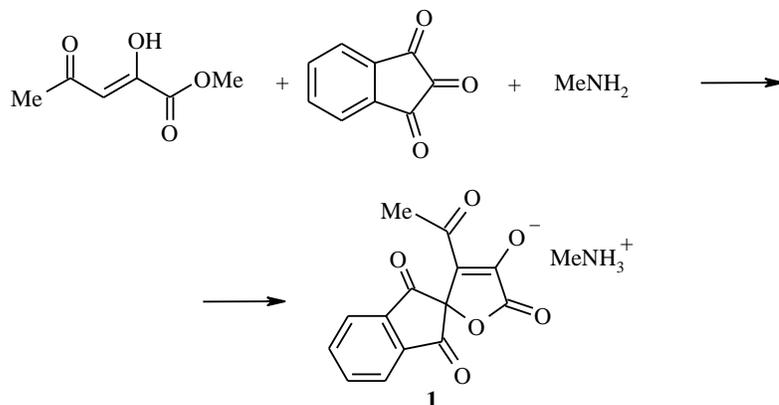


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

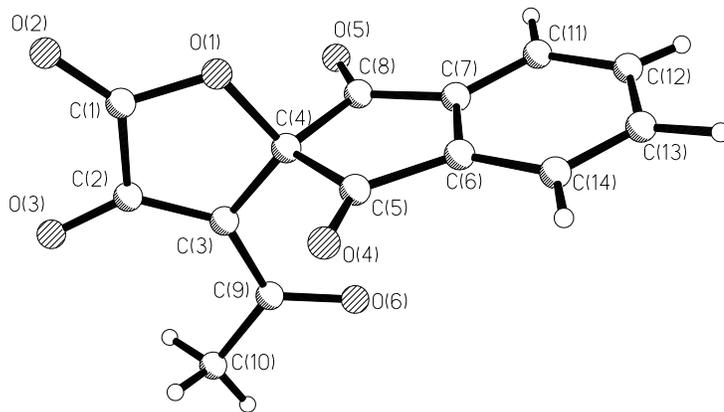
СИНТЕЗ 4-АЦЕТИЛ-2,1',3'-ТРИОКСОСПИРО- [2,5-ДИГИДРОФУРАН-5,2'-ИНДАН]-3-ОЛАТА МЕТИЛАММОНИЯ

Ключевые слова: 4-ацетил-2,1',3'-триоксоспиро[2,5-дигидрофуран-5,2'-индан]-3-олат метиламмония, метиловый эфир ацетилпировиноградной кислоты, нингидрин, метиламин, РСА.

Известно, что реакция метилового эфира ацетилпировиноградной кислоты со смесью ароматического альдегида и метиламина приводит к образованию 5-арил-4-ацетил-3-гидрокси-1-метил-3-пирролин-2-онов [1]. Нами обнаружено, что при смешении эквивалентных количеств метилового эфира ацетилпировиноградной кислоты, нингидрина и метиламина в диоксане при кратковременном нагревании образуется 4-ацетил-2,1',3'-три-оксоспиро[2,5-дигидрофуран-5,2'-индан]-3-олат метиламмония (**1**).



Полученное соединение **1** представляет собой бледно-желтое вещество, растворимое в обычных органических растворителях. В его спектре ЯМР ¹H присутствует мультиплет четырех ароматических протонов при 8.06, сигнал двух протонов группы NH и одного – группы OH в виде уширенного синглета при 7.67, синглет трех протонов метильной группы ацетильного остатка при 2.13 и сигнал метильной группы метиламина при 2.41 м. д.



Структура аниона **1**

В ИК спектре соединения **1** присутствуют полосы валентных колебаний карбонильных групп в положениях 5 и 10 (1720), лактонной карбонильной группы (1760), карбонильной группы боковой цепи (1630), енольной гидроксильной группы (3110) и связей NH при 3210 и 3500 см^{-1} .

В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона $[\text{M}]^+$ с m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 272 (4.80).

ИК спектры получены на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H на спектрометре Bruker DRX 500 (500.13 МГц) в DMSO-d_6 . Масс-спектры – на приборе MX-1320, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

4-Ацетил-2,1',3'-триоксоспиро[2,5-дигидрофуран-5,2'-индан]-3-олат метиламмония (1). Смесь 1.44 г (0.01 моль) метилового эфира ацетилпировиноградной кислоты, 1.96 г (0.01 моль) нингидрина в 10 мл диоксана нагревают до растворения и к полученному раствору, охлажденному до комнатной температуры добавляют 1.3 мл водного раствора метиламина. Реакционную смесь выдерживают 5–6 ч при ~ 20 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 1.7 г (56%), т. пл. 162–164 °С. Найдено, %: С 59.60, Н 4.25, N 4.51. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 59.41, Н 4.32, N 4.62.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 14.969(3)$, $b = 12.192(2)$, $c = 7.746(2)$ Å, $\beta = 92.91(3)^\circ$, $V = 1411.8(5)$ Å³, $M = 303.26$, $d_{\text{выч.}} = 1.427$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом 4-х круглом дифрактометре KM-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ сканирования на монохроматизированном $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($2\theta \leq 50.8^\circ$). Всего измерено 2629 отражений, из которых 2446 независимые [$R(\text{int}) = 0.0176$, $R(\sigma) = 0.0497$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0.112$ mm^{-1}). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [2] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнялись МНК только их позиционные параметры. Полноматричное анизотропное уточнение МНК по программе SHELXL-97 [3] завершено при $R1 = 0.0331$, $wR2 = 0.1058$ по 1336 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R1 = 0.0904$, $wR2 = 0.1064$ по всем 2446 отражениям.

Рентгеноструктурным исследованием установлено, что кристаллы **1** построены из анионов 4-ацетил-2,1',3'-триоксоспиро[2,5-дигидрофуран-5,2'-индан]-3-олата и катионов метиламина. Строение аниона **1** изображено на рисунке. Плоскость лактонного цикла ортогональна плоскости бициклического фрагмента. Плоскость ацетильной группы копланарна с плоскостью лактонного кольца. Торсионный угол $\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}\text{C}_{(9)}\text{O}_{(6)}$ равен 178.5° . В основном все длины связей в молекуле, включая двойную связь $\text{C}_{(2)}=\text{C}_{(3)}$ 1.368(3) Å,

хорошо согласуются с литературными данными[4]. Заметно укорочено расстояние между атомами $\text{O}_{(3)}$ и $\text{C}_{(2)}$ – 1.268(2) Å, что, вероятно, является следствием переноса протона от гидроксильной группы на атом азота метиламина, с образованием водородной связи типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Тип и параметры водородных связей в кристалле приведены ниже.

D–H \cdots A	d(D–H), Å	d(H..A), Å	\angle DHA, град	d(D..A) A, Å
N–(H-1)C \cdots O ₍₃₎ ¹	0.954	1.850	166.03	2.786
N–(H-1)A \cdots O ₍₃₎ ²	0.924	1.800	168.16	2.711
N–(H-1)B \cdots O ₍₅₎ ³	0.907	2.051	146.04	2.849

¹ $x, y + 1, z$.

² $x, -y+1/2, z+1/2$.

³ $-x+1, -y+1, -z$.

Кристалл состоит из чередующихся анионных и катионных слоев, параллельных плоскости bc элементарной ячейки. Анионы и катионы, связанные водородными связями типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_{(3)}$, образуют бесконечную цепочку, которая водородной связью $\text{N}-(\text{H}-1)\text{B}\cdots\text{O}_{(5)}$ связана с аналогичной цепью, размноженной центром симметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-96042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Л. Гейн, Е. В. Шумиловских, Э. В. Воронина, Р. Ф. Сараева, Л. Ф. Гейн, Б. И. Уграк, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОХ*, **64**, 1203 (1994).
2. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 343 (1993).
3. G. M. Sheldrick. *Shelx 97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Gottingen, Germany*, 2332 (1998).
4. F. H. Allen, O. Kennard, D. Watson, L. Brammer, G. Orpen, R. Taylor. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1 (1987).

В. Л. Гейн, Л. Ф. Гейн, Е. Д. Кузнецова, З. Г. Алиев^а

*Пермская государственная фармацевтическая
академия, Пермь 614990, Россия
e-mail: pfa@degasot.ru*

Поступило в редакцию 04.05.2004

*^аИнститут проблем химической физики
РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл.
e-mail: aliev@icp.ac.ru*

ХГС. – 2005. – № 2. – С. 288.
