

В. А. Мамедов, А. А. Калинин, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов,
Я. А. Левин

**3-БЕНЗОИЛХИНОКСАЛИН-2(1H)-ОН
В РЕАКЦИИ КОСТАНЕЦКОГО–РОБИНСОНА.
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ
2-ОКСО-4-ФЕНИЛПИРАНО[2,3-*b*]ХИНОКСАЛИНА**

3-Бензоилхиноксалин-2(1H)-он циклизуется уксусным ангидридом в присутствии пиридина в 2-оксо-4-фенилпирано[2,3-*b*]хиноксалин.

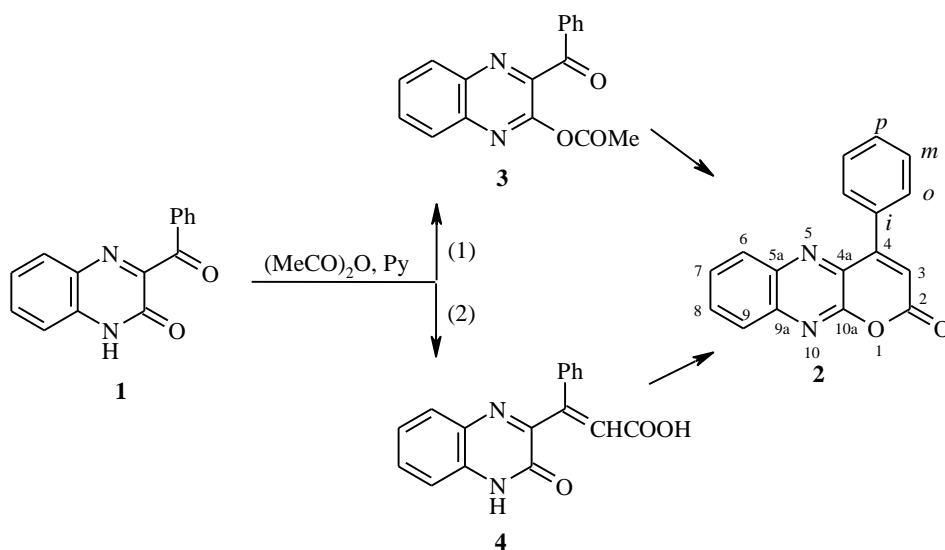
Ключевые слова: пиранохиноксалин, реакция Костанецкого–Робинсона, реакция Перкина.

Пиранохиноксалины исследованы мало [1–4]. Из возможных аннелированных систем, включающих хиноксалиновый и пирановый фрагменты, относительно более изучены пирано[3,4-*b*]хиноксалины [1], получение которых в основном базируется на внутримолекулярной конденсации хиноксалинов, содержащих в положениях 2 и 3 заместители со спиртовыми и/или сложноэфирными группами [3, 4]. Классический метод аннелирования α -пиранов по Перкину (типа синтеза α -кумаринов) в хиноксалиновом ряду не известен.

При попытке ацетилирования бензоилхиноксалинона **1** уксусным ангидридом в присутствии пиридина нами обнаружено, что происходит замыкание цикла с образованием пирано[2,3-*b*]хиноксалина **2**. С учетом возможности наличия в равновесии с лактамом **1** его лактимного таутомера и образования *o*-ацетилпроизводного **3**, это превращение можно рассматривать как вариант получения кумаринов по Костанецкому–Робинсону [5, 6], являющегося, в свою очередь, частным случаем реакции Перкина. Обычно в условиях межмолекулярной реакции Перкина ангидриды реагируют с ароматическими альдегидами и с их винилогами, но не с кетонами [7], поэтому из двух показанных на схеме путей образования пиранохиноксалина путь (2) с образованием интермедиата **4** представляется менее вероятным, чем путь (1) через интермедиат **3**.

В противоположность многим случаям реакции Костанецкого–Робинсона образование пирано[2,3-*b*]хиноксалина **2** достаточно избирательно, но хороший выход конечного соединения достигается только в результате кипячения реакционной смеси в течение 20 ч, при комнатной температуре реакция не идет. Строение выделенного продукта подтверждено элементным анализом и комплексом спектральных методов (ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C). Проявление одной карбонильной полосы поглощения в ИК спектре, единственного сигнала ядер углерода той же группы C=O и двух сигналов двух разных азометиновых групп в спектре ЯМР ^{13}C , а также синглетного сигнала протона виниленовой группы в спектре ЯМР ^1H

вполне согласуется с предложенной для полученного продукта структурой. Для окончательного ее подтверждения было проведено исследование продукта методом РСА.



Симметрически независимую часть элементарной ячейки кристалла соединения **2** составляет одна молекула, находящаяся в общем положении (рис. 1). Пиранохиноксалиновая система – плоская в пределах экспериментальной погрешности ($0.05(1) \text{ \AA}$), диэдральный угол трициклического фрагмента с плоскостью фенильного кольца равен $43.42(7)^\circ$. Молекула не образует водородных связей классического типа. Из других взаимодействий следует отметить внутримолекулярную связь $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ между протоном Н(12) фенильной группы и атомом N(5), со следующими параметрами: $d \text{ H}(12)\cdots\text{N}(5) 2.560(15) \text{ \AA}$, $\angle \text{C}(12)-\text{H}(12)\cdots\text{N}(5) 106(1)^\circ$.

Упаковка молекул в кристалле определяется взаимодействиями π - π -типа между электронными системами трициклов и характеризуется укладкой молекул в бесконечные молекулярные слои с параллельным расположением в них трициклов (рис. 2). Бензофрагменты пиранохиноксалиновой системы участвуют в π - π -взаимодействиях только с бензофрагментами соседних молекул с расстоянием между центрами циклов $3.667(2) \text{ \AA}$, и диэдральным углом между их плоскостями $0.0(2)^\circ$. В то же время фенильный заместитель вступает в π - π -взаимодействия только с пирановыми фрагментами двух соседних с ним молекул (связанных между собой трансляцией вдоль кристаллографической оси OY) с расстояниями между центрами соседних циклов $3.83(1) \text{ \AA}$ и диэдральными углами между их плоскостями $3.92(2)^\circ$. Соседние молекулярные слои, образованные стопками, повернуты друг относительно друга на угол, соответствующий диэдральному углу между фенильным заместителем и плоскостью трицикла. При этом в кристалле может быть выделено избранное направление вдоль кристаллографической оси OX, поскольку плоскости циклов параллельны этому направлению. Подобное

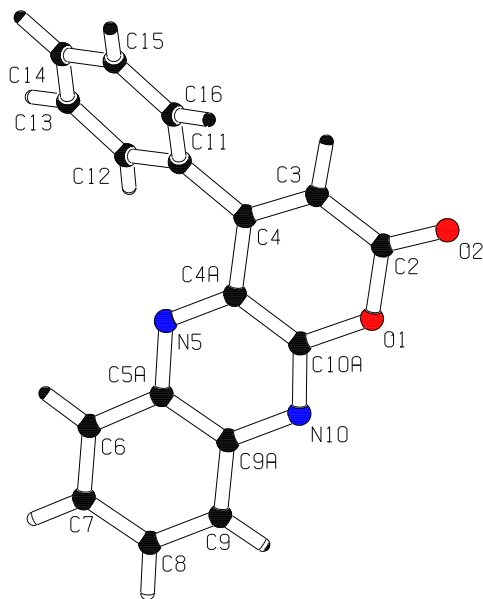


Рис. 1. Геометрия молекулы соединения 2

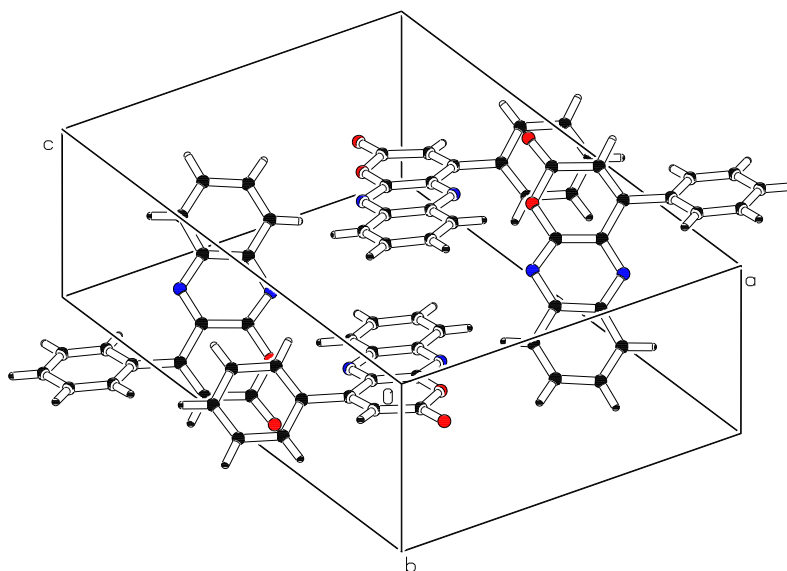


Рис. 2. Упаковка молекул 2 в кристаллической ячейке

Таблица 1

Координаты атомов структуры пиронохиноксалина 2 и их эквивалентные изотропные температурные параметры $B = 4/3 \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\mathbf{a}_i \bullet \mathbf{a}_j) B(i, j)$

Атом	x	y	z	B, Å ²
O1	0.2690(1)	0.0355(2)	0.65399(7)	4.12(3)
O2	0.1484(1)	0.1394(2)	0.52238(8)	5.34(4)
N5	-0.2101(1)	-0.6081(2)	0.63652(8)	2.94(3)
N10	0.3978(1)	-0.0771(2)	0.78362(9)	3.73(4)
C2	0.1565(2)	0.0921(3)	0.5999(1)	3.83(4)
C3	0.0604(2)	0.0895(3)	0.6410(1)	3.41(4)
C4	-0.0731(1)	-0.4725(2)	0.7734(1)	2.74(4)
C4a	-0.1916(1)	-0.5382(2)	0.7195(1)	2.76(4)
C5a	0.3240(1)	-0.1641(2)	0.9096(1)	2.89(4)
C6	0.3481(1)	-0.2413(3)	0.9978(1)	3.53(4)
C7	-0.4615(2)	-0.7925(3)	0.4535(1)	4.27(5)
C8	0.5548(2)	-0.2717(3)	1.0081(1)	4.63(5)
C9	-0.5346(1)	-0.7027(3)	0.5777(1)	4.28(5)
C9a	0.4179(2)	-0.1458(2)	0.8706(1)	3.30(4)
C10a	0.2878(2)	-0.0276(2)	0.7423(1)	3.20(4)
C11	0.0295(1)	-0.4743(2)	0.7358(1)	2.72(4)
C12	-0.0165(1)	0.0795(2)	0.8542(1)	3.10(4)
C13	-0.1144(2)	0.0849(3)	0.8859(1)	3.78(4)
C14	-0.2273(2)	0.0362(3)	0.8287(1)	4.09(5)
C15	-0.2405(2)	-0.0195(3)	0.7398(1)	3.84(5)
C16	0.1430(2)	-0.5243(2)	0.7926(1)	3.27(4)
H3	0.983(1)	0.140(2)	0.6041(9)	4.1(4)*
H6	0.716(1)	0.251(2)	0.4765(9)	4.4(4)*
H7	0.522(1)	0.158(2)	0.392(1)	5.5(4)*
H8	0.366(1)	0.194(2)	0.459(1)	5.6(4)*
H9	0.405(1)	0.189(2)	0.103(1)	4.8(4)*
H12	0.060(1)	0.112(2)	0.8944(9)	3.9(4)*
H13	0.895(1)	0.123(2)	0.9471(9)	3.7(4)*
H14	0.707(1)	0.043(2)	0.854(1)	5.4(4)*
H15	0.320(2)	0.058(2)	0.301(1)	6.2(5)*
H16	0.151(1)	0.062(2)	0.3523(9)	4.3(4)*

* Уточнены в изотропном приближении.

расположение молекул в кристалле приводит к их плотнейшей упаковке, о чем свидетельствуют также и расчеты свободного объема в ячейке, потенциально доступного для молекул растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температура плавления определена на столике Voetius. ИК спектр снят на спектрометре UR-20 (паста в вазелине). Спектр ЯМР ¹H записан на спектрометре Bruker MCL-250 (250 МГц), спектр ЯМР ¹³C – на спектрометре Bruker WV-400 (100 МГц). Химические сдвиги приведены относительно ДМСО-d₆.

3-Бензоилхиноксалин-2(1H)-он (**1**) получен окислением по Корнблему 2-оксо-3-(α -хлорбензил)хиноксалин-2(1H)-она диметилсульфоксидом [8].

2-Оксо-4-фенилпирано[2,3-*b*]хиноксалин (2**).** Раствор 1.00 г (4.00 ммоль) бензоилхиноксалинона **1** в 20 мл уксусного ангидрида и 2 мл пиридина кипятят 20 ч, выливают в воду, кристаллы отфильтровывают, промывают водой (2 \times 10 мл) и *i*-PrOH (2 \times 5 мл). Выход 0.67 г (73%). Т. пл. 232–235 °С (из AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1612 (C=N), 1728 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.00 (1H, с, СН пириновый); 7.37–8.05 (9H, м, C₆H₅ и C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO), δ , м. д. (*J*, Гц): 120.96 (д, C₍₃₎, *J* = 173.4); 127.59 (д, д, C₍₉₎ или C₍₆₎, *J* = 161.8; *J* = 7.6); 128.23 (д, м, C_{*m*}, *J* = 160.9); 129.33 (д, д, C₍₈₎ или C₍₇₎, *J* = 162.2; *J* = 7.4); 129.61 (д, д, C₍₇₎ или C₍₈₎, *J* = 160.6; *J* = 6.8); 129.82 (д, м, C_{*o*}, *J* = 161.3); 130.13 (д, т, C_{*p*}, *J* = 160.5; *J* = 7.9); 132.59 (д, д, C₍₆₎ или C₍₉₎, *J* = 165.6; *J* = 10.7); 133.04 (м, C_{*i*}); 135.47 (д, C₍₄₎, *J* = 9.2); 139.47 (м, C_(9a) или C_(5a)); 139.99 (м, C_(5a) или C_(9a)); 152.32 (м, C_(4a)); 152.65 (уш. м, C_(10a)); 158.87 (д, C₍₂₎, *J* = 3.6). Найдено, %: С 73.86; Н 3.35; N 9.69. C₁₇H₁₀N₂O₂. Вычислено, %: С 74.44; Н 3.68; N 10.21.

В отсутствие пиридина реакция не протекает.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы пиринохиноксалина **2**, C₁₇H₁₀N₂O₂, моноклинные. При 20 °С параметры элементарной ячейки следующие: *a* = 11.6835(9), *b* = 7.5584(6), *c* = 15.171(2) Å, β = 108.1(5)°, *V* = 1273.0(2) Å³, *Z* = 4, *d*_{выч} = 1.43 (г/см³), пространственная группа *P*2₁/*c*. Параметры ячейки и интенсивности 1740 отражений, 1205 из которых с *I* \geq 3 σ , измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при температуре 20 °С (λ MoK α , графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование, $\theta \leq 23^\circ$). Падения интенсивностей трех контрольных отражений за время съемки эксперимента не наблюдалось. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR [9] и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении. Впоследствии из разностных рядов электронной плотности выявлены все атомы водорода, вклад которых в структурные амплитуды учитывался на заключительной стадии с фиксированными температурными и позиционными параметрами. Окончательные значения факторов расходимости *R* = 0.034, *R*_w = 0.042 по 1205 независимым отражениям с *F*² \geq 3 σ . Все расчеты выполнены по комплексу программ MolEN [10] на компьютере Alpha Station 200. Рисунки выполнены с помощью программы PLATON [11].

Т а б л и ц а 2

Длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные углы (τ) пиринохиноксалина **2**

Связь	<i>d</i> , Å	Валентный угол	ω , град.	Торсионный угол	τ , град.
O1–C2	1.383(2)	C2–O1–C10a	121.3(1)	C10a–O1–C2–O2	–177.6(2)
O1–C10a	1.374(2)	C9a–N10–C10a	114.9(2)	C10a–O1–C2–C3	2.6(2)
O2–C2	1.204(2)	O1–C2–O2	116.2(2)	C2–O1–C10a–N10	179.3(2)
N5–C4a	1.320(2)	O1–C2–C3	117.6(1)	C10a–N10–C9a–C5a	1.6(2)
N10–C9a	1.369(2)	O2–C2–C3	126.2(2)	C9a–N10–C10a–O1	–178.0(1)
N10–C10a	1.297(2)	C4a–C4–C11	121.5(1)	C11–C4–C4a–N5	2.7(2)
C2–C3	1.444(3)	N5–C4a–C4	121.0(2)	C4a–C4–C11–C16	–138.2(1)
C4–C4a	1.458(2)	C6–C5a–C9a	119.4(1)	C6–C5a–C9a–N10	177.7(2)
C4–C11	1.480(3)	N10–C9a–C5a	121.5(1)	H12–C12–C13–C14	–179(1)
C5a–C6	1.405(2)	O1–C10a–N10	113.9(2)	C12–C13–C14–C15	0.6(3)
C5a–C9a	1.406(3)	C4–C11–C16	119.6(1)		
C11–C16	1.390(2)	C13–C12–H12	120(1)		
C12–C13	1.372(3)	C12–C13–C14	120.6(2)		
C12–H12	0.95(1)	C13–C14–C15	119.3(2)		
C13–C14	1.385(2)				
C14–C15	1.374(3)				

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Fukushima, K. Morinaga, S. Sato, H. Kobayashi, K. Noro, *Yakugaku Zasshi*, **99**, 813 (1979); *Chem. Abstr.*, **92**, 41885 (1980).
2. F. Eiden, H. Mueller, G. Bachmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **305**, 2 (1972); *Chem. Abstr.*, **76**, 126920 (1972).
3. N. Morita, K. Inoue, H. Hayashi, M. Takagi, *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2053 (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 86002 (1984).
4. H. Hartung, W. Duerckheimer, W. Raether, E. Schrinter, Заявка 2052279 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 34572 (1972).
5. С. Вавзонек, *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфилда, Изд-во иностр. лит., Москва, 1954, **2**, 134.
6. Ч. Р. Хаузер, Ф. В. Свэмор, Дж. Т. Адамс, *Органические реакции*, под ред. Р. Адамса, Изд-во иностр. лит., Москва, 1950, **2**, 90.
7. Дж. Джонсон, *Органические реакции*, под ред. Р. Адамса, Изд-во иностр. лит., Москва, 1948, **1**, 267.
8. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, И. Х. Ризванов, Н. М. Азанчеев, Ю. Я. Ефремов, Я. А. Левин, *ХГС*, 1279 (2002).
9. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacobazzo, D. Viterbo, *Acta Crystallogr.*, **A47**, 744 (1991).
10. L. H. Straver, A. J. Schierbeek, *MolEN. Structure Determination System.*, **1**. Program Description, B. V. Nonius, Delft, 1994, 180.
11. A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 34 (1990).

*Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова Казанского
научного центра РАН, Казань 420083
e-mail: Mamedov@iorg.kcn.ru*

Поступило в редакцию 27.03.2000