 3,40           | 1,35 т (3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> );<br>4,35 к (2H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )             | 1645                                | 1695        | 1720             | 3520(OH)               |
| V          | 5,87                         | 1,50; 1,75                              | * <sup>3</sup>                                      | 5,15; 5,80                 | 7,26...8,08 (6H)                 | 2,90           | —   | 1645                                | 1710        | —                | 3370(OH)               |
| VII        | —                            | 1,57                                    | 3,37 с  | —                          | 7,57...8,20 (6H)                 | —              | 1,35 т (3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> );<br>4,36 к (2H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )             | —                                   | 1700        | 1730             | 1745(C=O)              |
| VIII       | —                            | 1,50; 1,56                              | * <sup>3</sup>                                      | 5,10; 5,60                 | 7,50...8,12 (6H)                 | 3,70           | 1,35 т (3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> );<br>4,35 к (2H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )             | 1645                                | 1700        | 1720             | 3510(OH)               |
| IX         | —                            | 1,07; 1,31                              | * <sup>4</sup>                                      | 5,0; 5,70                  | 7,0...7,45 (4H)                  | 5,30           | 2,18...3,25 м, 8H; N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub><br>и 6-CH <sub>2</sub> ; 3,63 с (2H, CH <sub>2</sub> N) | 1645                                | —           | —                | 3180(OH)               |

\*<sup>2</sup> В составе мультиплета 1,0...2,0 м. д.\*<sup>3</sup> В составе мультиплетов 6(11)-CH<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>C=C=.\*<sup>4</sup> V: 11-C; CH<sub>2</sub>AB —  $\delta_A = 3,10$ ,  $\delta_B = 3,22$ ,  $^2J_{AB} = 16,1$  Гц; 2,60 м (CH<sub>2</sub>C=C); VIII: 11-C; CH<sub>2</sub>AB —  $\delta_A = 3,18$ ,  $\delta_B = 3,30$ ,  $^2J_{AB} = 16,0$  Гц; 2,90 м (CH<sub>2</sub>C=C).\*<sup>4</sup> В составе мультиплета 2,18...3,25 м. д.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  синтезированных соединений,  $\delta$ , м. д.

| Соединение | $\text{C}_{(1)}$<br>[ $\text{C}_{(15)}$ ] | $\text{C}_{(2)}$<br>[ $\text{C}_{(16)}$ ] | $\text{C}_{(3)}$<br>[ $\text{C}_{(17)}$ ] | $\text{C}_{(5)}$<br>[ $\text{C}_{(12)}$ ] | $\text{C}_{(6)}$ [ $\text{C}_{(11)}$ ]<br>$\text{C}\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{N}$ | $\text{R}^1$ ,<br>$\text{C}\text{H}_2\text{C}$                           | $\text{H}_2\text{C}=\text{NC}=\text{C}$ | Ar   | $\text{C}_{(10b)}$<br>[ $\text{C}_{(14)}$ ] | Другие сигналы  |
|------------|---|---|---|---|--|--|---|--|---|---|
| 1          | 2   | 3   | 4   | 5   | 6  | 7  | 8                                       | 9  | 10  | 11  |
| I          | —   | 179,0                                     | 75,5                                      | —   | 42,2   | —  | 109,6;<br>131,8                         | 131,6; 141,7 ( $\text{C}_{(3a)}$ , $\text{C}_{(7a)}$ ); 119,0;<br>121,7; 124,3; 129,0    | —   | —   |
| IIa        | 103,0                                     | 77,9                                      | 141,0                                     | 53,5                                      | 42,6; 44,3   | 25,6; 27,0 (Me)  | 119,3;<br>133,0                         | 125,6 ( $\text{C}_{(6a)}$ ); 131,6 ( $\text{C}_{(10a)}$ );<br>124,4; 126,9; 128,5; 129,5 | 180,0                                       | —   |
| IIб        | 103,3                                     | 78,2                                      | 141,4                                     | 63,8                                      | 42,4; 42,6   | 25,2; 25,3 ( $2\text{CH}_2$ );<br>3,70; 37,1 ( $2\text{CH}_2$ )          | 119,0;<br>133,8                         | 124,3 ( $\text{C}_{(6a)}$ ); 131,6 ( $\text{C}_{(10a)}$ );<br>124,3; 126,8; 128,3; 129,2 | 179,3                                       | —   |
| IIв        | 107,4                                     | 78,9                                      | 139,0                                     | 53,5                                      | 41,6; 42,3;<br>44,7; 47,5  | 24,1; 25,1 ( $2\text{Me}$ );<br>25,6; 27,4 ( $3\text{CH}_2$ )            | 118,8;<br>134,9                         | 125,2 ( $\text{C}_{(6a)}$ ); 130,7 ( $\text{C}_{(10a)}$ );<br>126,2; 127,0; 128,6; 131,4 | 176,4                                       | 166,0,<br>$\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{C}$   |
| IIг        | 107,0                                     | 79,2                                      | 139,4                                     | 53,5                                      | 42,0; 44,6;<br>45,4; 47,2  | 24,0; 25,3 ( $2\text{Me}$ );<br>26,8 ( $2\text{CH}_2$ )                  | 118,4;<br>134,5                         | 125,4 ( $\text{C}_{(6a)}$ ); 130,6 ( $\text{C}_{(10a)}$ );<br>125,9; 127,1; 128,6; 131,8 | 176,5                                       | 165,5,<br>$\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{C}$   |
| IIд        | 110,0                                     | 79,4                                      | 139,5                                     | 53,8                                      | 41,8; 44,5;<br>46,6  | 25,0; 26,3 ( $2\text{Me}$ )  | 119,0;<br>134,4                         | 126,3 ( $\text{C}_{(6a)}$ ); 130,5 ( $\text{C}_{(10a)}$ );<br>124,8; 127,0; 128,7; 131,3 | 176,9                                       | 165,4,<br>$\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{C}$ ;<br>66,1,<br>$(\text{CH}_2)_2\text{O}$ |
| IIе        | 106,4                                     | 78,14                                     | 149,8                                     | 54,3                                      | 42,7; 45,0   | 25,5; 26,3 ( $2\text{Me}$ );<br>14,2 ( $\text{C}\text{H}_3\text{CH}_2$ ) | 119,5;<br>136,1                         | 124,6 ( $\text{C}_{(6a)}$ ); 130,7 ( $\text{C}_{(10a)}$ );<br>126,4; 128,1; 130,8; 132,0 | 176,4                                       | 60,3<br>$(\text{CH}_2\text{O})$ ;<br>164,0<br>$(\text{CO}_2\text{Et})$                  |

|      |       |       |       |      |  |  |                 |   |       |   |
|------|-------|-------|-------|------|--|--|-----------------|---|-------|---|
| V    | 104,3 | 78,0  | 141,2 | 53,1 | 39,6; 42,6   | 26,0; 27,4 (2Me)   | 119,3;<br>133,8 | 122,7 (C <sub>(9)</sub> ); 126,8, 129,2, 131,3<br>(C <sub>(10)</sub> , C <sub>(5)</sub> , C <sub>(8)</sub> ); 121,4; 123,4;<br>126,8; 127,2; 128,7; 131,6 | 180,0 | —   |
| VII  | 101,0 | 166,9 | 157,3 | 53,2 | 39,1   | 25,8 (2Me);<br>13,9 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )       | —               | 120,0 (C <sub>(9)</sub> ); 130,4; 136,1, 137,5<br>(C <sub>(10)</sub> , C <sub>(5)</sub> , C <sub>(8)</sub> ); 124,9; 125,6;<br>126,8; 127,5; 128,7; 129,7 | 178,4 | 60,8<br>(CH <sub>2</sub> O);<br>162,6<br>(CO <sub>2</sub> Et);<br>166,9<br>(C <sub>(16)</sub> ) |
| VIII | 106,9 | 78,3  | 149,4 | 53,6 | 39,8; 42,5   | 25,7; 26,3 (2Me);<br>14,1 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) | 119,5;<br>134,7 | 122,0 (C <sub>(9)</sub> ); 128,5; 130,6; 134,0<br>(C <sub>(10)</sub> , C <sub>(5)</sub> , C <sub>(8)</sub> ); 123,9; 125,9;<br>126,2; 126,7; 127,7; 130,7 | 176,2 | 60,2<br>(CH <sub>2</sub> O);<br>164,0<br>(CO <sub>2</sub> Et)                                   |
| IX   | 65,8  | 29,6  | *     | 56,7 | 31,5; 34,1;<br>52,0; 53,5;<br>53,8<br>(4CH <sub>2</sub> N) | 26,3; 28,4 (2Me)   | 116,0;<br>134,8 | 132,9, 134,1 (C <sub>(6a)</sub> , C <sub>(10a)</sub> );<br>125,6 (8,9-C); 126,1, 129,5<br>(C <sub>(7)</sub> , C <sub>(10)</sub> )                         | 136,9 | 67,1,<br>O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>   |

\* Сигнал одной из групп NCH<sub>2</sub>.

Такое взаимодействие ведет к дополнительной заторможенности вращения в амидной связи [20]. Наличие Н-хелатного цикла в растворах названных амидов подтверждается данными ИК спектров: они содержат широкие полосы ассоциированных амидной при  $1610...1620\text{ см}^{-1}$  и гидроксильной при  $3330...3340\text{ см}^{-1}$  групп (табл. 2).

В спектре ПМР основания IX, в отличие от спектра исходного вещества IIIд, наблюдаются новые мультиплеты протонов метиленовых групп. Тот факт, что сигнал группы ОН в спектре этого соединения находится в достаточно слабом поле (5,30 м. д.), а также наличие широкой низкочастотной полосы в ИК спектре в области  $3180\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о внутримолекулярной ассоциации Н- - N (морфолина).

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 3) гомоаллиловых спиртов проведено на основании данных, представленных в обзоре [17]. Особо следует подчеркнуть, что наименьшая электронная плотность и наибольший химический сдвиг в спектрах исходных пирролдионов и соответствующих им спиртов относится к положению 5 пирролдиона, т. е. к положению 10b (14). При отнесении сигналов учитывали также спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходных диоксопирролинов. Спектры полученных спиртов содержат сигналы атомов углерода в положениях I (15) ( $101,0...110,0$  м. д.), лактамного атома углерода ( $139,0...149,8$  м. д. и  $175,5$  м. д. у лактама I) и атома 10b ( $176,4...180,0$  м. д.) [17]. Примерно в этих же областях находятся сигналы соответствующих углеродных атомов исходных веществ, например лактама VII. Тот факт, что сигнал кетонного карбонила в области 165 м. д. в спектрах спиртов отсутствует, а сигнал атома 10b (14) остается на месте, свидетельствует о том, что атом 10b (14) при аллилборировании не затрагивается, т. е. реакция идет по кетонному карбонилу. При этом появляется новый сигнал атома углерода в области  $77,9...79,4$  м. д., соответствующий спиртовому фрагменту.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения IX, являющегося третичным енамином, существенно отличается от спектра исходного амида. Восстановление двух карбонильных групп и наличие сопряжения в цепи N—C=C приводят к резкому сдвигу сигналов атомов C(1), C(2) и C(10b) в более сильное поле (табл. 3).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Perkin-Elmer 577 в  $\text{CHCl}_3$  в концентрации 0,01 моль/л, за исключением спектра основания спирта I, снятого в таблетке КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker AC-200P в  $\text{DMSO}-d_6$  (вещества I и IIIб) и в  $\text{CDCl}_3$  (все остальные).

Соединения перекристаллизованы из петролейного эфира ( $70...100^\circ\text{C}$ ) (IIIа, б, г, е), метилового спирта (пикрат вещества IX) или бензола (все остальные).

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере сухого аргона.

Синтез исходных диоксопирролинов описан в работах [1—3], получение вещества VI — в статье [16].

3-Аллил-3-оксииндолон-2 (I), 2-аллил-2-окси-3-оксо-5,5-( $\text{R}^1$ )<sub>2</sub>-1- $\text{R}^2$ -2,3,5,6-тетрагидропирроло[2,1- $\alpha$ ]изохинолины (IIIа—е), гона-16-аллил-16-окси-17-оксо-12,12-диметил-13-аза-1,3,5(10),6,8(9),14-гексаен (V) и гона-16-аллил-16-окси-17-оксо-12,12-диметил-15-карбэтокси-13-аза-1,3,5(10),6,8(9),14-гексаен (VIII) (общая методика). К раствору 10 ммоль соответствующего дикарбонильного соединения в 50 мл абсолютного хлороформа при перемешивании добавляют по каплям при  $20^\circ\text{C}$  1,04 мл (6 ммоль) триаллилбора. При этом ярко-красная окраска раствора исчезает через 10 мин. Раствор перемешивают при  $20^\circ\text{C}$  еще 20 мин, затем последовательно добавляют 0,5 мл метилового спирта и 5 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Органический слой отделяют, промывают водой, сушат  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , отгоняют хлороформ, сухой остаток отделяют, сушат и перекристаллизовывают.

15-Карбэтокси-16,17-диоксо-12,12-диметил-13-аза-1,3,5(10),6,8(9),14-гексаен (VII). К 0,86 мл (10 ммоль) оксаллилхлорида в 50 мл абсолютного эфира при  $0...5^\circ\text{C}$  добавляют в течение 15 мин смесь 2,66 г (10 ммоль) енамина VI и 2,76 мл (20 ммоль) триэтиламина в 150 мл эфира.

Реакционную смесь доводят до 20 °С и оставляют при этой температуре еще 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают.

1-(*N*-Морфолинometил)-2-аллил-2-окси-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидропирроло [2,1-*a*] изохинолин (IX). К 3,82 г (10 ммоль) соединения ШД в 50 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют 0,57 г (15 ммоль) литийалюмогидрида. Смесь кипятят 6 ч, охлаждают до 20 °С, разбавляют 10 мл воды, отделяют эфирный слой. Осадок Al(OH)<sub>3</sub> промывают эфиром 3 раза по 10 мл. Эфирные вытяжки объединяют, сушат K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, эфир отгоняют до объема 20 мл и добавлением раствора 4,58 г (20 ммоль) пикриновой кислоты в 20 мл метилового спирта получают дипикрат IX, который отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32555).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Михайловский А. Г., Вахрин М. И. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 963.
2. Михайловский А. Г., Шкляев В. С., Александров Б. Б. // ХГС. — 1990. — № 6. — С. 808.
3. Михайловский А. Г., Шкляев В. С. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 946.
4. Михайловский А. Г., Шкляев В. С. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 650.
5. Михайловский А. Г., Шкляев В. С., Игнатенко А. В., Вахрин М. И. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 934.
6. Михайловский А. Г., Шкляев В. С. // ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1697.
7. Михайловский А. Г. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 685.
8. Михайловский А. Г., Шкляев В. С. // ХГС. — 1997. — № 3. — С. 291.
9. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. // Бороорганические соединения в органическом синтезе. — М.: Наука, 1977. — С. 398.
10. Пелтер А., Смит К. // Общая органическая химия / Под ред. Н. К. Кочеткова и Ю. Н. Бубнова. — М.: Химия, 1984. — Т. 6. — С. 362.
11. Pelter A., Smith K., Brown H. C. // Borane reagents. — London: Acad. Press, 1988. — P. 310.
12. Bubenov Yu. N. // Pure Appl. Chem. — 1991. — Vol. 63. — P. 361.
13. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1964. — № 10. — С. 1874.
14. Vessar S. V., Singh P., Sharma S. K. // Tetrah. Lett. — 1982. — N 40. — P. 4179.
15. Александров Б. Б., Шкляев В. С., Шкляев Ю. В. // ХГС. — 1991. — № 6. — С. 854.
16. Александров Б. Б., Шкляев В. С., Шкляев Ю. В. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 375.
17. Масливец А. Н., Андрейчиков Ю. С. // Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов / Под ред. Ю. С. Андрейчикова. — Пермь: Изд-во ПГУ, 1994. — С. 91.
18. Bettembourg M.-Ch., Davids S. // Bull. Soc. chim. Fr. — 1962. — N 4. — P. 772.
19. Bergman J. // Acta chem. scand. — 1971. — Vol. 25. — P. 1277.
20. Чаллис Б. С., Чаллис Дж. А. // Общая органическая химия / Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1983. — Т. 4. — С. 427.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: cheminst@mail.psu.ru

Поступило в редакцию 04.11.97

Институт технической химии УрО РАН,  
Пермь 614000, Россия