

И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова

#### 4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

##### 84\*. СИНТЕЗ 5-R-5H-5,7a,12-ТРИАЗАБЕНЗО[a]АНТРАЦЕН-6,7-ДИОНОВ

В условиях термолита 2-аминопиридины реагируют с этиловыми эфирами 1-R-4-гидрокси-2-оксохинолин-3-карбоновых кислот исключительно в иминоформе, образуя соответствующие 5-R-5H-5,7a,12-триазабензо[a]антрацен-6,7-дионы и 4-(пиридил-2-амино)-1-R-хинолин-2-оны.

**Ключевые слова:** азабензоантрацен, 2-аминопиридин, 4-(пиридил-2-амино)хинолин-2-он, 4-хлор-3-этоксикарбонилхинолин-2-он.

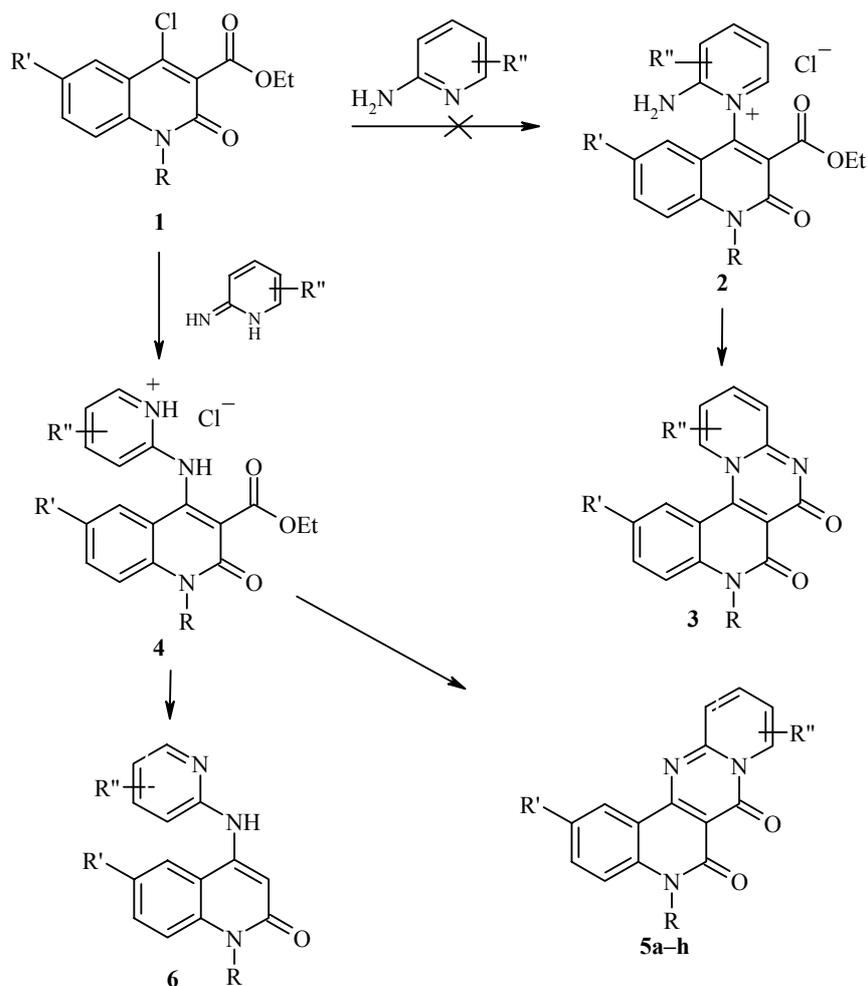
Способность бифункциональных алкилирующих и/или ацилирующих агентов легко реагировать с 2-аминопиридинами широко используется в органической химии для получения различных конденсированных гетероциклов [2–4], многие из которых нашли применение в медицине в качестве высокоэффективных противоаллергических [5], антимикробных [6, 7], гипнотических [8] и других лекарственных средств.

Ранее мы установили, что этиловые эфиры 1-R-2-оксо-4-хлорхинолин-3-карбоновых кислот **1**, получаемые из 4-оксипроизводных в одну или две стадии [9], при обработке кипящим пиридином с высокими выходами образуют соответствующие хлориды N-(1-R-2-оксо-3-этоксикарбонилхинолин-4-ил)пиридиния [1]. При замене пиридина на его 2-аминозамещенные аналоги появляется возможность протекания более глубоких структурных преобразований, а именно гетероциклизации с участием этоксикарбонильной и аминогрупп.

Реакция хлорзамещенных эфиров **1** с первичными и вторичными алкиламинами приводит к образованию 4-алкиламино-3-этоксикарбонилхинолонов [10]. Не затрагивается сложноэфирная группа и в случае обработки хлоридов N-(1-R-2-оксо-3-этоксикарбонилхинолин-4-ил)пиридиния избытком как ароматических, так и алифатических аминов [1]. Из этого следует, что начальной стадией реакции эфиров **1** с 2-аминопиридинами является нуклеофильное замещение активированного атома хлора, причем строение конечного продукта реакции определяется тем, в какой таутомерной форме вступает во взаимодействие 2-аминопиридин.

В нейтральной среде 2-аминопиридины находятся почти исключительно в ароматической таутомерной форме, нуклеофильным центром которой является пиридиновый атом азота [11]. В таком случае рассматриваемая реакция через соответствующие четвертичные пиридиновые соли **2** должна будет приводить к триазабензофенантредионам **3**.

\* Сообщение 83 см. [1].



**5 a** R = R' = R'' = H; **b** R = R' = H, R'' = 11-OH; **c** R = R' = H, R'' = 11-Me; **d** R = R' = H, R'' = 10-Me; **e** R = R' = H, R'' = 8-Me; **f** R = R' = H, R'' = 9-Cl; **g** R = R' = H, R'' = 9-Br; **h** R = Me, R' = R'' = H; **i** R = Me, R' = H, R'' = 10-Me; **j** R = Et, R' = H, R'' = 11-OH; **k** R = Pr, R' = R'' = H; **l** R = Pr, R' = H, R'' = 11-Me; **m** R = Pr, R' = H, R'' = 9-Cl; **n** R = Et, R' = Cl, R'' = H

Если же 2-аминопиридин вступает в реакцию в иминоформе, чему могут способствовать достаточно жесткие условия синтеза (250 °C), то первичной электрофильной атаке будет подвергаться уже экзоциклический атом азота [11] и образующиеся при этом хинолинаминопиридины **4** в конечном итоге дадут не триазабензофенантрены **3**, а изомерные им триазабензоантрацены **5**.

После сплавления эквимольных количеств эфиров **1** и 2-аминопиридинов и перекристаллизации из ДМФА с удовлетворительными выходами получены светло-желтые кристаллические вещества, возгоняющиеся при нагревании, не растворимые в воде и спиртах (табл. 1). Исключение составляет лишь реакция с 2-амино-6-метилпиридином, который, очевидно, из-за стерических препятствий реагирует с трудом и в результате выход конечного продукта реакции составляет всего 19%.

Как отличительную особенность спектров ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных веществ можно отметить сигналы двух протонов, находящиеся в довольно слабом поле – около 8.5 и 9 м. д. (табл. 2). Сравнительный анализ спектральных характеристик незамещенного соединения и его аналогов с заместителями отдельно в аминопиридиновой и хинолиновой частях молекулы показывает, что обусловлены они протонами в положениях 5 и 6 исходных эфиров **1** и аминопиридинов соответственно. С одной стороны, существенный парамагнитный сдвиг резонансных сигналов указанных протонов (например, для хинолонового, соответствующего в структурах **3** или **5** положению **1**, он составляет в среднем 0.5 м. д. по сравнению с модельными этиловыми эфирами 4-амино- [1] и 4-алкиламино-1Н-2-оксохиолин-3-карбоновых кислот [10]) можно объяснить эффектом ван-дер-Ваальса, который возникает при их сильном пространственном взаимодействии. Из двух предполагаемых структур такой эффект характерен только для фенантронов [12], поэтому продукты реакции этиловых эфиров 1-*R*-2-оксо-4-хлорхиолин-3-карбоновых кислот **1** с 2-аминопиридинами можно характеризовать как 5-*R*-5,8,12*a*-триазабензо[*c*]фенантрен-6,7-дионы **3**. С другой стороны, полученные экспериментальные данные

Т а б л и ц а 1

Характеристики 5-*R*-5Н-5,7*a*,12-триазабензо[*a*]антрацен-6,7-дионов **5a–n**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
<b>5a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>68.31</u>	<u>3.58</u>	<u>15.85</u>	414–416	77
		68.44	3.45	15.96		
<b>5b</b>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>64.67</u>	<u>3.14</u>	<u>15.19</u>	397–399	68
		64.52	3.25	15.05		
<b>5c</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.45</u>	<u>4.13</u>	<u>15.02</u>	394–396	70
		69.31	4.00	15.15		
<b>5d</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.23</u>	<u>4.17</u>	<u>15.26</u>	445–447	72
		69.31	4.00	15.15		
<b>5e</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.21</u>	<u>4.10</u>	<u>15.22</u>	337–339	19
		69.31	4.00	15.15		
<b>5f</b>	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>60.66</u>	<u>2.60</u>	<u>14.01</u>	388–390	74
		60.52	2.71	14.11		
<b>5g</b>	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>52.50</u>	<u>2.49</u>	<u>12.33</u>	430–432	66
		52.66	2.36	12.28		
<b>5h</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.22</u>	<u>4.13</u>	<u>15.04</u>	365–367	80
		69.31	4.00	15.15		
<b>5i</b>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>70.20</u>	<u>4.64</u>	<u>14.30</u>	344–346	72
		70.09	4.50	14.42		
<b>5j</b>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>66.58</u>	<u>4.23</u>	<u>13.79</u>	375–377	65
		66.44	4.26	13.67		
<b>5k</b>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>70.70</u>	<u>4.84</u>	<u>13.88</u>	278–280	76
		70.81	4.95	13.76		
<b>5l</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>71.57</u>	<u>5.46</u>	<u>13.03</u>	270–272	63
		71.46	5.37	13.16		
<b>5m</b>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>63.60</u>	<u>4.07</u>	<u>12.45</u>	256–258	67
		63.63	4.15	12.37		
<b>5n</b>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>62.77</u>	<u>3.60</u>	<u>12.84</u>	310–312	71
		62.88	3.71	12.90		

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **5a–п**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)				
	H аром.			R	R''
	H-8 (1H)	H-1 (1H)	сигналы других аром. протонов		
<b>5a</b>	9.04 (д, $J = 6.6$ )	8.52 (д, $J = 8.2$ )	8.08–7.14 (6H, м)	11.40 (1H, с, NH)	–
<b>5b</b>	9.03 (д, $J = 7.7$ )	8.51 (д, $J = 7.2$ )	7.57–7.16 (5H, м)	11.41 (1H, с, NH)	10.32 (1H, с, OH)
<b>5c</b>	8.91 (д, $J = 6.8$ )	8.55 (д, $J = 7.9$ )	7.94–7.10 (5H, м)	11.29 (1H, с, NH)	2.62 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>5d</b>	8.96 (д, $J = 7.2$ )	8.50 (д, $J = 8.0$ )	7.63–7.17 (5H, м)	11.38 (1H, с, NH)	2.49 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>5e</b>	–	8.42 (д, $J = 8.1$ )	7.75–6.90 (6H, м)	11.32 (1H, с, NH)	2.87 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>5f</b>	9.00 (с)	8.50 (д, $J = 8.2$ )	8.12–7.18 (5H, м)	11.50 (1H, с, NH)	–
<b>5g</b>	9.07 (с)	8.50 (д, $J = 8.3$ )	8.17–7.17 (5H, м)	11.47 (1H, с, NH)	–
<b>5h</b>	9.04 (д, $J = 6.5$ )	8.59 (д, $J = 8.1$ )	8.06–7.20 (6H, м)	3.52 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	–
<b>5i</b>	8.92 (д, $J = 6.9$ )	8.64 (д, $J = 8.3$ )	7.73–7.18 (5H, м)	3.53 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	2.48 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>5j</b>	9.05 (д, $J = 7.9$ )	8.56 (д, $J = 7.2$ )	7.59–7.15 (5H, м)	4.28 (2H, к, $J = 6.9$ , NCH <sub>2</sub> ); 1.22 (3H, т, $J = 7.0$ , CH <sub>3</sub> )	10.30 (1H, с, OH)
<b>5k</b>	9.00 (д, $J = 6.9$ )	8.67 (д, $J = 8.1$ )	8.08–7.22 (6H, м)	4.16 (2H, т, $J = 7.3$ , NCH <sub>2</sub> ); 1.67 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 0.94 (3H, т, $J = 7.3$ , CH <sub>3</sub> )	–
<b>5l</b>	8.89 (д, $J = 6.8$ )	8.73 (д, $J = 8.0$ )	7.97–7.20 (5H, м)	4.18 (2H, т, $J = 7.4$ , NCH <sub>2</sub> ); 1.64 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 0.96 (3H, т, $J = 7.4$ , CH <sub>3</sub> )	2.64 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>5m</b>	8.97 (с)	8.61 (д, $J = 8.1$ )	8.03–7.17 (5H, м)	4.15 (2H, т, $J = 7.4$ , NCH <sub>2</sub> ); 1.62 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 0.95 (3H, т, $J = 7.4$ , CH <sub>3</sub> )	–
<b>5n</b>	8.98 (д, $J = 7.0$ )	8.47 (с)	8.05–7.23 (5H, м)	4.17 (2H, к, $J = 6.9$ , NCH <sub>2</sub> ); 1.19 (3H, т, $J = 6.9$ , CH <sub>3</sub> )	–

можно трактовать и как следствие простого соседства отмеченных протонов с электроотрицательными атомами азота в триазабензоантраценах **5**. Следовательно, спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  без дополнительных исследований модельных соединений, к сожалению, не позволяет сделать окончательный вывод о строении полученных веществ.

Не дает прямого ответа и хромато-масс-спектрометрия, позволяющая только определить, что синтезированные вещества индивидуальны и при ионизации образуют устойчивые молекулярные ионы. Свидетельством этому служит максимально высокая в большинстве случаев относительная интенсивность их пиков, тогда как для фрагментарных ионов она редко превышает 30% (табл. 3). Для последующего распада молекулярных ионов характерен поэтапный выброс двух молекул CO. Исключение составляют

5-N-этильные и пропильные производные, молекулярные ионы которых под действием электронного удара первоначально теряют N-алкильные заместители. Однако затем также следует поочередное эли-минирование двух молекул CO, т. е. в дальнейшем их спектры полностью совпадают со спектрами соответствующих 5-NH-производных. Интересно, что в масс-спектрах соединений, полученных из замещенных 2-амино-пиридинов, практически отсутствуют пики осколочных ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-Me]^+$ ,  $[M-Cl]^+$  или  $[M-Br]^+$  – их интенсивность не превышает 9%. Поэтому такой путь фрагментации можно считать нехарактерным для изучаемого класса веществ.

Окончательное решение вопроса о строении продуктов реакции эфиров **1** с 2-аминопиридинами было получено на основании данных РСА, однозначно показавших, что они являются 5-R-5H-5,7a,12-триазабензо[а]антрацен-6,7-дионами **5a-n**. При этом установлено, что в структуре бензоантрацена **5n** (рис. 1) все неводородные атомы молекулы за исключением атома C<sub>(17)</sub> лежат в одной плоскости с точностью 0.03 Å. Атом C<sub>(17)</sub> расположен практически перпендикулярно плоскости молекулы (торсионный угол C<sub>(1)</sub>-N<sub>(1)</sub>-C<sub>(16)</sub>-C<sub>(17)</sub> 88.5(3)°). В бициклическом фрагменте C<sub>(8)</sub>-C<sub>(7)</sub>-N<sub>(2)</sub>-C<sub>(10)</sub>...C<sub>(14)</sub>-N<sub>(3)</sub>-C<sub>(15)</sub> наблюдается четко выраженное альтернирование связей. В дигидропиридиновом кольце связи C<sub>(9)</sub>-O<sub>(1)</sub> 1.232(3), N<sub>(1)</sub>-C<sub>(1)</sub> 1.391(4) и N<sub>(1)</sub>-C<sub>(9)</sub> 1.392(4) Å удлинены по сравнению с их средними значениями 1.210, 1.353 и 1.339 Å соответственно [13]. Аналогичное удлинение связей обнаружено и в родственных соединениях [14–16].

В молекуле бензоантрацена **5n** наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты между бензольным кольцом C<sub>(1)</sub>...C<sub>(6)</sub>, карбонильной группой C<sub>(9)</sub>=O<sub>(1)</sub> и этильным заместителем C<sub>(2)</sub>...H<sub>(16a)</sub> 2.54, C<sub>(16)</sub>...H<sub>(2)</sub> 2.53 (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 [17]), H<sub>(16a)</sub>...H<sub>(2)</sub> 2.02 (2.34), O<sub>(1)</sub>...H<sub>(16b)</sub> 2.29 Å (2.46 Å). Это не приводит к удлинению связи N<sub>(1)</sub>-C<sub>(16)</sub>.

Т а б л и ц а 3

Масс-спектры соединений **5a-n**

Соединение	<i>m/z</i> ( <i>I</i> <sub>отн.</sub> , %)				
	$[M]^+$	$[M-(R-H)]^+$	$[M-(R-H)-CO]^+$	$[M-(R-H)-2CO]^+$	$[M-R]^+$
<b>5a</b>	263 (100)	–	235 (27)	207 (12)	–
<b>5b</b>	279 (100)	–	251 (16)	223 (8)	262 (9)
<b>5c</b>	277 (100)	–	249 (23)	221 (14)	262 (7)
<b>5d</b>	277 (100)	–	249 (30)	221 (11)	262 (4)
<b>5e</b>	277 (100)	–	249 (27)	221 (8)	262 (2)
<b>5f</b>	297 (100)	–	269 (23)	241 (6)	262 (5)
<b>5g</b>	341 (100)	–	313 (28)	285 (17)	262 (3)
<b>5h</b>	277 (100)	–	249 (24)	221 (15)	–
<b>5i</b>	291 (100)	–	263 (24)	235 (10)	276 (2)
<b>5j</b>	307 (11)	279 (100)	251 (16)	223 (12)	290 (2)
<b>5k</b>	305 (43)	263 (100)	235 (26)	207 (10)	–
<b>5l</b>	319 (37)	277 (100)	249 (21)	221 (12)	304 (5)
<b>5m</b>	339 (29)	297 (100)	269 (30)	241 (9)	304 (7)
<b>5n</b>	325 (34)	297 (100)	269 (21)	241 (14)	290 (8)

Укороченные контакты наблюдаются также между атомами N<sub>(2)</sub> и H<sub>(5)</sub>

(2.43, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.67 Å) и между атомами O<sub>(2)</sub> и H<sub>(14)</sub> (2.31, 2.46 Å). В кристалле бензоантрацена **5n** обнаружены межмолекулярные укороченные контакты Cl<sub>(1)</sub>...C<sub>(17)</sub> (1 -x, 0.5 +y, 1.5 -z) 3.55 (3.61) и Cl<sub>(1)</sub>...H<sub>(17b)</sub> (1 -x, 0.5 +y, 1.5 -z) 2.93 Å (3.06 Å).

Вместе с тем, более детальное изучение свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция проходит не однозначно. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H веществ, осажденных водой из полученных после выделения бензоантраценов **5** фильтратов, наряду с остатками означенных бензоантраценов зафиксированы и другие соединения. В одном случае такое вещество удалось выделить в индивидуальном виде и получить из него подходящий для РСА кристаллосольват с этанолом состава 1:1 (рис. 2). Оказалось, что это соединение представляет собой 4-(6-метилпиридил-2-амино)-1H-хинолин-2-он **6e** (R = R' = H, R'' = 6-Me), образовавшийся в результате термической деструкции этоксикарбонильной группы соответствующего хинолинаминопиридина **4**, что в целом характерно для таких веществ [18].

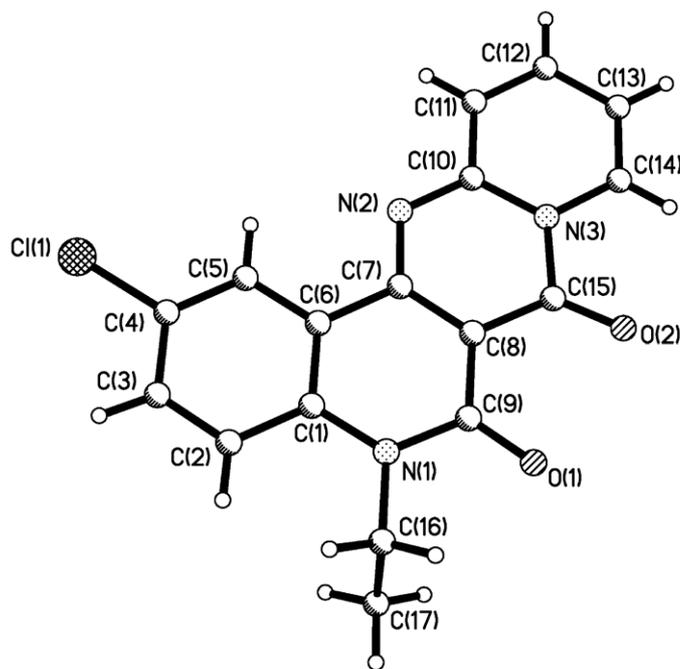


Рис. 1. Строение молекулы бензоантрацена **5n** с нумерацией атомов

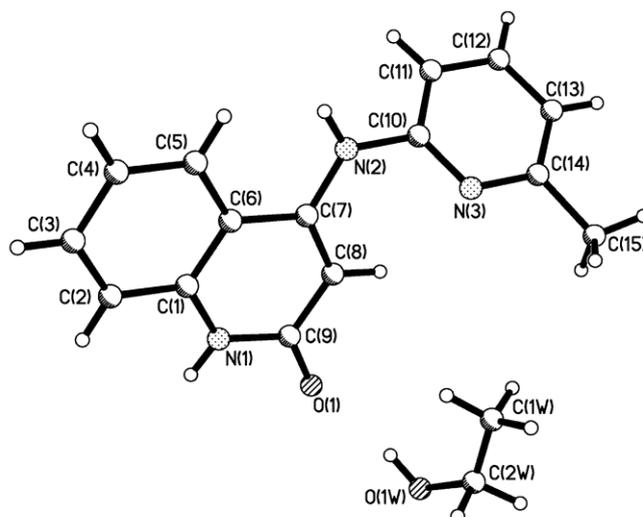


Рис. 2. Строение и нумерация атомов в сольвате пиридиламинохинолин-2-она **6e** с этанолом

Дигидропиридиновое кольцо пиридиламинохинолин-2-она **6e** находится в конформации "сильно уплощенная ванна" (параметры складчатости:  $S = 0.09$ ,  $\theta = 81.1^\circ$ ,  $\psi = 1.2^\circ$  [19]). Отклонения атомов  $N_{(1)}$  и  $C_{(7)}$  от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляют  $-0.04$  и  $-0.06$  Å соответственно. При этом наблюдается некоторая скрученность двойной связи  $C_{(7)}-C_{(8)}$  (торсионный угол  $C_{(6)}-C_{(7)}-C_{(8)}-C_{(9)}$   $5.5(4)^\circ$ ). Образование межмолекулярной водородной связи между карбонильным кислородом и молекулой растворителя ( $O_{(1W)}-H_{(1OW)}\dots O_{(1)}$   $H\dots O$   $1.85$  Å,  $O-H\dots O$   $170^\circ$ ) и межмолекулярной водородной связи  $N_{(1)}-H_{(1N)}\dots O_{(1)'}$  ( $-x, -y, -z$ ) ( $H\dots O'$   $1.95$  Å,  $N-H\dots O'$   $172^\circ$ ) приводит к заметному перераспределению электронной плотности в цикле. Связи  $O_{(1)}-C_{(9)}$   $1.257(3)$  Å (среднее значение  $1.210$  [13]),  $N_{(1)}-C_{(9)}$   $1.359(3)$  ( $1.339$ ),  $N_{(1)}-C_{(1)}$   $1.380(3)$  ( $1.353$ ),  $C_{(7)}-C_{(8)}$   $1.371(4)$  Å ( $1.326$  Å) удлинены, а связи  $C_{(6)}-C_{(7)}$   $1.445(4)$  ( $1.470$ ) и  $C_{(8)}-C_{(9)}$   $1.416(4)$  Å ( $1.455$  Å) укорочены. Аналогичные эффекты обнаружены и у ранее изученного нами 4-(4-этоксифениламино)-1Н-хинолин-2-она [16].

Стерическое отталкивание между ароматическим циклом  $C_{(1)}\dots C_{(6)}$  и группой NH (укороченные контакты  $C_{(5)}\dots H_{(2N)}$   $2.56$  Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов  $2.87$  [17]),  $H_{(5)}\dots N_{(2)}$   $2.60$  ( $2.67$ ),  $H_{(5)}\dots H_{(2N)}$   $2.08$  Å ( $2.34$  Å)) обуславливает пирамидальную конфигурацию атома  $N_{(2)}$  (сумма валентных углов составляет  $358^\circ$ ). Этим же, вероятно, объясняется и удлинение связей  $N_{(2)}-C_{(7)}$   $1.372(3)$  и  $N_{(2)}-C_{(10)}$   $1.406(3)$  Å по сравнению с их средними значениями  $1.339$  и  $1.353$  Å соответственно.

Длины связей (*l*) в структуре соединений **5n** и **6e**

Бензоантрацен <b>5n</b>		Пиридиламинохинолин-2-он <b>6e</b>	
Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.734(3)	O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.257(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.392(4)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.380(3)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.322(4)	N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.406(4)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(14)</sub>	1.375(4)	N <sub>(3)</sub> -C <sub>(14)</sub>	1.357(4)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.455(4)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.395(4)
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.212(4)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.392(4)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.407(4)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.415(4)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.379(5)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.371(4)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.390(4)	C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub>	1.371(4)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.393(4)	C <sub>(12)</sub> -C <sub>(13)</sub>	1.367(5)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.451(4)	C <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.487(5)
C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.357(5)	C <sub>(1w)</sub> -C <sub>(2w)</sub>	1.508(1)
C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub>	1.343(5)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.359(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.391(4)	N <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.372(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(16)</sub>	1.471(4)	N <sub>(3)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.321(4)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.347(4)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.395(4)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.386(4)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.362(4)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.232(3)	C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.366(4)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.390(4)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.445(4)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.376(4)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.416(4)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.370(4)	C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.370(5)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.450(4)	C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub>	1.370(5)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.431(4)	O <sub>(1w)</sub> -C <sub>(2w)</sub>	1.407(7)
C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub>	1.413(4)		
C <sub>(12)</sub> -C <sub>(13)</sub>	1.389(5)		
C <sub>(16)</sub> -C <sub>(17)</sub>	1.518(5)		

Пиридиновое кольцо практически компланарно связи C<sub>(7)</sub>-C<sub>(8)</sub> (торсионный угол C<sub>(10)</sub>-N<sub>(2)</sub>-C<sub>(7)</sub>-C<sub>(8)</sub> -2.5(4)°) и развернуто относительно связи C<sub>(7)</sub>-N<sub>(2)</sub> на -44.5(4)° (торсионный угол C<sub>(7)</sub>-N<sub>(2)</sub>-C<sub>(10)</sub>-N<sub>(3)</sub>), несмотря на образование слабой ВМВС C<sub>(8)</sub>-H<sub>(8)</sub>...N<sub>(3)</sub> H...N 2.35 Å, C-H...N 121°. Наличие различных заместителей при атомах C<sub>(10)</sub> и C<sub>(14)</sub> пиридинового кольца является причиной удлинения связи N<sub>(3)</sub>-C<sub>(14)</sub> 1.357(4) Å и укорочения связи N<sub>(3)</sub>-C<sub>(10)</sub> 1.321(4) Å по сравнению с их средним значением 1.337 Å в пиридине. В кристалле молекулы соединения **6e** образуют также слабую межмолекулярную водородную связь N<sub>(2)</sub>-H<sub>(2N)</sub>...O<sub>(1w)</sub>" (*x*, *y*-1, *z*) (H...O" 2.23 Å, N-H...O" 160°).

Следует отметить также существенное отличие спектра ЯМР <sup>1</sup>H пиридиламинохинолин-2-она **6e**, затруднившее его первоначальную интерпретацию, от спектров структурных аналогов – 4-амино- [1] и 4-(4-этоксифениламино)-1Н-хинолин-2-онов [18]. Такой отличительной чертой являются необычно большие сдвиги в сторону слабого поля сигналов протона в положении 3 хинолонового цикла (на 2 м. д.) и протона группы 4-NH (~1 м. д.). Причина наблюдаемого эффекта, вероятно, обусловлена участием протона C<sub>(3)</sub>-H в образовании отмеченной выше ВМВС с пиридиновым атомом азота, а также близостью последнего к группе 4-NH.

Валентные углы ( $\omega$ ) в структуре соединений **5n** и **6e**

Бензоантрацен <b>5n</b>		Пиридиламинохинолин-2-он <b>6e</b>	
Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C <sub>(1)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	122.7(3)	C <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	123.5(2)
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(16)</sub>	116.3(2)	C <sub>(10)</sub> -N <sub>(3)</sub> -C <sub>(14)</sub>	117.9(3)
C <sub>(14)</sub> -N <sub>(3)</sub> -C <sub>(10)</sub>	121.1(3)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	119.4(2)
C <sub>(10)</sub> -N <sub>(3)</sub> -C <sub>(15)</sub>	122.1(3)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(1)</sub>	120.4(3)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	119.3(3)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	120.9(3)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(1)</sub>	119.6(3)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5)</sub>	117.8(2)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	120.2(3)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	124.1(2)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -Cl <sub>(1)</sub>	118.9(3)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub>	118.9(2)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5)</sub>	119.7(3)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	122.1(2)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	120.0(3)	O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	123.5(2)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub>	117.0(3)	N <sub>(3)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub>	123.3(3)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(15)</sub>	119.6(3)	C <sub>(11)</sub> -C <sub>(10)</sub> -N <sub>(2)</sub>	119.4(3)
C <sub>(15)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	118.8(3)	C <sub>(13)</sub> -C <sub>(12)</sub> -C <sub>(11)</sub>	118.8(3)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	123.5(3)	N <sub>(3)</sub> -C <sub>(14)</sub> -C <sub>(13)</sub>	121.4(3)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub> -N <sub>(3)</sub>	122.4(3)	C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	122.4(3)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub>	117.4(3)	C <sub>(7)</sub> -N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub>	126.2(2)
C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub> -C <sub>(13)</sub>	119.7(3)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	119.9(2)
C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub> -N <sub>(3)</sub>	120.3(3)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	120.8(2)
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(15)</sub> -N <sub>(3)</sub>	117.1(3)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	119.7(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(16)</sub> -C <sub>(17)</sub>	111.5(3)	C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	120.5(3)
C <sub>(1)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(16)</sub>	121.0(2)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	118.2(2)
C <sub>(10)</sub> -N <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub>	117.9(3)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -N <sub>(2)</sub>	123.0(2)
C <sub>(14)</sub> -N <sub>(3)</sub> -C <sub>(15)</sub>	116.8(3)	N <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub>	118.1(2)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1)</sub> -N <sub>(1)</sub>	120.0(3)	O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub>	119.4(2)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	120.7(3)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	117.1(2)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	120.6(3)	N <sub>(3)</sub> -C <sub>(10)</sub> -N <sub>(2)</sub>	117.3(2)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -Cl <sub>(1)</sub>	120.9(3)	C <sub>(12)</sub> -C <sub>(11)</sub> -C <sub>(10)</sub>	118.8(3)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	120.5(3)	C <sub>(12)</sub> -C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub>	119.9(3)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	120.2(3)	N <sub>(3)</sub> -C <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	116.3(3)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	124.7(3)	C <sub>(2w)</sub> -O <sub>(1w)</sub> -H <sub>(1ow)</sub>	113(3)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub>	118.3(3)	O <sub>(1w)</sub> -C <sub>(2w)</sub> -C <sub>(1w)</sub>	119.4(6)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	121.6(3)		
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub>	119.3(3)		
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	117.2(3)		
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub>	120.2(3)		
C <sub>(12)</sub> -C <sub>(11)</sub> -C <sub>(10)</sub>	120.8(3)		
C <sub>(14)</sub> -C <sub>(13)</sub> -C <sub>(12)</sub>	120.6(3)		
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(15)</sub> -C <sub>(8)</sub>	129.6(3)		
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(15)</sub> -N <sub>(3)</sub>	113.2(3)		

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений записаны на приборе Varian Mercury-VX-200 (200 МГц), растворитель  $\text{DMCO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на квадрупольном спектрометре Finnigan MAT Incos 50 в режиме полного сканирования в диапазоне 33...700  $m/z$ , ионизация ЭУ 70 эВ при прямом вводе образца, скорость нагрева  $\sim 5$  °C/с.

**8-Метил-5Н-5,7а,12-триазобензо[а]антрацен-6,7-дион (5e).** Смесь 2.51 г (0.01 моль) этилового эфира 1-Н-2-оксо-4-хлорхинолин-3-карбоновой кислоты (**1**) и 1.08 г (0.01 моль) 2-амино-6-метилпиридина тщательно перемешивают и выдерживают 20–30 мин на металлической бане при 250 °C. Охлаждают, остаток растворяют в кипящем ДМФА, чистят углем и фильтруют. Выделившиеся кристаллы бензоантрацена **5e** отфильтровывают, промывают на воронке спиртом, затем водой, сушат.

По аналогичной методике получены все бензоантрацены **5** (табл. 1).

**4-(6-метилпиридил-2-амино)-1Н-хинолин-2-он (6e, R = R' = H, R'' = 6-Me).** Фильтрат после отделения бензоантрацена **5e** (см. предыдущий пример) разбавляют водой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 1.58 г (63%). После двойной перекристаллизации из водного этанола получают прозрачные бесцветные кристаллы сольвата с т. пл. 225–227 °C (в запаянном капилляре). Чистый препарат с т. пл. 271–273 °C получают, выдерживая мелкоизмельченный сольват в сушильном шкафу при 100–110 °C в течение 3 сут. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 11.20 (1H, с, CONH); 8.92 (1H, с, NH); 8.18 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-5); 7.63 (1H, т,  $J = 7.3$ , H-4'); 7.49 (1H, т,  $J = 7.2$ , H-7); 7.43 (1H, с, H-3); 7.29 (1H, д,  $J = 8.6$ , H-8); 7.23–7.10 (2H, м, H-6 + H-3'); 6.84 (1H, д,  $J = 7.4$ , H-5'); 2.43 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 71.55; H 5.17; N 16.77.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: C 71.69; H 5.21; N 16.72.

**Рентгеноструктурные исследования.** Кристаллы бензоантрацена **5n** моноклинные, при 20 °C  $a = 8.730(2)$ ,  $b = 15.672(5)$ ,  $c = 11.484(4)$  Å,  $\beta = 111.05(2)^\circ$ ,  $V = 1466.4(8)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 325.75$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.475$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.274$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 672$ . Кристаллы сольвата пиридиламинохинолин-2-она **6e** с этанолом моноклинные, при 20 °C  $a = 11.131(4)$ ,  $b = 9.477(3)$ ,  $c = 15.332(5)$  Å,  $\beta = 107.98(3)^\circ$ ,  $V = 1538.4(9)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 297.35$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.284$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.086$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 632$ . Параметры элементарных ячеек и интенсивности 2614 отражений (2427 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.042$ ) для бензоантрацена **5n** и 2799 отражений (2578 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.04$ ) для пиридиламинохинолин-2-она **6e** измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\theta/\theta$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ).

Структуры расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELXTL [20]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Уточнение положения атомов водорода проводилось по модели "наездника" с  $U_{\text{изо}} = nU_{\text{эКВ}}$  неводородного атома, связанного с данным водородным ( $n = 1.5$  для метильных групп и  $n = 1.2$  для остальных атомов водорода). Атомы  $\text{H}_{(1\text{N})}$ ,  $\text{H}_{(2\text{N})}$  и  $\text{H}_{(1\text{OW})}$  в структуре пиридиламинохинолин-2-она **6e** уточнены изотропно. Все остальные атомы водорода этого соединения уточнялись по модели "наездника" с нефиксированным  $U_{\text{изо}}$ . При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей в молекуле растворителя ( $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—C}(\text{sp}^3)$  1.51(1) Å). Структуры уточнены по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до  $wR_2 = 0.091$  по 2427 отражениям ( $R_1 = 0.045$  по 1190 отражениям с  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 0.858$ ) для бензоантрацена **5n** и до  $wR_2 = 0.155$  по 2578 отражениям ( $R_1 = 0.059$  по 1597 отражениям с  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 0.972$ ) для пиридиламинохинолин-2-она **6e**. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (бензоантрацен **5n** – депонент № CCDC 240007; пиридиламинохинолин-2-он **6e** – депонент № CCDC 240006). Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 4, 5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Украинец, П. А. Безуглый, Н. Скаиф, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, *Журн. орг. фарм. хим.*, **2**, вып. 1 (5), 39 (2004).

2. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Баргона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, **8**, с. 79.
3. A. Kutuyev, T. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 237 (1999).
4. Y. Fang-Chen, C. Bang-Chi, H. Xian, *Synthesis*, 317 (1989).
5. M. B. Abelson, G. J. Berdy, T. Mundorf, L. D. Amdahl, A. L. Graves, *J. Ocul. Pharmacol. Ther.*, **18**, 475 (2002).
6. J. V. Lawler, M. R. Wallace, *Curr. Gastroenterol. Rep.*, **5**, 287 (2003).
7. B. J. Brown, A. O. Asinobi, O. J. Fatunde, K. Osinusi, N. A. Fasina, *West Afr. J. Med.*, **22**, 110 (2003).
8. C. L. Hart, A. S. Ward, M. Haney, R. W. Foltin, *Exp. Clin. Psychopharmacol.*, **11**, 259 (2003).
9. И. В. Украинец, С. Г. Таран, О. В. Горохова, Н. А. Марусенко, С. Н. Коваленко, А. В. Туров, Н. И. Филимонова, С. М. Ивков, *ХГС*, 195 (1995).
10. П. А. Безуглый, И. В. Украинец, Н. Скаиф, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, *Фармаком*, № 3, 23 (2003).
11. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985.
12. H. Gunther, *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
13. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, *Struc. Correl.*, VCH, Weinheim, 1994, **2**, 741.
14. Jia-Hai Ye, Ke-Qing Ling, Yan Zhang, Ning Li, Jian-Hua Xu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2017 (1999).
15. E. V. L. da Cunha, J. A. Armstrong, A. I. Gray, D. C. R. Hockless, P. G. Waterman, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **46**, 1507 (1993).
16. V. B. Rybakov, V. V. Chernyshev, I. V. Ukrainets, P. A. Bezugly, L. V. Sidorenko, N. Skaif, *Acta Crystallogr.*, **E57**, 721 (2001).
17. Ю. В. Зефирова, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
18. П. А. Безуглый, И. В. Украинец, Н. Скаиф, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, *Журн. орг. фарм. хим.*, **1**, вып. 1–2, 51 (2003).
19. N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 147 (1990).
20. 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 в редакцию 09.03.2004