

Е. В. Бабаев, А. В. Ефимов, С. Г. Жуков,
В. Б. Рыбаков

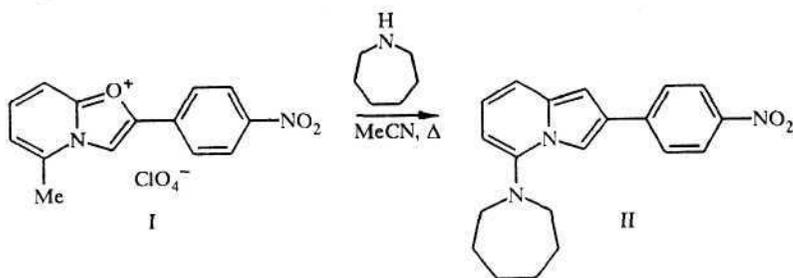
ГЕТЕРОЦИКЛЫ С МОСТИКОВЫМ АТОМОМ АЗОТА

9*. О РЕЦИКЛИЗАЦИИ ОКСАЗОЛЬНОГО ФРАГМЕНТА
В ПИРРОЛЬНЫЙ. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
5-ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИНО-2-*n*-НИТРОФЕНИЛИНДОЛИЗИНА

Методом РСА установлена структура 5-гексаметиленимино-2-*n*-нитрофенил-индолизина, образующегося при реакции перхлората 5-метил-2-*n*-нитрофенилокс-азоло[3,2-*a*]пиридиния с гексаметиленимином.

Ранее нами был теоретически предсказан [2] и экспериментально обнаружен [1, 3] неизвестный структурный класс рециклизаций оксазольного фрагмента в пиррольный на примере трансформации 5-метилоксазола[3,2-*a*]пиридинов в индолизины. Структура полученных индолизинов была доказана спектральными методами. В настоящем сообщении мы окончательно подтвердили образование индолизинового скелета в ходе рециклизации с помощью РСА.

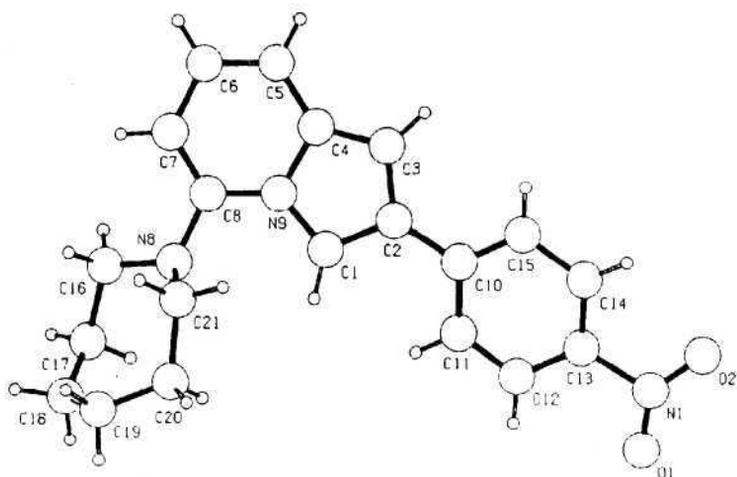
При кипячении оксазолопиридиния I с гексаметиленимином в ацетонитриле с выходом 65% протекала реакция рециклизации с образованием аминокиндолизина II.



Данные рентгеноструктурного анализа образующегося индолизина приведены в табл. 1, 2; структура представлена на рисунке.

Угол поворота фенильного кольца относительно плоскости бицикла составляет 18,5(2,8)°; нитрогруппа повернута на -16,3(3,1)° относительно бензольного ядра. В шестичленном фрагменте индолизинового кольца молекулы II наблюдается отчетливое альтернирование простых и двойных связей, типичное для индолизинов в целом [4]. Такое альтернирование для пятичленной части бицикла выражено слабо. Хотя диалкиламиногруппа присоединена к наиболее электронодефицитному атому индолизинового ядра, тем не менее, в системе не наблюдается выраженного эффекта сопряжения неподеленной пары этой группы с гетерокольцом. Во-первых, фрагмент гексаметиленимины повернут на 23,7(2,6)° относительно плоскости индолизинового ядра. Во-вторых, если сопоставить длины простых и двойных связей в шестичленном цикле молекулы II с известными значениями для других индолизинов [5], выявляется любопытная особенность. Степень

* Сообщение 8 см. [1].



Нумерация атомов и структура исследованного соединения

альтернирования длин связей (отклонения от обычной ароматической связи С—С) для молекулы II носит рекордный характер: в ее пиридиновом фрагменте присутствуют самые длинные простые связи и самые короткие двойные связи, по сравнению со связями в любом из ранее изученных индолизинов. Иными словами, сопряжение неподеленной пары группы NR₂ (которое должно содействовать выравниванию длин связей в скелете) со структурной точки зрения отсутствует.

Таблица 1

Длины связей d (Å) в молекуле исследованного соединения

Связь	d	Связь	d
O(1)—N(1)	1,14(3)	C(8)—N(8)	1,42(2)
O(2)—N(1)	1,20(2)	N(8)—C(16)	1,45(2)
N(1)—C(13)	1,58(2)	N(8)—C(21)	1,52(2)
C(1)—C(2)	1,40(2)	C(10)—C(11)	1,34(2)
C(1)—N(9)	1,39(2)	C(10)—C(15)	1,41(2)
C(2)—C(3)	1,40(1)	C(11)—C(12)	1,40(2)
C(2)—C(10)	1,48(2)	C(12)—C(13)	1,37(2)
C(3)—C(4)	1,38(2)	C(13)—C(14)	1,29(2)
C(4)—C(5)	1,42(2)	C(14)—C(15)	1,43(2)
C(4)—N(9)	1,42(2)	C(16)—C(17)	1,54(3)
C(5)—C(6)	1,34(2)	C(17)—C(18)	1,40(3)
C(6)—C(7)	1,41(2)	C(18)—C(19)	1,53(3)
C(7)—C(8)	1,33(2)	C(19)—C(20)	1,44(3)
C(8)—N(9)	1,41(2)	C(20)—C(21)	1,57(2)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-Гексаметиленимино-2-*n*-нитрофенилиндолизин (II). Кипятят 0,1 ммоль перхлората 5-метил-2-*n*-нитрофенилоксазоло[3,2-*a*]пиридиния (I) [3] с 5 мл гексаметиленимина в 15 мл ацетонитрила в течение 3 ч. Реакционную смесь выливают в воду, отфильтровывают образовавшиеся оранжевые кристаллы. Выход 65%, $T_{пл}$ 133 °С. Вычислено, %: С 71,6; Н 6,3. C₂₀H₂₁N₃O₂. Найдено, %: С 71,0; Н 6,4. Данные ПМР и масс-спектров, полностью подтверждающие структуру, будут приведены в публикации, посвященной спектральным особенностям класса 5-замещенных индолизинов.

Валентные углы ω (град.) в молекуле исследованного соединения

Угол	ω	Угол	ω
O(1)—N(1)—O(2)	135(3)	C(1)—N(9)—C(4)	109(2)
O(1)—N(1)—C(13)	118(3)	C(1)—N(9)—C(8)	128(2)
O(2)—N(1)—C(13)	107(3)	C(4)—N(9)—C(8)	123(2)
C(2)—C(1)—N(9)	107(2)	C(11)—C(10)—C(15)	121(2)
C(1)—C(2)—C(3)	108(2)	C(11)—C(10)—C(2)	119(2)
C(1)—C(2)—C(10)	126(2)	C(15)—C(10)—C(2)	120(2)
C(3)—C(2)—C(10)	126(2)	C(10)—C(11)—C(12)	121(2)
C(4)—C(3)—C(2)	109(2)	C(13)—C(12)—C(11)	117(2)
C(3)—C(4)—C(5)	138(2)	C(14)—C(13)—C(12)	125(2)
C(3)—C(4)—N(9)	106(2)	C(14)—C(13)—N(1)	119(2)
C(5)—C(4)—N(9)	116(2)	C(12)—C(13)—N(1)	116(2)
C(6)—C(5)—C(4)	123(2)	C(13)—C(14)—C(15)	120(2)
C(5)—C(6)—C(7)	117(2)	C(10)—C(15)—C(14)	117(2)
C(8)—C(7)—C(6)	125(2)	N(8)—C(16)—C(17)	111(2)
C(7)—C(8)—N(9)	116(2)	C(18)—C(17)—C(16)	117(2)
C(7)—C(8)—N(8)	131(2)	C(17)—C(18)—C(19)	120(3)
N(9)—C(8)—N(8)	113(2)	C(20)—C(19)—C(18)	121(3)
C(8)—N(8)—C(16)	114(2)	C(19)—C(20)—C(21)	114(2)
C(8)—N(8)—C(21)	110(2)	N(8)—C(21)—C(20)	110(2)
C(16)—N(8)—C(21)	114,3(1)		

Рентгеноструктурное исследование 5-гексаметиленимино-2-*n*-нитрофенилиндозина проведено на автоматическом монокристалльном дифрактометре CAD-4 на излучении λ MoK α . Параметры элементарной ячейки определялись и уточнялись в интервале 12—13 градусов углов θ по 25 рефлексам. Кристаллы изученного соединения относятся к моноклинной сингонии (пр. гр. Pn) с параметрами элементарной ячейки $a = 6,614(1)$, $b = 15,006(1)$, $c = 8,821(1)$ Å, $\beta = 102,94(2)^\circ$, $Z = 2$. Структура решена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по комплексу программ SHELXL-93 [6] в изотропном приближении неводородных атомов. Координаты атомов водорода рассчитывались из геометрических соображений и уточнялись в жесткой связке с соответствующими атомами углерода. Окончательный R-фактор составил 0,0658 по 595 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Позиционные параметры атомов в исследованном соединении и их изотропные тепловые параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Авторы признательны фонду РФФИ (грант 96-03-32953) за финансирование работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев Е. В., Ефимов А. В. // ХГС. — 1997. — № 7. — С. 998.
2. Бабаев Е. В., Зефирова Н. С. // ХГС. — 1992. — № 6. — С. 808.
3. Babaev E. V., Efimov A. V., Maiboroda D. A., Jug K. // Europ. J. Org. Chem. — 1998. — Vol. 1. — P. 193.
4. Тафеенко В. А., Асланов Л. А. // Ж. структур. химии. — 1980. — Т. 21, № 6. — С. 69.
5. Тафеенко В. А., Ау О., Пасешниченко К. А., Асланов Л. А. // Ж. структур. химии. — 1996. — Т. 37. — С. 1181.
6. Sheldrick G. M. SHELXL93. Program for the refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany. — 1993.