

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.514.51

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭТИЛ-3(АЛЛИЛАМИНО)-9,9-ДИМЕТИЛ-7,11-ДИОКСО-1,5-ДИФЕНИЛСПИРО [5.5]УНДЕЦ-2-ЕН-2-КАРБОКСИЛАТА

А.М. Магеррамов¹, А.И. Исмиев¹, К.А. Потехин², Р.К. Аскеров¹¹Бакинский государственный университет, Азербайджан

E-mail: arif_ismiev@mail.ru

²Владимирский государственный университет

Статья поступила 12 декабря 2012 г.

С доработки — 13 марта 2013 г.

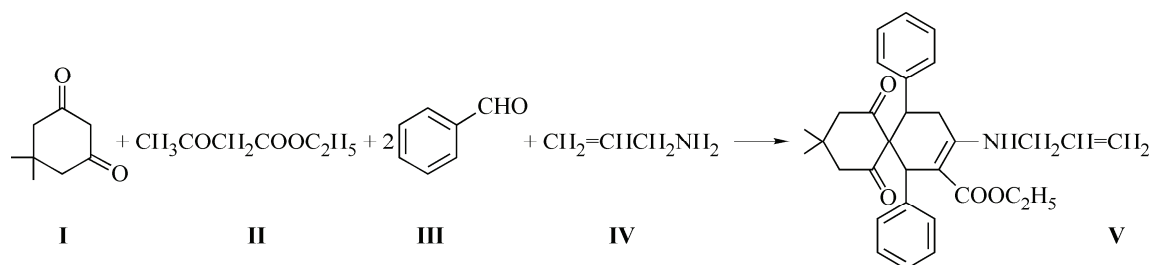
Выявлена новая мультикомпонентная конденсация димедона, бензальдегида, ацетоуксусного эфира и аллиламина в мольном соотношении 1:2:1:1 соответственно, с образованием этил-3(аллиламино)-9,9-диметил-7,11-диоксо-1,5-дифенил-спиро[5.5]ундец-2-ен-2-карбоксилата, кристаллическая структура которого определена методом РСА.

Ключевые слова: мультикомпонентная конденсация, 1,3-дикарбонильные соединения, спироциклы.

Мультикомпонентные конденсации 1,3-дикарбонильных соединений с ароматическими альдегидами и аминами различного строения привлекательны как одnoreакторные реакции (one-pot), обеспечивающие "конструкцию" разнообразных азотистых гетероциклических систем [1—7].

Мультикомпонентная конденсация димедона, производных ацетоуксусной кислоты, ароматических альдегидов и аммиака (аминов) обычно проводится при эквимолекулярных количествах этих реагентов и приводит к производным полигидрохинолинов, которые обладают широким спектром биологических свойств [8, 9].

При конденсации димедона (I), бензальдегида (II), ацетоуксусного эфира (III) и аллиламина (IV) в мольном соотношении 1:2:1:1 соответственно мы установили образование неописанной ранее спироциклической системы — этил-3(аллиламино)-9,9-диметил-7,11-диоксо-1,5-дифенилспиро[5.5]ундец-2-ен-2-карбоксилата (V).



Для доказательства молекулярной структуры синтезированного нами соединения мы воспользовались РСА.

Экспериментальная часть. Кристалл для РСА получен двукратной кристаллизацией соединения V из этанола. Рентгеноструктурное исследование соединения V проведено при ком-

натной температуре на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Измерено 25248 дифракционных отражений, $\theta_{\max} = 26^\circ$. Интенсивности симметрически эквивалентных отражений были усреднены. В результате усреднения получили 5190 независимых дифракционных отражений с $R(\text{int}) = 0,0265$, которые были использованы для расшифровки и уточнения кристаллической структуры.

Кристаллы C₃₁H₃₅NO₄ моноклинные: $a = 10,5761(6)$, $b = 13,5860(8)$, $c = 18,412(1)$ Å, $\beta = 92,563(1)^\circ$, $V = 2642,9(3)$ Å³, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$.

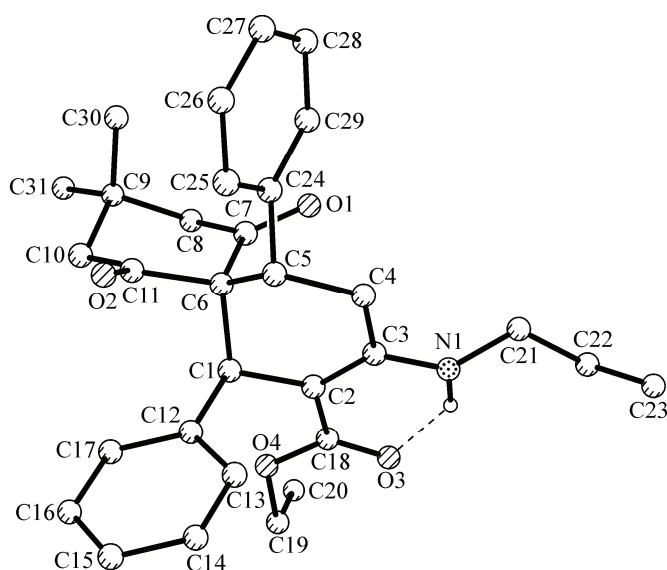
Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Неводородные атомы разупорядоченных фрагментов молекулы (этильной и винильной групп) уточняли в изотропном приближении. Положение атома Н, который участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи, найдено из разностного синтеза электронной плотности и уточнялось в изотропном приближении. Координаты остальных атомов Н рассчитаны геометрически и уточнялись в модели "наездника". Конечные значения факторов расходимости: $R_1 = 0,0542$ и $wR_2 = 0,1417$ (для 4391 дифракционных отражений с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0732$ и $wR_2 = 0,1615$ по всему массиву независимых дифракционных отражений. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL [10].

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре **V**, был депонирован в CCDC под номером 914117, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. Перспективный вид молекулы **V** с нумерацией неводородных атомов представлен на рисунке.

Молекула **V** содержит спироциклический фрагмент, состоящий из двух шестичленных функционально замещенных карбоциклов C1—C2—C3—C4—C5—C6 (*A*) и C6—C7—C8—C9—C10—C11 (*B*). Цикл *A* имеет конформацию *конверт* (полуванна) [11]: атомы C1, C2, C3, C4 и C5 лежат в одной плоскости (среднее отклонение указанных атомов от плоскости составляет 0,010(3) Å при максимальном отклонении 0,013(3) Å), в то время как атом C6 отклоняется от указанной плоскости на 0,743(3) Å. Цикл *B* имеет конформацию незначительно уплощенного *кресла* [11]: атомы C7, C8, C10 и C11 лежат в одной плоскости (среднее отклонение указанных атомов от плоскости составляет 0,001(3) Å при максимальном отклонении 0,003(3) Å), в то время как атомы C6 и C9 отклоняются от указанной плоскости в разные стороны на $-0,454(3)$ Å и 0,704(3) Å соответственно.

Анализ длин связей молекулы **V** показал, что они соответствуют среднестатистическим значениям, за исключением связей C1—C6, C6—C7 и C6—C11, длины которых равны



1,591(3), 1,543(3) и 1,537(3) Å, т.е. превышают среднестатистические значения для связей C(sp³)—C(sp³) и C(sp³)—C(sp²) более чем на 15 σ [12]. Как отмечалось в работах [13, 14], существенное увеличение длин валентных связей, а также деформации валентных углов могут быть обусловлены наличием в молекуле стерического напряжения. Как правило, стерическое напряжение в органических молекулах возникает либо за счет наличия циклов малого размера (трех- и четырех-

Перспективный вид молекулы **V** с нумерацией неводородных атомов.

Внутримолекулярная водородная связь показана штриховой линией

членных циклов), либо за счет образования укороченных внутримолекулярных невалентных контактов типа 1...4 и/или 1...5. Обнаружить укороченные невалентные контакты можно используя систему ван-дер-ваальсовых радиусов [15]. По мнению авторов [15], длину невалентных контактов целесообразно сравнивать с удвоенным среднегеометрическим значением соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Для контактов типа С...С и С...О эти значения равны 3,42 и 2,97 Å соответственно. В непосредственной близости от спироатома С6 молекулы V находятся четыре заместителя, что приводит к образованию целого спектра укороченных невалентных контактов. Невалентные внутримолекулярные контакты С5...О1 и С5...О2 сокращены до 2,856(3) и 2,772(3) Å по сравнению с 2,97 Å [15]; С7...С24, С11...С24, С12...С5 и С12...С11 сокращены до 3,252(3), 3,093(3), 3,107(3) и 2,912(3) Å соответственно по сравнению с 3,42 Å. По-видимому, наличие таких укороченных невалентных контактов типа 1...4 приводит к существенному стерическому напряжению молекулы V и, как следствие, к "растяжению" валентных связей С1—С6, С6—С7 и С6—С11, а также к деформации валентных углов С5—С6—С7 и С6—С5—С24 до 114,1(2) и 116,7(2)° соответственно.

В молекуле V существует внутримолекулярная водородная связь N1—H1N...O3 (см. рисунок), геометрические характеристики которой представлены в таблице.

Связь D—H...A	$d(D—H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	Угол D—H—A, град.
N1—H1N...O3	0,89(2)	1,88(2)	2,620(3)	140(2)

Укороченных межмолекулярных контактов в кристаллической структуре V нет.

Выводы. Таким образом, при мультикомпонентной конденсации димедона, бензальдегида, ацетоуксусного эфира и аллиламина в мольном соотношении 1:2:1:1 установлено новое направление конденсации для этих реагентов с образованием спироциклической системы — этил-3(аллиламино)-9,9-диметил-7,11-диоксо-1,5-дифенилспиро[5.5]ундец-2-ен-2-карбоксилата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tietze L.F. // Chem. Rev. – 1996. – **96**, N 1. – P. 115.
2. Simon C., Constantieux T., Rodriquez J. // Eur. J. Org. Chem. – 2004. – **24**. – P. 4957.
3. Лунсон В.В., Десенко С.М., Бородина В.В. и др. // Журн. орг. химии. – 2005. – **41**, № 1. – С. 115.
4. Козлов Н.Г., Терешко А.Б., Гусак К.Н. // Журн. орг. химии. – 2007. – **43**, № 9. – С. 1375.
5. Frolova L.V., Malik I., Uglinski P.Y. et al. // Tetrahedron Lett. – 2011. – **52**, N 49. – P. 6643.
6. Muchopadhyay C., Rana S., Butcher R.J. et al. // Tetrahedron Lett. – 2011. – **52**, N 44. – P. 5835.
7. Лунсон В.В., Светличная Н.В., Бородина В.В. и др. // Журн. орг. химии. – 2012. – **48**, № 2. – С. 281.
8. Evans C.G., Gestwicki J.E. // Org. Lett. – 2009. – **11**, N 14. – P. 2957.
9. Казанцева М.И. Реакция Ганча в ряду эфиров и амидов ацетилюксусной кислоты, биологическая активность полученных соединений. Дисс. ... канд. фарм. наук. – Пермь: ГБОУ ВПО "Пермская государственная фармацевтическая академия" Минздравсоцразвития России, 2012.
10. Sheldrick G.M. SHELXTL v.6.12, Structure Determination Software Suite, Brüker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
11. Cremer D., Pople J.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – **97**, N 6. – P. 1354.
12. Allen F.H., Watson D.G., Brammer L. et al. // Internat. Tables Crystallogr. – 2006. – Vol. C, Chapter 9.5. – P. 790 – 811.
13. Kozmin A.S., Potekhin K.A., Shcherbukhin V.V. et al. // New J. Chem. – 1994. – **18**, N 6. – P. 675.
14. Struchkov Yu.T., Potekhin K.A. // J. Mol. Struct. – 1996. – **374**. – P. 259.
15. Зефиров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.