

И. Стракова, М. Петрова, С. Беляков^а, А. Страков

РЕАКЦИИ 3-ФОРМИЛ-4-ХЛОРКУМАРИНА
С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

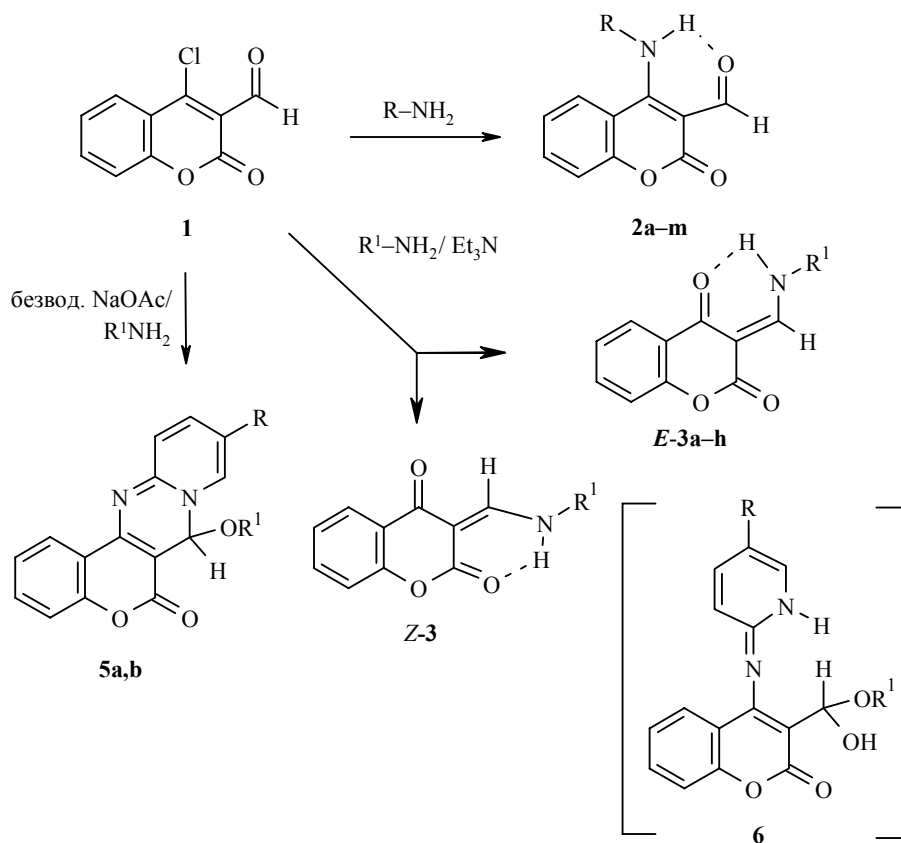
Изучено взаимодействие 3-формил-4-хлоркумарина с первичными аминами в присутствии триэтиламина. Реакция с алифатическими и ароматическими аминами приводит к N-замещенным 4-амино-3-формилкумаринам, тогда как гетариламины реагируют прежде всего с формильной группой с образованием смеси Z- и E-изомеров N-замещенных 3-аминометиленхромандионов-2,4. Замена триэтиламина на безводный ацетат натрия в реакции хлоркумарина с 2-аминопиридинами вследствие нуклеофильной атаки аминогруппы атома хлора в положении 4 приводит к образованию конденсированной системы бензопирано-пиридопиримидина.

Ключевые слова: N-монозамещенные 4-амино-3-формилкумарины и 3-аминометилен-2,4-хромандионы, первичные амины, 3-формил-4-хлоркумарин.

Взаимодействие 3-формил-4-хлоркумарина (**1**) с аминами исследовано недостаточно, только на примерах отдельных аминов [1–5]. Ранее [6] мы показали, что реакции этого альдегида с арилгидразинами могут первоначально протекать как по альдегидному карбонилу, так и по положению 4 с образованием соответственно 1- или 2-замещенных 4-оксо-[1]бензопирано[4,3-с]пирозолов.

В настоящей работе мы изучали взаимодействие кумарина **1** с разными первичными аминами. При этом мы обнаружили, что в случае реакции с ароматическими и алифатическими аминами, а также с 4-аминоантипиринном образуются N-монозамещенные 4-амино-3-формилкумарины **2**, тогда как взаимодействие с рядом аминогетероциклов, в первую очередь с 2-аминопиридинами, протекает по формильному карбонильному атому с одновременным гидролизом связи C–Cl в положении 4 и приводит к замещенным 3-аминометилен-2,4-хромандионам **3**. Лишь в реакции с 3-амино-2-хлорпиридином мы получили оба изомера **2m** и **3f**.

Состав продуктов реакций подтвержден данными элементного анализа (табл. 1), а их строение – данными спектров ЯМР ¹H (табл. 2) и РСА (табл. 3, рис.1–3). В 4-амино-3-формилкумаринах **2** протон группы N–H, образующий внутримолекулярную водородную связь с формильным карбонилем, поглощает в интервале 13.27–11.80 м. д., а протон альдегидной группы – в диапазоне 10.19–9.96 м. д. В ИК спектрах кумариновый сложноэфирный карбонил соединений **2** характеризуется полосой поглощения при 1725–1710 см⁻¹, а участвующий в образовании водородной связи альдегидный – при 1645–1630 см⁻¹. Структура 4-нафт-2-иламинопроизводного **2h** подтверждена данными рентгеноструктурного



- 2 a** R = 4-MeOC₆H₄, **b** R = 4-MeCOC₆H₄, **c** R = 3-HO-4-HO₂CC₆H₃, **d** R = 2,5-(EtO₂C)₂C₆H₃,
e R = 2-PhSO₂NH-тиазол-4-ил, **f** R = 4-PhN=NC₆H₄, **g** R = 4-Ме-кумарин-7-ил,
h R = нафт-4-ил, **i** R = Py-2-CH₂, **j** R = 2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил,
k R = 1-(Ad-1)этил, **l** R = 2,3-Ме₂-5-оксо-1-Ph-пиразол-4-ил, **m** R = 2-Cl-Py-3;
3 a R = Py-2, **b** R = 5-Cl-Py-2, **c** R = 3,5-Cl₂-Py-2, **d** R = 3-HO₂C-Py-2, **e** R = 5-CF₃-2-Py-2,
f R = 2-Cl-Py-3, **g** R = пиримидин-2-ил, **h** R = 3,5-(EtO₂C)₂-4-Ме-тиен-2-ил;
5 a R = R¹ = H, **b** R = Cl, R¹ = Et

исследования. По данным спектров ЯМР ¹H, большинство 3-аминометил-2,4-хромандионов **3a,b,d-g** существуют в растворе в виде смеси двух ротамеров **E-3** и **Z-3**, на что указывают дублетные сигналы двух *транс*-фиксированных фрагментов =CH-NH- соответствующих форм **E-3** и **Z-3** с КССВ ³J = 13–14 Гц. Лишь в спектрах ЯМР ¹H соединений **3c** и **3h** регистрируется один набор сигналов *транс*-фиксированного фрагмента =CH-NH- с ³J = 13.5 Гц, указывая на существование данных соединений в виде одного из ротамеров.

Оказалось, что если при реакции кумарина **1** с 2-амино- и 2-амино-5-хлорпиридинами триэтиламин заменить на безводный ацетат натрия, то наряду с "нормальными" соединениями **3a** (выход 20%) и **3b** (выход 22%) образуются продукты первичной атаки положения 4, которые благодаря наличию пиридинового атома азота (структура **6**) циклизуются

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С*	Выход, %
		С	Н	Н	Cl		
2a	C ₁₇ H ₁₃ NO ₄	<u>69.00</u>	<u>4.51</u>	<u>4.62</u>		164–165	86
		69.14	4.44	4.74			
2b	C ₁₈ H ₁₃ NO ₄	<u>70.12</u>	<u>4.30</u>	<u>4.43</u>		214–216	97
		70.35	4.26	4.56			
2c	C ₁₇ H ₁₁ NO ₆	<u>62.71</u>	<u>3.35</u>	<u>4.40</u>		248–250	56
		62.77	3.41	4.31			
2d	C ₂₂ H ₁₉ NO ₇	<u>64.65</u>	<u>4.62</u>	<u>3.49</u>		197–198	40
		64.54	4.68	3.42			
2e**	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₅ S	<u>53.38</u>	<u>3.01</u>	<u>9.92</u>		237–239	64
		53.49	3.06	9.81			
2f	C ₂₂ H ₁₃ N ₃ O ₃	<u>71.71</u>	<u>3.99</u>	<u>11.30</u>		181–182	88
		71.53	4.09	11.38			
2g	C ₂₀ H ₁₃ NO ₅	<u>68.95</u>	<u>3.70</u>	<u>3.94</u>		возг. >150	71
		69.16	3.77	4.03			
2h	C ₂₀ H ₁₃ NO ₃	<u>76.01</u>	<u>4.05</u>	<u>4.40</u>		199–200	77
		76.18	4.15	4.44			
2i	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃	<u>68.49</u>	<u>4.27</u>	<u>10.05</u>		155–156	54
		68.56	4.32	9.99			
2j	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₄	<u>59.92</u>	<u>4.98</u>	<u>14.03</u>		258–260	67
		59.79	5.02	13.95			
2k	C ₂₂ H ₂₅ NO ₃	<u>75.11</u>	<u>7.21</u>	<u>4.11</u>		200–202	43
		75.19	7.17	3.99			
2l	C ₂₁ H ₁₇ N ₂ O ₄	<u>67.29</u>	<u>4.47</u>	<u>11.29</u>		240–242	70
		67.19	4.56	11.19			
2m	C ₁₅ H ₉ ClN ₂ O ₃	<u>60.05</u>	<u>3.06</u>	<u>9.19</u>	<u>11.60</u>	262–263	30
		59.91	3.02	9.32	11.79		
3a	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	<u>67.83</u>	<u>3.85</u>	<u>10.50</u>		237–240	75
		67.66	3.79	10.52			
3b	C ₁₅ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	<u>59.71</u>	<u>3.09</u>	<u>9.41</u>		210–215	60
		59.91	3.02	9.32			
3c	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	<u>53.70</u>	<u>2.45</u>	<u>8.35</u>	<u>21.00</u>	287–289	58
		53.76	2.41	8.36	21.16		
3d	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₅	<u>61.81</u>	<u>3.33</u>	<u>8.88</u>		248–251	71
		61.94	3.25	9.03			
3e	C ₁₆ H ₉ F ₃ N ₂ O ₃	<u>57.30</u>	<u>2.64</u>	<u>8.21</u>		212–213	45
		57.49	2.72	8.38			
3f	C ₁₅ H ₉ ClN ₂ O ₃	<u>59.79</u>	<u>3.03</u>	<u>9.19</u>	<u>11.55</u>	262–263	30
		59.91	3.02	9.32	11.79		
3g	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₃	<u>62.75</u>	<u>3.31</u>	<u>15.61</u>		230–232	50
		62.92	3.39	15.72			
3h	C ₂₁ H ₁₉ NO ₇ S	<u>58.85</u>	<u>4.40</u>	<u>3.15</u>		166–168	69
		58.73	4.46	3.26			
5a	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	<u>67.54</u>	<u>3.71</u>	<u>10.46</u>		238–242	47
		67.66	3.79	10.52			
5b	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₃	<u>62.19</u>	<u>4.04</u>	<u>8.49</u>	<u>11.00</u>	204–205	50
		62.11	3.99	8.52	10.78		

* Растворитель для кристаллизации: ДМФА–H₂O (соединения **2a,f,3b–d**), ДМФА – EtOH (соединения **2b,e,h,j,l, 3e,g, 5a,b**), этанол (соединения **2c,d,i,k,m, 3h**), ДМФА (соединения **2g,3a**), ДМФА–EtOH–H₂O (соединение **3f**).

** Найдено, %: S 14.70; вычислено, %: S 14.97.

Данные ИК и ЯМР ^1H спектров синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}		Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (J , Гц)*
	CO	NH	
1	2	3	4
2a	1718, 1635	3080	3.79 (3H, с, CH_3); 6.78–7.45 (8H, м, Ar); 10.14 (1H, с, CHO); 13.1 (1H, уш. с, NH)
2b	1726, 1682, 1626	3090	2.56 (3H, с, CH_3); 6.86–7.94 (8H, м, Ar); 10.14 (1H, с, CHO); 13.1 (1H, уш. с, NH)
2c	1708, 1683, 1622	3150–3050 (NH, OH)	7.05–7.78 (9H, м, Ar, OH, COOH); 10.01 (1H, с, CHO); 12.86 (1H, уш. с, NH)
2d	1724, 1714, 1700	3100	3.78 (3H, с, CH_3); 3.81 (3H, с, CH_3); 6.97–8.14 (7H, м, Ar); 10.06 (1H, с, CHO); 13.01 (1H, уш. с, NH)
2e	1722, 1630	3140, 3090	6.68–7.81 (11H, м, Ar, NH); 10.02 (1H, с, CHO); 12.53 (1H, уш. с, NH)
2f	1725, 1630	3080	7.01–7.96 (13H, м, Ar); 10.04 (1H, с, CHO); 12.69 (1H, уш. с, NH)
2g	1737–1727, 1626	3090	2.34 (3H, с, CH_3); 6.58 (1H, с, $=\text{CH}-$); 7.01–7.96 (7H, м, Ar); 10.04 (1H, с, CHO); 12.46 (1H, уш. с, NH)
2h	1710, 1638	3070	6.69–7.91 (11H, м, Ar); 10.19 (1H, с, CHO); 13.27 (1H, уш. с, NH)
2i	1725, 1635	3090	5.29 (2H, д, $J = 5$, CH_2); 7.29–8.63 (8H, м, Ar); 9.96 (1H, с, CHO); 12.56 (1H, уш. с, NH)
2j	1710, 1694, 1630	3330, 3150	3.26 (6H, м, 3CH_2); 4.04 (2H, м, CH_2); 6.46 (1H, уш. с, NH); 7.27–8.31 (4H, м, Ar); 9.86 (1H, с, CHO); 11.87 (1H, уш. с, NH)
2k	1725, 1631	3080	1.67–2.16 (19H, м, Ad, CH, CH_3); 10.11 (1H, с, CHO); 11.81 (1H, уш. с, NH)
2l	1726, 1664, 1636	3100	2.22 (3H, с, CH_3); 3.17 (3H, с, CH_3); 6.98–7.87 (9H, м, Ar); 10.17 (1H, с, CHO); 12.56 (1H, уш. с, NH)
2m	1720, 1640	3100	6.91–8.42 (7H, м, Ar); 10.17 (1H, с, CHO); 13.11 (1H, уш. с, NH)
3a	1692, 1635	3120–3090	7.25–8.44 (8H, м, Ar); 9.28 и 9.51 (1H, д, д, $J = 14$, $=\text{CH}-$); 11.78 и 13.10 (1H, два уш. д, $J = 14$, NH)
3b	1686, 1648	3210, 3180, 3110	7.33–8.08 (6H, м, Ar); 8.44 (1H, д, $J = 2.5$, Ar); 9.27 и 9.47 (1H, д, д, $J = 14$, $=\text{CH}-$); 11.81 и 13.10 (1H, два уш. д, $J = 14$, NH)
3c	1722, 1628	3080	7.26–8.26 (4H, м, Ar); 7.76 (1H, д, $J = 2.5$, Ar); 8.31 (1H, д, $J = 2.5$, Ar); 9.26 (1H, д, $J = 14$, $=\text{CH}-$); 14.03 (1H, уш. д, $J = 14$, NH)
3d	1718, 1695, 1640	3400, 3100	6.52–8.64 (7H, м, Ar); 9.56 и 9.67 (1H, д, д, $J = 13.5$, $=\text{CH}-$); 13.64 и 14.48 (1H, два уш. д, $J = 13.5$, NH)
3e	1730, 1632	3230, 3080	7.25–8.22 (6H, м, Ar); 8.83 (1H, уш. с, Ar); 9.38 и 9.56 (1H, д, д, $J = 13.5$, $=\text{CH}-$); 11.92 и 13.11 (1H, два уш. д, $J = 13.5$, NH)
3f	1712, 1634	3080	7.18–8.41 (7H, м, Ar); 9.02 и 9.06 (1H, два д, $J = 14$, $=\text{CH}-$); 12.14 и 13.89 (1H, два уш. д, $J = 14$, NH)

1	2	3	4
3g	1722, 1696, 1640	3080	7.36–8.81 (7H, м, Ar); 9.27 и 9.45 (1H, два д, $J = 13$, =CH–); 11.53 и 12.93 (1H, два уш. д, $J = 13$, NH) [7.27–8.61 (7H, м, Ar); 9.48 и 9.61 (1H, два д, $J = 13.5$, =CH–); 11.71 и 13.11 (1H, два уш. д, $J = 13.5$, NH)]**
3h	1728–1710, 1686, 1638	3080	1.32 (3H, т, $J = 7$, CH ₃); 1.36 (3H, т, $J = 7$, CH ₃); 4.28 (2H, кв, $J = 7$, CH ₂); 4.51 (2H, кв, $J = 7$, CH-2); 7.27–8.11 (4H, м, Ar); 8.63 (1H, д, $J = 14$, =CH–); 14.58 (1H, уш. д, $J = 14$, NH)
5a	1694	3220	6.69 (1H, д, $J = 8$, CH); 6.96 (1H, д. т, $J = 7$, $J = 2$, Ar); 7.12 (1H, д, $J = 8$, OH); 7.14–7.85 (5H, м, Ar); 8.24 (1H, д. д, $J = 7$, $J = 2$, Ar); 8.35 (1H, д. д, $J = 8$, $J = 2$, Ar)
5b	1692		0.97 (3H, т, $J = 7$, CH ₃); 3.42 (2H, кв, $J = 7$, CH ₂); 6.71 (1H, с, CH); 7.29–7.67 (4H, м, Ar); 7.81 (1H, д. д, $J = 9$, $J = 2.5$, Ar); 8.18 (1H, д. д, $J = 8$, $J = 2.5$, Ar); 8.51 (1H, д, $J = 2.5$, Ar)

* Спектры снимали в CDCl₃ (соединения **2a,b,h,k-m**, **3c,h,5b**) и DMSO-d₆ (соединения **2c-g,i,j**, **3a,b,d-g,5a**).

** Спектр снимали в CDCl₃.

с образованием соответственно, 7-гидрокси- (**5a**) и 7-этоксигидрокси- (**5b**) [1]бензопирано[4,3-*d*]пиридо[1,2-*a*]пиримидин-6-онов. Их строение подтверждено ИК и ЯМР ¹H спектрами и рентгеноструктурными данными.

На рис. 1–3 представлены пространственные модели молекул **2h**, **5a** и **5b** с обозначениями атомов и их эллипсоидами тепловых колебаний. В табл. 3 даны основные длины связей в этих молекулах. В структуре **2h** имеется внутримолекулярная водородная связь N(14)–H…O(13) длиной 2.637(3) Å (N–H = 1.01(3), O…H = 1.75(3) Å, N–H…O = 145(2)°), что соответствует стандартному значению для внутримолекулярных H-связей типа NH…O [7]. В кристаллической структуре **5a** обнаружена межмолекулярная H-связь типа OH…N. Длина этой связи, равная 2.846(6) Å (O–H = 0.95(5), N…H = 1.96(5) Å, O–H…N = 153(5)°), несколько превышает среднестатистическое значение 2.79 Å [8] для H-связей данного типа. На рис. 4 приведена упаковка молекул **5a** в кристаллической решетке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометрах Bruker WH 90/DS (90 МГц) и Varian-Mercury BB (200 МГц); внутренний стандарт TMS. ИК спектры снимали на приборе Specord IR-75 для суспензий веществ в вазелиновом масле (1800–1500 см⁻¹) и гексахлорбутадиене (3600–2000 см⁻¹).

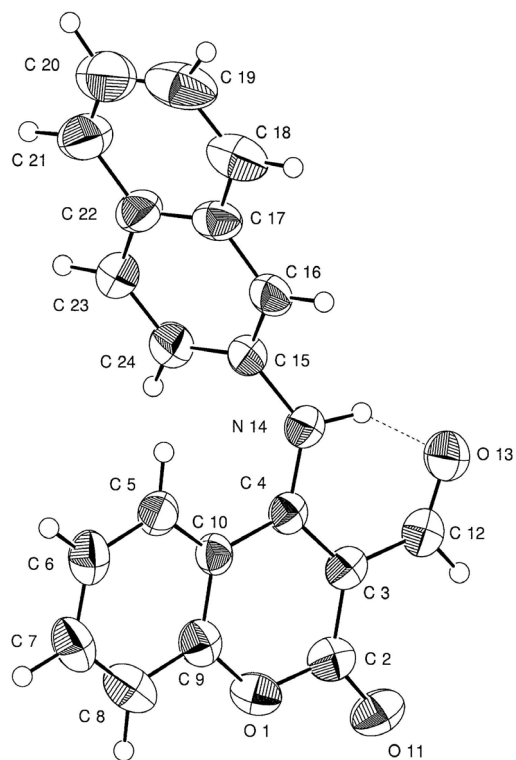


Рис. 1. Пространственная модель молекулы **2h**

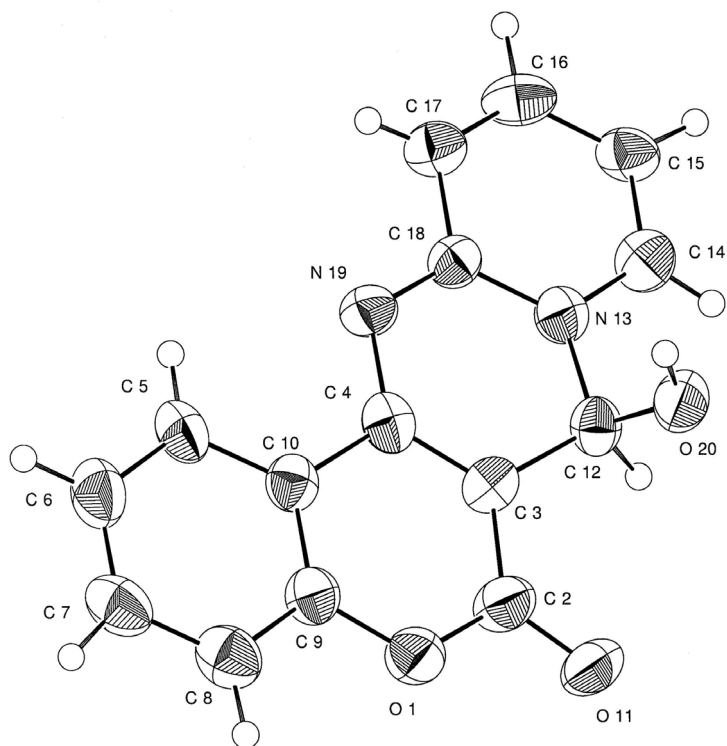


Рис. 2. Пространственная модель молекулы **5a**

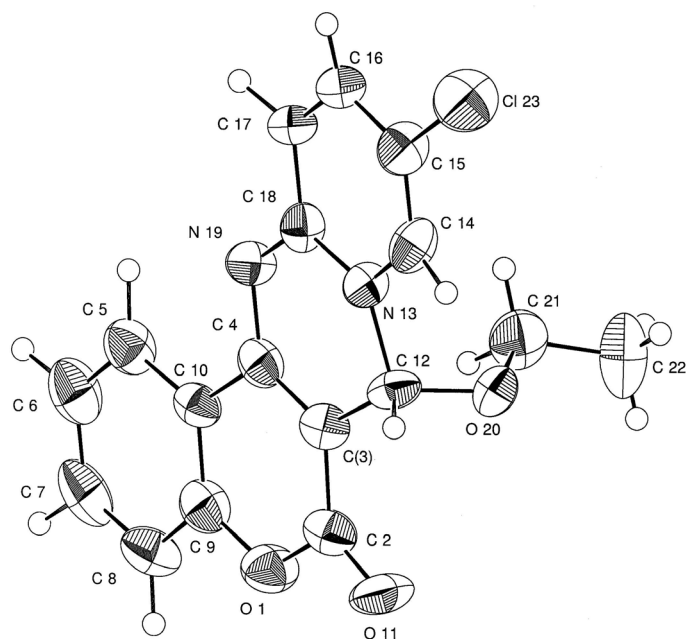


Рис. 3. Пространственная модель молекулы **5b**

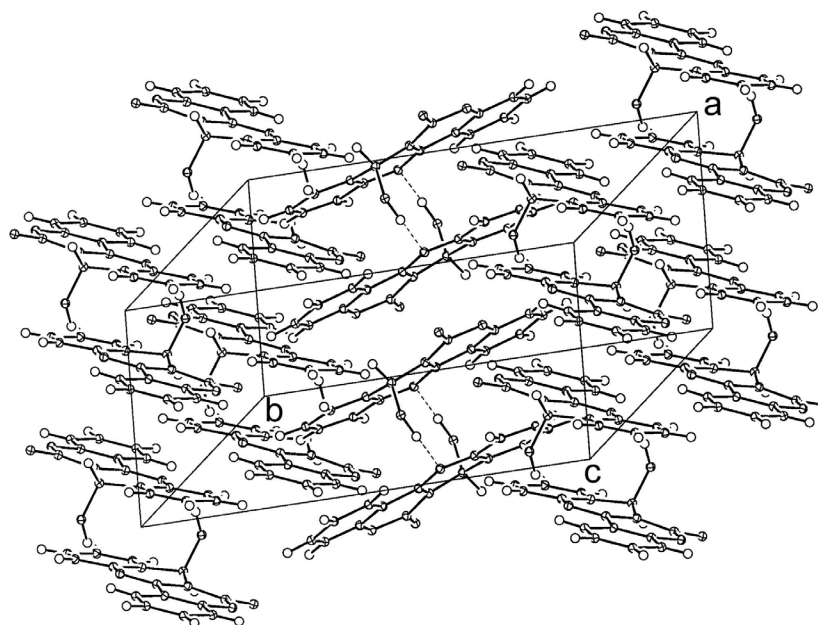
Т а б л и ц а 3

Длины связей (*l*) в структуре соединений **2h**, **5a** и **5b**

2h		5a		5b	
Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
O(1)–C(2)	1.383(3)	O(1)–C(2)	1.380(6)	O(1)–C(2)	1.393(10)
O(1)–C(9)	1.384(3)	O(1)–C(9)	1.373(6)	O(1)–C(9)	1.386(9)
C(2)–C(3)	1.414(4)	C(2)–C(3)	1.419(7)	C(2)–C(3)	1.433(9)
O(2)–C(11)	1.220(3)	C(2)–O(11)	1.237(6)	C(2)–O(11)	1.210(9)
C(3)–C(4)	1.410(3)	C(3)–C(4)	1.367(7)	C(3)–C(4)	1.366(10)
C(3)–C(12)	1.445(3)	C(3)–C(12)	1.482(7)	C(3)–C(12)	1.489(11)
C(4)–C(10)	1.463(3)	C(4)–C(10)	1.473(7)	C(4)–C(10)	1.460(10)
C(4)–N(14)	1.337(3)	C(4)–N(19)	1.364(6)	C(4)–N(19)	1.358(8)
C(5)–C(6)	1.370(3)	C(5)–C(6)	1.372(8)	C(5)–C(6)	1.389(12)
C(5)–N(10)	1.404(4)	C(5)–C(10)	1.394(7)	C(5)–C(10)	1.403(10)
C(6)–C(7)	1.388(4)	C(6)–C(7)	1.382(8)	C(6)–C(7)	1.388(13)
C(7)–C(8)	1.376(5)	C(7)–C(8)	1.386(8)	C(7)–C(8)	1.383(13)
C(8)–C(9)	1.389(4)	C(8)–C(9)	1.378(7)	C(8)–C(9)	1.376(12)
C(9)–C(10)	1.389(4)	C(9)–C(10)	1.392(7)	C(9)–C(10)	1.384(9)
C(12)–O(13)	1.220(3)	C(12)–N(13)	1.480(7)	C(12)–N(13)	1.491(7)
N(14)–C(15)	1.431(3)	C(12)–O(20)	1.403(6)	C(12)–O(20)	1.423(9)
C(15)–C(16)	1.360(4)	N(13)–C(14)	1.377(7)	N(13)–C(14)	1.376(9)
C(15)–C(24)	1.401(4)	N(13)–C(18)	1.371(6)	N(13)–C(18)	1.382(8)
C(16)–C(17)	1.425(4)	C(14)–C(15)	1.340(8)	C(14)–C(15)	1.339(11)
C(17)–C(18)	1.408(4)	C(15)–C(16)	1.395(8)	C(15)–C(16)	1.407(10)
C(17)–C(22)	1.421(4)	C(16)–C(17)	1.345(8)	C(15)–Cl(23)	1.721(8)
C(18)–C(19)	1.404(6)	C(17)–C(18)	1.431(7)	C(16)–C(17)	1.348(11)
C(19)–C(20)	1.375(6)	C(18)–N(19)	1.347(6)	C(17)–C(18)	1.417(9)
C(20)–C(21)	1.333(6)			C(18)–N(19)	1.322(9)
C(21)–C(22)	1.419(4)			O(20)–C(21)	1.444(10)
C(22)–C(23)	1.407(4)			C(21)–C(22)	1.48 (2)
C(24)–C(23)	1.366(4)				

Кристаллографические данные для соединений **2h**, **5a** и **5b**

Характеристика	2h	5a	5b
Брутто-формула	C ₂₀ H ₁₃ NO ₃	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₃
Молекулярная масса	315.33	266.26	328.74
Цвет кристаллов	Бесцветный	Желтый	Бесцветный
Размер, мм	0.02×0.11×0.26	0.04×0.06×0.52	0.01×0.24×0.30
Кристаллическая сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Параметры кристаллической решетки:			
<i>a</i> , Å	12.7109(6)	7.3933(8)	10.849(1)
<i>b</i> , Å	7.1408(4)	18.391(2)	18.837(2)
<i>c</i> , Å	18.153(1)	9.946(1)	7.6779(5)
β , град	111.869(3)	120.577(5)	108.118(3)
Объем элементарной ячейки, <i>V</i> , Å ³	1529.1(2)	1164.3(3)	1491.2(2)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Число молекул в элементарной ячейке, <i>Z</i>	4	4	4
Плотность, <i>d</i> , г/см ³	1.370	1.519	1.464
Коэффициент поглощения, μ , мм ⁻¹	0.09	0.11	0.27
Число независимых рефлексов	4201	3167	2184
Число рефлексов с <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)	1230	798	1003
Число уточняемых параметров	269	190	260
Окончательный фактор расходимости, <i>R</i>	0.053	0.067	0.051

Рис. 4. Упаковка молекул в кристалле соединения **5a**

N-Монозамещенные 4-амино-3-формилкумарины 2a–l и 3-аминометилен-2,4-хромандионы 3a–e,g,h. К кипящему раствору 2 ммоль кумарина **1** и 4 ммоль триэтиламина в 10 мл этанола приливают кипящий раствор 2 ммоль соответствующего амина (или его хлоргидрата) в 10 мл этанола, кипятят 5 мин и оставляют при комнатной температуре на 4–5 ч. Выпавший осадок отделяют и перекристаллизовывают.

3-Формил-4-(2-хлор-3-пиридил)кумарин (2m) и 3-(2-хлор-3-пиридил)аминометилен-2,4-хромандион (3f). Кипящий раствор 2 ммоль хлоркумарина **1** в 10 мл этанола сливают с раствором 2 ммоль 3-амино-2-хлорпиридина в 10 мл этанола, кипятят 5 мин, охлаждают, осадок 3-аминометиленпроизводного **3f** отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ДМФА–EtOH–H₂O, 3:2:1. Фильтрат разбавляют 50 мл воды и выпавший осадок изомера **2m** перекристаллизовывают из этанола.

7-Этокси-9-хлор-6H,7H-[1]бензопирано[4,3-d]пиридо[1,2-a]пиридин-6-он (5b). Кипящий раствор 2 ммоль кумарина **1** в 10 мл этанола сливают с кипящим раствором 2 ммоль 2-амино-5-хлорпиридина и 2 ммоль безводного MeCOONa в 10 мл этанола. Кипятят 5 мин, охлаждают, осадок хромандиона **3b** отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА–H₂O. Выход 22%. Фильтрат разбавляют 50 мл воды, осадок соединения **5b** отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола, постепенно добавляя ДМФА. Получают 0.33 г (50%) **5b**.

7-Гидрокси-6H,7H-[1]бензопирано[4,3-d]пиридо[1,2-a]пиридин-6-он (5a) получают аналогично из кумарина **1** и 2-аминопиридина.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы соединений **2h**, **5a** и **5b** выращены из ДМФА–EtOH. Съемка дифракционной картины осуществлялась при 20 °C на автоматическом дифрактометре Nonius КарраCCD (MoK α -излучение, для **2h** и **5a** $2\theta_{\max} = 55^\circ$, для **5b** $2\theta_{\max} = 50^\circ$). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении. Расчеты выполнены с помощью программ [9, 10].

Координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры для соединений **2h**, **5a** и **5b** можно получить у авторов (*e-mail: serg@osi.lv*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Alberola, L. Calvo, A. Gonzalez-Ortega, A. P. Encabo, S. Sanudo, *Synthesis*, 1941 (2001).
2. Ch. Bandyopadhyay, K. R. Sur, R. Patra, A. Sen, *Tetrahedron*, **56**, 3583 (2000).
3. В. М. Бакулев, Г. М. Гридунова, М. А. Кирпиченок, Л. А. Карандашова, Ю. Т. Стручков, И. И. Грандберг, *XTC*, 338 (1993).
4. D. Heber, *Arch. Pharm.*, **320**, 595 (1987).
5. S. R. Moorthy, V. Sundaramurthy, N. V. Subba Rao, *Indian J. Chem.*, **11**, 854 (1973).
6. И. Стракова, М. Петрова, С. Беляков, А. Страков, *XTC*, 1827 (2003).
7. *Fundamentals of Crystallography*, C. Giacovazzo (Ed.), 2nd Ed. Oxford sci. publ., 590 (2002).
8. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr.*, **B37**, 1363 (1981).
9. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 115 (1999).
10. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, *maXus*, Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, 1999, Bruker Nonius, The Netherlands, Japan & The University of Glasgow.

Рижский технический университет,
Рига LV-1658, Латвия
e-mail: marina@osi.lv

Поступило в редакцию 08.10.2003
После доработки 14.09.2005

^aЛатвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006, Латвия
e-mail: serg@osi.lv