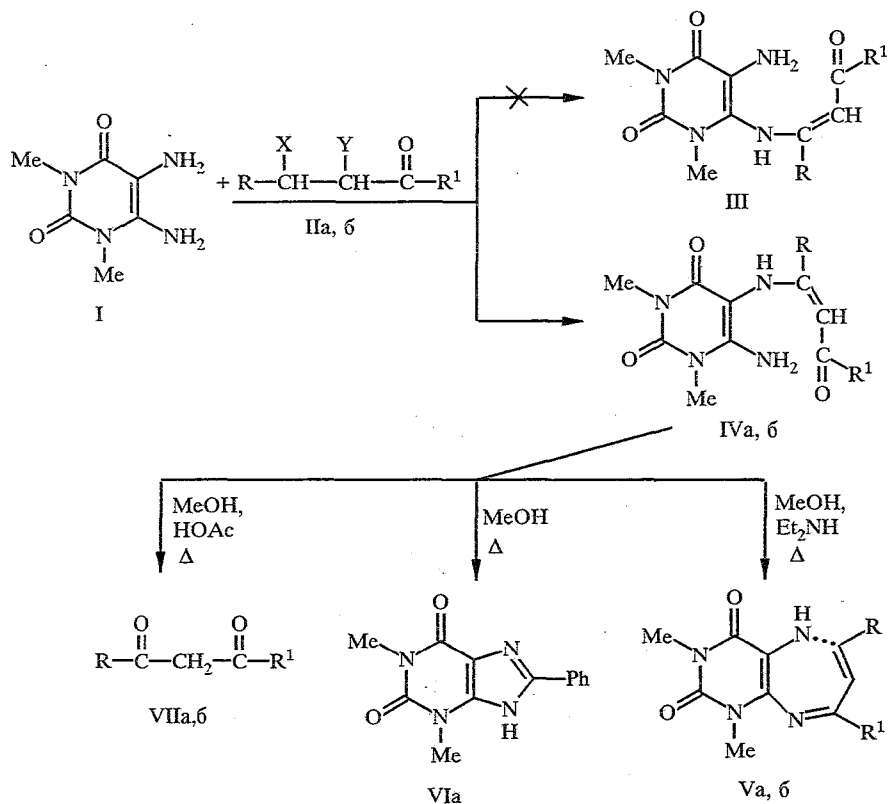


Н. Н. Колос, О. В. Шишкин, В. Д. Орлов, Ю. Т. Стручков

О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
5,6-ДИАМИНО-1,3-ДИМЕТИЛУРАЦИЛА  
С 1,3-ДИАРИЛ-2,3-ДИГАЛОГЕНПРОПАНОНАМИ

В реакции 5,6-диамино-1,3-диметилурацила с  $\alpha,\beta$ -дигалогенпропанонами образуются исключительно  $\beta$ -(5-имино-6-амино-1,3-диметилурацил)халконы. Проведено рентгеноструктурное исследование одного из синтезированных соединений.

Ранее [1] сообщалось, что взаимодействие 5,6-диамино-1,3-диметилурацила (I) с 1,3-диарил-2,3-дигалогенпропанонами может приводить как к  $\beta$ -(5-амино-6-имино-1,3-диметилурацил)халконам III, так и к  $\beta$ -(5-имино-6-амино-1,3-диметилурацил)халкону IV в качестве основного продукта. Соединение IVa получено также в реакции диамина I с дибензоилметаном [2] и  $\alpha$ -бромхалконом [1]. Строение продуктов обсуждаемых реакций доказывалось на основе косвенных данных [1, 2]. Поэтому целью настоящей работы явилось установление направленности изучаемой реакции путем рентгеноструктурного анализа одного из продуктов, выделенного в реакции дигалогенхалкона IIб с диамином I.



II, IV—VII a R=R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, б R=p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
IIa X=Cl, Y=Br, б X=Y=Br

$\beta$ -Аминохалконы IVa,б получены по методике работы [1]. Тщательное проведение эксперимента по конверсии последних в пиримидо[4,5-*b*]-1,5-диазепины Va,б показало, что длительное нагревание соединения IVa в метаноле с каталитическими добавками триэтиламина приводит к 8-фенилтеофиллину VIa, что связано с большей термодинамической устойчивостью пятичленного цикла. Выход продукта циклизации Va в этих условиях не превышает 10%. Существенное повышение выхода соединения Va наблюдалось при кипячении енамина IVa в смеси метанол—диэтиламин (2 : 1). В аналогичных условиях халкон IVб с хорошим выходом циклизуется в диазепин Vб. Попытки циклизации енаминов IVa,б в слабокислой среде (метанол—уксусная кислота) приводят исключительно к  $\beta$ -дикетонам VIIa,б. Диазепин Va по своим характеристикам не отличается от полученного ранее [1] при взаимодействии соединения I с 1,3-дифенил-2,3-дибромпропаном. Следовательно, независимо от электронного характера заместителя R и галогена в исходных  $\alpha,\beta$ -дигалогенпроизводных халкона, выделяемые  $\beta$ -энаминокетэны IVa,б относятся к одному ряду. Однозначно этот вопрос был решен нами с помощью рентгеноструктурного анализа соединения IVб (рис. 1, табл. 1, 2).

В элементарной ячейке кристалла содержится две симметрично независимые молекулы IVб (A и Б) и одна молекула воды. Длины связей и валентные углы молекул A и Б практически не различаются. Фрагмент C=C—C=C имеет *s-цис*-конфигурацию; атомы C(1), C(7), O(1), C(8), C(9), N(1) с точностью не хуже  $3\sigma$  лежат в одной плоскости. Длины связей в данном фрагменте в значительной степени выравнены, что указывает на сильную делокализацию  $\pi$ -сопряженной системы. Атомы азота N(1) и N(4) имеют плоскотригональную координацию.

Молекулы A и Б отличаются конформацией заместителей при атоме C(9). Нитрофенильный фрагмент повернут относительно плоскости двойной связи C(8)=C(9) на  $58,9(9)^\circ$  (A) и  $-103,1(6)^\circ$  (Б) соответственно. Сопряжение между

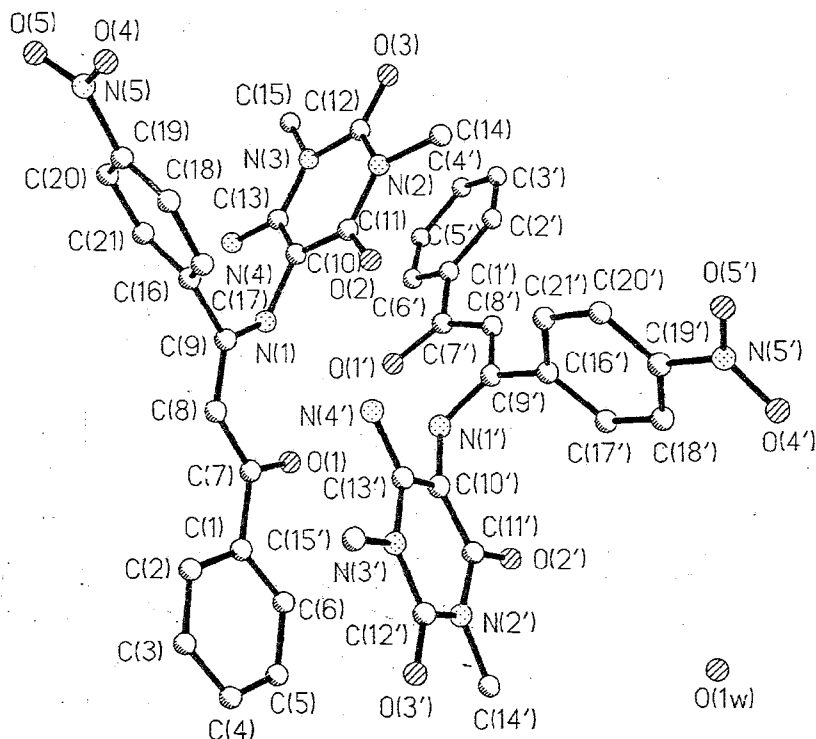


Рис. 1. Общий вид двух симметрически независимых молекул IVб с нумерацией атомов

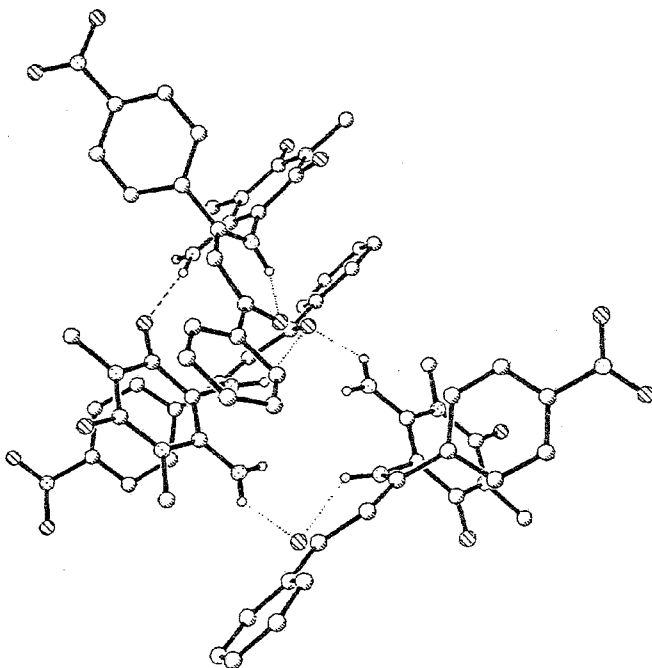


Рис. 2. Система водородных связей в кристалле IVб

урацильным циклом и двойной С=С связью также в значительной степени нарушено, однако в обеих молекулах по-разному. В молекуле А происходит поворот вокруг связей N(1)—C(9) (торсионный угол C(8)—C(9)—N(1)—C(10)  $-156,5(8)^\circ$ ) и N(1)—C(10) (торсионный угол C(9)—N(1)—C(10)—C(11)  $63,6(7)^\circ$ ). В молекуле Б нарушение сопряжения происходит только за счет поворота вокруг связи N(1')—C(10') (соответствующие торсионные углы  $174,5(5)^\circ$  и  $-88,8(7)^\circ$ ). Такая конформация заместителей при атоме С(9) во многом обусловлена укороченными внутримолекулярными контактами O(1)...N(1) 2,69(1) Å (А), 2,71(1) Å (Б) (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,76 Å [3]), C(21)...C(10) 3,16(1) Å (А) (3,42 Å), C(11)...C(16) 3,26(1) Å (Б). Фенильный заместитель при атоме С(7) несколько отклонен от плоскости карбонильной группы. Торсионный угол C(6)—C(1)—C(7)—O(1)  $8,4(9)^\circ$  (А),  $-12,9(7)^\circ$  (Б). Нитрогруппа практически копланарна плоскости бензольного кольца C(16)...C(21). Торсионный угол O(5)—N(5)—C(19)—C(20)  $8,9(8)^\circ$  (А),  $-2,1(1)^\circ$  (Б).

В кристалле существует сложная система водородных связей (рис. 2). В обеих молекулах IVб имеется внутримолекулярная водородная связь O(1)...H(1A). Ее параметры отличаются в А и Б: расстояние O...H 2,14(1) Å (А), 2,03(1) Å (Б), угол O...H—N(1)  $118(1)^\circ$  (А),  $131(1)^\circ$  (Б). Водородная связь имеется и между двумя независимыми молекулами IVб: O(2)...H(4В) (O...H 2,17(1) Å, O...H—N(4')  $166(1)^\circ$ ). Кроме того, атом O(1) молекулы А образует межмолекулярную водородную связь с атомом H(4В) молекулы, связанной с базовой симметричными преобразованиями  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$  (O...H 2,06(1) Å, O...H—N  $140(1)^\circ$ ).

Фенильное кольцо C(1)...C(6) молекулы А расположено практически параллельно урацильному циклу молекулы Б (рис. 2) (угол между ними  $8(1)^\circ$ ). Расстояние между центрами этих колец 3,54(1) Å предполагает возможность перекрывания их  $\pi$ -систем. Для другой пары таких циклов, которые расположены аналогично, подобные стэкинг-взаимодействия маловероятны, так как расстояние между их центрами 4,14(1) Å. В

кристалле имеется также укороченный контакт 2,83(1) Å между атомом С(3') молекулы Б и атомом Н(4'А) молекулы, связанной с базовой симметричным преобразованием  $1 - x, 1 + y, z$ .

Таким образом, продуктом реакции диамина I с дибромидом IIб является β-(5-имино-6-амино-1,3-диметилаурацило)-4-нитрохалкон IVб, что хорошо согласуется с выводами работы [4] об участии более нуклеофильной аминогруппы гетероциклического диамина на стадии нуклеофильного присоединения в условиях основного катализа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6,8-Диметил-7,9-диоксо-2,4-дифенилпиримидо[4,5-*b*]-1,5-диазепин (Va). Раствор, содержащий 0,38 г (1 ммоль) енаминокетона IVa в 40 мл смеси метанола с диэтиламино (2 : 1), нагревают 4 ч, после охлаждения к раствору добавляют воду до появления осадка и фильтруют, выводят кристаллы диазепина Va, выход 0,16 г (45%), а  $T_{пл}$  232...234° С (из метанола),  $R_f$  0,35 (CHCl<sub>3</sub>) [1].

Аналогично получено соединение Vб (62%),  $T_{пл}$  254° (из метанола).

Т а б л и ц а 1

Длины связей (Å) в молекуле IVб

Связь	<i>l</i>	Связь	<i>l</i>
N(1)—C(9)	1,363(6)	N(1)—C(10)	1,428(6)
N(2)—C(11)	1,415(6)	N(2)—C(12)	1,372(6)
N(2)—C(14)	-1,47(1)	N(3)—C(12)	1,372(8)
N(3)—C(13)	1,378(6)	N(3)—C(15)	1,484(6)
N(4)—C(13)	1,319(8)	N(5)—O(4)	1,219(8)
N(5)—O(5)	1,220(8)	N(5)—C(19)	1,495(7)
O(1)—C(7)	1,259(5)	O(2)—C(11)	1,234(6)
O(3)—C(12)	1,231(7)	C(1)—C(2)	1,384(8)
C(1)—C(6)	1,383(7)	C(1)—C(7)	1,492(6)
C(2)—C(3)	1,373(8)	C(3)—C(4)	1,382(9)
C(4)—C(5)	1,360(9)	C(5)—C(6)	1,385(7)
C(7)—C(8)	1,418(6)	C(8)—C(9)	1,374(6)
C(9)—C(16)	1,474(6)	C(10)—C(11)	1,383(9)
C(10)—C(13)	1,385(6)	C(16)—C(17)	1,389(7)
C(16)—C(21)	1,389(8)	C(17)—C(18)	1,387(7)
C(18)—C(19)	1,359(8)	C(19)—C(20)	1,377(8)
C(20)—C(21)	1,382(7)	N(1')—C(9')	1,338(8)
N(1')—C(10')	1,441(5)	N(2')—C(11')	1,416(6)
N(2')—C(12')	1,350(6)	N(2')—C(14')	1,449(6)
N(3')—C(12')	1,379(6)	N(3')—C(13')	1,382(5)
N(3')—C(15')	1,476(6)	N(4')—C(13')	1,345(6)
N(5')—O(4')	1,25(1)	N(5')—O(5')	1,17(1)
N(5')—C(19')	1,48(1)	O(1')—C(7')	1,259(8)
O(2')—C(11')	1,223(7)	O(3')—C(12')	1,235(6)
C(1')—C(2')	1,367(9)	C(1')—C(6')	1,374(9)
C(1')—C(7')	1,516(6)	C(2')—C(3')	1,395(6)
C(3')—C(4')	1,36(1)	C(4')—C(5')	1,35(1)
C(5')—C(6')	1,392(7)	C(7')—C(8')	1,415(9)
C(8')—C(9')	1,382(6)	C(9')—C(16')	1,492(9)
C(10')—C(11')	1,409(7)	C(10')—C(13')	1,346(6)
C(16')—C(17')	1,38(1)	C(16')—C(21')	1,371(7)
C(17')—C(18')	1,37(1)	C(18')—C(19')	1,34(1)
C(19')—C(20')	1,35(1)	C(20')—C(21')	1,38(1)

## Валентные углы в структуре соединения IVб

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(9)—N(1)—C(10)	121,8(3)	C(11)—N(2)—C(12)	124,3(5)
C(11)—N(2)—C(14)	119,4(4)	C(12)—N(2)—C(14)	116,3(5)
C(12)—N(3)—C(13)	123,0(4)	C(12)—N(3)—C(15)	116,8(4)
C(13)—N(3)—C(15)	120,2(5)	O(4)—N(5)—O(5)	125,5(5)
O(4)—N(5)—C(19)	116,2(5)	O(5)—N(5)—C(19)	118,3(5)
C(2)—C(1)—C(6)	118,9(4)	C(2)—C(1)—C(7)	122,3(4)
C(6)—C(1)—C(7)	118,8(4)	C(1)—C(2)—C(3)	120,3(6)
C(2)—C(3)—C(4)	120,6(6)	C(3)—C(4)—C(5)	119,2(5)
C(4)—C(5)—C(6)	120,9(6)	C(1)—C(6)—C(5)	120,0(5)
O(1)—C(7)—C(1)	117,5(4)	O(1)—C(7)—C(8)	122,0(4)
C(1)—C(7)—C(8)	120,5(4)	C(7)—C(8)—C(9)	124,5(4)
N(1)—C(9)—C(8)	122,7(4)	N(1)—C(9)—C(16)	116,6(4)
C(8)—C(9)—C(16)	120,7(4)	N(1)—C(10)—C(11)	119,8(4)
N(1)—C(10)—C(13)	117,5(5)	C(11)—C(10)—C(13)	122,4(5)
N(2)—C(11)—O(2)	118,5(5)	N(2)—C(11)—C(10)	115,4(4)
O(2)—C(11)—C(10)	126,0(5)	N(2)—C(12)—N(3)	116,5(5)
N(2)—C(12)—O(3)	121,8(6)	N(3)—C(12)—O(3)	121,7(4)
N(3)—C(13)—N(4)	118,7(4)	N(3)—C(13)—C(10)	118,3(5)
N(4)—C(13)—C(10)	123,0(5)	C(9)—C(16)—C(17)	120,7(5)
C(9)—C(16)—C(21)	120,4(4)	C(17)—C(16)—C(21)	118,9(4)
C(16)—C(17)—C(18)	120,6(5)	C(17)—C(18)—C(19)	118,1(5)
N(5)—C(19)—C(18)	119,0(5)	N(5)—C(19)—C(20)	117,3(5)
C(18)—C(19)—C(20)	123,7(5)	C(19)—C(20)—C(21)	117,3(5)
C(16)—C(21)—C(20)	121,3(5)	C(9')—N(1')—C(10')	124,9(5)
C(11')—N(2')—C(12')	124,3(4)	C(11')—N(2')—C(14')	118,5(4)
C(12')—N(2')—C(14')	117,2(4)	C(12')—N(3')—C(13')	122,5(4)
C(12')—N(3')—C(15')	116,9(4)	C(13')—N(3')—C(15')	120,6(4)
O(4')—N(5')—O(5')	124,8(10)	O(4')—N(5')—C(19')	113,6(7)
O(5')—N(5')—C(19')	121,5(8)	C(2')—C(1')—C(6')	118,7(4)
C(2')—C(1')—C(7')	122,3(5)	C(6')—C(1')—C(7')	119,0(5)
C(1')—C(2')—C(3')	120,5(6)	C(2')—C(3')—C(4')	119,9(6)
C(3')—C(4')—C(5')	120,3(5)	C(4')—C(5')—C(6')	119,9(6)
C(1')—C(6')—C(5')	120,6(6)	O(1')—C(7')—C(1')	117,3(5)
O(1')—C(7')—C(8')	123,4(4)	C(1')—C(7')—C(8')	119,3(6)
C(7')—C(8')—C(9')	123,7(6)	N(1')—C(9')—C(8')	123,5(6)
N(1')—C(9')—C(16')	117,5(4)	C(8')—C(9')—C(16')	119,0(6)
N(1')—C(10')—C(11')	117,7(4)	N(1')—C(10')—C(13')	119,5(4)
C(11')—C(10')—C(13')	122,8(4)	N(2')—C(11')—O(2')	119,9(4)
N(2')—C(11')—C(10')	114,4(4)	O(2')—C(11')—C(10')	125,7(4)
N(2')—C(12')—N(3')	116,9(4)	N(2')—C(12')—O(3')	122,1(4)
N(3')—C(12')—O(3')	121,0(4)	N(3')—C(13')—N(4')	117,2(4)
N(3')—C(13')—C(10')	118,7(4)	N(4')—C(13')—C(10')	124,2(4)
C(9')—C(16')—C(17')	121,9(5)	C(9')—C(16')—C(21')	119,4(6)
C(17')—C(16')—C(21')	118,7(7)	C(16')—C(17')—C(18')	120,5(6)
C(17')—C(18')—C(19')	119,1(7)	N(5')—C(19')—C(18')	121,0(8)
N(5')—C(19')—C(20')	116,2(6)	C(18')—C(19')—C(20')	122,8(8)
C(19')—C(20')—C(21')	118,2(6)	C(16')—C(21')—C(20')	120,7(7)

Координаты неводородных атомов ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) молекулы IVб

Атом	x	y	z
1	2	3	4
N(1)	1042(4)	4464(3)	3144(3)
N(2)	-1067(4)	5924(3)	1790(3)
N(3)	-1265(4)	6946(3)	3055(3)
N(4)	-101(4)	6343(3)	4099(3)
N(5)	3993(4)	6900(4)	-808(4)
O(1)	1458(3)	2549(2)	4102(2)
O(2)	318(3)	4318(2)	1512(2)
O(3)	-2462(4)	7521(3)	2078(3)
O(4)	4180(4)	6674(4)	-1670(3)
O(5)	4128(5)	7683(3)	-602(4)
C(1)	3338(5)	1275(3)	3518(4)
C(2)	4557(6)	1008(4)	2925(5)
C(3)	5264(6)	-6(5)	2967(6)
C(4)	4779(6)	-765(5)	3624(6)
C(5)	3595(6)	-494(4)	4241(5)
C(6)	2859(5)	515(3)	4180(4)
C(7)	2519(5)	2351(3)	3456(3)
C(8)	2925(5)	3104(3)	2675(3)
C(9)	2212(5)	4088(3)	2517(3)
C(10)	190(5)	5280(3)	2795(3)
C(11)	-125(5)	5111(3)	2008(3)
C(12)	-1647(5)	6835(4)	2297(4)
C(13)	-379(5)	6181(3)	3336(3)
C(14)	-1522(6)	5784(5)	1019(4)
C(15)	-1878(6)	7936(4)	3598(4)
C(16)	2700(5)	4801(3)	1656(4)
C(17)	3157(5)	4511(4)	647(4)
C(18)	3579(5)	5196(4)	-166(4)
C(19)	3554(5)	6145(4)	56(4)
C(20)	3166(5)	6453(4)	1043(4)
C(21)	2713(5)	5773(3)	1841(4)
N(1')	-218(4)	2164(3)	3179(3)
N(2')	1441(4)	-652(3)	3151(3)
N(3')	2584(4)	247(3)	1782(3)
N(4')	1889(4)	2041(3)	1424(3)
N(5')	-1253(6)	807(6)	-459(6)
O(1')	-1270(4)	3770(3)	4446(3)
O(2')	-508(4)	192(3)	4087(3)
O(3')	3304(4)	-1505(3)	2115(3)
O(4')	-1584(6)	-11(5)	-231(6)
O(5')	-952(7)	1200(6)	-1291(5)
C(1')	-3086(5)	5042(4)	4404(4)
C(2')	-3870(5)	5535(4)	3892(4)
C(3')	-4819(5)	6422(4)	4273(5)
C(4')	-4972(6)	6800(4)	5166(5)
C(5')	-4205(6)	6317(4)	5685(5)
C(6')	-3240(5)	5448(4)	5292(4)

1	2	3	4
C(7')	-2065(5)	4059(4)	4032(4)
C(8')	-2063(5)	3501(4)	3270(4)
C(9')	-1169(5)	2604(4)	2874(4)
C(10')	674(5)	1183(3)	2848(3)
C(11')	449(5)	258(4)	3419(4)
C(12')	2479(5)	-684(4)	2345(4)
C(13')	1687(5)	1183(3)	2029(4)
C(14')	1333(6)	-1625(4)	3753(5)
C(15')	3704(5)	205(4)	883(4)
C(16')	-1219(5)	2123(4)	2021(4)
C(17')	-1607(6)	1234(5)	2190(5)
C(18')	-1625(7)	803(5)	1388(6)
C(19')	-1270(6)	1258(5)	436(6)
C(20')	-891(6)	2131(6)	230(5)
C(21')	-873(6)	2570(5)	1040(4)
O(1)	5997(4)	7696(3)	874(4)

1-(4-Нитрофенил)-3-фенилпропандион-1,3 (VIIб). Кипятят 0,42 г (1 ммоль) соединения IVб в 20 мл смеси метанола с уксусной кислотой (3 : 1) 0,5 ч. При охлаждении к раствору добавляют воду до появления осадка, получают 0,19 г (70%) дикетона VIIб,  $T_{пл} 156...157^{\circ} \text{C}$  (лит.  $T_{пл} 156...157^{\circ} \text{C}$  [5]).

Дибензоилметан (VIIа) в этих условиях образуется с выходом 80%.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы соединения IVб триклинные. При  $20^{\circ} \text{C}$   $a = 12,465(8)$ ,  $b = 13,497(5)$ ,  $c = 14,085(5)$  Å,  $\alpha = 79,90(1)^{\circ}$ ,  $\beta = 67,51(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 71,16(1)^{\circ}$ ,  $V = 2068$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ввч}} = 1,379$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа P1,  $Z = 2$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2589 отражений с  $F > 6 \sigma(F)$  измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 60^{\circ}$ ).

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS [6]. Позиции атомов водорода найдены из разностного синтеза электронной плотности и в дальнейшем уточнялись по модели «наездника» с фиксированным  $U_{\text{изо}} = 0,08$  Å<sup>2</sup>. Уточнение для неводородных атомов блок-диагональным методом наименьших квадратов проведено до  $R = 0,070$  ( $R_w = 0,066$ ,  $S = 2,67$ ). Координаты неводородных атомов приведены в таблице 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов В. Д., Колос Н. Н., Туэни М., Юрьева Е. Ю. // ХГС. — 1992. — № 7. — С. 947.
2. Wawzonek St. // J. Org. Chem. — 1976. — Vol. 46. — P. 316.
3. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. // Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — С. 713.
4. Колос Н. Н., Орлов В. Д., Юрьева Е. Ю. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1409.
5. Ikeda K. // Nippon Kagaku Zasshi. — 1957. — Vol. 78. — P. 284; C. A. — 1957. — Vol. 53. — 5173.
6. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. Program package for crystal structure solution and refinement. Release, 1992.

Харьковский государственный университет,  
Харьков 310077

Поступило в редакцию 01.02.95

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
РАН, Москва 117813