

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.854

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 1-(4-БРОМ-9-МЕТИЛ-11-ТИОКСО-8-ОКСА-10,12-ДИАЗАТРИЦИКЛО[7.3.1.0^{2,7}]ТРИДЕКА-2,4,6-ТРИЕН-13-ИЛ)ЭТАНОНА© 2010 М.М. Курбанова^{1*}, А.В. Курбанов¹, А.Б. Новрузова¹,
В.Н. Хрусталева², А.М. Магеррамов¹¹Бакинский государственный университет²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 13 ноября 2009 г.

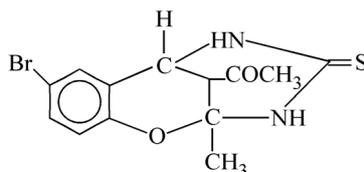
С доработки — 22 декабря 2009 г.

Методом РСА определена кристаллическая структура 1-(4-бром-9-метил-11-тиоксо-8-окса-10,12-дiazатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-13-ил)этанона и выявлены ее конформационные особенности.

Ключевые слова: кристаллическая структура, 1-(4-бром-9-метил-11-тиоксо-8-окса-10,12-дiazатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-13-ил)этанон.

Наиболее важным результатом с точки зрения синтеза является новый путь трансформации 2-гидроксизамещенных бензальдегидов (нафтилальдегидов) в трехкомпонентной конденсации Биджинелли с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном. Синтезированные нами новые полициклические соединения интересны в плане дальнейших химических превращений. На основе трехкомпонентной конденсации ацетилацетона, 5-бром-салицилового альдегида и тиокарбамида нами был синтезирован 1-(4-бром-9-метил-11-тиоксо-8-окса-10,12-дiazатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-13-ил)этанон (I) [1, 2].

В настоящей работе нами проведен рентгеноструктурный анализ 1-(4-бром-9-метил-11-тиоксо-8-окса-10,12-дiazатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-13-ил)этанона (I).



Экспериментальная часть. Синтез соединения I описан в работе [2]. Кристалл для РСА получен двукратной кристаллизацией соединений I из этанола. Рентгеноструктурное исследование соединения I проведено на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ($T = 296$ К, $\lambda \text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$).

Кристалл соединения I ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$, $M_r = 341,22$) желтый, $T_{\text{пл}} = 187\text{—}188$ °С, призматического габитуса, размер $0,20 \times 0,20 \times 0,30$ мм, моноклинный: $a = 16,845(3)$, $b = 11,374(2)$, $c = 14,680(3)$ Å, $\beta = 103,822(2)^\circ$, $V = 2731,2(9)$ Å³, пространственная группа $C2/c$, $Z = 8$, $d_x = 1,660$ г/см³, $\mu = 3,162$ мм⁻¹. Измерены интенсивности 6365 отражений (2520 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0,026$), для которых введена полуэмпирическая поправка на поглощение с помощью программы SADABS [3].

* E-mail: mkurbanova72@mail.ru

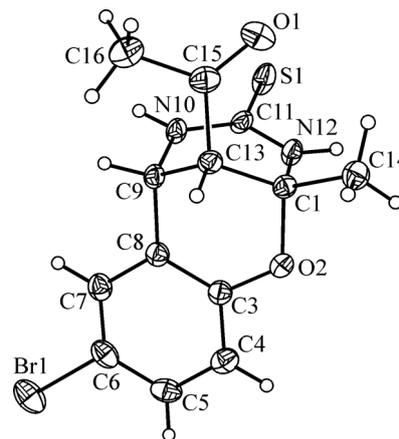
Рис. 1. Молекулярная структура соединения I

Структура соединения I расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода аминогрупп выявлены объективно в разностных синтетах Фурье и включены в уточнение с фиксированными позиционными и изотропными тепловыми параметрами ($U_{\text{экв}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{экв}}(\text{O})$ и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{N})$). Координаты остальных атомов водорода рассчитаны из геометрических соображений и уточнены по модели "наездника" с тепловыми параметрами ($U_{\text{экв}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для групп CH_3 и $U_{\text{экв}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для всех остальных групп). Окончательные значения факторов расходимости равны $R_1 = 0,036$ для 2083 независимых наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,089$ для всех независимых отражений. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL [4].

Структура I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (номер депонирования CCDC 707349).

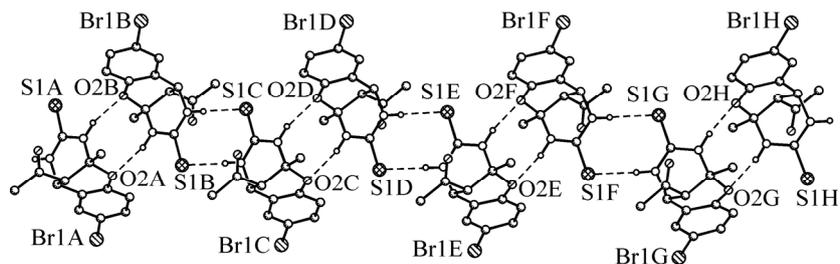
Обсуждение результатов. Строение и кристаллическая упаковка соединения I показаны на рис. 1—3, длины связей и валентные углы приведены в таблице.

Молекула I содержит жесткую трициклическую систему, состоящую из сочлененных гексагидропиримидинового, дигидропиранового и бензольного циклов (см. рис. 1). Бензольный цикл расположен практически перпендикулярно к плоскости гексагидропиримидинового цикла (угол между соответствующими плоскостями равен $69,5^\circ$). При этом гексагидропиримидино-

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.) для соединения I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Br(1)—C(6)	1,897(3)	C(1)—C(13)	1,528(4)	C(9)—C(13)	1,536(4)
S(1)—C(11)	1,697(3)	O(2)—C(3)	1,377(3)	N(10)—C(11)	1,318(3)
C(1)—N(12)	1,444(3)	C(8)—C(9)	1,514(4)	C(11)—N(12)	1,351(3)
C(1)—O(2)	1,460(3)	C(9)—N(10)	1,472(3)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N(12)—C(1)—O(2)	108,6(2)	O(2)—C(3)—C(8)	122,5(2)	N(10)—C(11)—S(1)	123,5(2)
N(12)—C(1)—C(14)	110,2(2)	C(3)—C(8)—C(9)	119,2(2)	N(12)—C(11)—S(1)	118,9(2)
O(2)—C(1)—C(14)	103,7(2)	N(10)—C(9)—C(8)	112,3(2)	C(11)—N(12)—C(1)	125,6(2)
N(12)—C(1)—C(13)	109,2(2)	N(10)—C(9)—C(13)	106,3(2)	C(15)—C(13)—C(1)	116,3(2)
O(2)—C(1)—C(13)	108,5(2)	C(8)—C(9)—C(13)	109,5(2)	C(15)—C(13)—C(9)	110,4(2)
C(14)—C(1)—C(13)	116,1(2)	C(11)—N(10)—C(9)	121,9(2)	C(1)—C(13)—C(9)	105,5(2)
C(3)—O(2)—C(1)	118,0(2)	N(10)—C(11)—N(12)	117,6(2)		

Рис. 2. Н-связанные зигзагообразные цепочки молекул соединения I (водородные связи показаны штриховыми линиями)



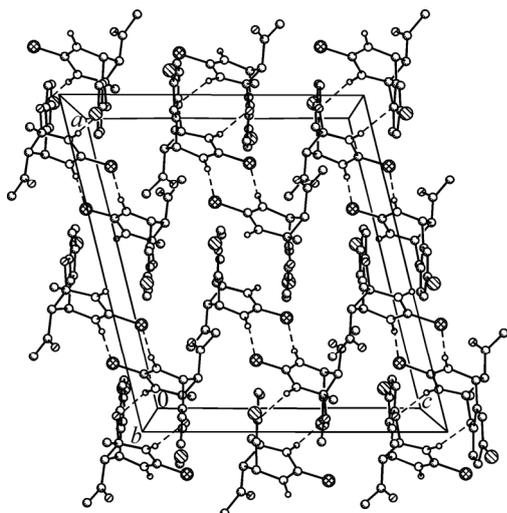


Рис. 3. Водородные связи и упаковка молекул соединения **I** в кристалле (водородные связи показаны штриховыми линиями)

вый цикл в образующемся бициклическом фрагменте принимает конформацию уплощенной несимметричной ванны (отклонения атомов C(1) и C(13) от средней плоскости остальных атомов цикла равны 0,283 и 0,928 Å), в то время как центральный дигидропирановый цикл — уплощенного несимметричного полукресла (отклонения атомов C(1) и C(13) от средней плоскости остальных атомов цикла равны –0,203 и 0,618 Å). Ацильный заместитель занимает аксиальное положение по отношению к гексагидропиримидиновому циклу и экваториальное положение по отношению к дигидропирановому циклу, в *cis*-ориентации карбонильной группы — к связи C(1)—C(13) (торсионный угол O(1)=C(15)—C(13)—C(1) равен 0,0(4)°). Атомы азота гексагидропиримидинового цикла имеют плоскотригональную конфигурацию (суммы валентных углов при атомах N(10) и N(12) равны 360 и 359,8° соответственно).

Соединение **I** является диастереомером с тремя асимметрическими центрами при атомах углерода C(1), C(9) и C(13). Кристалл изученного соединения представляет рацемат с относительной конфигурацией хиральных атомов — *rac*-1*R**,9*R**,13*S**.

В кристалле энантимеры образуют зигзагообразные цепочки вдоль направлений [1 1 0] и [1 $\bar{1}$ 0] посредством водородных связей N(10)—H...S(1) ($-x+3/2, -y+1/2, -z$) [N...S 3,228(2), H...S 2,32 Å, угол N—H...S 170°] и N(12)—H...O(2) ($-x+1, -y, -z$) [N...O 2,994(3), H...O 2,16 Å, угол N—H...O 152°] (см. рис. 2). Цепочки упаковываются в слои, параллельные плоскости *XY*0 (см. рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курбанова М.М. // Азербайджан. химич. журн. – 2008. – № 3. – С. 52.
2. Курбанова М.М., Хрусталева В.Н., Магеррамов А.М. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 527.
3. Sheldrick G.M. // SADABS, v. 2.03, Bruker Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2003.
4. Sheldrick G.M. // SHELXTL, v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.