

УДК 548.73;547.7

ОБРАЗОВАНИЕ 1,3-ДИ(ОКСОПИРИДИЛ-1)АЦЕТОНА И ЕГО ГИДРОПЕРХЛОРАТА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ АННЕЛИРОВАННОГО МЮНХНОНА И ИХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2000 г. В. Б. Рыбаков, С. Г. Жуков, К. Ю. Пасичниченко, Е. В. Бабаев

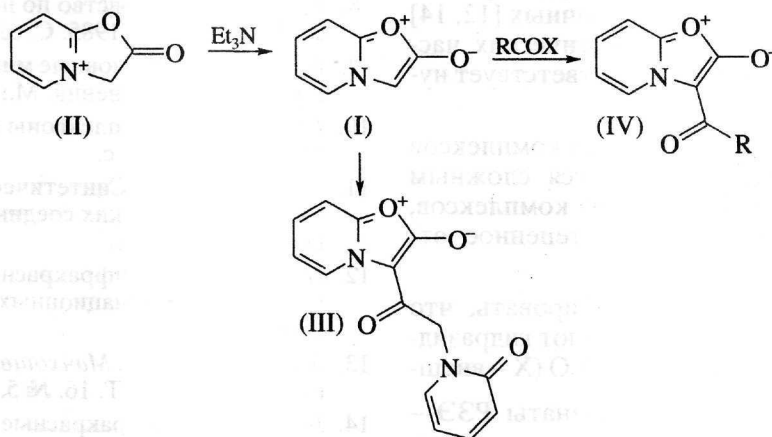
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 13.04.2000 г.

Гидролиз мезоионного ангидро-3-[(1,2-дигидро-2-оксопиридил-1)ацетил]-2-гидроксиоксазоло[3,2-а]пиридиний гидроксида приводит к 1,3-ди(2-оксопиридил-1)ацетону; попытка циклизации полученного продукта действием серной и хлорной кислот приводит лишь к продукту протонирования. Строение некоторых веществ доказано методом рентгеноструктурного анализа.

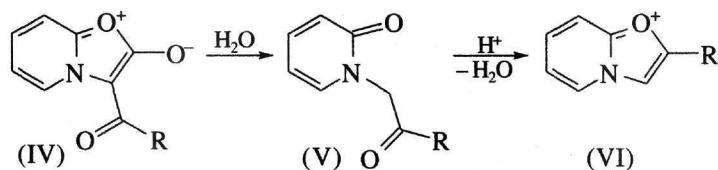
Гетероциклическая система I, содержащая сочлененные пиридиновый и оксазольный фрагменты, имеет мезоионный характер и относится к классу конденсированных мюнхнонов [1]. Первые представители этого класса были синтезированы в 1959 г. [2], а их химические свойства изучались весьма подробно в работе [3]. Незамещенный

мюнхнон I (образующийся при депротонировании солей II) неустойчив и легко димеризуется с образованием соединения III. Введение ацильной группы резко стабилизирует мезоионную систему, и ацилпроизводные общей формулы IV (к которым, в частности, следует отнести и димер III) являются вполне устойчивыми веществами.



Наш интерес к химии данного класса мезоионных гетероциклов вызван их структурными особенностями и возможностью использования таких соединений в гетероциклическом синтезе. Ранее на основании данных порошковой рентгеногра-

фии [4] мы доказали необычный – илидный – характер структуры молекулы IV (R = Ph). Кроме того, нами обнаружена новая рециклизация мезоионных соединений IV с образованием солей оксазолопиридиния VI [5]:

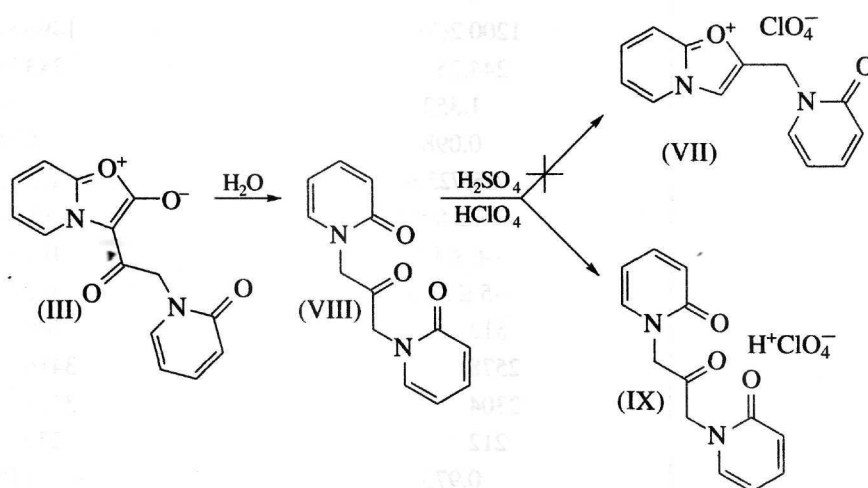


Такая рециклизация протекает через стадию образования пиридонов V, которые можно либо выделять в качестве интермедиатов, либо проводить трансформацию без их выделения (как *оперот* превращение).

Молекулу димера III можно формально отнести к классу ацилпроизводных IV, а следовательно, можно ожидать протекания рециклизации мезоионной системы III в катионный гетероцикл VII. В настоящем сообщении рассматриваются результаты, полученные нами при попытке про-

вести гидролитическое расщепление и рециклизацию мезоионного соединения III.

Нами найдено, что при гидролитическом расщеплении молекулы III с высоким выходом образуется 1,3-ди(2-оксопиридил-1)ацетон (VIII). Соединение VIII описано и ранее было получено другим путем [6]. Константы полученного нами вещества совпали с литературными данными. Структура полученного соединения была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА).



Стандартный путь циклизации пиридонов V в катионы VI заключается в последовательном действии серной и хлорной кислот. При попытке осуществить такую циклоконденсацию пиридона VIII в соль VII в аналогичных условиях нами было получено ионное соединение, структура которого, однако, не соответствовала ожидаемому перхлорату VII (ожидаемый слабополярный синглет оксазольного фрагмента в спектре ПМР полученного вещества отсутствовал). Спектр ПМР соединения VII был весьма сходен со спектром исходного соединения VIII. Методом РСА было доказано, что полученное вещество имеет структуру IX. Систематический поиск вышеуказанных структур и их аналогов в Кембриджской базе структурных данных (версия 5.18 1999 г.) [7] не дал положительных результатов, что и послужило импульсом для их исследования методом РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и спектральные данные. Соединение III (C₁₄H₁₀N₂O₄) получено из перхлората I с выходом 65% по методике [3].

Спектр ПМР (DMCO-d₆; δ, м.д.): 7.74 д. (OC–C–CH–C), 8.06 д.д. (N–C–C–CH–CO), 7.43 д.д. (N–C–CH–C), 6.21 д. (N–CH–C), 5.15 с. (CO–CH₂),

7.59 м. (N–CH–C + N–CO–C–CH), 6.39 д. (N–CO–CH–C), 6.21 д.д. (N–C–CH–C).

Ранее описан спектр ПМР соединения III в трифторуксусной кислоте [3].

Синтез соединения VIII. Соединение III (1.58 г, 5.9 ммоль) кипятили с 10 мл H₂O до полного растворения в течение нескольких часов. Прозрачный раствор охлаждали, выпавший осадок VIII отфильтровывали, промывали в 5 мл ледяной воды и высушивали. Выход 1.2 г (83%) соединения VIII (C₁₃H₁₂N₂O₃), T_{пл} = 222°C (223°C [6]).

Спектр ПМР (DMCO-d₆; δ, м.д.): 7.55 д.д. (N–CH–C), 6.24 м. (NC–CH–C), 7.42 м. (OC–C–CH), 6.40 д. (OC–CH–C), 4.93 с. (CO–CH₂–N) или 7.55 д.д. (6–CH + 15–CH), 6.24 м. (5–CH + 14–CH), 7.42 м. (4–CH + 13–CH), 6.40 д. (3–CH + 12–CH), 4.93 с. (7–CH + 9–CH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1665 ν(NC=O), 1747 ν(CC=O).

Синтез соединения IX. 0.417 г (1.7 ммоль) соединения VIII растворяли при перемешивании в 4.3 г концентрированной H₂SO₄ и оставляли стоять на ночь. Полученный раствор профильтровывали через стеклянную пористую пластинку, фильтрат разбавляли 100 мл холодной воды и добавляли 1.5 мл 70%-ной HClO₄. Выделившиеся белые игольчатые кристаллы соединения IX отфильтровывали, промывали ледяной водой (2 × 5 мл) и

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали РСА для соединений VIII и IX

Параметр	VIII	IX
Брутто-формула	$C_{13}H_{12}N_2O_3$	$C_{13}H_{13}N_2O_3^+ \cdot ClO_4^-$
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
$a, \text{Å}$	9.167(4)	11.3328(19)
$b, \text{Å}$	12.924(3)	12.4738(12)
$c, \text{Å}$	10.372(3)	10.6234(18)
β , град	102.38(3)	94.65(1)
Пр. гр.	$P2_1/a$	$P2_1/c$
Z	4	4
$V, \text{Å}^3$	1200.2(7)	1496.8(4)
Формульный вес	244.25	343.70
ρ (выч.), г/см^3	1.352	1.525
μ , мм^{-1}	0.098	0.294
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$, град	2.55/25.97	1.80/26.97
Область эксперимента	$-11 \leq h \leq 11$ $-6 \leq k \leq 15$ $-5 \leq l \leq 12$	$-14 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 13$
F_{000}	512	708
Общее число рефлексов	2578	3416
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2304	3238
Число уточняемых параметров	212	257
GOF (F^2)	0.973	1.055
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0708	0.0500
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1479	0.1035
R_1 (все данные)	0.1885	0.0960
wR_2 (все данные)	0.2057	0.1213
$\Delta\rho_{\max}$, $e/\text{Å}^3$	0.289	0.359
$\Delta\rho_{\min}$, $e/\text{Å}^3$	-0.213	-0.259

высушивали. Выход 0.416 г (51%) соединения IX ($C_{13}H_{13}N_2O_3^+ \cdot ClO_4^-$), $T_{\text{пл}} = 278^\circ\text{C}$.

Спектр ПМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.55 д.д. (N-CH-C), 6.24 м. (NC-CH-C), 7.44 м. (OC-C-CH), 6.40 д. (OC-CH-C), 4.93 с. (CO-CH₂-H) или 7.55 д.д. (6-CH + 15-CH), 6.24 м. (5-CH + 14-CH), 7.44 м. (4-CH + 13-CH), 6.40 д. (3-CH + 12-CH), 4.93 с. (7-CH + 9-CH). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1662 ν (NC=O), 1760 ν (CC=O).

Спектры ПМР регистрировали на приборе AM-400 фирмы Bruker.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 (суспензия в вазелиновом масле, IX – таблетка с CaF_2).

РСА кристаллов соединений VIII и IX проводили на автоматическом дифрактометре CAD-4 [8] (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,

ω -сканирование). Параметры элементарных ячеек и сингония для VIII и IX были определены и уточнены по 24 рефлексам в области углов θ 12° – 13° . Первичная обработка дифракционных данных проводилась по комплексу программ WinGX-98 [9].

Координаты неводородных атомов обоих соединений получены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) (SHELX-97) [10] в анизотропном приближении. Позиции атомов водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены МНК в изотропном приближении. В случае соединения IX положение протона локализовать не удалось.

Основные кристаллографические данные для соединений VIII и IX и отдельные параметры эксперимента представлены в табл. 1, координаты и изотропные тепловые параметры $U_{\text{экр}}/U_{\text{изо}}$ – в табл. 2, длины связей и валентные углы – в табл. 3

Таблица 2. Позиционные параметры атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}/U_{\text{ИЗО}}$ ($\times 10^3$) в структурах VIII и IX

Атом	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}/U_{\text{ИЗО}}, \text{\AA}^2$	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}/U_{\text{ИЗО}}, \text{\AA}^2$
	VIII				IX			
N(1)	-878(1)	9393(1)	1389(1)	51(1)	7377(1)	9940(1)	-529(1)	43(1)
C(2)	-2349(2)	9539(1)	677(2)	54(1)	6347(1)	10377(1)	-1018(1)	42(1)
O(2)	-3163(1)	8782(1)	367(1)	84(1)	5950(1)	10033(1)	-2115(1)	58(1)
C(3)	-2733(2)	10595(1)	392(2)	63(1)	5795(1)	11140(1)	-304(1)	55(1)
C(4)	-1802(2)	11370(1)	832(2)	70(1)	6287(1)	11419(1)	849(1)	69(1)
C(5)	-387(2)	11177(1)	1597(2)	76(1)	7347(1)	10977(1)	1317(1)	73(1)
C(6)	42(2)	10200(1)	1856(2)	65(1)	7868(1)	10242(1)	631(1)	61(1)
C(7)	-353(2)	8346(1)	1689(2)	55(1)	7913(1)	9082(1)	-1217(1)	49(1)
C(8)	-431(2)	8006(1)	3045(2)	48(1)	7483(1)	7996(1)	-811(1)	40(1)
O(8)	-989(1)	8505(1)	3781(1)	62(1)	6930(1)	7890(1)	100(1)	56(1)
C(9)	265(2)	6949(1)	3404(2)	61(1)	7821(1)	7072(1)	-1603(1)	46(1)
N(10)	6(1)	6562(1)	4626(1)	46(1)	7583(1)	6049(1)	-1019(1)	39(1)
C(11)	-1399(2)	6186(1)	4588(2)	65(1)	6506(1)	5577(1)	-1258(1)	46(1)
O(11)	-2326(1)	6207(1)	3563(2)	99(1)	5755(1)	6064(1)	-2012(1)	65(1)
C(12)	-1533(2)	5817(2)	5980(2)	93(1)	6337(1)	4598(1)	-654(1)	61(1)
C(13)	-338(3)	5907(2)	6972(2)	91(1)	7179(1)	4178(1)	176(1)	66(1)
C(14)	984(3)	6292(2)	6855(2)	106(1)	8243(1)	4711(1)	427(1)	64(1)
C(15)	1140(2)	6610(2)	5702(2)	81(1)	8427(1)	5628(1)	-170(1)	52(1)
H(3)	-3760(15)	10756(10)	-146(12)	49(4)	5102(10)	11414(9)	-614(10)	59(3)
H(4)	-2145(15)	12051(10)	641(12)	53(4)	5963(13)	11839(12)	1278(14)	98(5)
H(5)	316(19)	11683(13)	2027(15)	91(6)	7704(13)	11161(11)	2010(13)	91(5)
H(6)	848(18)	10020(12)	2309(15)	76(5)	8498(12)	9921(10)	872(12)	80(4)
H(7A)	634(16)	8304(11)	1607(13)	59(4)	7780(9)	9201(9)	-2084(10)	53(3)
H(7B)	-982(16)	7899(11)	1101(12)	56(4)	8734(10)	9107(10)	-982(11)	60(3)
H(9A)	-197(18)	6422(12)	2610(14)	77(5)	7352(11)	7114(9)	-2455(11)	66(4)
H(9B)	1200(20)	7035(14)	3447(15)	90(6)	8656(10)	7133(9)	-1723(10)	60(3)
H(12)	-2348(13)	5591(8)	5294(10)	18(3)	5663(11)	4312(10)	-814(11)	69(4)
H(13)	-300(20)	5700(15)	7901(18)	117(7)	7047(11)	3573(11)	567(12)	77(4)
H(14)	2060(20)	6392(15)	7683(18)	128(7)	8838(11)	4482(11)	944(12)	78(4)
H(15)	1990(30)	6870(18)	5520(20)	146(8)	9110(9)	6023(8)	-61(10)	51(3)
Cl(1)					595(1)	7875(1)	1433(1)	43(1)
O(1a)					119(1)	6958(1)	2007(1)	61(1)
O(1b)					1845(1)	7893(1)	1672(1)	74(1)
O(1c)					112(1)	8822(1)	1949(1)	82(1)
O(1d)					283(1)	7845(1)	111(1)	81(1)

(межатомные расстояния C–H и валентные углы H–C–H не приведены). Отдельные торсионные углы в молекулах приведены в табл. 4. Геометрическое расположение атомов в молекулах и их нумерация приведены на рис. 1 и 2. Молекулярная графика получена с использованием программы ORTEP-3 [11]. Для удобства сопоставления геоме-

трических фрагментов молекул использована единая нумерация атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из анализа геометрии и строения родственных молекул VIII и IX можно сделать косвенный вывод о том, что протон в катионе IX ско-

Таблица 3. Межатомные расстояния и валентные углы в структурах VIII и IX

Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град}$	
	VIII	IX		VIII	IX
Cl(1)–O(1b)		1.4184(9)	O(1b)Cl(1)O(1c)		109.05(6)
Cl(1)–O(1d)		1.4205(9)	O(1d)Cl(1)O(1c)		109.17(6)
Cl(1)–O(1a)		1.4234(9)	O(1a)Cl(1)O(1c)		109.22(6)
Cl(1)–O(1c)		1.4295(9)	C(2)N(1)C(6)	122.3(1)	120.8(1)
N(1)–C(2)	1.405(2)	1.354(1)	C(2)N(1)C(7)	118.5(1)	119.0(1)
N(1)–C(6)	1.363(2)	1.364(2)	C(6)N(1)C(7)	119.2(1)	120.0(1)
N(1)–C(7)	1.447(2)	1.455(2)	O(2)C(2)N(1)	119.3(1)	116.1(1)
C(2)–O(2)	1.231(2)	1.288(1)	O(2)C(2)C(3)	126.8(2)	125.4(1)
C(2)–C(3)	1.425(2)	1.397(2)	N(1)C(2)C(3)	113.9(1)	118.4(1)
C(3)–C(4)	1.332(2)	1.350(2)	C(4)C(3)C(2)	122.5(2)	119.9(1)
C(4)–C(5)	1.391(2)	1.378(2)	C(3)C(4)C(5)	120.8(2)	120.5(1)
C(5)–C(6)	1.332(2)	1.338(2)	C(6)C(5)C(4)	119.0(2)	119.3(1)
C(7)–C(8)	1.490(2)	1.514(2)	C(5)C(6)N(1)	121.3(2)	121.0(1)
C(8)–O(8)	1.195(2)	1.203(1)	N(1)C(7)C(8)	113.4(1)	111.0(1)
C(8)–C(9)	1.520(2)	1.495(2)	O(8)C(8)C(9)	122.9(2)	122.9(1)
C(9)–N(10)	1.429(2)	1.454(1)	O(8)C(8)C(7)	123.9(1)	121.9(1)
N(10)–C(11)	1.369(2)	1.360(1)	C(9)C(8)C(7)	113.2(1)	115.3(1)
N(10)–C(15)	1.353(2)	1.366(1)	N(10)C(9)C(8)	113.0(1)	111.8(1)
C(11)–O(11)	1.211(2)	1.275(1)	C(11)N(10)C(15)	126.3(2)	121.7(1)
C(11)–C(12)	1.551(3)	1.400(2)	C(11)N(10)C(9)	115.6(1)	119.7(1)
C(12)–C(13)	1.337(3)	1.350(2)	C(15)N(10)C(9)	118.1(2)	118.4(1)
C(13)–C(14)	1.339(4)	1.385(2)	O(11)C(11)N(10)	119.8(2)	116.9(1)
C(14)–C(15)	1.302(3)	1.332(2)	O(11)C(11)C(12)	130.1(2)	126.5(1)
Угол	$\omega, \text{град}$		N(10)C(11)C(12)	110.2(1)	116.5(1)
	VIII	IX	C(13)C(12)C(11)	118.2(2)	121.5(1)
O(1b)Cl(1)O(1d)		110.04(6)	C(12)C(13)C(14)	124.9(2)	119.9(1)
O(1b)Cl(1)O(1a)		110.10(5)	C(15)C(14)C(13)	118.7(2)	119.2(1)
O(1d)Cl(1)O(1a)		109.23(6)	C(14)C(15)N(10)	121.8(2)	121.1(1)

Таблица 4. Некоторые торсионные углы в структурах VIII и IX

Угол	$\phi, \text{град}$	
	VIII	IX
C(7)–N(1)–C(2)–O(2)	2.1(3)	–4.0(1)
C(2)–N(1)–C(7)–C(8)	–97.8(2)	–90.6(1)
N(1)–C(7)–C(8)–O(8)	6.3(2)	–11.0(1)
O(8)–C(8)–C(9)–N(10)	7.8(2)	–9.8(1)
C(8)–C(9)–N(10)–C(11)	75.9(2)	89.2(1)
C(9)–N(10)–C(11)–O(11)	–0.4(3)	0.9(2)

рее всего присоединен к амидным атомам кислорода O(2) и O(11), а не к кетонному атому O(8), поскольку расстояние C(8)–O(8) в обеих структурах практически неизменно (1.195(2) в молекуле VIII и 1.203(1) Å в катионе IX), в то время как расстояния C(2)–O(2) и C(11)–O(11) при переходе от VIII к IX заметно увеличиваются: с 1.231(2) до 1.288(1) Å и с 1.211(2) до 1.275(1) Å соответственно. Такое изменение длин связей NC–O отвечает понижению их кратности при протонировании атома O и согласуется с общим изменением длин других связей в пиридиновых циклах при переходе от нейтральной молекулы к катиону. Для пи-

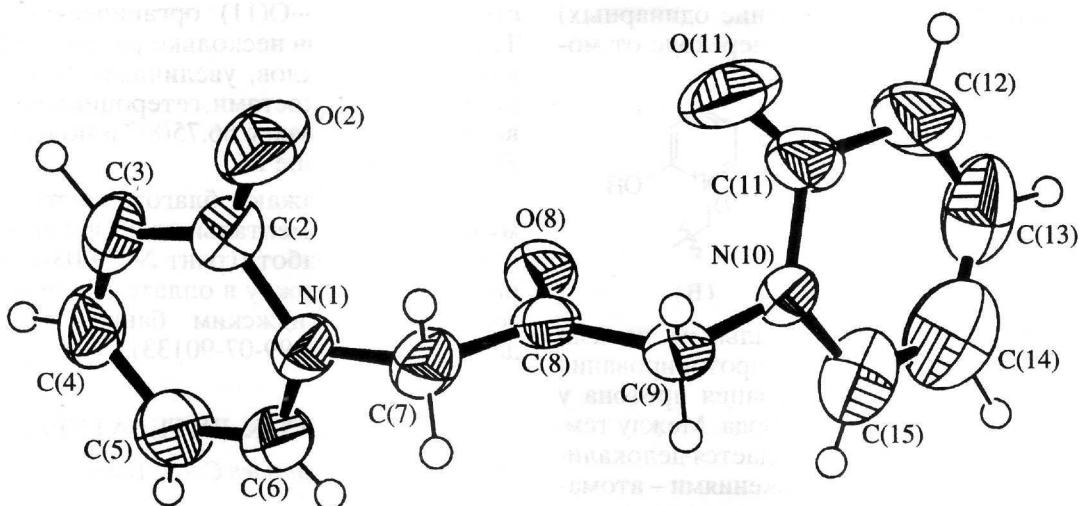


Рис. 1. Строение, нумерация атомов и тепловые колебания атомов (50%) в структуре VIII.

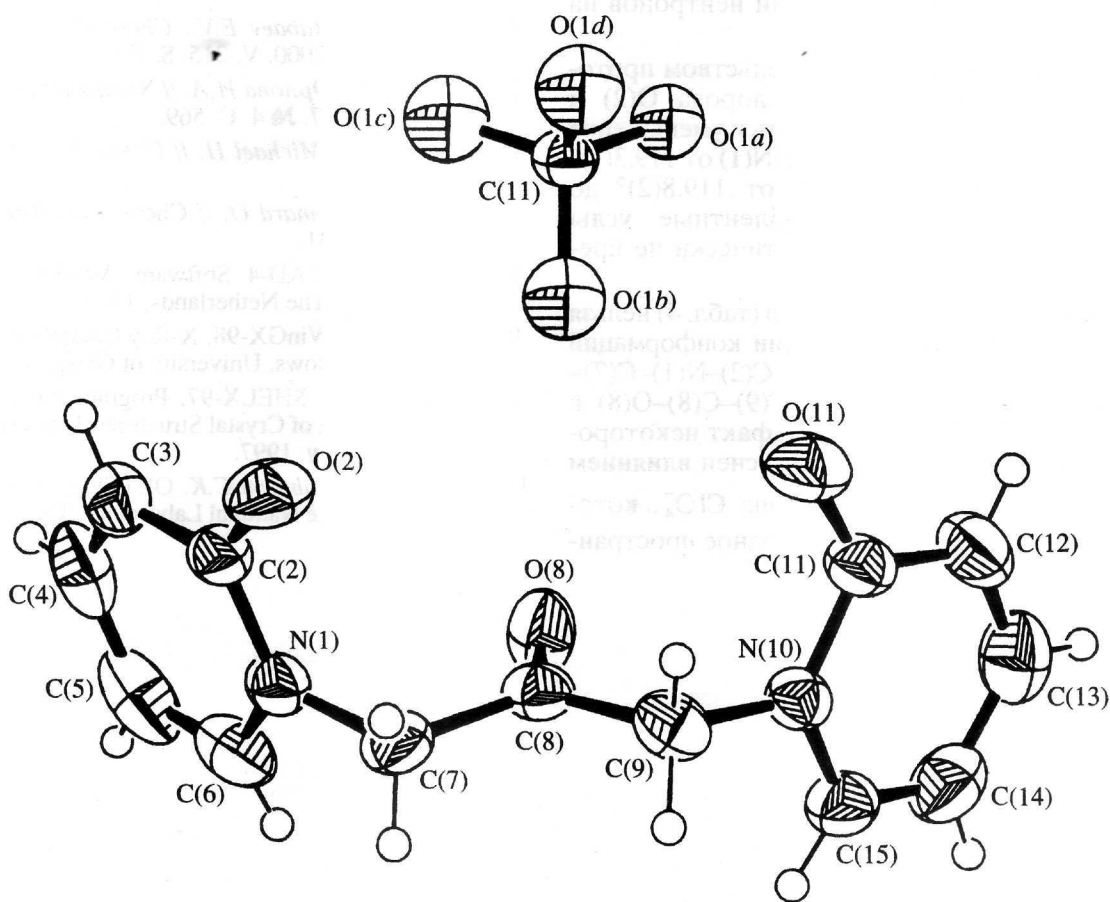
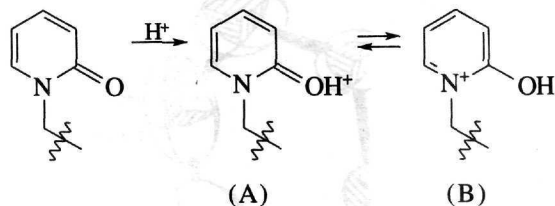


Рис. 2. Строение, нумерация атомов и тепловые колебания атомов (50%) в структуре IX.

ридоновых фрагментов непротонированной молекулы VIII характерно чередование одинаковых и двойных связей. Очевидно, строение протонированного по амидному атому кислорода катиона IX

может выражаться не только резонансной структурой с альтернированием длин связей (А), но и структурой с выравненными длинами связей в шестичленном цикле (В). Такое изменение (удли-

нение двойных связей и укорочение одинарных) действительно наблюдается при переходе от молекулы VIII к катиону IX



Окончательным экспериментальным доказательством такого направления протонирования явилась бы объективная локализация протона у одного из амидных атомов кислорода. Между тем, поскольку в эксперименте наблюдается делокализация протона между двумя положениями – атомами O(2) и O(11), определение его расположения затруднено из-за малого фактора рассеяния. Способом точного определения положения протона мог бы служить метод дифракции нейтронов на ядрах дейтерия.

Еще одним косвенным свидетельством протонирования амидных атомов кислорода O(2) и O(11) в структуре IX может служить и уменьшение величин валентных углов O(2)C(2)N(1) от 119.3(1)° до 116.1(1)° и O(11)C(11)N(10) от 119.8(2)° до 116.9(1)°, в то время как валентные углы O(8)C(8)C(7) и O(8)C(8)C(9) практически не претерпевают изменений.

По значениям торсионных углов (табл. 4) нельзя судить о принципиальном различии конформаций структурных фрагментов O(2)–C(2)–N(1)–C(7)–C(8)–O(8) и O(11)–C(11)–N(10)–C(9)–C(8)–O(8) в соединениях VIII и IX, поскольку факт некоторого их изменения может быть объяснен влиянием крупного тетраэдрического аниона ClO₄⁻, который “вклинивается” в межкислородное простран-

ство O(2)···O(8)···O(11) органического катиона. Тем самым анион несколько разворачивает плоскости гетероциклов, увеличивая двугранные углы между плоскостями гетероциклов в исследованных структурах: с 66.75(8)° в молекуле VIII до 79.35(4)° в катионе IX.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансирование работ (грант № 99-03-33076) и финансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (грант № 99-07-90133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Newton C.G., Ramsden C.A.* // *Tetrahedron*. 1982. V. 38. P. 2965.
2. *Lawson A., Miles D.H.* // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 2865.
3. *Boyd G.V., Wright P.H.* // *J. Chem. Soc.* 1970(C). P. 1486.
4. *Zhukov S.G., Babaev E.V., Chernyshev V.V. et al.* // *Z. Kristallogr.* 2000. V. 215. S. 306.
5. *Бабаев Е.В., Орлова И.А.* // *Химия гетероцикл. соединений*. 1997. № 4. С. 569.
6. *Winterfeld K., Michael H.* // *Chem. Ber.* 1960. V. 93. P. 61.
7. *Allen F.H., Kennard O.* // *Chem. Des. Autom. News*. 1993. V. 8. P. 31.
8. *Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands*, 1989.
9. *Farrugia L.J.* WinGX-98. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. University of Glasgow, U.K., 1998.
10. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
11. *Bernett M.N., Johnson C.K.* ORTEP-3. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996.

Сдано в набор 19.05.2000 г.

Подписано к печати 20.07.2000 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 10.0

Усл. кр.-отт. 2.1 тыс.

Уч.-изд. л. 10.4

Бум. л. 5.0

Тираж 199 экз.

Зак. 3873

Свидетельство о регистрации № 0110216 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение физикохимии и технологии неорганических материалов РАН,

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6