

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТА  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 2(5H)-  
ФУРАНИЛИДЕНТИОКАРБАМИДОВ  
С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

К. С. АВЕТИСЯН<sup>1</sup>, Л. Х. ГАЛСТЯН<sup>1</sup>, Р. А. ТАМАЗЯН<sup>2</sup> и А. Г. АЙВАЗЯН<sup>2</sup>

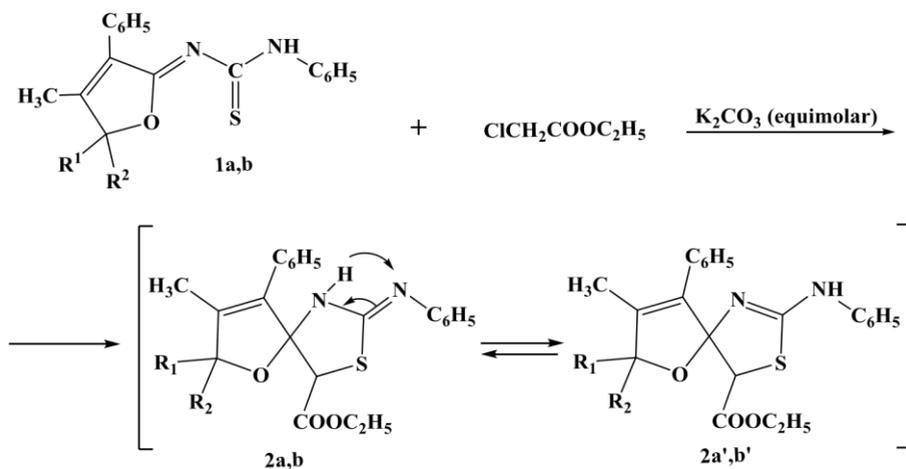
<sup>1</sup>Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1  
E-mail: k\_avetisyan@ysu.am

<sup>2</sup>Центр исследования строения молекулы Научно-технологического центра  
органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения  
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

Методом PCA определена структура продукта взаимодействия функционально замещенных 2(5H)-фуранилидентиокарбамидов с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты. Установлено, что продуктом является этиловый эфир 7,7,8-триметил-9-фенил-2-(фенилимино)-6-окса-3-тиа-1азаспиро[4,4]нон-8-ен-4-карбоновой кислоты.

Рис. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии 5,5-дизамещенных N-[4-метил-3фенилфуран-2(5H)-илиден]-N'-фенилтиокарбамидов (**1a,b**) с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты, в присутствии поташа и в среде ацетонитрила в соотношении реагентов 1:1:1 образуются спироциклические соединения (**2a,b**), в ЯМР<sup>1</sup>H спектрах которых сигнал протона NH группы проявляется в области 8-9 м.д. в виде двух широких сигналов, свидетельствующий о том, что вследствие прототропии между двумя атомами азота они могут существовать в экзо-(**2a,b**) и эндо-енаминной (**2a',b'**) таутомерных формах [1].



Однако по данным ЯМР<sup>1</sup>H невозможно однозначно определить наличие той или иной таутомерной формы. Для точного установления строения синтезированных соединений проведен РСА анализ соединения **2a**.

Молекулярная и кристаллическая структуры соединения **2a** однозначно определены методом РСА в рамках пространственной группы P2<sub>1</sub>/c. Результаты РСА показали, что длина связи C2-N24 равна 1.274 Å, что свидетельствует о ее ненасыщенном характере, т. е. соединение имеет экзоаминовую (**2a**) структуру и является этиловым эфиром 7,7,8-триметил-9-фенил-2-(фенилимино)-6-окса-3-тиа-1-азаспи-ро[4,4]нон-8-ен-4-карбоновой кислоты.

Конформационные расчеты циклических фрагментов показали, что все фенильные и дигидрофурановые кольца имеют плоскую конформацию, максимальное отклонение атомов от усредненных плоскостей не превышает 0,05 Å. Тиазолиновые кольца имеют конформацию полукресла. Структура молекулы соединения **2a** представлена на рис. 1.

Молекула имеет два центра асимметрии одной и той же хиральности (RR или SS). В независимой части элементарной ячейки имеются две симметрично неэквивалентные молекулы. Эти молекулы имеют ту же хиральность и одну и ту же Z-конфигурацию, чем объясняется наличие двух симметрично независимых молекул в структуре. Молекулы, связываясь друг с другом двумя водородными связями (N1-H1...N54 и N31-H31...N24), образуют димер (рис. 2).

При этом соответствующие межатомные расстояния и валентные углы этих двух молекул существенно не отличаются. Значимое отличие этих молекул относится к вращению фенильных групп (C10, C11, C12, C13, C14, C15) и (C40, C41, C42, C43, C44, C45) вокруг связи C9-C10 и C39-C40 с разницей почти в 20 градусов. В трехмерной упаковке моле-

кулы связь между димерами в основном обусловлена вандерваальсовыми взаимодействиями. В целом, в силу centrosymметричной пространственной группы  $P2_1/c$  структура является рацемической смесью димеров молекул с (RR, RR) и (SS, SS) конформацией.

### Экспериментальная часть

Для дифракционного эксперимента был отобран прозрачный кристалл соединения **2a** размером  $0.46 \times 0.42 \times 0.24$  мм. Дифракционные измерения проведены при комнатной температуре на автодифрактометре CAD-4 «Enraf-Nonius» (графитовый монохроматор,  $Mo-K_{\alpha}$  излучение,  $\theta/2\theta$ -сканирование). Параметры моноклинной элементарной ячейки определены и уточнены по 24 рефлексам с  $12.22 < \theta < 13.83$ :  $a = 20.782(4)$  Å,  $b = 12.895(3)$  Å,  $c = 17.268(4)$  Å,  $\beta = 92.22(3)$ ,  $V = 4624.1(18)$  Å<sup>3</sup>. В ходе эксперимента были измерены 13872 отражения в области  $-29 \leq h \leq 29$ ;  $-18 \leq k \leq 0$ ;  $0 \leq l \leq 24$ , из них 6993 независимых и наблюдаемых с критерием  $I > 2.0 \sigma(I)$ . Учет поглощения проведен по методу пси-сканов [ $T_{\min} = 0.55181$ ,  $T_{\max} = 0.57731$ ] [2]. Структура расшифрована прямым методом. Координаты атомов водорода частично определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели «наездника» со следующими условиями:  $C-H = 0.93 \div 0.98$  Å,  $U_{\text{iso}}(H) = 1.2 \div 1.5 U_{\text{eq}}(C)$ . Атомы водорода у азотов, участвующих в формировании водородных связей, определены из разностных синтезов Фурье и уточнены независимо. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном – для атомов водорода. Окончательные факторы расходимости были  $R = 0.0507$ ,  $wR2 = 0.1520$ . Все расчеты были проведены по комплексу программ SHELXTL [3].

Кристаллографические данные в формате CIF депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, номер депозита CCDC 1904654.

### ՖՈՒՆԿՅՈՒՆԱԼ ՏԵՂԵԿԱՎԱԾ

#### 2(5H)-ՖՈՒՐԱՆԻԼԻԴԵՆԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՔԼՈՐՔԱՅԱՆԱԹՎԻ ԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՅՈՒԹՅԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔԻ ՌԵՆՏԳԵՆ-ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ՆՇՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Ռ. Ա. ԹԱՄԱԶՅԱՆ և Ա. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

*ՌՍԱ մեթոդով որոշվել է ֆունկցիոնալ տեղակայված 2(5H)-ֆուրանիլիդենիթիոկարբամիդների և քլորքայախաթիվի էթիլ էսթերի փոխազդեցության արգասիքի կառուցվածքը: Հաստատվել է, որ այն իրենից ներկայացնում է 7,7,8-տիրմեթիլ-9-ֆենիլ-2-(ֆենիլիմինո)-6-օքսա-3-թիա-1-ազասպիրո[4,4]ոն-8-են-4-կարբոնաթիվի էթիլ էսթեր:*

**X-RAY STRUCTURAL STUDY OF THE PRODUCT  
OF THE INTERACTION OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED  
2(5H)-FURANYLIDENETHIOCARBAMIDES WITH ETHYL  
CHLOROACETATE**

**K. S. AVETISYAN<sup>1</sup>, L. Kh. GALSTYAN<sup>1</sup>, R. A. TAMAZYAN<sup>2</sup> and A. G. AYVAZYAN<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: k\_avetisyan@ysu.am

<sup>2</sup>The Scientific Technological Centre of Organic  
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA

26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

The structure of the product of the interaction of functionally substituted 2(5H)-furylidene thiocarbamides with ethyl chloroacetate was determined by X-ray structural analysis. It is established that the product is ethyl 7,7,8-trimethyl-9-phenyl-2-(phenylimino)-6-oxa-3-thia-1azaspiro[4.4]non-8-ene-4-carboxylate.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Аветисян К.С., Галстян Л.Х.* // ЖОрХ, 2019, т. 55, с. 974 // Avetisyan K.S., Galstyan L.Kh. // Russ. J. Org. Chem., 2019, v. 55, p. 1075. doi: 10.1134/S1070428019070091.
- [2] *North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S.* // Acta Cryst., 1968, A24, p. 351. doi.org/10.1107/S0567739468000707.
- [3] *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst., 2015, C71, p. 3. doi.org/10.1107/S2053229614024218.