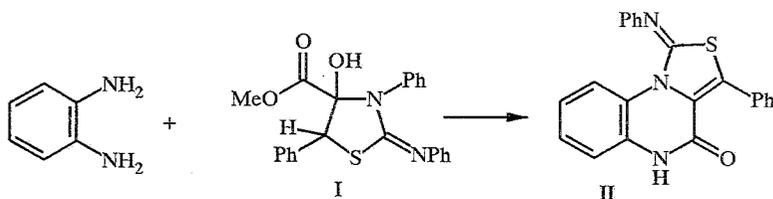


В. А. Мамедов, А. А. Калинин, А. Т. Губайдуллин,
И. З. Нурхаметова, И. А. Литвинов,
Я. А. Левин

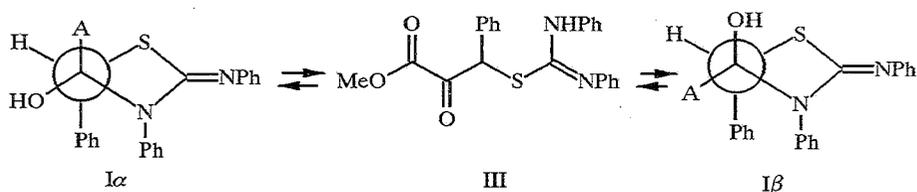
1-ИМИНО-3-АРИЛ-4-ОКСО-4,5-ДИГИДРОТИАЗОЛО-
[3,4-*a*]ХИНОКСАЛИНЫ.
РЕТРОСИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Реализованы способы построения конденсированной трициклической 1-имино-3-арил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-*a*]хиноксалиновой системы на основе 3-(α -хлорбензил)хиноксалин-2-онов через 3-(α -изотиоуреидобензил)- и 3-(α -тиоцианобензил)хиноксал-2-оны.

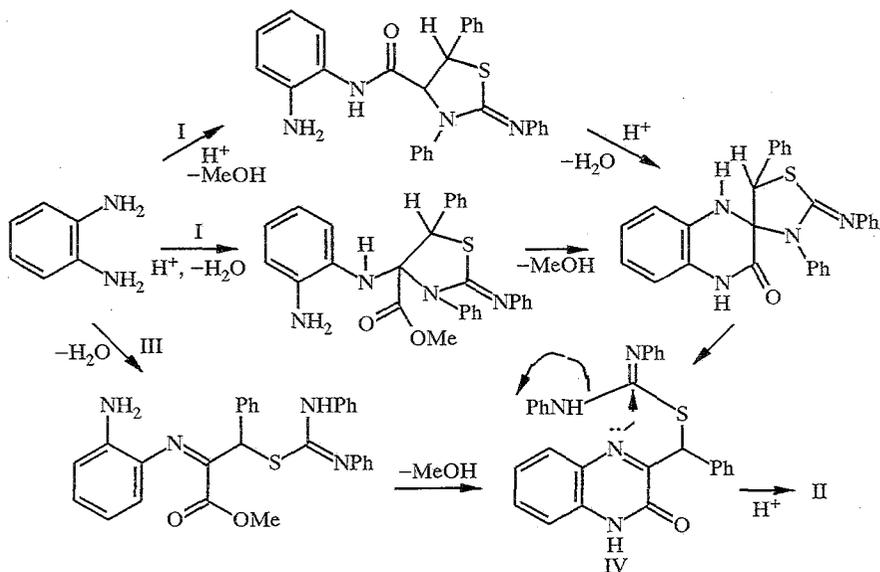
При взаимодействии *o*-фенилендиамина с 2-фенилимино-3,5-дифенил-4-гидрокси-4-метоксикарбонилтиазолидином (I) в кипящей уксусной кислоте происходит конденсация с элиминированием анилина и образованием тиазолинохиноксалиновой системы II [1].



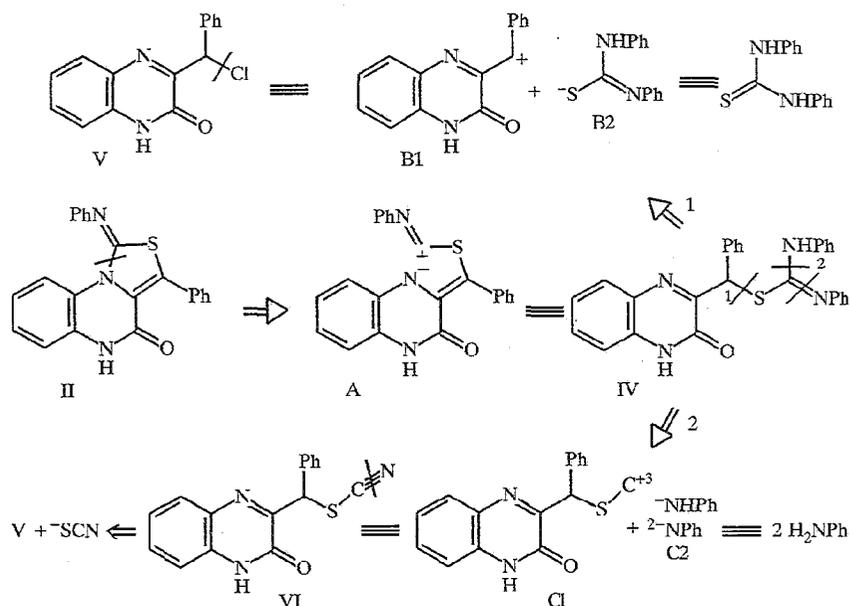
С помощью комплекса спектральных методов нам не удалось прямо зафиксировать тиазолидино-изотиоуреидную таутомерию, однако установлено, что в растворе гидрокситиазолидин I существует в виде смеси диастереомеров I α и I β , между которыми медленно устанавливается равновесие, которое, скорее всего, может реализоваться через открытоцепную изотиоуреидную структуру III [2].



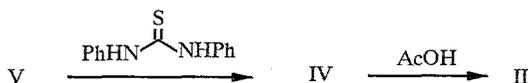
Поэтому при анализе возможных путей образования тиазолинохиноксалинона II в качестве ответственных за его образование следует рассматривать и тиазолидиновый I, и изотиоуреидный III таутомеры исходного соединения. Легко видеть, что оба таутомера приводят к одному и тому же интермедиату IV, из которого и образуется конечный продукт II. Этот интермедиат циклизуется в кислой среде за счет нуклеофильной атаки атома N(4) на электрофильный углеродный атом изотиомочевинной группы.



Ретросинтетический анализ [3, 4] показывает, что структура тиазолинохиноксолина II формируется исходя и из производного хиноксалина — 3-(α -хлорбензил)хиноксалин-2-она V через синтон A, синтетическим эквивалентом которого является изотиоуреидное производное хиноксалина IV. Для этого, как следует из ретросинтетической схемы, можно использовать либо синтоны B1 и B2, а в качестве их синтетических эквивалентов — непосредственно соединение V и N,N'-дифенилтиомочевину (стратегия 1), либо в порядке реализации мультистратегического анализа — синтоны C1 и C2, синтетическими эквивалентами которых являются тиоцианат VI и анилин (стратегия 2). Предшественниками тиоцианата VI естественным образом могут быть соединение V и роданид калия.



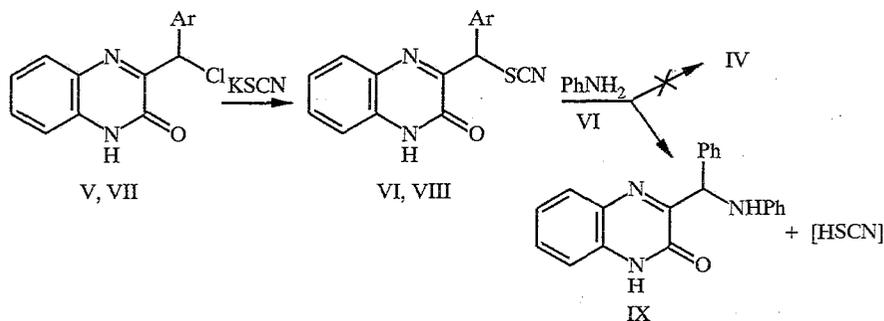
Настоящее сообщение посвящено реализации этой возможности — синтезу трициклических конденсированных гетероциклов типа II исходя из производных хиноксалина и исследованию полученных продуктов. Действительно, взаимодействие 3-(α -хлорбензил)хиноксалин-2-она V с N,N'-дифенилтиомочевинной дает соединение IV. Последнее, как и предполагалось, при кипячении в уксусной кислоте замыкает тиазолиновое кольцо с отщеплением анилина. При этом образуется тиазолинохиноксалин II, идентичный продукту, полученному ранее в тех же условиях в реакции гидрокситиазолидина I с *o*-фенилендиамином.



Таким образом, стратегия 1 реализована.

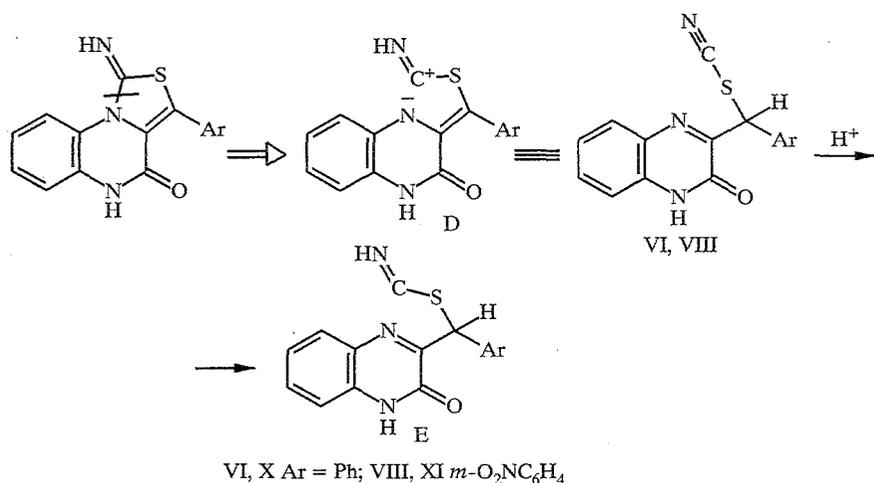
Реализация стратегии 2 оказалась более сложной, но и более продуктивной. Взаимодействие хлорида V с тиоцианатом (роданидом) калия в диметилсульфоксидном растворе при комнатной температуре привело к обмену хлора на роданогруппу и почти количественному получению тиоцианата VI, судя по спектральным данным, без примеси изомерного изотиоцианата. Исходя из *m*-нитрозамещенного в бензильной группе аналога хлорида V (соединения VII) был получен также нитрозамещенный тиоцианат VIII. Структура тиоцианатов VI, VIII, кроме элементного состава (табл. 1), подтверждается наличием в их ИК спектрах интенсивной тиоцианатной полосы $\nu(\text{SCN})$ 2163 cm^{-1} и смещением в спектре ПМР (табл. 2) синглетного сигнала метинового протона бензильной группы в сторону более сильных полей по сравнению с исходными α -хлорпроизводными в связи с заменой атома хлора на менее электроноакцепторную тиоцианогруппу (например, 6,53 м. д. у 3-(α -хлорбензил)хиноксалин-2-она V и 6,05 м. д. у 3-(α -тиоцианобензил)хиноксалин-2-она VI; аналогичная картина наблюдается для пары соединений VII и VIII).

Оказалось, что с необходимым для реализации синтетической стратегии 2 присоединением анилина к тиоцианату VI успешно конкурирует другое направление их взаимодействия — с хорошим выходом происходит замещение псевдогалогенной роданогруппы и образование 3-(α -анилинобензил)хиноксалин-2-она IX, что подтверждается отсутствием в нем серы и спектральными данными (табл. 1, 2).



V, VI Ar = Ph; VII, VIII *m*-O₂NC₆H₄

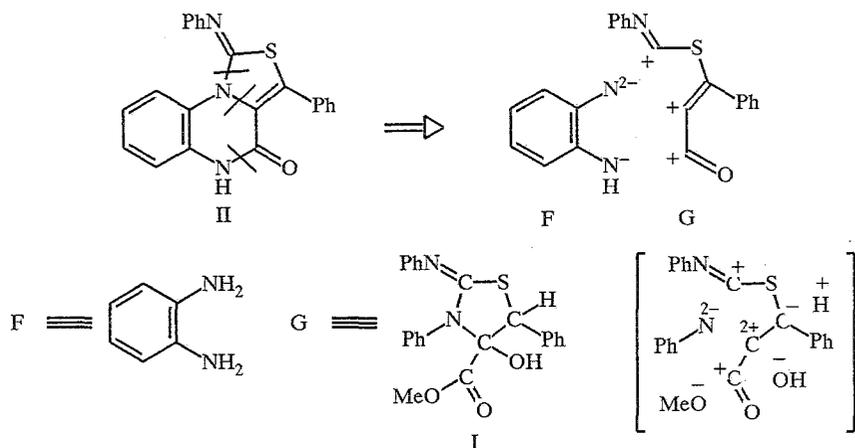
Тем не менее нам все же удалось реализовать альтернативную стратегию построения 1-имино-3-арил-4,5-дигидротиазоло [3,4-*a*]хинаксалин-2-оновой системы на основе 3-(α -хлорбензил)хинаксалин-2-онов через синтон С1 исходя из следующей ретросинтетической схемы:



Эта схема подсказывает, что обработка тиоцианатов типа VI, VIII сильной кислотой может повести к их изомеризации с замыканием тиазолинового кольца посредством предварительного протонирования атома азота тиоцианатной группы с образованием соединения E, которое является синтетическим эквивалентом синтона D целевых трициклов X, XI. Действительно, кратковременное кипячение в соляной кислоте тиоцианата VI позволило практически количественно провести эту изомеризацию и получить гидрохлорид XII и сам трицикл X. В тех же условиях из нитротиоцианата VIII получены нитротрицикл XI и его гидрохлорид XIII.

Таким образом, если рассматривать в качестве ретрона в целевых трициклических молекулах 1-имино-3-арилтиазолиновый фрагмент вне зависимости от заместителя при иминном атоме азота, то следует считать реализованной и стратегию 2 рассмотренного выше мультистратегического подхода, так как синтон D — это разновидность синтона C1. Являясь супраретроном, 1-имино-4-оксо-4,5-дигидротиазоло [3,4-*a*]пиразиновая система, включающая в качестве базового (минимального) ретрона 1-иминотиазолиновый фрагмент, обеспечивает гладкое и эффективное течение циклизации в соответствии со стратегией 2.

Возвращаясь к синтезу замещенного при иминном азоте трицикла II на основе 2-фенилимино-4-гидрокситиазолидина I и *o*-фенилендиамина [1], отметим, что на языке ретросинтетического анализа [3, 4] этот вариант практикуемого нами мультистратегического подхода к построению конденсированной 1-имино-3-арил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло [3,4-*a*]хиноксалиновой системы (синтетическая стратегия 3) может быть изображен схемой:



Легко видеть, что стратегия 3 построения 1-имино-3-арил-4-оксо-4,5-дигидро-*а*-хиноксалиновой системы на основе тиазолинового фрагмента родственна стратегии 2, базирующейся на исходном хиноксалиновом фрагменте, но при реализации стратегии 3, в отличие от стратегии 2, 1-имино-3-арил-4-оксо-4,5-дигидро-*а*-пиперазиновая система является не супраретроном, а ретроном. Исходный 2-фенилимино-4-гидрокситиазолидин I содержит в своем составе цепочку $-C(=NPh)-S-CPh-C(=O)-$, являющуюся фрагментом этого ретрона (partial retrop [3], частичный ретрон). Этот частичный ретрон входит как в тиазольную, так и пиперазиновую составляющие формирующегося трицикла. Исходный тиазолидиновый цикл при этом размыкается либо еще на стадии кольчатого-цепного таутомерного превращения I \rightarrow III, либо при реализации альтернативного механизма — на стадии перегруппировки спироциклического интермедиата

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

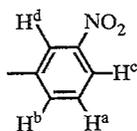
Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %					Т _{пл.} °С (растворитель)	Выход, %
		C	H	N	S	Cl		
II	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ OS	<u>71,33</u> 71,52	<u>4,08</u> 4,09	<u>11,27</u> 11,37	<u>8,75</u> 8,68	—	301...301,5 (AcOH)	33
IV	C ₂₈ H ₂₁ N ₄ OS	<u>72,74</u> 72,86	<u>5,12</u> 4,57	<u>11,85</u> 12,14	<u>7,13</u> 6,95	—	150...155 (MeOH)	92
VI	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ OS	<u>66,18</u> 65,51	<u>3,53</u> 3,78	<u>14,94</u> 14,32	<u>10,64</u> 10,93	—	205...206 (диоксан— <i>i</i> -PrOH, 2 : 1)	93
VII	C ₁₅ H ₁₀ N ₃ O ₃ Cl	<u>57,57</u> 57,07	<u>2,88</u> 3,19	<u>13,11</u> 13,31	—	<u>10,75</u> 11,23	224...226 (диоксан— <i>i</i> -PrOH, 2 : 1)	83
VIII	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₃ S	<u>56,74</u> 56,80	<u>3,23</u> 2,98	<u>16,35</u> 16,56	<u>9,28</u> 9,48	—	180...182 (MeCN)	92
IX	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O	<u>76,69</u> 77,04	<u>5,24</u> 5,24	<u>12,83</u> 12,84	—	—	247...249 (<i>i</i> -PrOH— толуол, 1 : 1)	79
X	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ OS · 0,25 C ₂ H ₆ OS	<u>63,00</u> 63,34	<u>3,86</u> 4,03	<u>12,99</u> 13,43	<u>12,01</u> 12,81	—	264...266 (разл.) (DMCO)	99
XI	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₃ S	<u>56,86</u> 56,80	<u>2,89</u> 2,98	<u>16,08</u> 16,56	<u>9,08</u> 9,48	—	267...270 (DMCO)	99
XII	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ OS · HCl	<u>58,92</u> 58,27	<u>3,99</u> 3,67	<u>12,74</u> 12,74	<u>9,61</u> 9,72	<u>10,22</u> 10,75	Разл. >240 (*)	94
XIII	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₃ S · HCl	<u>50,96</u> 51,27	<u>3,67</u> 2,96	<u>14,62</u> 14,95	<u>8,21</u> 8,55	<u>8,91</u> 9,46	Разл. >200 (*)	72
XIV	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₂ S	<u>64,39</u> 64,46	<u>3,25</u> 3,91	<u>12,26</u> 12,53	<u>8,62</u> 9,46	—	344...346 (DMCO)	70
XV	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ O ₄ S	<u>56,68</u> 56,80	<u>3,44</u> 3,18	<u>14,16</u> 14,72	<u>8,48</u> 8,42	—	344...346 (DMCO)	70
XVI	C ₁₆ H ₁₀ ClN ₃ OS	<u>58,89</u> 58,63	<u>2,99</u> 3,08	<u>13,08</u> 12,82	—	<u>10,48</u> 10,82	>250 (разл.) (*)	70
XVII	C ₁₆ H ₉ ClN ₄ O ₃ S	<u>51,97</u> 51,55	<u>1,92</u> 2,43	<u>15,04</u> 15,03	<u>8,59</u> 8,60	<u>9,73</u> 9,51	>360 (*)	81

* Промыт *i*-PrOH.

ИК и спектры ПМР синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР (ДМСО- D_6), δ , м. д., J , Гц*
II	3200...2700 (NH); 1680 (C=O); 1620 (C=N)	7,45...7,63 (13H, м, $2C_6H_5$, 6-H—8-H); 8,36 (1H, с, 9-H); 11,23 (1H, с, NH)
IV	3280, 3270...2600 (NH); 1670 (C=O); 1625 (C=N)	5,84 (1H, с, CH); 6,08...7,99 (20H, м, $3C_6H_5$, хиноксалиновые, амидиновый); 10,71 (1H, уш. с, NH, лактамный)
VI	3180...2500 (NH); 2163 (SCN); 1670 уш. (C=O + C=N)	6,05 (1H, с, CH); 6,93...7,83 (9H, м, C_6H_5 , хиноксалино- вые); 12,41 (1H, уш. с, NH)
VII	3200...2600 (NH); 1670 (C=O); 1600 (C=N); 1520, 1350 (NO_2)	6,42 (1H, с, CH); 6,84...6,93 (2H, м, CH хиноксалиновые); 7,24...7,33 (2H, м, CH хиноксалиновые); 7,15 (1H, расщ. т, H^a , $J_{ab} = J_{ac} = J_{ad} = 0,97$); 7,65 (1H, д, H^b , $^3J_{ab} = 7,79$); 7,79 (1H, расщ. д, H^c , $J_{ac} = 8,35$, $^4J_{cd} = 1,32$); 8,34 (1H, уш. с, H^d); 12,55 (1H, с, NH)
VIII	3200...2500 (NH); 2163 (SCN); 1525, 1340 (NO_2), 1665 (C=O); 1615 (C=N)	6,40 (1H, с, CH); 7,20...8,50 (8H, м, C_6H_4 , хиноксалино- вые); 12,27 (1H, с, NH лактамный)
IX	3415, 3175...2500 (C=N)	6,33 (1H, с, CH); 6,68...8,04 (15H, м, $2C_6H_5$, хиноксалиновые, H—NPh); 11,48 (1H, уш. с, NH)
X	3320 (NH иминная); 3180...2600 (NH лактам- ная); 1685 (C=O); 1675 (C=N)	7,13...7,24 (3H, м, 6-H—8-H); 7,46...7,58 (5H, м, C_6H_5); 9,42 (1H, с, NH иминный); 9,61 (1H, д, 9-H, $^3J = 8,00$); 11,12 (1H, с, NH лактамный)
XI	3325 (NH иминная); 3200...2650 (NH лактам- ная); 1687 (C=O); 1615 (C=N); 1525, 1350 (NO_2)	7,15...7,24 (3H, м, HC хиноксалиновые); 7,77 (1H, т, H^a , $^3J_{ab} = ^3J_{ac} = 8,25$); 8,00 (1H, д, H^b , $^3J_{ab} = 7,75$); 8,31 (1H, д, H^c , $^3J_{ac} = 8,25$); 8,42 (1H, с, H^d); 9,53 (1H, с, NH иминный); 9,62 (1H, д, 9-H, $^3J = 7,75$); 11,19 (1H, с, NH лактамный)
XII	3250...2000 (NH, $H_2^+N=$); 1680 (C=O); 1645 (C=N)	7,28...7,68 (8H, м, C_6H_5 , 6-H—8-H); 8,22 (1H, д, 9-H, $^3J = 8,25$); 10,36 (3H, уш. с, NH лактамный, $H_2^+N=$)
XIII	3250...2500 (NH, $H_2^+N=$); 1700 (C=O); 1630 (C=N); 1535, 1360 (NO_2)	7,28...7,68 (3H, м, 6-H—8-H); 7,81 (1H, т, H^a , $^3J_{ab} = ^3J_{ac} = 7,60$); 8,02 (1H, д, H^b , $^3J_{ab} = 7,60$); 8,12 (1H, д, H^c , $^3J_{ac} = 7,60$); 8,51 (1H, д, 9-H, $^3J = 8,05$); 8,60 (1H, с, H^d); 10,42 (3H, уш. с, NH лактамный, $H_2^+N=$)
XIV	3180...2600 (NH); 1670 уш. (C=O + C=N); 1620 (C=N)	2,45 (3H, с, CH_3); 7,40 (3H, м, 6-H—8-H); 7,43...7,63 (5H, м, C_6H_5); 10,01 (1H, д, 9-H, $^3J = 8,3$); 11,50 (1H, уш. с, NH)
XV	3200...2600 (NH); 1700 (MeC=O); 1665 (C=O лактамный); 1615 (C=N)	2,47 (3H, с, CH_3); 7,28...7,35 (2H, м, 7-H, 8-H); 7,45 (1H, д, 6-H, $^3J_{67} = 7,60$); 7,84 (1H, т, H^a , $^3J_{ab} = ^3J_{ac} = 7,90$); 8,09 (1H, д, H^b , $J_{ba} = 7,90$); 8,39 (1H, д, H^c , $^3J_{ca} = 7,90$); 8,51 (1H, с, H^d); 10,03 (1H, д, 9-H, $^3J_{98} = 8,51$); 11,62 (1H, уш. с, NH)
XVI	3180...2600 (NH); 1680 (C=O); 1660 (C=N)	7,21...7,30 (3H, м, 6-H—8-H); 7,47...7,63 (5H, м, C_6H_5); 9,05 (1H, д, 9-H, $^3J = 8,25$); 11,28 (1H, с, NH)
XVII	3250...2400 (NH); 1680 (C=O); 1610 (C=N); 1525, 1345 (NO_2)	7,22...7,33 (3H, м, 6-H—8-H); 7,76 (1H, т, H^a , $^3J_{ab} = ^3J_{ac} = 7,60$); 8,02 (1H, д, H^b , $^3J_{ba} = 7,70$); 8,31 (1H, д, H^c , $^3J_{ca} = 8,20$); 8,44 (1H, уш. с, H^d); 9,04 (1H, д, 9-H, $^3J = 8,80$); 11,50 (1H, уш. с, NH)

*



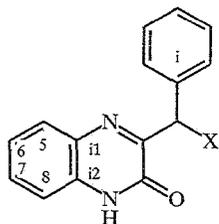
в соединении IV. Входящий в исходный цикл фрагмент $-NPh$ -элиминируется в виде анилина на стадии кислотно-катализируемой редиклизации IV \rightarrow II, регенерирующей тиазольную структуру уже в составе трицикла.

Появление в спектрах ПМР соединений X и XI второго слабополюного синглетного сигнала от группы NH в области 9,5 м. д., в добавление к сигналу лактамного протона около 11,2 м. д., который имеется и в спектрах исходных тиоцианатов VI и VIII (12,3...12,4 м. д.), и узкой длинноволновой полосы поглощения $\nu_{N=N}$ около 3320 см^{-1} в ИК спектрах в дополнение к широкой лактамной полосе примерно при $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, присутствующей в ИК спектрах исходных соединений, свидетельствует о наличии в продуктах изомеризации незамещенной иминогруппы.

Продукт изомеризации тиоцианата VI в виде кристаллосольвата с ДМСО (4 : 1) был исследован методом рентгеноструктурного анализа, данные которого (табл. 5—8) подтверждают, что действительно изомеризация заключается в замыкании тиазолинового кольца и образуется трицикл X.

Таблица 3

Спектры ЯМР ^{13}C α -замещенных 3-бензилхиноксал-2-онов
(раствор в ДМСО + ДМСО- D_6 , 0,9 : 0,1, δ , м. д., J, Гц)

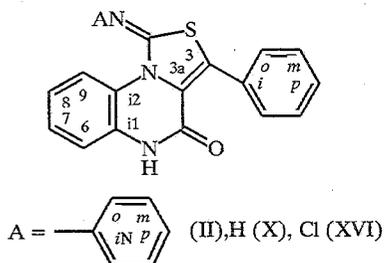


X = Cl, SCN

Соединение	C=O	C=N	C ⁱ¹ , C ⁱ²	C ⁵ , C ⁸
V	152,64 (д, J = 1,4)	156,14 (д, J = 4,2)	130,71 (д. д, J = 6,1; 3,9), 131,53 (д. д, J = 7,4; 4,7)	114,97 (д. д, J = 165,1; 8,9), 128,29 (д. д, J = 162,9; 8,1)
VI	152,26 (уш. с)	155,17 (д, J = 6,4)	130,37 (д. д, J = 6,2; 1,7), 131,53 (д. д, J = 8,2; 6,6)	115,39 (д. д, J = 165,3; 8,6), 132,25 (д. д, J = 164,3; 7,2)

Соединение	C ⁶ , C ⁷	Фенил	Прочие
V	123,06 (д. д. д, J = 162,3; 11,8; 2,0), 130,42 (д, уш. д, J = 162,2)	137,13 (расщ. кв, J = 12,7; 8,6; C ⁱ); 127,89 (д. т, J = 158,2; 8,7; C ^o); 127,84 (д. д, J = 159,2; 8,5; C ^m); 127,91 (д. т, J = 157,2; 8,3; C ^o)	57,26 (д. т, J = 154,71; 4,24; HCX)
VI	123,40 (д. д. д, J = 164,7; 8,3; 2,7), 130,74 (д, уш. д, J = 165,1; 8,1)	136,26 (расщ. кв, J = 6,5; 1,7; C ⁱ); 128,15; 128,16; 128,41	54,31 (д. т, J = 150,43; 4,67; HCX); 112,36 (д, J = 3,6, SCN)

Спектры ЯМР ^{13}C
 1-имино-3-фенил-4-оксо-4,5-дигидро-1Н-тиазоло[3,4-*a*]хиноксалинов
 (раствор в ДМСО + ДМСО- D_6 , 0,9 : 0,1, δ , м. д., J , Гц)



Соединение	C=O	C=N	C ³	C ^{3a}
II	153,25 (с)	154,60 (с)	122,50 (уш. с)	121,93 (т, $J = 4,57$)
X	153,63 (с)	157,56 (с)	120,73 (д, $J = 5,2$)	122,04 (т, $J = 5,0$)
XVI	153,40 (с)	160,01 (с)	120,73 (д, $J = 5,2$)	125,05 (т, $J = 3,2$)

Соединение	C ⁱ¹ , C ⁱ²	C ⁶ , C ⁹	C ⁷ , C ⁸	Фенильные
II	126,21 (м), 131,42 (с)	115,61 (д. д., $J = 162,7; 8,0$); 125,70 (д. д., $J = 163,2; 8,4$)	118,43 (уш. д., $J = 167,6$); 122,82 (уш. д., $J = 160,0$)	151,25 (т, $J = 8,4; C^N$); 130,58 (д. т, $J = 161,3; 8,1; C^O$); 130,39 (д. д., $J = 158,75; 8,05; C^m$); 129,07 (д. т, $J = 160,9; 6,3; C^p$); 128,16 (д, уш. д., $J = 159,9; 7,3; C^m$); 125,46 (уш. с, C ⁱ); 124,51 (д. т, $J = 164,4; 7,1; C^p$); 121,17 (д. т, $J = 158,5; 7,9; C^O$)
X	125,24 (уш. с), 130,89 (м)	114,52 (д. д., $J = 163,1; 8,1$); 124,06 (д. д., $J = 162,8; 8,7$)	117,39 (д. т., $J = 167,3; 5,8$); 121,60 (д. д. д., $J = 162,6; 6,5; 2,5$)	128,02 (м, C ⁱ); 129,64 (д. т, $J = 162,4; 7,2; C^O$); 127,32 (д. д., $J = 162,9; 7,5; C^m$); 127,31 (д. т, $J = 162,8; 7,1; C^p$)
XVI	128,19 (м), 129,68 (с)	115,27 (д. д., $J = 162,8; 8,0$); 125,86 (д. д., $J = 163,4; 8,4$)	117,54 (д. д. д., $J = 166,1; 7,9; 3,0$); 122,22 (д. д., $J = 163,9; 8,3$)	123,71 (уш. с, C ⁱ); 129,84 (д. т, $J = 159,7; 6,1; C^O$); 127,67 (д. д., $J = 165,2; 9,2; C^m$); 128,85 (д. т, $J = 158,8; 5,3; C^p$)

Четыре независимые молекулы трицикла в элементарной ячейке кристалла (рис. 1) имеют одинаковое строение: их геометрические параметры в пределах экспериментальных погрешностей не различаются, длины связей и валентные углы обычные. К сожалению, невысокая точность определения геометрических параметров молекул, обусловленная малым числом измеренных отражений от слабо отражающего кристалла, не позволяет заметить какие-либо тонкие особенности их пространственного строения, приводящие к кристаллографической независимости. Из дальнейшего ясно, что эта независимость может быть следствием различий в участии молекул трицикла в образовании водородных связей, которые и определяют упаковку молекул в кристаллической решетке (рис. 2). В образовании системы водородных связей участвует и сольватная молекула диметилсульфоксида.

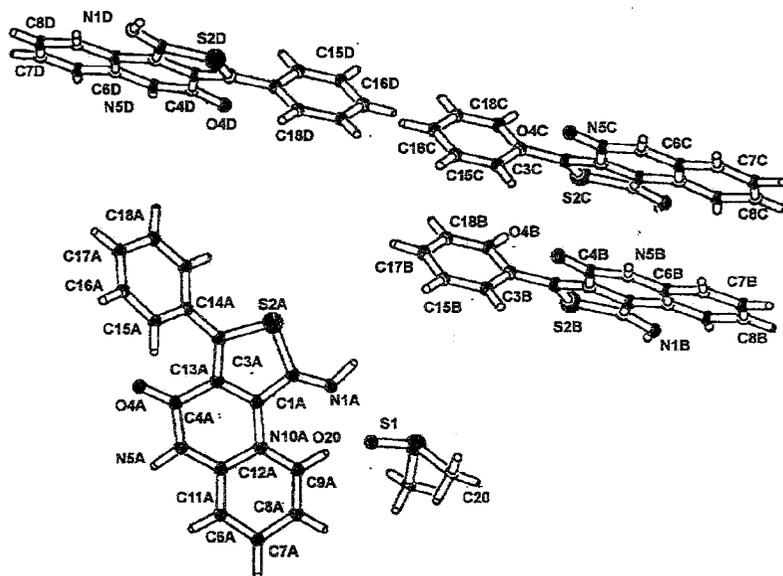


Рис. 1. Геометрия молекулы соединения X

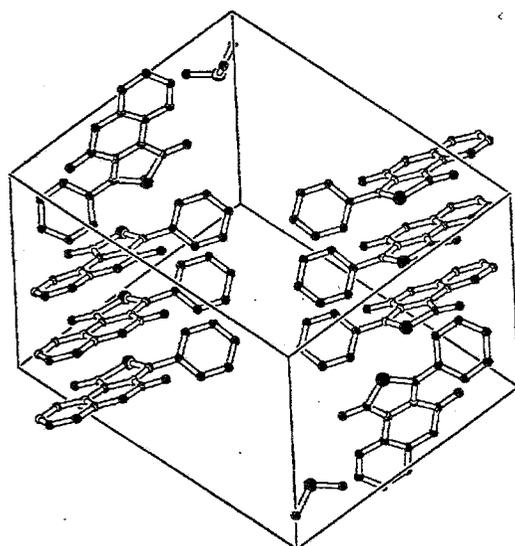


Рис. 2. Упаковка молекул X в кристаллической ячейке

Система водородных связей (рис. 3) следующая.

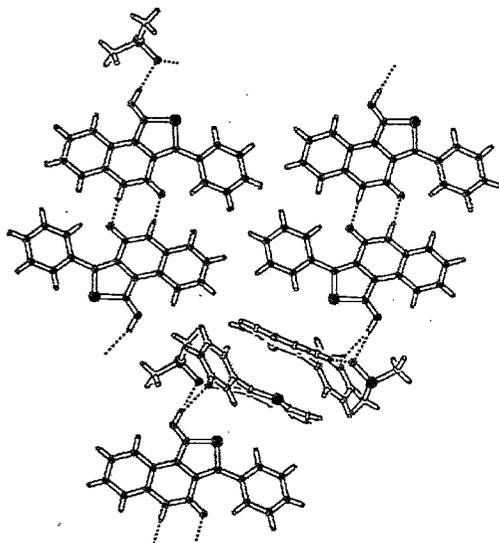


Рис. 3. Система водородных связей в кристалле соединения X (водородные связи показаны пунктиром)

Иминный атом $N_{(1)}$ молекулы А не образует коротких контактов, которые могли бы быть интерпретированы как водородные связи. Атом $N_{(5a)}$ образует водородную связь с молекулой диметилсульфоксида: $N_{(5a)}-H \dots O_{(20')}$ ($1-x, 1-y, 1-z$) с параметрами: $N_{(5a)} \dots O_{(20')}$ 2,73(1) Å, $N_{(5a)}-H$ 0,98 Å, $H \dots O_{(20')}$ 1,77 Å, угол $N_{(5a)}-H \dots O_{(20')}$ 169°. Иминогруппа молекулы В образует водородную связь с той же молекулой диметилсульфоксида. Параметры связи: $N_{(1b)} \dots O_{(20')}$ 3,13(1) Å, $N_{(1b)}-H$ 0,95 Å, $H \dots O_{(20')}$ 2,18 Å, угол $N_{(1b)}-H \dots O_{(20')}$ 176°. Атом $N_{(5b)}$ образует водородную связь с атомом $O_{(4)}$ симметрично зависимой молекулы D. Параметры связи: $N_{(5b)} \dots O_{(4d'')}$ ($1-x, -y, 1-z$) (центросимметричный димер) 2,82(1) Å, $N_{(5b)}-H$ 0,96 Å, $H \dots O_{(4d')}$ 1,85 Å, угол $N_{(5b)}-H \dots O_{(4d'')}$ 176°. Иминогруппа молекулы С не образует водородных связей. Аминный атом $N_{(5c)}$ образует водородно-связанный димер через атом $O_{(4c''')}$ ($-x, -y, 1-z$) с соседней молекулой С. Расстояние $N_{(5c)} \dots O_{(4c''')}$ 2,84(1) Å, $N_{(5c)}-H$ 0,96 Å, $H \dots O_{(4c''')}$ 1,88 Å, угол $N_{(5c)}-H \dots O_{(4c''')}$ 174°. Иминогруппа молекулы D образует водородную связь с атомом $O_{(4)}$ молекулы А, расстояние $N_{(1d)} \dots O_{(4a)}$ 3,16(1) Å, $N_{(1d)}-H$ 0,95 Å, $H \dots O_{(4a)}$ 2,23 Å, угол $N_{(1d)}-H \dots O_{(4a)}$ 167°. Аминный атом $N_{(5d)}$ образует водородную связь с атомом $O_{(4b'')}$ ($1-x, -y, 1-z$) (центросимметричный димер) с параметрами: $N_{(5d)} \dots O_{(4b'')}$ 2,85 Å, $N_{(5d)}-H$ 0,96 Å, $H \dots O_{(4b'')}$ 1,89 Å, угол $N_{(5d)}-H \dots O_{(4b'')}$ 176°.

По-видимому, упаковка четырех независимых молекул соединения XII определяется совместной кристаллизацией с ними одной сольватной молекулы ДМСО, образующей с двумя из них вилочную водородную связь.

В то время как попытки ацетилирования 3- α -хлорбензилхинаксол-2-она V по эндоциклической амидогруппе к успеху не привели, ацетилирование иминоктрициклов X и XI осуществляется без затруднений, что, вероятно, означает, что оно проходит по иминному атому азота с образованием трициклических ацетилиминов XIV и XV. Об этом свидетельствуют и спектры ПМР продуктов ацетилирования (табл. 2). По сравнению с исходными соединениями в них исчезают синглеты протонов в области 9,5, отсутствующие в спектрах всех соединений, не имеющих незамещенной иминоктрицикловой группы. В то же время в них остаются синглеты около 11,5 м. д., присутствующие в спектрах всех хиноксалонов из табл. 2 (11...12,5 м. д.) и, несомненно, принадлежащие лактамным протонам.

Координаты* неводородных атомов структуры XI и их эквивалентные
изотропные температурные параметры $B = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (a_i \cdot a_j) B(i,j)$ (Å²)

Атом	x	y	z	B(A2)
1	2	3	4	5
S(1)	0,2153(3)	0,8949(3)	0,9705(2)	3,93(8)
S(2d)	0,9478(3)	0,2166(2)	0,7760(2)	2,55(6)
S(2b)	0,6178(3)	0,2171(2)	0,7806(2)	2,74(7)
S(2a)	1,3799(3)	0,4940(3)	0,9177(2)	4,96(9)
S(2c)	0,2783(3)	0,2185(2)	0,7794(2)	2,76(7)
O(4c)	0,0708(7)	0,1149(5)	0,5514(4)	3,2(2)
O(4d)	0,7310(7)	0,1106(5)	0,5516(4)	3,3(2)
O(4b)	0,4027(7)	0,1186(5)	0,5533(4)	2,9(2)
O(4a)	1,1108(7)	0,2143(6)	0,9583(5)	3,9(2)
O(20)	0,2097(7)	0,8250(6)	1,0306(4)	3,5(2)
N(1a)	1,248(1)	0,6176(8)	0,8656(7)	6,5(4)
N(1d)	0,9746(9)	0,0469(7)	0,8324(5)	3,5(2)
N(1b)	0,6388(9)	0,0454(7)	0,8320(5)	3,7(2)
N(1c)	0,298(1)	0,0484(7)	0,8351(5)	4,6(3)
N(5a)	0,9808(8)	0,3162(7)	0,9450(5)	3,1(2)
N(5d)	0,7331(8)	-0,0421(6)	0,5835(5)	2,5(2)
N(5c)	0,0647(8)	-0,0383(6)	0,5853(5)	2,4(2)
N(5b)	0,4031(8)	-0,0332(6)	0,5833(5)	2,5(2)
N(10a)	1,1519(8)	0,4642(6)	0,9040(5)	2,9(2)
N(10b)	0,5337(7)	0,0387(6)	0,7154(4)	2,0(2)
N(10d)	0,8656(7)	0,0364(6)	0,7146(4)	1,9(2)
N(10c)	0,2003(8)	0,0398(6)	0,7154(5)	2,5(2)
C(1a)	1,250(1)	0,5367(9)	0,8893(7)	4,2(3)
C(1d)	0,932(1)	0,0860(7)	0,7797(6)	2,2(2)
C(1b)	0,5981(9)	0,0891(8)	0,7810(6)	2,5(3)
C(1c)	0,260(1)	0,0910(9)	0,7819(6)	3,2(3)
C(3a)	1,305(1)	0,3860(8)	0,9452(6)	2,8(3)
C(3c)	0,2115(9)	0,2029(8)	0,6897(5)	2,1(2)
C(3b)	0,5455(9)	0,2044(8)	0,6928(5)	2,0(2)
C(3d)	0,8758(9)	0,1998(7)	0,6873(5)	2,0(2)
C(4b)	0,4343(9)	0,0660(7)	0,5973(6)	2,2(3)
C(4c)	0,0988(9)	0,0609(7)	0,5951(6)	2,1(2)
C(4d)	0,7638(9)	0,0569(8)	0,5956(6)	2,4(3)
C(4a)	1,096(1)	0,2975(7)	0,9484(6)	3,0(3)
C(6a)	0,831(1)	0,4063(9)	0,9183(6)	3,5(3)
C(6d)	0,720(1)	-0,2102(8)	0,6140(6)	2,7(3)
C(6c)	0,052(1)	-0,2043(8)	0,6146(6)	2,8(3)
C(6b)	0,388(1)	-0,2010(8)	0,6095(6)	3,0(3)
C(7a)	0,789(1)	0,4858(9)	0,8928(7)	5,6(4)
C(7d)	0,745(1)	-0,2728(8)	0,6620(6)	3,6(3)
C(7b)	0,408(1)	-0,2701(8)	0,6546(7)	3,6(3)

1	2	3	4	5
C(7c)	0,080(1)	-0,2697(8)	0,6596(7)	3,5(3)
C(8a)	0,877(1)	0,5579(9)	0,8667(7)	5,5(3)
C(8b)	0,472(1)	-0,2340(8)	0,7224(7)	3,4(3)
C(8d)	0,808(1)	-0,2359(8)	0,7274(6)	3,8(3)
C(8c)	0,151(1)	-0,2349(8)	0,7241(7)	3,5(3)
C(9a)	0,995(1)	0,5527(8)	0,8686(6)	4,3(3)
C(9c)	0,194(1)	-0,1337(8)	0,7427(6)	3,2(3)
C(9d)	0,849(1)	-0,1353(8)	0,7472(6)	2,9(3)
C(9b)	0,516(1)	-0,1332(8)	0,7450(6)	2,7(3)
C(11a)	0,951(1)	0,4015(8)	0,9217(6)	3,0(3)
C(11b)	0,4291(9)	-0,0995(7)	0,6301(6)	2,2(2)
C(11d)	0,7597(9)	-0,1092(7)	0,6313(5)	2,1(2)
C(11c)	0,092(1)	-0,1033(7)	0,6332(6)	2,4(3)
C(12d)	0,8260(9)	-0,0691(7)	0,6996(6)	2,3(3)
C(12c)	0,1639(9)	-0,0656(7)	0,6984(6)	2,2(2)
C(12b)	0,4936(9)	-0,0647(7)	0,6982(5)	2,0(2)
C(12a)	1,0332(9)	0,4791(7)	0,9004(6)	2,2(2)
C(13c)	0,1737(9)	0,1045(7)	0,6653(6)	2,2(2)
C(13d)	0,8373(9)	0,1027(7)	0,6640(5)	1,8(2)
C(13b)	0,5066(9)	0,1075(8)	0,6680(5)	2,3(2)
C(13a)	1,184(1)	0,3827(7)	0,9337(6)	2,5(3)
C(14b)	0,541(1)	0,2978(8)	0,6615(6)	2,8(3)
C(14d)	0,8743(9)	0,2907(7)	0,6533(6)	2,2(3)
C(14c)	0,2080(9)	0,2946(7)	0,6569(6)	2,2(2)
C(14a)	1,366(1)	0,3225(8)	0,9811(6)	3,1(3)
C(15a)	1,337(1)	0,2897(9)	1,0482(7)	4,1(3)
C(15c)	0,237(1)	0,3037(8)	0,5851(6)	2,8(3)
C(15d)	0,901(1)	0,2977(8)	0,5802(6)	2,7(3)
C(15b)	0,571(1)	0,3060(8)	0,5883(6)	3,0(3)
C(16d)	0,903(1)	0,3856(8)	0,5521(6)	3,1(3)
C(16a)	1,402(1)	0,229(1)	1,0833(7)	5,0(4)
C(16b)	0,571(1)	0,3944(9)	0,5600(7)	4,0(3)
C(16c)	0,237(1)	0,3898(8)	0,5562(6)	3,4(3)
C(17d)	0,878(1)	0,4686(8)	0,5937(7)	3,6(3)
C(17a)	1,487(1)	0,191(1)	1,0496(9)	8,9(5)
C(17c)	0,211(1)	0,4714(8)	0,5980(7)	4,1(3)
C(17b)	0,542(1)	0,4744(9)	0,6026(7)	4,2(3)
C(18c)	0,185(1)	0,4633(8)	0,6692(7)	3,7(3)
C(18a)	1,520(1)	0,230(1)	0,9844(9)	6,1(4)
C(18b)	0,517(1)	0,4666(9)	0,6736(7)	4,2(3)
C(18d)	0,856(1)	0,4634(8)	0,6659(6)	3,1(3)
C(19a)	1,460(1)	0,292(1)	0,9497(7)	5,9(4)
C(19b)	0,516(1)	0,3793(8)	0,7039(7)	3,2(3)
C(19c)	0,185(1)	0,3765(7)	0,6989(6)	2,5(3)
C(19d)	0,852(1)	0,3746(8)	0,6949(6)	2,6(3)
C(20)	0,193(2)	1,011(1)	1,0109(9)	7,4(5)
C(21)	0,079(1)	0,852(1)	0,9144(7)	6,4(5)

* В скобках стандартные отклонения.

Валентные углы (ω^*) в соединении XI

Угол	ω^* , град.			
	молекула А	молекула В	молекула С	молекула D
O(20)—S(1)—C(20)	108,1(6)			
O(20)—S(1)—C(21)	104,8(6)			
C(20)—S(1)—C(21)	99,7(8)			
C(1)—S(2)—C(3)	94,9(6)	93,3(5)	93,2(5)	93,7(5)
C(4)—N(5)—C(11)	124,4(9)	125,4(8)	126,6(8)	126,6(8)
C(1)—N(10)—C(12)	124(1)	126,3(9)	125,7(9)	124,1(9)
C(1)—N(10)—C(13)	113(1)	111,1(8)	113,0(8)	113,8(7)
C(12)—N(10)—C(13)	122,6(9)	122,5(8)	121,3(8)	122,1(7)
S(2)—C(1)—N(1)	125(1)	125,9(7)	126,2(8)	125,3(7)
S(2)—C(1)—N(10)	106,8(9)	109,8(8)	109,3(8)	107,1(7)
N(1)—C(1)—N(10)	128(1)	124(1)	124(1)	127,6(9)
S(2)—C(3)—C(13)	108,6(9)	109,4(8)	109,9(8)	110,1(8)
S(2)—C(3)—C(14)	120,6(8)	116,5(7)	116,4(7)	116,3(7)
C(13)—C(3)—C(14)	130(1)	134,0(9)	133,8(9)	133,6(9)
O(4)—C(4)—N(5)	119,9(9)	120,3(9)	123,8(9)	122,1(9)
O(4)—C(4)—C(13)	127(1)	123,3(8)	120,9(9)	120,3(9)
N(5)—C(4)—C(13)	113(1)	116,4(9)	115,3(9)	118(1)
C(7)—C(6)—C(11)	123(1)	122(1)	121(1)	120(1)
C(6)—C(7)—C(8)	114(1)	117(1)	120(1)	121(1)
C(7)—C(8)—C(9)	123(1)	123(1)	120(1)	121(1)
C(8)—C(9)—C(12)	120(1)	118(1)	121(1)	120(1)
N(5)—C(11)—C(6)	117(1)	119,3(9)	119,8(9)	121,4(9)
N(5)—C(11)—C(12)	123(1)	120,7(9)	119,8(8)	118,2(8)
C(6)—C(11)—C(12)	120(1)	120(1)	120(1)	120(1)
N(10)—C(12)—C(9)	125(1)	123,3(8)	124,3(9)	124,1(9)
N(10)—C(12)—C(11)	114,4(9)	117,1(9)	117,7(9)	118,0(9)
C(9)—C(12)—C(11)	119(1)	119,5(9)	117,9(9)	117,8(9)
N(10)—C(13)—C(3)	116,5(9)	116,4(8)	114,7(9)	115,2(8)
N(10)—C(13)—C(4)	121(1)	117,8(8)	119,1(8)	117,3(8)
C(3)—C(13)—C(4)	122(1)	126(1)	126(1)	127(1)
C(3)—C(14)—C(15)	123(1)	119(1)	121(1)	121,9(9)
C(3)—C(14)—C(19)	120(1)	121(1)	120(1)	119,8(9)
C(15)—C(14)—C(19)	117(1)	120(1)	118(1)	118(1)
C(14)—C(15)—C(16)	121(1)	119(1)	121(1)	119(1)
C(15)—C(16)—C(17)	122(1)	120(1)	121(1)	122(1)
C(16)—C(17)—C(18)	115(2)	120(1)	119(1)	119(1)
C(17)—C(18)—C(19)	124(1)	122(1)	121(1)	120(1)
C(14)—C(19)—C(18)	120(1)	119(1)	120(1)	122(1)

* В скобках стандартные отклонения.

Еще один не совсем обычный тип N-иминозамещения в трициклах X и XI удалось осуществить при неудачных попытках окисления их перекисью водорода в уксусной кислоте по атому серы или азота с целью получить соответствующий сульфоксид, сульфон или N-оксид. Однако при действии этого реагента не на основания X, XI, а на их гидрохлориды XII, XIII в мягких условиях имеет место N-хлорирование, что доказывается положительным тестом образующихся продуктов на иодистый натрий (выделение иода). Отсутствие в их ИК и спектрах ПМР признаков иминогруппы свидетельствует о том, что хлорирование проходит по иминогруппе с образованием соединений XVI, XVII.

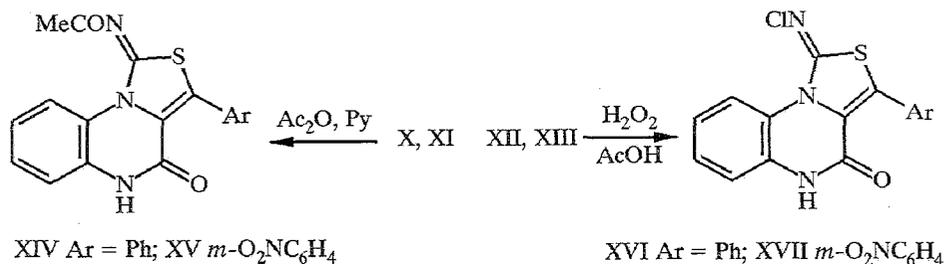


Таблица 7

Длины связей (d^*) в соединении XI

Связь	$d, \text{ \AA}$			
	молекула А	молекула В	молекула С	молекула D
S(1)—O(20)	1,541(9)			
S(1)—C(20)	1,75(1)			
S(1)—C(21)	1,79(1)			
S(2)—C(1)	1,80(1)	1,73(1)	1,73(1)	1,78(1)
S(2)—C(3d)	1,71(1)	1,74(1)	1,74(1)	1,75(1)
O(4e)—C(4e)	1,23(1)	1,23(1)	1,23(1)	1,25(1)
N(1)—C(1)	1,24(2)	1,28(2)	1,29(2)	1,28(1)
N(5)—C(4)	1,41(2)	1,33(1)	1,33(1)	1,33(1)
N(5)—C(11)	1,39(2)	1,39(1)	1,39(1)	1,41(1)
N(10)—C(1)	1,42(1)	1,40(1)	1,40(1)	1,40(1)
N(10)—C(12)	1,44(1)	1,40(1)	1,42(1)	1,42(1)
N(10)—C(13)	1,41(1)	1,42(1)	1,41(1)	1,44(1)
C(3)—C(13)	1,39(2)	1,34(1)	1,35(1)	1,33(1)
C(3)—C(14)	1,43(2)	1,48(2)	1,47(2)	1,47(2)
C(4)—C(13)	1,46(1)	1,49(1)	1,50(1)	1,47(1)
C(6)—C(7)	1,40(2)	1,38(2)	1,36(2)	1,36(2)
C(6)—C(11)	1,41(2)	1,38(1)	1,37(1)	1,37(1)
C(7)—C(8)	1,42(2)	1,39(2)	1,38(2)	1,35(2)
C(8)—C(9)	1,39(2)	1,38(1)	1,38(1)	1,37(1)
C(9)—C(12)	1,36(2)	1,40(2)	1,39(2)	1,38(2)
C(11)—C(12)	1,39(1)	1,40(1)	1,40(1)	1,42(1)
C(14)—C(15)	1,40(2)	1,41(2)	1,39(2)	1,40(2)
C(14)—C(19)	1,38(2)	1,38(2)	1,37(1)	1,39(2)
C(15)—C(16)	1,42(2)	1,38(2)	1,35(2)	1,37(2)
C(16)—C(17)	1,36(2)	1,39(2)	1,38(2)	1,39(2)
C(17a)—C(18a)	1,41(2)	1,36(2)	1,37(2)	1,37(2)
C(18a)—C(19a)	1,39(2)	1,38(2)	1,37(2)	1,38(2)

* В скобках стандартные отклонения.

Торсионные углы (τ^*) в соединении XI

Угол	τ^* , град.	Угол	τ^* , град.
C(11a)—N(5a)—C(4a)—O(4a)	-168,47(1,00)	C(12a)—N(10a)—C(1a)—S(2a)	169,30(0,78)
C(11a)—N(5a)—C(4a)—C(13a)	7,35(1,42)	C(12a)—N(10a)—C(1a)—N(1a)	-6,62(1,91)
C(14c)—C(3c)—C(13c)—C(4c)	-8,70(1,97)	C(1a)—N(10a)—C(12a)—C(9a)	14,25(1,63)
S(2c)—C(3c)—C(14c)—C(15c)	134,73(0,95)	C(1a)—N(10a)—C(12a)—C(11a)	-175,88(0,99)
S(2c)—C(3c)—C(14c)—C(19c)	-40,17(1,34)	C(13a)—N(10a)—C(12a)—C(9a)	-175,97(1,03)
C(13c)—C(3c)—C(14c)—C(15c)	-44,88(1,82)	C(13a)—N(10a)—C(12a)—C(11a)	-6,10(1,38)
C(13c)—C(3c)—C(14c)—C(19c)	140,22(1,28)	C(1a)—N(10a)—C(13a)—C(3a)	1,09(1,33)
C(14b)—C(3b)—C(13b)—C(4b)	-5,33(1,99)	C(1a)—N(10a)—C(13a)—C(4a)	-176,28(0,97)
S(2b)—C(3b)—C(14b)—C(15b)	132,32(0,96)	C(12a)—N(10a)—C(13a)—C(3a)	-169,64(0,93)
S(2b)—C(3b)—C(14b)—C(19b)	-43,62(1,39)	C(12a)—N(10a)—C(13a)—C(4a)	12,98(1,45)
C(13b)—C(3b)—C(14b)—C(15b)	-46,26(1,83)	C(12b)—N(10b)—C(1b)—S(2b)	-175,20(0,81)
C(13b)—C(3b)—C(14b)—C(19b)	137,79(1,33)	C(12b)—N(10b)—C(1b)—N(1b)	6,93(1,68)
C(14d)—C(3d)—C(13d)—C(4d)	-9,12(2,00)	C(12d)—N(10d)—C(1d)—N(1d)	5,66(1,73)
S(2d)—C(3d)—C(14d)—C(15d)	133,65(0,97)	C(13d)—N(10d)—C(1d)—S(2d)	3,51(1,03)
S(2d)—C(3d)—C(14d)—C(19d)	-42,70(1,34)	C(14a)—C(3a)—C(13a)—C(4a)	-10,27(1,82)
C(13d)—C(3d)—C(14d)—C(15d)	-42,85(1,87)	S(2a)—C(3a)—C(14a)—C(15a)	127,80(1,11)
C(13d)—C(3d)—C(14d)—C(19d)	140,80(1,27)	S(2a)—C(3a)—C(14a)—C(19a)	-51,32(1,49)
O(4c)—C(4c)—C(13c)—C(3c)	4,03(1,71)	C(13a)—C(3a)—C(14a)—C(15a)	-44,06(1,84)
O(4a)—C(4a)—C(13a)—N(10a)	162,68(1,04)	C(13a)—C(3a)—C(14a)—C(19a)	136,82(1,34)
O(4a)—C(4a)—C(13a)—C(3a)	-14,55(1,73)	C(8a)—C(9a)—C(12a)—C(11a)	8,81(1,67)
N(5a)—C(4a)—C(13a)—N(10a)	-12,77(1,38)		

* В скобках стандартные отклонения.

Образование N-хлоримина, вероятно, объясняется взаимодействием трициклического имина X с хлорноватистой кислотой, ацетилгипохлоритом или хлором, образующимися за счет окисления присутствующего в системе аниона хлора.

Приведенные в табл. 2 ИК и спектры ПМР полученных соединений соответствуют предложенным для них структурам. Кроме указанных особенностей можно, в частности, отметить, что в отличие от фенильного заместителя в *m*-нитрофенильном для всех исследованных соединений четыре протона появляются раздельно и в соответствии с их мультиплетностью сигналы могут быть отнесены к каждому из них. В тиазолохиноксалинах в отличие от хиноксалинов один из хиноксалиновых протонов дезэкранирован заметно сильнее других и проявляется в спектре отдельно, резонируя в наиболее слабом поле. Его химический сдвиг значительно сильнее других хиноксалиновых протонов реагирует на изменение природы заместителя у иминного атома азота (H, Ph, Ac, Cl). Все это позволяет предположить, что это протон Н(9) пространственно сближенный с иминогруппой.

Количество сигналов, их химические сдвиги, мультиплетность и величины констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР ^{13}C (табл. 3, 4) также соответствуют предложенным для синтезированных соединений структурам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определены на столике Voetius. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 (паста в вазелине). Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker MCL-250 с рабочей частотой 250,13 МГц. Химические сдвиги приведены в δ -шкале (экспериментально измерены относительно $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$).

3-(α -Хлорбензил)хиноксалин-2-он V получен [5] взаимодействием метилового эфира фенилхлорпировиноградной кислоты [6] с *o*-фенилендиамином. 3-(α -Хлор-*m*-нитробензил)хиноксалин-2-он VII синтезирован аналогично.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы состава $4(X) \cdot \text{DMCO}$, $T_{\text{пл}} 264...266^\circ\text{C}$ (разл.) триклинные. При 20°C $a = 11,641(1)$, $b = 13,778(6)$, $c = 18,303(7)$ Å, $\alpha = 96,69(3)$, $\beta = 93,53(2)$, $\gamma = 101,61(2)^\circ$, $V = 2845(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,46$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа P-1 (четыре независимые молекулы A, B, C, D и молекула ДМСО). Параметры ячейки и интенсивности 8391 отражения, 3836 из которых с $I \geq 3\sigma$ измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (λ CuK α , графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование, $\theta \leq 57^\circ$). Падение интенсивностей трех контрольных отражений за 57 ч съемки эксперимента не наблюдалось. Проведен эмпирический учет поглощения ($\mu_{\text{Cu}} 23,68$ см⁻¹). Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [7] и уточнена в изотропном, затем в анизотропном приближении. Из разностных рядов электронной плотности выявлены все атомы водорода, их вклад в структурные амплитуды учитывался с фиксированными позиционными и изотропными температурными параметрами в заключительной стадии уточнения. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,066$, $R_w = 0,075$ по 3365 независимым отражениям с $R^2 \geq 3\sigma$. Все расчеты проведены по программам комплекса MoEN [8]. Координаты неводородных атомов структуры приведены в табл. 4, геометрия молекул показана на рис. 1, их упаковка — на рис. 2. Длины связей, валентные и торсионные углы приведены в табл. 6—8.

2-Оксо-3-(α -N,N'-дифенилизотиоуреидобензил)-1,2-дигидрохиноксалин (IV). Суспензию 2,00 г (7,4 ммоль) соединения V и 1,69 г (7,4 ммоль) N,N'-дифенилтиомочевины перемешивают 6 ч в 80 мл ДМСО и оставляют на ночь. Образовавшийся раствор выливают в 150 мл воды и добавляют раствор Na_2CO_3 до щелочной реакции, далее отфильтровывают и промывают водой (2×30 мл).

1-Фенилимино-3-фенил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-*a*]хиноксалин (II). Кипятят 2 ч 0,40 г (0,86 ммоль) соединения IV в 15 мл AcOH . После охлаждения кристаллы отфильтровывают и промывают *i*-PrOH (2×10 мл).

2-Оксо-3-(α -тиоцианобензил)-1,2-дигидрохиноксалин (VI). Раствор 10,70 г (40 ммоль) хлорида V и 4,30 г (44 ммоль) KSCN в 120 мл ДМСО перемешивают 6 ч и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают *i*-PrOH (2×10 мл).

2-Оксо-3-(α -тиоциано-3'-нитробензил)-1,2-дигидрохиноксалин (VIII). Раствор 2,20 г (7 ммоль) хлорида VIII и 0,68 г (7,3 ммоль) KSCN в 50 мл ДМСО перемешивают 6 ч и оставляют на ночь. Затем раствор выливают в 150 мл воды, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой (2×30 мл).

2-Оксо-3-(α -анилинобензил)-1,2-дигидрохиноксалин (IX). Раствор 2,00 г (6,1 ммоль) тиоцианопроизводного VI и 0,60 г (6,6 ммоль) анилина кипятят 3 ч, выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают.

1-Имино-3-фенил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-*a*]хиноксалин (X). Кипятят 30 мин 4,00 г (14 ммоль) тиоцианопроизводного VI с 15 мл 6 н. соляной кислоты. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают, промывают водой (2×20 мл), разбавленным раствором щелочи (2×20 мл) и снова водой (2×20 мл).

1-Имино-3-(4'-нитрофенил)-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-*a*]хиноксалин (XI) получают аналогично.

1-Имино-3-фенил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-*a*]хиноксалина гидрохлорид (XII) получают аналогично соответствующему основанию, но без промывки продукта раствором щелочи.

1-Имино-3-(4'-нитрофенил)-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-*a*]хиноксалина гидрохлорид (XIII) получают аналогично соединению XII.

1-Ацетилимино-3-фенил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-*a*]хиноксалин (XIV). Кипятят 1 ч 0,30 г (1,02 ммоль) иминотрицикла X в смеси 20 мл Ac_2O и 5 мл пиридина. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают *i*-PrOH (2×20 мл).

1-Ацетилимино-3-(4'-нитрофенил)-4-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]хиноксалин (XV) получают аналогично из иминотрицикла XI.

1-Хлоримино-3-фенил-4-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]хиноксалин (XVI). Растворяют 1,48 г (4,5 ммоль) гидрохлорида XII при нагревании до 70 °С в смеси 20 мл АсОН и 10 мл 30% H₂O₂ и выдерживают при этой температуре 10 мин. Реакционную смесь охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают *i*-PrOH (2 × 20 мл).

1-Хлоримино-3-(4'-нитрофенил)-4-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]хиноксалин (XVII) получают аналогично из гидрохлорида XIII.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов В. А., Левин Я. А. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 1005.
2. Мамедов В. А., Нурхаметова И. З., Шагидуллин Р. Р., Чернова А. В., Левин Я. А. // ХГС. — 1999. — № 7. — С. 975.
3. Corey E. J., Xue-Min Chang. The Logic of Chemical Synthesis. — New York: Wiley, 1989. — 436 p.
4. Willis C. L., Wills M. Organic Synthesis. — Oxford University Press, 1995. — 92 p.
5. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А., Сибгатуллина Ф. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 6. — С. 1412.
6. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А., Сибгатуллина Ф. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 3. — С. 2172.
7. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. // Acta crystallogr. A. — 1991. — Vol. 47. — P. 744.
8. Straver L. H., Schirbeek A. J. MolEN. Structure Determination System. — Vol. 1. Program Description. — Delft: Nonius B. V., 1994. — 180 p.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра
РАН, Казань 420088, Россия
e-mail: tamedov@glass.ksu.ras.ru

Поступило в редакцию 05.08.98