

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
7-ФЕНИЛ-9,11-ДИГИДРОХРОМENO(4,3-*b*)ПИРАЗОЛО(4,3-*e*)ПИРИДИН-6(7*H*)-ОНА

А.Г. Платонова, О.А. Мажукина, О.В. Федотова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

E-mail: platonova.a.g@mail.ru

Статья поступила 4 августа 2014 г.

С доработки — 2 февраля 2015 г.

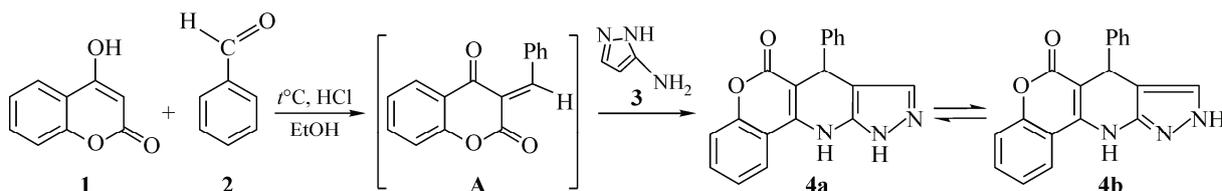
Методом РСА определена кристаллическая структура и особенности строения молекулы 7-фенил-9,11-дигидрохромено(4,3-*b*)пиразоло(4,3-*e*)пиридин-6(7*H*)-она, полученного по реакции Биджинелли при взаимодействии 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она, бензальдегида и 1*H*-пиразол-5-амина.

DOI: 10.15372/JSC20150631

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, реакция Биджинелли, амино-иминная таутомерия, 7-фенил-9,11-дигидрохромено(4,3-*b*)пиразоло(4,3-*e*)пиридин-6(7*H*)-он.

Современный этап развития химии гетероциклических соединений характеризуется интенсивной разработкой многокомпонентных реакций, протекающих с участием трех или более реагентов, взаимодействующих с формированием нового продукта, содержащего основные структурные элементы всех исходных молекул. Одной из таких реакций является реакция Биджинелли, приводящая к образованию пиримидиновых оснований, где в качестве исходных компонентов выступают 1,3-дикарбонильная компонента, ароматический альдегид и мочевины [1–3].

В настоящей работе в многокомпонентном синтезе, протекающем по типу реакции Биджинелли, 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она (**1**), бензальдегида (**2**) и 1*H*-пиразол-5-амина (**3**) в среде этилового спирта в присутствии каталитических количеств хлороводородной кислоты удается выделить не классический продукт азациклизации в гидрохроменопиразолопиримидинон с участием первичной и вторичной (гетерофрагмента) аминогрупп реагента (**3**), а 7-фенил-10,11-дигидрохромено(4,3-*b*)пиразоло(4,3-*e*)пиридин-6(7*H*)-он (**4a**) за счет его нуклеофильного атома С(4) и аминогруппы при С(5). Последний, вероятно, вследствие таутомерии по пиразольному фрагменту может преобразовываться в 7-фенил-9,11-дигидро-хромено(4,3-*b*)пиразоло(4,3-*e*)пиридин-6(7*H*)-он (**4b**), что подтверждается соответствующим набором сигналов в ЯМР ¹H спектре (DMSO-*d*₆), м.д.: 5,79 (с, 1H, CH); 6,10 (с, 1H, CH); 7,02—7,81 (м, 20H, Ar); 10,15 (с, 2H, NH); 11,10 (с, 1H, NH); 11,60 (с, 1H, NH).



Вероятно, на первой стадии происходит взаимодействие 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она (**1**) с бензальдегидом (**2**) по типу кротоновой конденсации, в результате чего возникает реакционноспособный халкон **A**, который далее вступает в реакцию с 1*H*-пиразол-5-амином по С-4 атому гетерофрагмента с образованием дигидрохроменопиразолопиридинов **4a,b**.

Экспериментальная часть. Синтез соединения **4** выполнен по следующей методике: смесь 0,98 г (6,2 ммоль) 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она (**1**), 0,61 мл (6,2 ммоль) бензальдегида (**2**), 0,5 г (6,2 ммоль) 1*H*-пиразол-5-амина (**3**) и 0,1 мл конц. HCl в 30 мл этанола кипятили в течение 15 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Выход 0,85 г (42 %). $T_{пл}$ 122—123 °С.

Подходящий кристалл получен медленным охлаждением насыщенного раствора соединения в диметилсульфоксиде. Рентгенодифракционное исследование проведено на дифрактометре Bruker APEX-II CCD (излучение MoK_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), ω -сканирование) при 120 К.

Кристалл соединения **4** (брутто-формула $C_{19}H_{13}N_3O_2 \cdot 0,5 C_2H_6OS$, $M = 354,39$) желтого цвета, размером 0,46×0,40×0,32 мм, моноклинный: $a = 11,3997(4)$, $b = 27,7297(11)$, $c = 11,4412(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108,6650(10)^\circ$, $V = 3426,5(2) \text{ \AA}^3$, $P2_1/c$, $Z = 8$, $d_{выч} = 1,374 \text{ г/см}^3$, $\mu(MoK_{\alpha}) = 0,71073 \text{ \AA}$. Число измеренных отражений 41188, независимых отражений 9336, число отражений с $I > 2\sigma(I)$ 7312, количество уточняемых параметров 478. Значения факторов сходимости следующие: $R1 = 0,0462$, $wR2 = 0,0909$, $GOOF = 0,992$.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 . Атом серы в молекуле ДМСО равновероятно разупорядочен по двум положениям. Атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения **4** представлены в таблице. Расчеты проведены по комплексу программ Olex2 [4] и SHELXTL [5].

Полные данные PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (номер депозита CCDC1012110).

Обсуждение результатов. Строение молекулы в кристалле соединения **4** показано на рис. 1, длины связей для двух независимых молекул приведены в таблице.

Полученный монокристалл представляет собой кристаллосольват с диметилсульфоксидом (молекула разупорядочена в соотношении 2 к 1) и двумя независимыми молекулами целевого соединения. Молекула DMSO связана с одной из двух независимых молекул соединения **4** посредством внутримолекулярной водородной связи N(1)—H(1)...O(3) (N...O 2,718 Å, NHO 1,6°). Молекулы соединения **4** по данным PCA находятся в форме **4b**, имеют плоскую в пределах $\pm 0,143$, $\pm 0,097 \text{ \AA}$ тетрациклическую систему, состоящую из линейно сочлененных пиразольного, пиридинового циклов и пиранонового аннелированного бензольным кольцом. Кроме того, в кристаллической структуре реализуются π — π -взаимодействия и имеется разветвленная система межмолекулярных водородных связей типа: N(3A)—H(3A)...N2 (N...N 2,917 Å, NHN 17,8°); N(3)—H(3)...N(2A) (N...N 2,956 Å, NHN 24,8°); N(1A)—H(1A)...O(1) (N...O 2,761 Å, NHO 9,0°) (рис. 2 и 3).

Основные межатомные расстояния d (Å) для соединения **4b**

Связь	d^*	Связь	d^*
N(1)—N(2)	1,3636(16), 1,3627(16)	C(2)—C(3)	1,5251(18), 1,523(2)
N(1)—C(5)	1,3476(18), 1,3447(18)	C(2)—C(7)	1,3774(18), 1,3817(19)
N(2)—C(6)	1,3340(16), 1,3341(17)	C(3)—C(4)	1,5026(18), 1,5049(19)
N(3)—C(6)	1,3852(16), 1,3862(18)	C(4)—C(5)	1,3773(19), 1,380(2)
N(3)—C(7)	1,3655(16), 1,3577(17)	C(4)—C(6)	1,3973(18), 1,3937(18)

* Для двух независимых молекул.

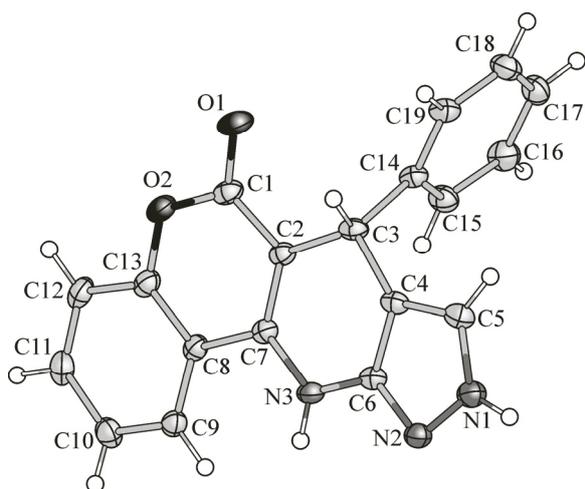


Рис. 1. Общий вид молекулы **4** в кристалле. Атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$)

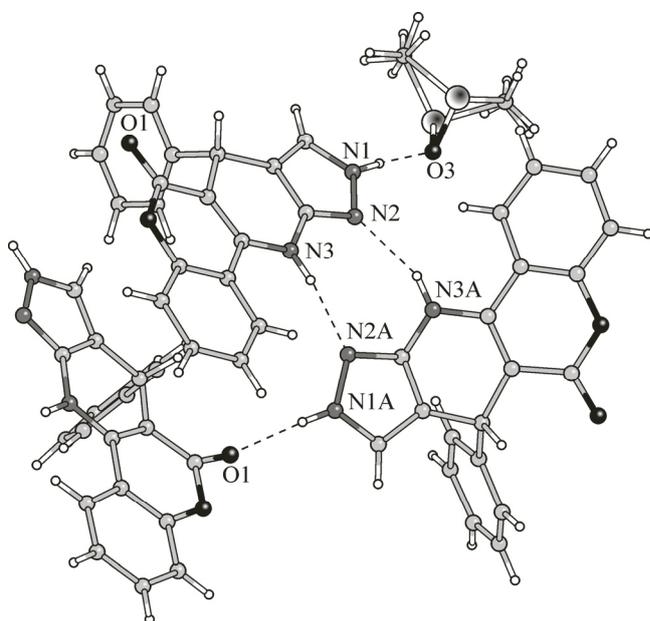


Рис. 2. Фрагмент связанных водородными связями молекул в структуре **4**. Молекула растворителя разупорядочена по двум положениям

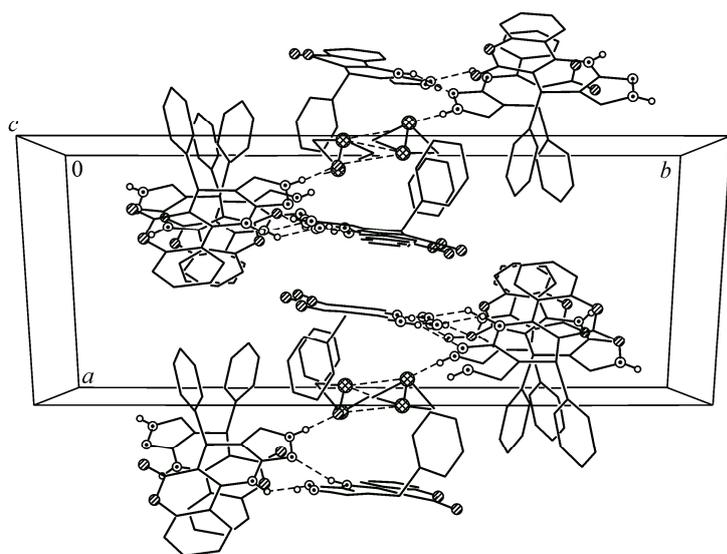


Рис. 3. Фрагмент молекулярной упаковки.

Водородные связи показаны штриховыми линиями. Атомы водорода, не участвующие в образовании водородных связей, не изображены

Настоящая работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1212.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manhas M.S., Ganguly S.N.* // Tetrahedron Lett. – 2006. – **47**. – P. 242.
2. *Lu J., Bai Y.* // Synthesis. – 2002. – N 4. – P. 466.
3. *Mazhukina O.A., Platonova A.G., Fedotova O.V., Reshetov P.V.* // Chem. Heterocycl. Comp. – 2012. – **48**, N 8. – P. 1278.
4. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – **42**. – P. 339.
5. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.