

С. В. Русанова, И. А. Журавель, С. Н. Коваленко, В. П. Черных,  
В. Н. Баумер

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 2-ИМИНОКУМАРИНОВ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

6\*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ИМИНОКУМАРИН-3-КАРБОКСАМИДОВ  
С 2-АМИНОБЕНЗОФЕНОНАМИ

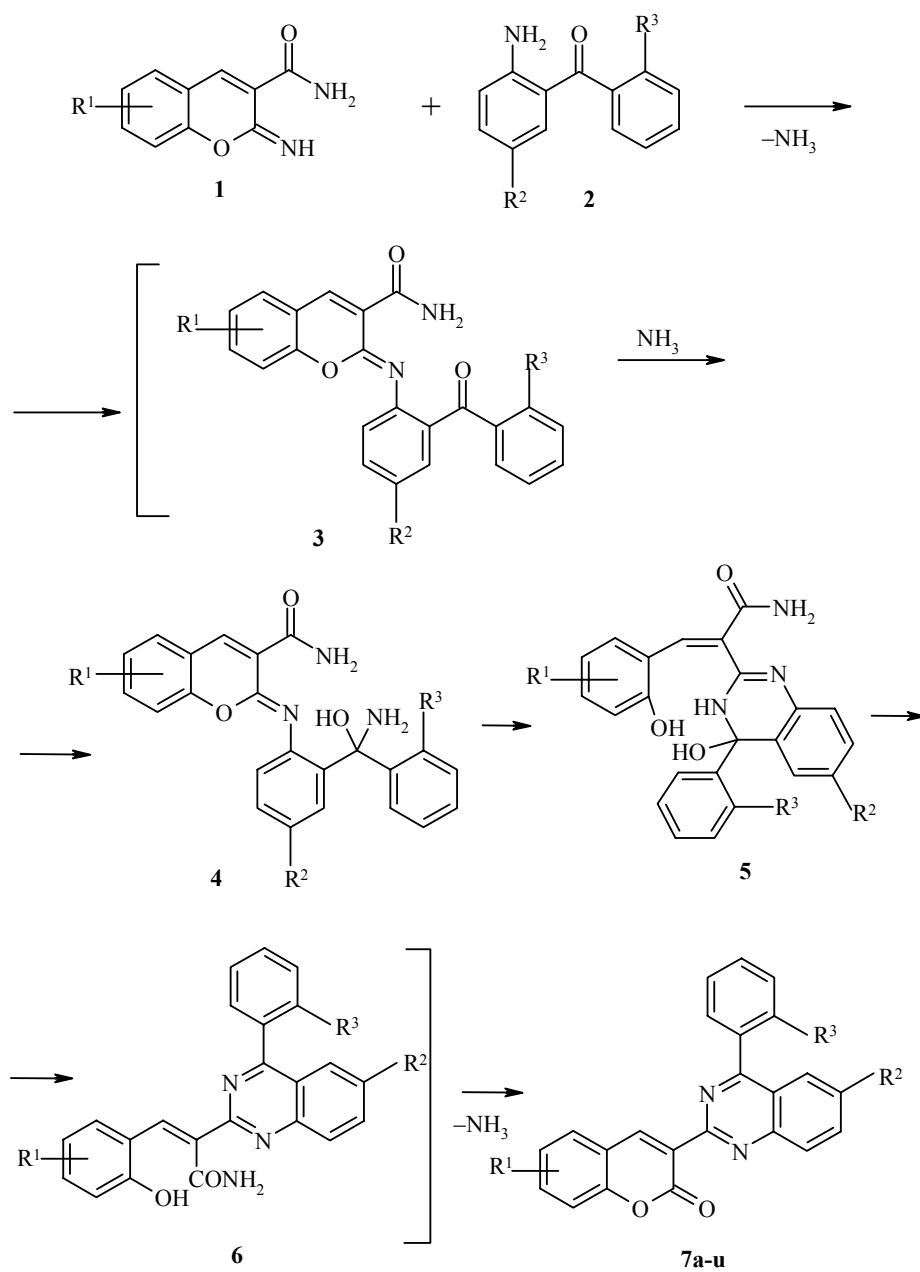
Показано, что взаимодействие 2-иминокумарин-3-карбоксамидов с замещенными 2-аминобензофенонами протекает по рециклизационному механизму с образованием замещенных 3-(4-фенилхиназолин-2-ил)кумаринов. Структура полученных соединений подтверждена данными спектральных исследований и РСА.

**Ключевые слова:** 2-аминобензофеноны, 3-(4-арилхиназолин-2-ил)кумарины, 2-иминокумарины, РСА, рециклизация.

Ранее в наших работах было показано, что взаимодействие 2-имино-2Н-1-бензопиран-3-карбоксамидов с N-нуклеофильными реагентами, в зависимости от условий реакции, может протекать как с образованием 2-N-замещенных иминокумаринов (кислая среда, 20 °С) [2–7], так и по рециклизационному механизму с образованием 3-замещенных кумаринов (нейтральная среда, 120–200 °С) [2, 7]. В некоторых случаях при использовании бинуклеофильных реагентов (*o*-замещенных анилинов, гидразидов аренкарбоновых кислот, тиосемикарбазидов, производных антраниловых кислот) выделены продукты их дальнейшей циклизации – 3-гетерилкумарины [1, 6–8]. В настоящей работе, продолжающей исследование взаимодействия 2-имино-2Н-1-бензопиран-3-карбоксамидов с нуклеофильными реагентами, изучено поведение этих соединений в реакции с замещенными 2-аминобензофенонами.

Исходные R<sup>1</sup>-замещенные 2-иминокумарин-3-карбоксамиды **1** получали по известным методикам и вводили в реакцию с замещенными 2-аминобензофенонами **2**. Как нами установлено, в ледяной уксусной кислоте уже на холоду образуются не ожидаемые 2-замещенные кумарины **3**, а продукты рециклизации (см. схему) – R<sup>1</sup>-замещенные 3-[6-R<sup>2</sup>-4-(R<sup>3</sup>-фенил)хиназолин-2-ил]кумарины **7a–u** (табл. 1).

\* Сообщение 5 см. [1].



**7a** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H; **b** R<sup>1</sup> = H, R<sup>3</sup> = Cl; **c** R<sup>1</sup> = 7-OH, R<sup>3</sup> = H; **d** R<sup>1</sup> = 6-Br, R<sup>3</sup> = H; **e** R<sup>1</sup> = 6-Br, R<sup>3</sup> = Cl; **f** R<sup>1</sup> = 6-Br, R<sup>3</sup> = H; **g** R<sup>1</sup> = 6-Cl, R<sup>3</sup> = H; **h** R<sup>1</sup> = 6-Cl, R<sup>3</sup> = Cl; **i** R<sup>1</sup> = 6-OMe, R<sup>3</sup> = H; **j** R<sup>1</sup> = 6-OMe, R<sup>3</sup> = H; **k** R<sup>1</sup> = 7-OMe, R<sup>3</sup> = H; **l** R<sup>1</sup> = 7-OMe, R<sup>3</sup> = Cl; **m** R<sup>1</sup> = 7-OEt, R<sup>3</sup> = H; **n** R<sup>1</sup> = 7-NEt<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = H; **o** R<sup>1</sup> = 8-OMe, R<sup>3</sup> = H; **p** R<sup>1</sup> = 8-OMe, R<sup>3</sup> = Cl; **q** R<sup>1</sup> = 8-OEt, R<sup>3</sup> = H; **r** R<sup>1</sup> = 8-OEt, R<sup>3</sup> = Cl; **s** R<sup>1</sup> = 8-CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = H; **t** R<sup>1</sup> = 5,6-benzo., R<sup>3</sup> = H; **u** R<sup>1</sup> = 6-*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-7-OH., R<sup>3</sup> = H; **a-c,g-u** R<sup>2</sup> = Cl, **f** R<sup>2</sup> = Br

Т а б л и ц а 1

**R<sup>1</sup>-Замещенные 3-[6-R<sup>2</sup>-4-(R<sup>3</sup>-фенил)хиназолин-2-ил]кумарины**

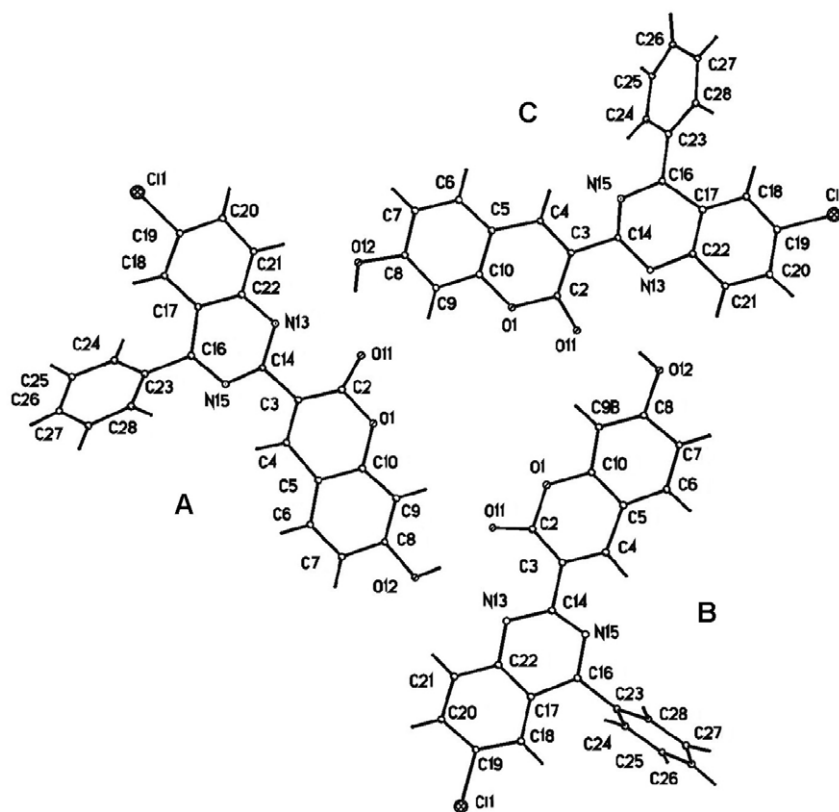
Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, % N	Т. пл., °C	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>			Вы- ход, %
				C=O	C=N	C=C	
<b>7a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>7.30</u> 728	240–242	1751		1604	71
<b>7b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>6.67</u> 6.68	194–196	1736		1603	68
<b>7c</b>	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.96</u> 6.99	301–303	1713	1694	1613	52
<b>7d</b>	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>6.07</u> 6.04	223–225	1751	1632	1612	84
<b>7e</b>	C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>5.60</u> 5.62	204–206	1739	1650	1605	87
<b>7f</b>	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>5.50</u> 5.51	242–244	1753	1640	1596	85
<b>7g</b>	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>6.68</u> 6.68	235–237	1763	1651	1600	78
<b>7h</b>	C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>6.20</u> 6.17	237–239	1747		1600	71
<b>7i</b>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.77</u> 6.75	238–240	1743	1680	1604	73
<b>7j</b>	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.20</u> 6.23	230–232	1719	1687	1570	70
<b>7k</b>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.77</u> 6.75	207–209	1727	1671	1615	66
<b>7l</b>	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.21</u> 6.23	218–220	1743		1612	59
<b>7m</b>	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.55</u> 6.53	193–195	1739		1616	73
<b>7n</b>	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>9.21</u> 9.22	197–199	1715		1615	51
<b>7o</b>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.77</u> 6.75	224–226	1738		1605	75
<b>7p</b>	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.20</u> 6.23	235–237	1739		1603	77
<b>7q</b>	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.55</u> 6.53	206–208	1741		1602	78
<b>7r</b>	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>6.03</u> 6.05	218–220	1724		1616	74
<b>7s</b>	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>6.60</u> 6.59	178–180	1746		1596	80
<b>7t</b>	C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>6.41</u> 6.44	>300	1759	1671	1600	63
<b>7u</b>	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>5.77</u> 5.78	253–255	1720		1616	55

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов реакции показал, что в ходе реакции исчезают сигналы протонов иминогруппы (12–13 м. д.) и протонов амидной группы (9.0–9.2, 7.7–7.9 м. д.), характерные для спектров исходных 2-иминокумарин-3-карбоксамидов **1** [9]. Наличие в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  перекрывающихся сигналов ароматических протонов кумаринового и хиनाзолинового фрагментов в области 6.54–8.70 м. д. и синглетный сигнал протона Н-4 кумаринового цикла (8.65–9.49 м. д.) полностью подтверждают предложенную структуру (табл. 2).

В ИК спектрах выделенных веществ отсутствуют полосы  $\nu_{\text{N-H}}$  имида и  $\nu_{\text{N-H}}$  амидного фрагмента (3400 – 3300  $\text{cm}^{-1}$ ), характерные для исходных 2-иминокумарин-3-карбоксамидов **1** [9], и полоса кетонной карбонильной группы (1670–1690  $\text{cm}^{-1}$ ), но появляются сильная полоса валентных колебаний  $\text{C=O}$  лактона (1713–1763  $\text{cm}^{-1}$ ) и слабая полоса колебаний связи  $\text{C=N}$  (1632–1694  $\text{cm}^{-1}$ ), которая в отдельных случаях накладывается на более сильные полосы колебаний ароматических связей  $\text{C=C}$  (табл. 1). Наличие интенсивного пика молекулярного иона ( $m/z$  414,  $I$  100%) и характерных для кумариновых систем осколочных ионов ( $m/z$ : 414.9999  $[\text{M}]^+$ , 379.3037  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 190.1656, 177.2742  $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClN}_2]^+$ , 127.1440) на примере молекулы 3-(4-фенил-6-хлорхиназолин-2-ил)-8-метоксикумарина (**7o**) также подтверждает верность предложенной структуры.

Эти факты позволили нам предположить, что данное взаимодействие протекает по рециклизационному механизму [5], включающему стадию образования промежуточных 2-[(2-ароиларил)имино]-2Н-1-бензопиран-3-карбоксамидов **3**, выделить которые не удалось. Нестабильность этих структур, по-видимому, связана с активацией карбонильной группы бензофенонового фрагмента под действием элиминирующегося на первой стадии иона аммония, что приводит к образованию новых интермедиатов – аминоспиртов **4**. Далее в результате атаки аминогруппы по атому углерода связи  $\text{C=N}$  иминокумарина размыкается иминолактонный цикл, происходит *цис-транс*-изомеризация интермедиата **5** в **6** и его циклизация с образованием  $\text{R}^1$ -замещенных 3-[6- $\text{R}^2$ -4-( $\text{R}^3$ -фенил)хиназолин-2-ил]кумаринов **7a–u**.

С целью подтверждения структуры конечных продуктов проведено рентгеноструктурное исследование на примере 3-(4-фенил-6-хлорхиназолин-2-ил)-7-гидроксикумарина (**7c**). Принадлежность кристалла данного соединения к гексагональной сингонии оказалась довольно неожиданной, но, поскольку проверка на наличие двойников в поляризационном микроскопе дала отрицательный результат, расшифровка выполнена в гексагональной ячейке прямым методом с последующими синтезами электронной плотности. Установлено, что структура соединения **7c** построена из триад молекул вещества, образованных за счет водородных связей  $\text{O-H}\dots\text{O}$ . Координаты атомов могут быть получены у авторов, длины связей и валентные углы в структуре приведены в табл. 3 и 4. На рисунке показана схема нумерации атомов в базисных молекулах структуры.



Нумерация атомов в триаде базисных молекул  
3-(4-фенил-6-хлорхиназолин-2-ил)-7-гидроксикумарина (7с)

Независимую часть ячейки составляют три молекулы вещества. В каждой молекуле кумариновый и бензимидазольный фрагменты лежат практически в одной плоскости. Различия наблюдаются в торсионных углах между плоскостями фенильного заместителя и хиनाзолинового фрагмента. Вследствие наложения геометрических требований при уточнении по МНК и наличия псевдосимметрии можно предположить, что стандартные отклонения полученных геометрических характеристик молекул (табл. 3 и 4) являются заниженными по сравнению с реально наблюдаемым разбросом в длинах связей и валентных углах.

Таким образом, взаимодействие 2-аминокумарин-3-карбоксамидов с замещенными 2-аминобензофенонами в ледяной уксусной кислоте на холоду протекает по рециклизационному механизму с образованием замещенных 3-(4-арилхиназолин-2-ил)кумаринов и является удобным методом синтеза 3-гетерилкумаринов данного ряда.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  R<sup>1</sup>-замещенных 3-[6-R<sup>2</sup>-4-(R<sup>3</sup>-фенил)хиназолин-2-ил]кумаринов

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)			
	Ароматические протоны			Другие протоны
	Кумариновый цикл	Хиназолиновый цикл	Бензольное кольцо	
<b>7a</b>	7.32–7.38 (2H, м, H-6, H-8); 7.76 (1H, д, $J = 8$ , H-5); 8.80 (1H, с, H-4)	7.91 (1H, д. д, $J_1 = 8, J_2 = 1$ , H-7); 8.15 (1H, д, H-8); 8.18 (1H, с, H-5)	7.62 (3H, м); 7.84 (2H, м)	
<b>7b</b>	6.80 (2H, м, H-6, H-8); 7.64 (1H, м, H-7), 7.90 (1H, м, H-5); 8.78 (1H, с, H-4)	8.11 (3H, м)	7.52–7.90 (4H, м)	
<b>7c</b>	6.80 (2H, м, H-6, H-8), 8.03 (1H, м, H-5); 8.71 (1H, с, H-4)	8.02 (3H, м)	7.62–7.97 (5H, м)	10.80 (1H, с, OH)
<b>7d</b>	7.40 (1H, д, $J = 10$ , H-8); 7.54 (1H, м, H-7); 7.73 (1H, д, $J = 8$ , H-5); 8.76 (1H, с, H-4)	7.96 (1H, м, H-7); 8.09 (1H, м, H-5); 8.18 (1H, м, H-8)	7.54 (3H, м); 7.90 (2H, м)	
<b>7e</b>	7.43 (1H, д, $J = 9$ , H-8); 7.57 (1H, м, H-7); 7.86 (1H, д. д, $J_1 = 10, J_2 = 1$ , H-5); 8.77 (1H, с, H-4)	8.09 (1H, д. д, $J_1 = 9, J_2 = 1$ , H-5); 8.20 (2H, м, H-7, H-8)	7.62–7.70 (4H, м)	
<b>7f</b>	7.38 (1H, д, $J = 10$ , H-8); 7.43 (1H, м, H-7); 7.74 (1H, д. д, $J_1 = 8, J_2 = 1$ , H-5); 8.73 (1H, с, H-4)	8.08 (2H, м, H-5, H-7); 8.24 (1H, с, H-8)	7.43–8.08 (5H, м)	
<b>7g</b>	7.47 (1H, д, $J = 9$ , H-8); 7.65 (1H, м, H-7); 7.58 (1H, м, H-5); 8.75 (1H, с, H-4)	7.65 (1H, д. д, $J_1 = 7, J_2 = 1$ , H-7); 8.09 (1H, м, H-5); 8.14 (1H, д, $J = 7$ , H-8)	7.65–8.05 (5H, м)	
<b>7h</b>	7.47 (1H, д, $J = 9$ , H-8); 7.58 (1H, м, H-7); 7.70 (1H, м, H-5); 8.77 (1H, с, H-4)	8.08 (2H, д. д, $J_1 = 10, J_2 = 1$ , H-5, H-7); 8.20 (1H, д, $J = 10$ , H-8),	7.58–7.70 (4H, м)	
<b>7i</b>	7.28 (1H, д. д, $J_1 = 10, J_2 = 1$ , H-8); 7.62 (1H, м, H-7); 7.87 (1H, м, H-5); 8.80 (1H, с, H-4)	8.06–8.12 (3H, м, H-5, H-7, H-8)	7.43–7.52 (4H, м); 7.87 (1H, м)	3.81 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )
<b>7j</b>	7.26 (1H, д. д, $J_1 = 10, J_2 = 1$ , H-8); 7.40 (1H, д, $J = 9$ , H-7), 7.50 (1H, д, $J = 5$ , H-5); 8.77 (1H, с, H-4)	7.70 (1H, м, H-7); 8.17 (1H, д. д, $J_1 = 9, J_2 = 1$ , H-5); 8.40 (1H, д, $J = 9$ , H-8)	7.50–7.70 (4H, м)	3.77 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )

<b>7k</b>	7.00 (1H, д. д, $J_1 = 9, J_2 = 1$ , H-6); 7.07 (1H, д, $J = 5$ , H-8); 7.87 (1H, м, H-5); 8.80 (1H, с, H-4)	8.04–8.14 (3H, м, H-5, H-7, H-8))	7.66 (3H, м); 7.87 (2H, м)	3.90 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )
<b>7l</b>	6.96 (1H, д. д, $J_1 = 9, J_2 = 1$ , H-6); 7.02 (1H, д, $J = 5$ , H-8); 7.80 (1H, д, $J = 9$ , H-5); 8.72 (1H, с, H-4)	7.61 (1H, м, H-7); 8.02 (1H, д. д, $J_1 = 9, J_2 = 1$ , H-5); 8.14 (1H, д, $J = 9$ , H-8)	7.52–7.70 (4H, м)	3.86 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )
<b>7m</b>	6.92 (1H, д. д, $J_1 = 9, J_2 = 1$ , H-6); 7.00 (1H, д, $J = 5$ , H-8); 7.64 (1H, м, H-5); 8.74 (1H, с, H-4)	8.00–8.12 (3H, м, H-5, H-7, H-8)	7.64–7.85 (5H, м)	1.34 (6H, т, $J = 7$ , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.11 (2H, к, $J = 7$ , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>7n</b>	6.54 (1H, д, $J = 5$ , H-8); 6.71 (1H, д. д, $J_1 = 8, J_2 = 1$ , H-6); 7.58 (1H, м, H-5); 8.65 (1H, с, H-4)	7.94 (1H, д, $J = 8$ , H-7); 7.98 (1H, д, $J = 9$ , H-5); 8.06 (1H, д. д, $J_1 = 9, J_2 = 1$ , H-8)	7.58–7.86 (5H, м)	1.15 (6H, т, $J = 7$ , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.45 (4H, к, $J = 7$ , 2CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>7o</b>	7.26 (1H, т, $J = 7$ , H-6); 7.81 (2H, м, H-5, H-7); 8.70 (1H, с, H-4)	7.92 (1H, д, $J = 9$ , H-7); 8.10 (1H, с, H-5); 8.25 (1H, д, $J = 9$ , H-8)	7.36 (2H, м); 7.65 (2H, м); 7.81 (1H, м)	4.02 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )
<b>7p</b>	7.32 (1H, т, $J = 8$ , H-6); 7.65 (2H, м, H-5, H-7); 8.75 (1H, с, H-4)	8.03 (1H, д, $J = 6$ , H-5); 8.18 (1H, д, $J = 5$ , H-8)	7.55–7.74 (4H, м)	3.91 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )
<b>7q</b>	7.28 (1H, т, $J = 8$ , H-6); 7.46 (1H, д. д, $J_1 = 8, J_2 = 1$ , H-5); 7.65 (1H, м, H-7); 8.80 (1H, с, H-4)	8.06–8.17 (3H, м, H-5, H-7, H-8)	7.30 (1H, м); 7.65 (2H, м); 7.88 (2H, м)	1.42 (3H, т, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.20 (2H, к, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>7r</b>	7.34 (1H, д, $J = 6$ , H-6); 7.58 (1H, д, $J = 6$ , H-7); 7.64 (1H, м, H-5); 8.78 (1H, с, H-4)	7.72 (1H, д, $J = 5$ , H-7), 8.10 (1H, д. д, $J_1 = 7, J_2 = 1$ , H-5); 8.24 (1H, д, $J = 5$ , H-8)	7.32 (2H, м); 7.64–7.72 (2H, м)	1.42 (3H, т, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.20 (2H, к, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>7s</b>	7.31 (1H, т, $J = 8$ , H-6); 7.62 (1H, м, H-7); 7.74 (1H, д, $J = 8$ , H-5); 8.71 (1H, с, H-4)	8.00–8.12 (3H, м, H-5, H-7, H-8)	7.50 (1H, д); 7.64 (2H, м); 7.86 (2H, м)	3.57 (2H, д, $J = 9$ , CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ); 5.07 (2H, д. д, $J_1 = 18, J_2 = 7$ , CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ); 6.02 (1H, м, CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )
<b>7t</b>	7.65–8.06 (6H, м); 9.49 (1H, с, H-4)	8.20 (1H, м, H-7); 8.26 (1H, м, H-5); 8.56 (1H, д, $J = 8$ , H-8)	7.63–7.90 (5H, м)	
<b>7u</b>	7.55 (1H, с, H-8); 7.77 (1H, м, H-5); 8.70 (1H, с, H-4)	8.00–8.10 (3H, м, H-5, H-7, H-8)	7.62 (3H, м); 7.85 (2H, м)	0.88 (3H, м); 1.29 (6H, с, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.53 (2H, с, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.50 (2H, с, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.20 (1H, с, OH)

Длины связей ( $d$ ) в триаде базисных молекул соединения 7с

Связь	$d, \text{Å}$		
	С	А	В
Cl(1)–C(19)	1.784(4)	1.787(4)	1.784(4)
O(1)–C(10)	1.401(4)	1.414(4)	1.403(4)
O(1)–C(2)	1.415(4)	1.414(5)	1.408(5)
C(2)–O(11)	1.198(5)	1.194(5)	1.192(5)
C(2)–C(3)	1.377(5)	1.382(5)	1.375(5)
C(3)–C(4)	1.331(5)	1.329(5)	1.333(5)
C(3)–C(14)	1.467(2)	1.471(2)	1.471(2)
C(4)–C(5)	1.501(4)	1.521(4)	1.511(4)
C(5)–C(6)	1.367(4)	1.384(4)	1.374(4)
C(5)–C(10)	1.375(4)	1.382(4)	1.378(4)
C(6)–C(7)	1.378(4)	1.375(4)	1.376(4)
C(7)–C(8)	1.381(3)	1.378(4)	1.385(4)
C(8)–C(9)	1.382(3)	1.380(3)	1.381(3)
C(8)–O(12)	1.426(4)	1.431(4)	1.434(4)
C(9)–C(10)	1.381(3)	1.381(3)	1.384(3)
N(13)–C(22)	1.321(2)	1.322(2)	1.321(2)
N(13)–C(14)	1.350(2)	1.352(2)	1.350(2)
C(14)–N(15)	1.313(2)	1.310(2)	1.310(2)
N(15)–C(16)	1.344(2)	1.347(2)	1.345(2)
C(16)–C(17)	1.496(5)	1.507(5)	1.497(5)
C(16)–C(23)	1.527(4)	1.532(4)	1.524(4)
C(17)–C(18)	1.373(3)	1.380(3)	1.382(3)
C(17)–C(22)	1.390(3)	1.383(3)	1.390(3)
C(18)–C(19)	1.374(4)	1.378(4)	1.381(4)
C(19)–C(20)	1.379(4)	1.382(4)	1.379(4)
C(20)–C(21)	1.377(3)	1.378(3)	1.378(3)
C(21)–C(22)	1.378(4)	1.378(4)	1.381(3)
C(23)–C(24)	1.3953(19)	1.3956(15)	1.3941(19)
C(23)–C(28)	1.3967(19)	1.3946(18)	1.3959(19)
C(24)–C(25)	1.3973(19)	1.3957(18)	1.3948(19)
C(25)–C(26)	1.397(2)	1.3977(19)	1.3955(15)
C(26)–C(27)	1.3962(19)	1.3946(19)	1.3954(19)
C(27)–C(28)	1.3953(19)	1.3949(15)	1.3960(19)



Валентные углы ( $\omega$ ) в триаде базисных молекул соединения 7с

Угол	$\omega$ , град		
	С	А	В
C(10)–O(1)–C(2)	120.7(4)	122.7(4)	124.3(4)
O(11)–C(2)–C(3)	132.4(3)	133.5(4)	133.8(4)
O(11)–C(2)–O(1)	106.1(3)	107.1(3)	107.2(3)
C(3)–C(2)–O(1)	121.4(4)	119.4(4)	118.5(4)
C(4)–C(3)–C(2)	118.8(3)	119.2(3)	118.9(3)
C(4)–C(3)–C(14)	118.0(3)	118.2(3)	117.7(3)
C(2)–C(3)–C(14)	123.2(3)	122.7(3)	123.0(3)
C(3)–C(4)–C(5)	122.3(4)	124.0(4)	124.6(4)
C(6)–C(5)–C(10)	117.0(3)	115.5(4)	113.5(3)
C(6)–C(5)–C(4)	125.4(4)	128.6(4)	131.1(4)
C(10)–C(5)–C(4)	117.3(3)	115.0(3)	115.0(3)
C(5)–C(6)–C(7)	123.4(4)	124.3(4)	126.4(4)
C(6)–C(7)–C(8)	116.5(3)	115.9(4)	113.9(4)
C(7)–C(8)–C(9)	122.8(3)	123.7(4)	125.7(3)
C(7)–C(8)–O(12)	111.6(3)	111.7(3)	110.8(3)
C(9)–C(8)–O(12)	124.3(3)	124.5(3)	123.4(3)
C(10)–C(9)–C(8)	116.3(3)	116.4(4)	113.7(4)
C(5)–C(10)–C(9)	123.2(3)	123.5(4)	126.1(3)
C(5)–C(10)–O(1)	119.3(3)	119.1(3)	118.6(3)
C(9)–C(10)–O(1)	117.4(3)	117.0(3)	115.1(3)
C(22)–N(13)–C(14)	116.2(3)	116.6(3)	116.0(3)
N(15)–C(14)–N(13)	130.2(3)	129.8(3)	130.5(3)
N(15)–C(14)–C(3)	109.8(3)	110.9(3)	109.5(3)
N(13)–C(14)–C(3)	120.0(3)	119.4(3)	119.6(3)
C(14)–N(15)–C(16)	112.9(3)	113.0(3)	113.0(3)
N(15)–C(16)–C(17)	123.4(3)	122.3(3)	123.8(3)
N(15)–C(16)–C(23)	116.2(3)	116.0(4)	116.3(4)
C(17)–C(16)–C(23)	119.8(3)	117.7(3)	119.8(3)
C(18)–C(17)–C(22)	121.1(3)	121.9(3)	122.3(3)
C(18)–C(17)–C(16)	125.6(3)	124.1(3)	124.9(3)
C(22)–C(17)–C(16)	113.1(2)	113.1(2)	112.7(2)
C(17)–C(18)–C(19)	113.9(4)	113.3(4)	113.3(4)
C(18)–C(19)–C(20)	128.6(4)	129.3(4)	128.9(4)
C(18)–C(19)–Cl(1)	115.7(3)	115.1(3)	115.3(3)
C(20)–C(19)–Cl(1)	114.8(3)	115.1(3)	115.7(3)
C(21)–C(20)–C(19)	114.0(4)	113.1(4)	113.0(4)
C(20)–C(21)–C(22)	121.0(3)	122.2(3)	122.8(4)
N(13)–C(22)–C(21)	115.3(3)	116.6(3)	116.9(3)
N(13)–C(22)–C(17)	123.6(3)	123.4(3)	123.8(3)
C(21)–C(22)–C(17)	120.9(3)	120.0(3)	119.0(3)
C(24)–C(23)–C(28)	119.94(12)	120.01(11)	120.01(12)
C(24)–C(23)–C(16)	120.7(4)	127.1(4)	122.2(4)
C(28)–C(23)–C(16)	119.2(4)	112.7(4)	117.8(4)
C(23)–C(24)–C(25)	119.84(13)	119.86(12)	120.01(12)
C(24)–C(25)–C(26)	119.41(15)	119.68(13)	119.99(12)
C(27)–C(26)–C(25)	119.56(15)	119.82(12)	119.85(13)
C(28)–C(27)–C(26)	119.90(13)	120.05(12)	119.85(13)
C(27)–C(28)–C(23)	119.93(12)	119.91(12)	119.90(12)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений зарегистрированы на спектрофотометре Specord M-80 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Varian WXR-400 (200 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ) получены на приборе Finnigan MAT 4615В, энергия ионизации – 70 эВ, при баллистическом нагреве образца. РСА проведен на 4-кружном автоматическом дифрактометре Siemens РЗ/РС.

**R<sup>1</sup>-Замещенные 2-иминокумарин-3-карбоксамида 1** получены по методике работы [9].

**3-(4-Арилхиназолин-2-ил)кумарины 7а–и** (общая методика). Растворяют при нагревании 2 ммоль соответствующего 2-аминобензофенона **2** при нагревании в 10 мл ледяной уксусной кислоты. В теплый раствор (30–40 °С) добавляют 2 ммоль 2-иминокумарин-3-карбоксамида **1** и кипятят с обратным холодильником в течение 20–30 мин. При охлаждении реакционной смеси образуется обильный осадок, который отфильтровывают, промывают водой, этанолом и перекристаллизовывают из смеси этанол–вода (соединения **7с, d, g–s, u**) или этанол–ДМФА (соединения **7а, b, e, f, t**).

**Рентгеноструктурный анализ 3-(4-фенил-6-хлорхиназолин-2-ил)-7-гидроксикумарина (7с).** Измерение интенсивностей проводили методом  $2\theta/\theta$ -сканирования в интервале углов  $4 < 2\theta < 50^\circ$  со скоростью от 2 до 30 град./мин; измерено 2724 ненулевых неэквивалентных отражений, из которых 1954 наблюдаемых с  $I > 2\sigma(I)$ . Кристаллы гексагональные, пр. гр.  $P6_1$ ,  $M_r = 400.80$ ,  $T = 293(2)$  К,  $C_{23}H_{13}ClN_2O_3$ ,  $a = 20.520(6)$ ,  $c = 22.915(10)$  Å,  $V = 8356(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 18$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.434$  г/см<sup>3</sup>,  $F_{000} = 3708$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.234$  мм<sup>-1</sup>. Структура уточнена полноматричным МНК с использованием комплекса программ SHELX-97. Из-за наличия псевдосимметрии в упаковке молекул (наличие псевдооси третьего порядка приводило к сильным корреляциям уточняемых параметров) при уточнении структуры на уточняемые параметры накладывались дополнительные геометрические требования, например, все ароматические кольца принудительно задавались плоскими, одинаковые связи в разных молекулах – равными друг другу и т. д. Общее число таких геометрических ограничений составило 945. Атомы водорода введены из геометрических соображений и уточнялись прикрепленными к соответствующим неводородным атомам. Окончательные показатели достоверности:  $R_1 = 0.0430$ ,  $wR_2 = 0.1098$  по наблюдаемым и  $R_1 = 0.0471$ ,  $wR_2 = 0.1114$  по всем отражениям  $S = 0.975$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Н. Коваленко, В. А. Зубков, В. П. Черных, А. В. Туров, С. М. Ивков, *XTC*, 186 (1996).
2. Y. V. Bilokin, S. M. Kovalenko, I. E. Bylov, V. P. Chernykh, *Heterocycl. Commun.*, **4**, 257 (1998).
3. Y. V. Bilokin, M. V. Vasylyev, O. V. Branytska, S. M. Kovalenko, V. P. Chernykh, *Tetrahedron*, **55**, 13757 (1999).
4. M. V. Vasylyev, Y. V. Bilokin, O. V. Branytska, S. M. Kovalenko, V. P. Chernykh, *Heterocycl. Commun.*, **5**, 241 (1999).
5. С. Н. Коваленко, К. М. Сытник, В. М. Никитченко, С. В. Русанова, В. П. Черных, А. О. Порохняк, *XTC*, 190 (1999).
6. S. M. Kovalenko, I. E. Bylov, K. M. Sytnik, V. P. Chernykh, Y. V. Bilokin, *Molecules*, **5**, 1146 (2000).
7. С. Н. Коваленко, М. В. Васильев, И. В. Сорокина, В. П. Черных, А. В. Туров, С. А. Руднев, *XTC*, 1664 (1998).
8. С. Н. Коваленко, И. Е. Былов, Я. В. Белоконь, В. П. Черных, *XTC*, 1175 (2000).
9. В. А. Зубков, С. Н. Коваленко, В. П. Черных, С. М. Ивков, *XTC*, 760 (1994).

Национальный фармацевтический  
университет, Харьков 61002, Украина  
e-mail: ulk@ukrfa.kharkov.ua

Поступило в редакцию 24.04.2003