

И. В. Украинец, Н. Л. Березнякова, В. А. Паршиков, С. В. Шишкина^a

4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

114*. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 6-R-5-ГИДРОКСИ-2,4-ДИОКСО-2,3,4,6-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[с][2,7]НАФТИРИДИН-1-КАРБОНИТРИЛОВ

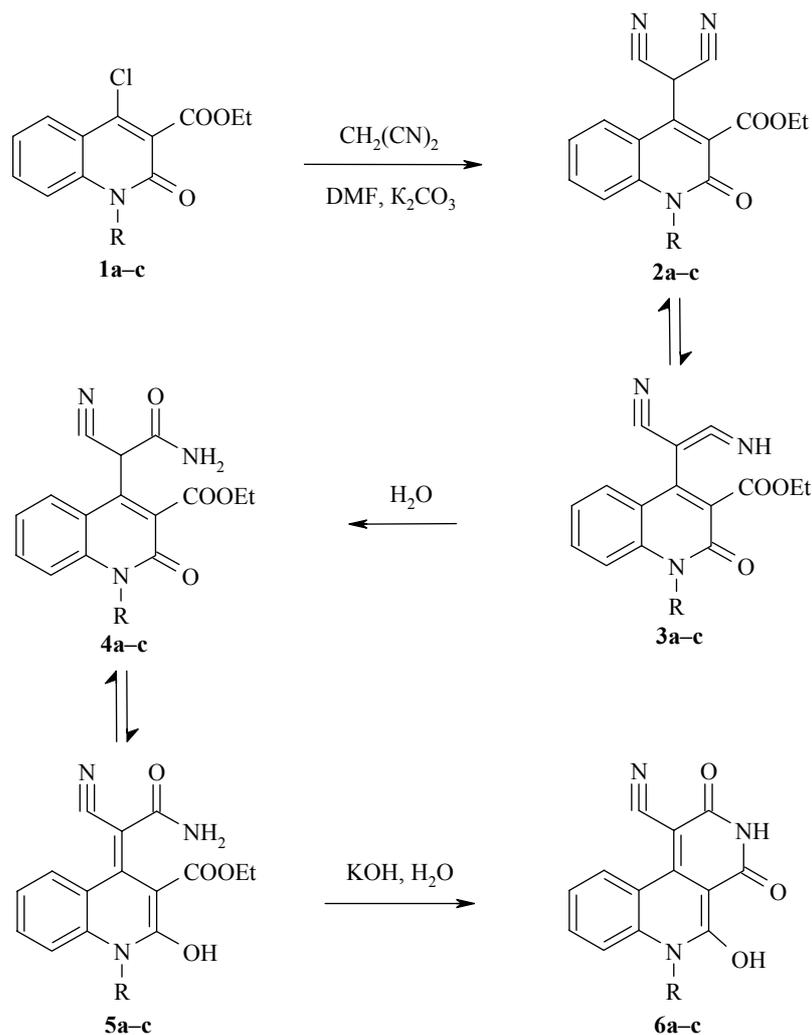
Гидратация этиловых эфиров 1-R-4-дицианометил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот приводит к соответствующим замещенным цианацетидам, которые в присутствии водных щелочей легко и количественно циклизуются в 6-R-5-гидрокси-2,4-диоксо-2,3,4,6-тетрагидробензо[с][2,7]нафтиридин-1-карбонитрилы.

Ключевые слова: бензонафтиридин, малононитрил, 4-хлор-3-этоксикарбонилхинолин-2-он, цианацетамид, гидролиз, PCA.

Щелочной гидролиз 1-R-3-карбэтокси-2-оксо-4-(цианоэтоксикарбонилметил)-1,2-дигидрохинолинов с одновременным или последующим декарбокислированием представляет собой удобный в препаративном отношении способ получения 4-метилзамещенных 1-R-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот [2, 3]. Ключевой стадией этого синтеза, определяющей эффективность метода в целом, является обмен атома галогена в 1-R-2-оксо-4-хлор-3-этоксикарбонил-1,2-дигидрохинолинах **1** на остаток циануксусного эфира. И хотя эти реакции проходят с хорошими выходами, несомненно интересной представляется замена циануксусного эфира другими метиленактивными соединениями. Например, хорошо известна избирательность и высокая реакционная способность в реакциях со многими гетарилгалогенидами малононитрила [4]. Данное обстоятельство и предопределило настоящее исследование.

Как оказалось, 4-хлорхинолины **1** с малононитрилом в системе ДМФА–K₂CO₃ реагируют весьма энергично – реакция проходит с заметным выделением тепла. Предполагалось, что после разбавления реакционной смеси водой и подкисления будут получены соответствующие хинолин-малононитрилы **2**. Однако в спектрах ЯМР ¹H выделенных соединений помимо сигналов, обусловленных протонами бензольной части молекулы, 4-CH, 3-COOEt и 1-N-алкильных групп с типичной для них мультиплетностью, обнаруживаются два "лишних" синглета интенсивностью 1H каждый в ароматической области, что явно не соответствует ожидаемой структуре.

* Сообщение 113 см. [1].



1–6 a R = Me, b R = Et, c R = Pr

По данным РСА одного из образцов удалось установить, что в действительности полученные вещества являются не малононитрилами **2**, а замещенными цианацетамидами **4** (табл. 1). Следовательно "лишние" сигналы в спектрах ЯМР ^1H принадлежат магнитно-неэквивалентным протонам амидной группы (табл. 2). На примере этилового эфира 4-(карбамоилцианометил)-2-оксо-1-этил-1,2-дигидрохиолин-3-карбоновой кислоты (**4b**) показано, что пиридоновый цикл в таких соединениях находится в конформации сильно уплощенная ванна (параметры складчатости: $S = 0.1$, $\theta = 84.2$, $\Psi = 3.6$ [5]). Отклонения атомов $\text{C}_{(7)}$ и $\text{N}_{(1)}$ от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляют -0.07 и -0.05 Å соответственно (рис. 1, табл. 3, 4). Непланарность гетероцикла, а также скрученность двойной связи $\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}$ (торсионный угол $\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(9)}$ $-6.0(2)^\circ$) и удлинение связей $\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}$ $1.360(2)$ (среднее значение 1.326 [6]), $\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(13)}$ $1.541(2)$ (1.510), $\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(10)}$ $1.505(2)$ (1.488) и $\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(14)}$ $1.556(2)$ Å (1.514 Å) обусловлены, по всей видимости, достаточно сильным

отталкиванием между пространственно сближенными заместителями при атомах $C_{(7)}$ и $C_{(8)}$ и атомами водорода ароматического цикла [укороченные внутримолекулярные контакты $H_{(5)}...C_{(13)}$ 2.69 (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 [7]), $H_{(5)}...C_{(14)}$ 2.36 (2.87), $H_{(13)}...C_{(10)}$ 2.43 Å (2.87 Å)]. Сложноэфирный заместитель при атоме $C_{(8)}$ развернут относительно эндоциклической двойной связи (торсионный угол $C_{(7)}-C_{(8)}-C_{(10)}-O_{(2)}$ 61.5(2)°, а этильная группа находится в *+sc*-конформации относительно связи $C_{(10)}-O_{(3)}$ (торсионный угол $C_{(10)}-O_{(3)}-C_{(11)}-C_{(12)}$ 74.9(2)°. Такая ориентация сложноэфирной группы дополнительно стабилизирована слабой внутримолекулярной водородной связью $C_{(13)}-H_{(13)}...O_{(2)}$ $H...O$ 2.27 Å, $C-N...O$ 137°. Нитрильная группа практически перпендикулярна бициклическому фрагменту (торсионный угол $C_{(8)}-C_{(7)}-C_{(13)}-C_{(15)}$ -92.2(2)°, а ацетамидная группа находится в *-ac*-положении относительно связи $C_{(7)}-C_{(8)}$ и развернута таким образом, что атом $O_{(4)}$ имеет *-ac*-ориентацию относительно связи $C_{(7)}-C_{(13)}$ (торсионные углы $C_{(8)}-C_{(7)}-C_{(13)}-C_{(14)}$ -140.6 (2)°, $C_{(7)}-C_{(13)}-C_{(14)}-O_{(4)}$ -122.7(2)°).

Этильная группа при атоме $N_{(1)}$ расположена практически перпендикулярно плоскости бицикла (торсионный угол $C_{(1)}-N_{(1)}-C_{(16)}-C_{(17)}$ 88.5(2)°, а связи $N_{(1)}-C_{(9)}$ 1.373(2), $N_{(1)}-C_{(1)}$ 1.398(2) и $N_{(1)}-C_{(16)}$ 1.483(2) Å несколько удлинены по сравнению с их средними значениями 1.355, 1.371 и 1.469 Å, соответственно, что является следствием отталкивания между заместителем при атоме $N_{(1)}$ и соседними карбонильной группой и атомом водорода в *peri*-положении бензольного кольца [укороченные внутримолекулярные контакты $H_{(2)}...C_{(16)}$ 2.51 (2.87), $H_{(2)}...H_{(16b)}$ 2.12 (2.34), $H_{(16b)}...C_{(2)}$ 2.61 (2.87), $H_{(16a)}...O_{(1)}$ 2.32 Å (2.46 Å)].

Т а б л и ц а 1

Характеристики цианацетамидов 4 и бензонафтиридинов 6

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
4a	$C_{16}H_{15}N_3O_4$	<u>61.48</u>	<u>4.95</u>	<u>13.33</u>	182 (разл.)	72
		61.34	4.83	13.41		
4b	$C_{17}H_{17}N_3O_4$	<u>62.30</u>	<u>5.32</u>	<u>12.71</u>	190 (разл.)	74
		62.38	5.23	12.84		
4c	$C_{18}H_{19}N_3O_4$	<u>63.46</u>	<u>5.73</u>	<u>12.44</u>	193 (разл.)	77
		63.33	5.61	12.31		
6a	$C_{14}H_9N_3O_3$	<u>62.82</u>	<u>3.27</u>	<u>15.64</u>	> 335	98
		62.92	3.39	15.72		
6b	$C_{15}H_{11}N_3O_3$	<u>64.13</u>	<u>3.99</u>	<u>14.85</u>	> 335	97
		64.05	3.94	14.94		
6c	$C_{16}H_{13}N_3O_3$	<u>65.01</u>	<u>4.38</u>	<u>14.30</u>	> 335	98
		65.08	4.44	14.23		

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений*

Соединение	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)
4a	7.86 (1H, д. д, $J = 8.0$ и $J = 1.2$, H-5); 7.77 (1H, с, NH); 7.72 (1H, т. д, $J = 7.7$ и $J = 1.3$, H-7); 7.65 (1H, д. д, $J = 8.2$ и $J = 1.0$, H-8); 7.39 (1H, т. д, $J = 7.3$ и $J = 1.3$, H-6); 7.29 (1H, с, NH); 5.60 (1H, с, 4-CH); 4.34 (2H, к, $J = 7.1$, OCH ₂); 3.65 (3H, с, NCH ₃); 1.27 (3H, т, $J = 7.1$, OCH ₂ CH ₃)
4b	7.88 (1H, д, $J = 8.1$, H-5); 7.79 (1H, с, NH); 7.71–7.67 (2H, м, H-7,8); 7.39 (1H, т. д, $J = 7.1$ и $J = 1.2$, H-6); 7.31 (1H, с, NH); 5.59 (1H, с, 4-CH); 4.41–4.18 (4H, м, OCH ₂ + NCH ₂); 1.32–1.12 (6H, м, OCH ₂ CH ₃ + NCH ₂ CH ₃)
4c	7.85 (1H, д, $J = 8.1$, H-5); 7.77 (1H, с, NH); 7.73–7.66 (2H, м, H-7,8); 7.38 (1H, т. д, $J = 7.0$ и $J = 1.1$, H-6); 7.31 (1H, с, NH); 5.59 (1H, с, 4-CH); 4.34 (2H, к, $J = 7.2$, OCH ₂); 4.19 (2H, т, $J = 7.7$, NCH ₂); 1.63 (2H, м, NCH ₂ CH ₃); 1.28 (3H, т, $J = 7.2$, OCH ₂ CH ₃); 0.96 (3H, т, $J = 7.3$, NCH ₂ CH ₂ CH ₃)
6a	12.90 (1H, уш. с, NH); 9.08 (1H, д, $J = 8.1$, H-10); 7.87–7.68 (2H, м, H-7,8); 7.43 (1H, т, $J = 7.1$, H-9); 3.53 (3H, с, CH ₃)
6b	12.98 (1H, уш. с, NH); 9.13 (1H, д, $J = 8.2$, H-10); 7.90–7.73 (2H, м, H-7,8); 7.48 (1H, т, $J = 7.0$, H-9); 4.31 (2H, к, $J = 7.1$, NCH ₂); 1.26 (3H, т, $J = 7.0$, CH ₃)
6c	12.93 (1H, уш. с, NH); 9.12 (1H, д, $J = 8.1$, H-10); 7.88–7.70 (2H, м, H-7,8); 7.46 (1H, т, $J = 7.1$, H-9); 4.19 (2H, т, $J = 7.5$, NCH ₂); 1.65 (2H, м, NCH ₂ CH ₂); 0.94 (3H, т, $J = 7.4$, CH ₃);

* Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): **6a** – 268 [M+H]⁺ (12), 267 [M]⁺ (100), 252 [MCH₃]⁺ (18), 179 (14), 127 (23), 76 (17); **6b** – 282 [M+H]⁺ (14), 281 [M]⁺ (100), 266 [M–CH₃]⁺ (22), 253 [M–C₂H₄]⁺ (47), 179 (12), 149 (27), 127 (10), 76 (14); **6c** – 296 [M+H]⁺ (9), 295 [M]⁺ (36), 266 [M–C₂H₅]⁺ (22), 253 [M–C₃H₆]⁺ (100), 225 (10), 179 (10), 170 (38), 165 (22), 153 (46), 127 (52).

В кристалле молекулы цианацетамида **4b** образуют стопки вдоль кристаллографического направления (1 0 0), связанные между собой межмолекулярными водородными связями N₍₃₎–H_(3Na)...O₍₁₎ (– x , 1– y , 1– z) Н...О 2.07 Å, N–Н...О 159°; N₍₃₎–H_(3Nb)...O₍₁₎ (x –1, y , z) Н...О 2.13 Å, N–Н...О 151°. Также в кристалле обнаружены укороченные межмолекулярные контакты Н₍₂₎...N₍₂₎ (– x , 1– y , – z) 2.59 (2.67) и Н₍₁₃₎...N₍₂₎ (– x , 2– y , 1– z) 2.58 Å (2.67 Å).

Наблюдаемая легкость присоединения молекулы воды, а также факт гидратации лишь одной из двух цианогрупп позволяют сделать вывод, что подобно трицианометану (цианоформу) [8] первоначально образующиеся хинолинмалонитрилы **2** существуют в кетениминной таутомерной форме **3**, которая собственно и реагирует с водой.

Поскольку амиды являются типичными полупродуктами гидролиза нитрилов до карбоновых кислот [9], то цианацетамиды **4** можно рассматривать (по крайней мере, теоретически) как первый этап превращения динитрилов **2** в 1-*R*-4-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновые кислоты. Тем не менее, дальнейшие исследования показывают, что практическая реализация указанной трансформации невозможна.

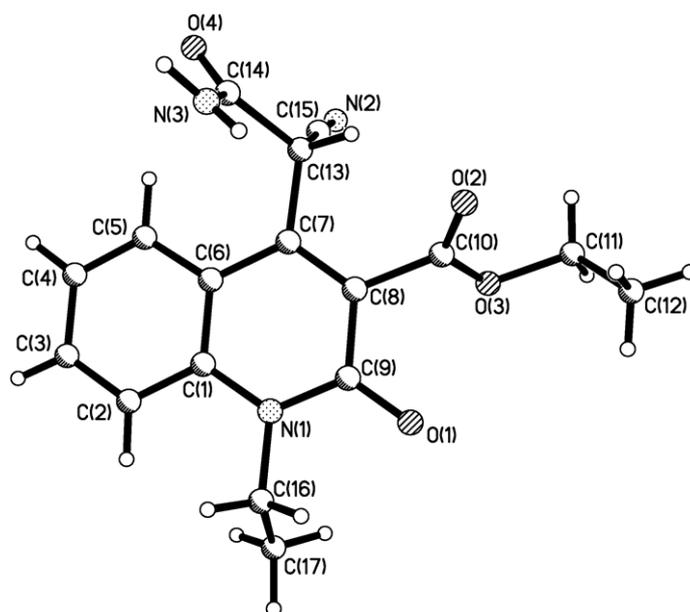


Рис. 1. Строение молекулы цианацетамида **4b** с нумерацией атомов

Выделенные в чистом виде цианацетамиды **4** представляют собой бесцветные кристаллические вещества. В то же время их растворы в водных щелочах имеют интенсивную желтую окраску, очевидно за счет образования илиденовой формы **5**. При нагревании таких растворов до температуры кипения окраска сразу же исчезает и выпадает бесцветный осадок, который в дальнейшем не претерпевает никаких изменений.

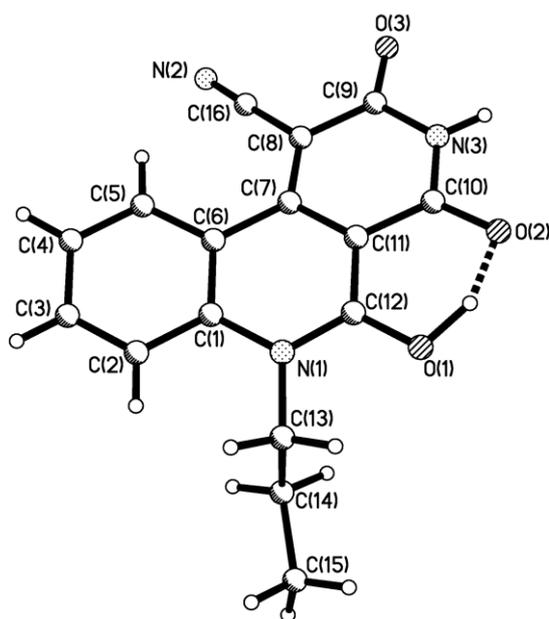


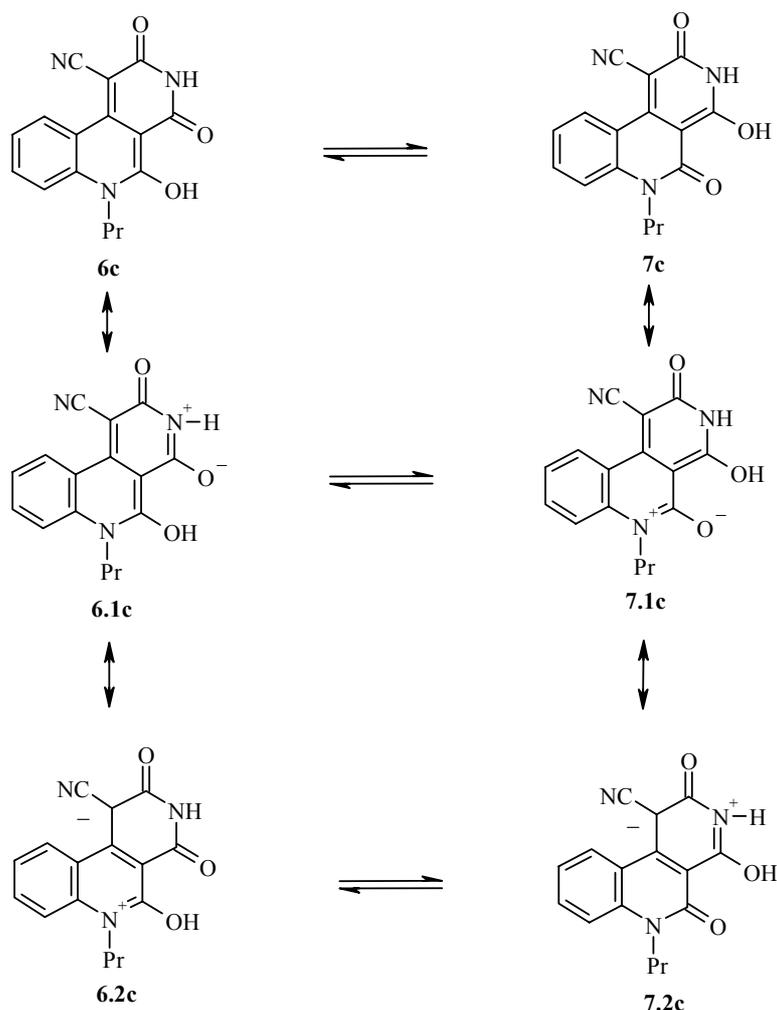
Рис. 2. Строение молекулы бензонафтиридина **6c** с нумерацией атомов.
Пунктиром показана внутримолекулярная водородная связь

Из спектров ЯМР ^1H следует, что участие в данной реакции принимают сложноэфирная и карбамидная группировки. Сильный (в среднем на 1.25 м. д.) сдвиг в слабое поле сигнала протона Н-5 хинолонового ядра можно рассматривать как результат гетероциклизации, по причине которой указанный протон оказывается в непосредственной близости от обладающей сильной магнитной анизотропией группы $\text{C}\equiv\text{N}$. В исходных цианацетамидах **4** вследствие свободного вращения такой близости нет и соответствующий сигнал расположен в более сильном поле.

Масс-спектры показывают уменьшение массы исходных цианацетамидов **4** на 46 а. е. м., что фактически соответствует удивительно легкому замыканию диоксопиридинового цикла с выделением этанола и образованию в конечном итоге практически с количественными выходами 6-R-5-гидрокси-2,4-диоксо-2,3,4,6-тетрагидробензо[с][2,7]нафтиридин-1-карбонитрилов (**6**).

Подтверждением именно такого направления изучаемой реакции послужил РСА 6-N-пропильного производного **6с** (рис. 2, табл. 3, 4). При этом выявлено, что пиридиндионовый фрагмент бензонафтиридина **6с** плоский с точностью 0.01 Å. Гидроксипиридиновый цикл находится в конформации *софа*. Отклонение атома $\text{C}_{(7)}$ от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляет 0.11 Å. Неплоская конформация гидроксипиридинового цикла обусловлена, вероятно, достаточно сильным отталкиванием между нитрильной группой при атоме $\text{C}_{(8)}$ и атомами бензольного кольца [внутримолекулярные укороченные контакты $\text{H}_{(5)}\dots\text{C}_{(8)}$ 2.80 (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 [7]), $\text{H}_{(5)}\dots\text{C}_{(16)}$ 2.32 (2.87), $\text{H}_{(5)}\dots\text{N}_{(2)}$ 2.58 (2.67), $\text{C}_{(16)}\dots\text{C}_{(5)}$ 2.97 Å (3.42 Å)]. Следует отметить также некоторую нелинейность цианогруппы (валентный угол $\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(8)}$ 176.4(2)°).

Положение атома водорода гидроксигруппы $\text{H}_{(10)}$ выявлено объективно из разностного синтеза электронной плотности и уточнено в изотропном приближении. Это позволяет утверждать, что бензонафтиридин **6с** существует преимущественно в виде 5-гидрокси-таутомера. Однако выравнивание длин связей $\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(12)}$ 1.299(3) и $\text{O}_{(2)}-\text{C}_{(10)}$ 1.282(3), с одной стороны, и $\text{C}_{(11)}-\text{C}_{(12)}$ 1.425(3) и $\text{C}_{(11)}-\text{C}_{(10)}$ 1.429(3) Å, с другой, позволяет предположить, что исследуемая структура может быть описана как суперпозиция двух таутомеров **6с** и **7с**. С этим предположением согласуется также наличие очень сильной внутримолекулярной водородной связи $\text{O}_{(1)}-\text{H}_{(10)}\dots\text{O}_{(2)}$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 1.38 Å, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 155°), предполагающей достаточно низкий барьер переноса протона между атомами кислорода. Кроме того, каждый таутомер может быть описан тремя резонансными структурами. На вклад резонансных структур **6.1с** и **7.1с** указывает укорочение длин связей $\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(12)}$ 1.345(3) и $\text{N}_{(3)}-\text{C}_{(10)}$ 1.344(3) по сравнению с их средним значением 1.385 Å [6]. Выравнивание длин связей $\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}$ 1.405(3) (среднее значение 1.326) и $\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(11)}$ 1.405(3) Å (1.455 Å) позволяет утверждать о вкладе резонансных структур **6.2с** и **7.2с**.



Отталкивание между заместителем при атоме $N_{(1)}$ и соседними карбонильной группой и атомом водорода в *peri*-положении бензольного кольца [внутримолекулярные укороченные контакты $H_{(2)} \dots C_{(13)}$ 2.49 (2.87), $H_{(2)} \dots H_{(13a)}$ 1.99 (2.34), $H_{(13a)} \dots C_{(2)}$ 2.58 (2.87), $H_{(13b)} \dots O_{(1)}$ 2.21 Å (2.46 Å)] приводит к тому, что пропильная группа расположена перпендикулярно плоскости дигидроцикла (торсионный угол $C_{(12)}-N_{(1)}-C_{(13)}-C_{(14)}-98.6(2)^\circ$).

В кристалле молекулы бензонафтиридина **6c** образуют centrosимметричные димеры за счет межмолекулярной водородной связи $N_{(3)}-H_{(3N)} \dots O_{(3)}$ ($-x, -y, -z$) $H \dots O$ 1.88 Å, $N-H \dots O$ 177° , что приводит также к удлинению связи $O_{(3)}-C_{(9)}$ 1.239(3) Å (среднее значение 1.210 Å). В кристалле также обнаружены слабая межмолекулярная водородная связь $C_{(2)}-H_{(2)} \dots N_{(2)}$ ($-x, 0.5+y, 0.5-z$) $H \dots N$ 2.46 Å, $C-H \dots N$ 164° и межмолекулярные укороченные контакты $H_{(3N)} \dots C_{(9)}$ ($-x, -y, -z$) 2.80 (2.87), $H_{(15a)} \dots C_{(9)}$ ($0.5-x, 0.5+y, z$) 2.83 Å (2.87 Å).

Длины связей (*l*) в структурах цианацетамида **4b** и бензонафтиридина **6c**

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
Цианацетамид 4b		Бензонафтиридин 6c	
O ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.246(2)	N ₍₁₎ -C ₍₁₂₎	1.345(3)
O ₍₃₎ -C ₍₁₀₎	1.328(2)	N ₍₁₎ -C ₍₁₃₎	1.489(3)
O ₍₄₎ -C ₍₁₄₎	1.219(2)	N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎	1.344(3)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.398(2)	O ₍₁₎ -C ₍₁₂₎	1.299(3)
N ₍₂₎ -C ₍₁₅₎	1.142(2)	O ₍₃₎ -C ₍₉₎	1.239(3)
C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.416(2)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.418(3)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.384(2)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.399(3)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.380(2)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.405(3)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.449(2)	C ₍₇₎ -C ₍₁₁₎	1.405(3)
C ₍₇₎ -C ₍₁₃₎	1.541(2)	C ₍₈₎ -C ₍₁₆₎	1.428(3)
C ₍₈₎ -C ₍₁₀₎	1.505(2)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.429(3)
C ₍₁₃₎ -C ₍₁₅₎	1.466(2)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	1.525(3)
C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎	1.511(3)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.412(3)
O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎	1.209(2)	N ₍₂₎ -C ₍₁₆₎	1.158(3)
O ₍₃₎ -C ₍₁₁₎	1.469(2)	N ₍₃₎ -C ₍₉₎	1.390(3)
N ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.373(2)	O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎	1.282(3)
N ₍₁₎ -C ₍₁₆₎	1.483(2)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.398(3)
N ₍₃₎ -C ₍₁₄₎	1.328(2)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.369(3)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.416(2)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.379(3)
C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.393(2)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.472(3)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.412(2)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.405(3)
C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.360(2)	C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.445(3)
C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.458(2)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1.425(3)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1.506(3)	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎	1.531(3)
C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	1.556(2)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H синтезированных соединений записаны на приборе Varian Mercury-VX-200 (200 МГц), растворитель ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры бензонафтиридинов **6** зарегистрированы на спектрометре Varian 1200L в режиме полного сканирования в диапазоне 35–700 *m/z*, ионизация ЭУ 70 эВ, прямой ввод.

Этиловые эфиры 1-R-4-(карбамоилцианометил)-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот 4 (общая методика). Смешивают 0.01 моль этилового эфира соответствующей 1-R-2-оксо-4-хлор-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**1**), 0.72 г (0.011 моль) малонитрила и 2 г K₂CO₃ в 15 мл ДМФА. Через несколько минут реакционная смесь начинает заметно разогреваться. Для полного завершения реакции перемешивание продолжают 3–4 ч при 50 °С. Охлаждают, разбавляют холодной водой и подкисляют HCl до pH 4. Выделившийся осадок цианацетамида **4** отфильтровывают, промывают водой, сушат. Кристаллизуют из этанола.

Валентные углы (ω) в структурах цианацетамида **4b** и бензонафтиридина **6c**

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
Цианацетамид 4b		Бензонафтиридин 6c	
C ₍₁₀₎ -O ₍₃₎ -C ₍₁₁₎	116.1(1)	C ₍₁₂₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₎	120.4(2)
C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₆₎	116.4(1)	C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₃₎	121.3(2)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	120.4(1)	C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -N ₍₁₎	119.6(2)
C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	119.2(1)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	120.9(2)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	121.1(2)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	120.4(2)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	121.5(2)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	121.7(2)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	123.0(1)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	122.8(2)
C ₍₈₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	119.1(1)	C ₍₁₁₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	118.2(2)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₁₃₎	121.7(1)	C ₍₈₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	125.8(2)
C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₀₎	122.2(1)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	120.8(2)
O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -N ₍₁₎	121.2(1)	O ₍₃₎ -C ₍₉₎ -N ₍₃₎	118.9(2)
N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	117.0(1)	N ₍₃₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	116.8(2)
O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₈₎	124.0(2)	O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	122.8(2)
O ₍₃₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	112.1(2)	C ₍₇₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	122.5(2)
C ₍₁₅₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	110.4(1)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	116.4(2)
O ₍₄₎ -C ₍₁₄₎ -N ₍₃₎	125.9(2)	O ₍₁₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎	120.5(2)
N ₍₃₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₃₎	113.2(1)	N ₍₁₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	111.1(2)
N ₍₁₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎	113.5(2)	N ₍₂₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₈₎	176.4(2)
C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₎	122.3(1)	C ₍₁₂₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₃₎	118.4(2)
C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₆₎	121.3(1)	C ₍₁₀₎ -N ₍₃₎ -C ₍₉₎	124.6(2)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	120.3(1)	C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	119.5(2)
C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	120.1(2)	C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	121.0(2)
C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	119.4(2)	C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	119.3(2)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₁₎	118.7(1)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₁₎	118.0(2)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	118.3(1)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	119.1(2)
C ₍₈₎ -C ₍₇₎ -C ₍₁₃₎	119.1(1)	C ₍₁₁₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	116.0(2)
C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	122.4(1)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₆₎	126.0(2)
C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₀₎	115.4(1)	C ₍₁₆₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	113.1(2)
O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	121.8(1)	O ₍₃₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	124.3(2)
O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎ -O ₍₃₎	125.2(2)	O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎ -N ₍₃₎	119.0(2)
O ₍₃₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₈₎	110.7(1)	N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	118.3(2)
C ₍₁₅₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₇₎	111.2(1)	C ₍₇₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	121.1(2)
C ₍₇₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	116.0(1)	O ₍₁₎ -C ₍₁₂₎ -N ₍₁₎	119.1(2)
O ₍₄₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₃₎	120.9(2)	N ₍₁₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎	120.4(2)
N ₍₂₎ -C ₍₁₅₎ -C ₍₁₃₎	176.2(2)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎	111.0(2)

6-R-5-Гидрокси-2,4-диоксо-2,3,4,6-тетрагидробензо[с][2,7]нафтиридин-1-карбонит-рилы 6 (общая методика). Растворяют 0.01 моль цианацетамида **4** в 30 мл 10% водного раствора КОН, нагревают до кипения и кипятят 15–20 мин. Первоначально интенсивная желтая окраска раствора быстро исчезает и выпадает бесцветный осадок. Реакционную смесь охлаждают, осадок бензонафтиридина **6** отфильтровывают, промывают водой, сушат. Кристаллизуют из ДМФА.

Рентгеноструктурные исследования. Кристаллы цианацетамида **4b**, полученные из

этанол, триклинные, при $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$: $a = 8.414(2)$, $b = 10.282(2)$, $c = 10.594(3)\text{ \AA}$, $\alpha = 113.35(2)$, $\beta = 90.77(2)$, $\gamma = 108.05(2)^{\circ}$, $V = 790.3(3)\text{ \AA}^3$, $M_r = 327.34$, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{выч}} = 1.376\text{ г/см}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.100\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 344$. Кристаллы бензонафтиридина **6с**, полученные из ДМСО, ромбические, при $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$: $a = 7.3067(8)$, $b = 17.890(2)$, $c = 20.034(2)\text{ \AA}$, $V = 2618.8(5)\text{ \AA}^3$, $M_r = 295.29$, $Z = 8$, пространственная группа $Pbca$, $d_{\text{выч}} = 1.498\text{ г/см}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.106\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 1232$. Параметры элементарных ячеек и интенсивности 13 522 отражений (4622 независимых, $R_{\text{int}} = 0.052$) для цианацетамида **4б** и 20 752 отражений (2324 независимых, $R_{\text{int}} = 0.069$) для бензонафтиридина **6с** измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK α , CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 60$ и 50° соответственно).

Обе структуры расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELXTL [10]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Структуры уточнены по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.185$ по 4541 отражению ($R_1 = 0.071$ по 3422 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.067$) для цианацетамида **4б** и до $wR_2 = 0.116$ по 2239 отражениям ($R_1 = 0.053$ по 2113 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.113$) для бензонафтиридина **6с**. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (цианацетамид **4б** – депонент № CCDC 283296; бензонафтиридин **6с** – депонент № CCDC 283297).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Украинец, Е. В. Колесник, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, А. В. Туров, *XГС*, 405 (2007).
2. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, С. В. Шишкина, *XГС*, 887 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 776 (2006)].
3. И. В. Украинец, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, Н. Л. Березнякова, *XГС*, 69 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 58 (2007)].
4. Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, В. П. Литвинов, в кн. *Итоги науки и техники, Органическая химия*, Москва, ВИНТИ, 1991, т. 20, ч. 1, с. 52.
5. N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 147 (1990).
6. H.-V. Burgi, J. D. Dunitz, *Struct. Correl.*, VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, p. 741.
7. Ю. В. Зефирова, *Кристаллография*, **42**, 936 (1997).
8. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1982, т. 3, с. 683.
9. П. Сайкс, *Механизмы реакций в органической химии*, Химия, Москва, 1991.
10. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS. PC Version. A System of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data*. Rev. 5.1 (1998).

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

Поступило 27.06.2005

^aИнститут сцинтилляционных материалов
НАН Украины, Харьков 61001
e-mail: sveta@xray.isc.kharkov.com