

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.816:546.47:547.513:543.442.3

## СТРОЕНИЕ ЭТИЛ Е-6-БРОМ-4-[1-(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОБУТИЛ]-2-ОКСОХРОМАН-3-КАРБОКСИЛАТА

Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова, М.В. Дмитриев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия

E-mail: kirillov@psu.ru

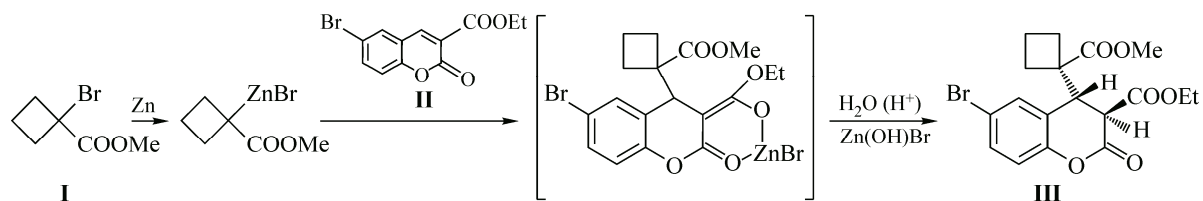
Статья поступила 8 января 2015 г.

Взаимодействием метил 1-бромциклобутанкарбоксилата с цинком и этил 6-бром-2-оксо-2*H*-хромен-3-карбоксилатом получен этил Е-6-бром-4-[1-(метоксикарбонил)циклобутил]-2-оксохромен-3-карбоксилат, строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа.

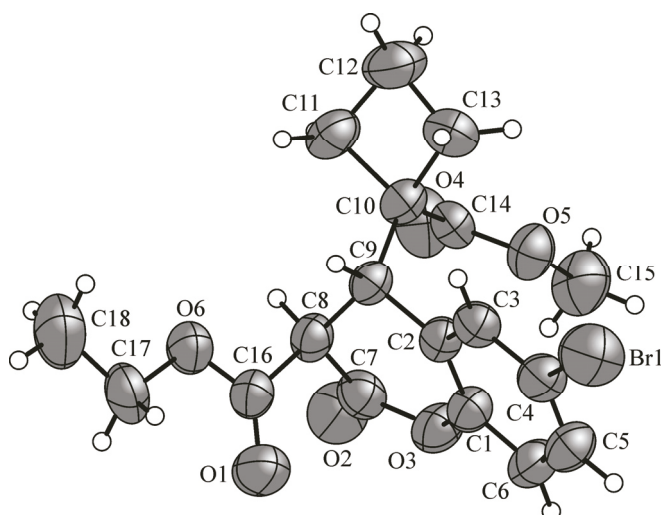
DOI: 10.15372/JSC20150726

**Ключевые слова:** синтез, рентгеноструктурный анализ, реакция Реформатского, этил оксохроманкарбоксилат, метил бромциклобутанкарбоксилат.

Замещенные 2-оксохромены (кумарины) обладают различной биологической активностью [1, 2]. Ранее было установлено, что реактивы Реформатского присоединяются к активированной двойной углерод-углеродной связи эфиров замещенных 2-оксохромен-3-карбоновых кислот с образованием эфиров замещенных 4-(1-алкоксикарбонилалкил)-2-оксохромен-3-карбоновых кислот [3, 4]. Синтезированные соединения были выделены в виде одного из четырех возможных диастереоизомеров. Согласно квантово-химическим расчетам, а также КССВ протонов атомов C<sup>3</sup> и C<sup>4</sup> было сделано предположение, что эти соединения существуют в виде диастереоизомеров с аксиальной ориентацией алкоксикарбонильного и алкоксикарбонилалкильного заместителей цикла хромена. С целью более точного установления структуры подобных соединений нами взаимодействием реактива Реформатского, полученного из метил 1-бромциклобутанкарбоксилата (I) и цинка, с этил 6-бром-2-оксохромен-3-карбоксилатом (II) был получен этил 6-бром-4-[1-(метоксикарбонил)циклобутил]-2-оксохромен-3-карбоксилат (III) и проведен его рентгеноструктурный анализ.



Состав и строение соединения III подтверждено данными элементного анализа, ИК спектром, полученным на Фурье-спектрометре Spectrum Two фирмы PerkinElmer в вазелиновом масле, и спектра ЯМР <sup>1</sup>H, записанного в растворе CDCl<sub>3</sub> на спектрометре Mercury Plus-300 (300 МГц), внутренний стандарт — ТМС. Один набор сигналов протонов свидетельствует об образовании полученного соединения в виде одного геометрического изомера с КССВ протонов атомов C<sup>3</sup> и C<sup>4</sup> меньше 1 Гц.



Соединение **III** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50%-ой вероятности

Согласно результатам РСА (общий вид молекулы и принятая в эксперименте нумерация атомов показаны на рисунке), соединение **III** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Длины связей и валентные углы в молекуле близки к стандартным. Пирановый цикл находится в конформации искаженного *полукресла* с выходами атомов C7 и C8 из плоскости остальных четырех атомов цикла на 0,34 и 0,76 Å соответственно. Заместители при атомах C8 и C9 расположены в псевдоаксиальных позициях, в положении *транс* относительно друг друга, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов близких по структуре соединений [3, 4]. Кристаллическая упаковка стабилизирована обычными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Рентгеноструктурный анализ соединения **III** выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur R с двухкоординатным CCD-детектором по стандартной методике ( $\omega$ -сканирование, шаг сканирования 1°) [5] при температуре 295(2) К с использованием излучения  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) и графитового монохроматора. Для анализа использован обломок бесцветного призматического кристалла размером 0,3×0,2×0,15 мм. Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a = 12,044(3)$ ,  $b = 11,594(2)$ ,  $c = 13,110(3)$  Å,  $\beta = 97,065(19)^\circ$ ,  $V = 1916,9(7)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1,503$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 2,292$  мм<sup>-1</sup>,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrO}_6$ ,  $Z = 4$ . Всего измерено 9199 отражений в интервале углов  $2\theta$  от 2,79 до 29,17°, из них независимых 4287, 2441 ( $R_{\text{int}} = 0,0346$ ) отражение с  $I > 2\sigma(I)$ . Полнота сбора данных для  $\theta < 26,00^\circ$  99,8 %. Окончательные параметры уточнения:  $R_1 = 0,0495$ ,  $wR_2 = 0,1205$  (для отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0,0978$ ,  $wR_2 = 0,1486$  (для всех отражений),  $S = 0,987$ . Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0,288 и  $-0,429$  e/Å<sup>-3</sup>. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [5]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Решение и уточнение структуры проведено с использованием программного пакета SHELX97 [6]. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1050228 и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Методика синтеза соединения III.** Смесь 3 г измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества сулемы, 20 мл безводного бензола, 1 мл ГМФТА, 12 ммоль (2,32 г) соединения **I** и 10 ммоль (2,97 г) соединения **II** кипятили 4 ч, охлаждали, сливали с избытка цинка, гидролизовали 5%-ой уксусной кислотой, органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали этилацетатом. После высушивания экстракта без-

водным сульфатом натрия растворители отгоняли и соединение **III** перекристаллизовывали из этанола. Выход 2,80 г (68 %),  $T_{\text{пл}}$  101—102 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1781, 1731, 1714 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,11 т (3H, Me,  $J$  7,2 Гц), 1,73—2,57 м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3,64 с (3H, MeO), 3,69 с (1H, C<sup>4</sup>H), 3,83 с (1H, C<sup>3</sup>H), 4,03—4,18 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 6,95 д (1H, H<sub>аром.</sub>,  $J$  8,4 Гц), 7,37 с (1H, H<sub>аром.</sub>), 7,41 д (1H, H<sub>аром.</sub>,  $J$  8,4 Гц). Найдено, %: С 52,71, Н 4,57, Br 19,32. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 52,57, Н 4,66, Br 19,43.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-96010).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hepworth J.D.* in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* / Eds. A.R. Katritzky, C.W. Reers. – Pergamon. – 1997. – Vol. 3. – P. 881.
2. *Никифорова Е.А., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф., Вахрин М.И.* // *Вестн. Перм. ун-та.* – 2012. – № 4. – С. 73.
3. *Щетин В.В., Фотин Д.В., Фотин В.В., Вахрин М.И., Шуров С.Н.* // *Журн. общ. химии.* – 2004. – **74**, № 7. – С. 1195. [*Shchepin V.V., Fotin D.V., Fotin V.V., Vakhrin M.I., Shurov S.N.* // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2004. – **74**, N 7. – P. 1105.]
4. *Щетин В.В., Фотин Д.В., Шуров С.Н.* // *Журн. орган. химии.* – 2003. – **39**, № 9. – С. 1307. [*Shchepin V.V., Fotin D.V., Shurov S.N.* // *Russ. J. Org. Chem.* – 2003. – **39**, N 9. – P. 1231.]
5. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171. NET).
6. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.