

И. В. Украинец, Е. А. Таран, О. В. Шишкін^a, О. В. Горохова,
С. Г. Таран, Джарадат Нидаль Амин, А. В. Туров^b

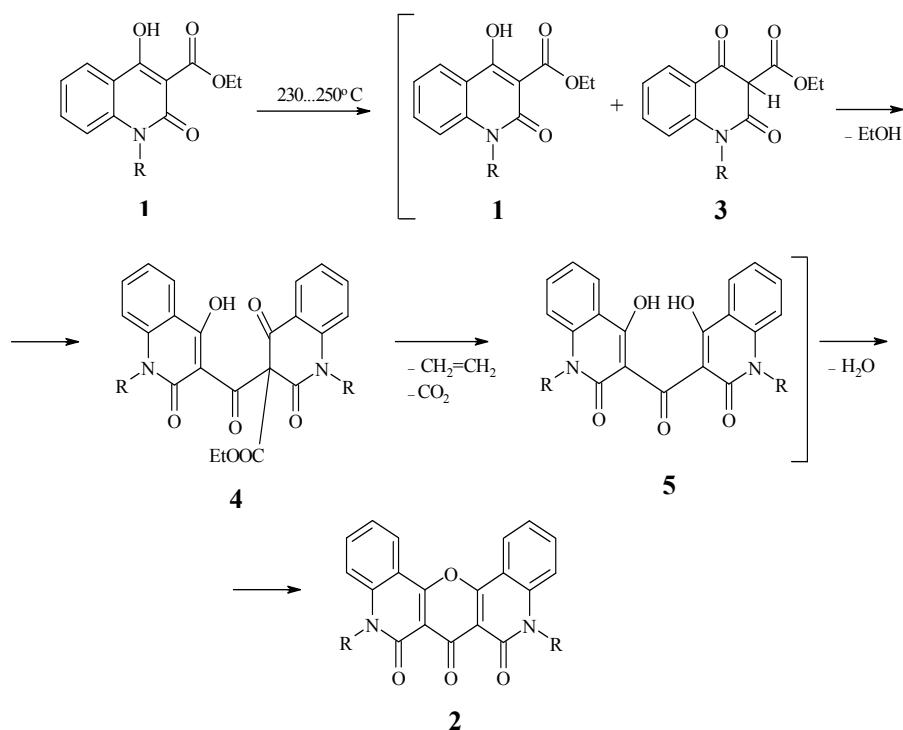
4-ОКСИХИНОЛОНЫ-2

43*. ТЕРМОЛИЗ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 1-R-2-ОКСО-4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Этиловые эфиры 1-R-2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновых кислот в условиях термолиза превращаются в 5,9-ди-R-6,7,8-триоксихинолино[3,4-*b*;3',4'-*e*]-4Н-пираны. Проведено рентгеноструктурное исследование одного из синтезированных соединений.

Ключевые слова: 3-карбэтокси-4-оксихинолон-2, хинолинопиран, термолиз, рентгеноструктурный анализ.

Ранее нами уже отмечалась возможность осуществления конденсации Кляйзена [2] и ее внутримолекулярного варианта — реакции Дикмана [3] в условиях термолиза без применения основных катализаторов. Еще одним интересным примером термически активированной сложноэфирной конденсации является термолиз этиловых эфиров 1-R-2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновых кислот **1**. Как оказалось, при их нагревании до 230—250 °C с



2 a R = H, **b** R = Me, **c** R = Et

высокими выходами могут быть получены новые продукты, в образовании

* Сообщение 42. см. [1].

которых, по данным масс-спектрометрии, принимают участие по крайней мере две молекулы исходного эфира, причем, судя по спектрам ЯМР ^1H , эти соединения имеют симметричное строение. Рентгеноструктурное исследование, проведенное на примере N-этильного производного, подтвердило эти данные и, кроме того, позволило установить, что изучаемые вещества представляют собой 5,9-ди-R-6,7,8-триоксодихинолино[3,4-*b*;3',4'-*e*]-4Н-пираны **2**. Формирование таких конденсированных систем, очевидно, можно объяснить способностью 2-оксо-4-гидроксихинолинов существовать при повышенных температурах в различных таутомерных формах [4]. Значительный вклад в резонансный гибрид одной из них — 2,4-диоксоформы **3** — обуславливает возможность межмолекулярного ацилирования, приводящего к карбонилдихинолину **4**, за которым следует обычное пиролитическое разложение второй этоксикарбонильной группировки (вероятно, в виде этилена и CO_2 [5]) и последующее необратимое замыкание пиранового кольца.

Рентгеноструктурным исследованием (табл. 1—3) установлено, что в независимой части элементарной ячейки кристалла соединения **2c** находится две молекулы (А и Б), которые отличаются строением пирановых и пиридоновых фрагментов. Пиридоновые циклы молекулы Б плоские, а в молекуле А находятся в конформации софы (отклонения атомов $\text{C}_{(14)}$ и $\text{C}_{(18)}$ от среднеквадратичных плоскостей остальных атомов цикла составляют 0.06 и –0.07 Å соответственно). Пирановые кольца обеих молекул находятся в конформации ванны, но с различной степенью складчатости. Отклонения атомов $\text{C}_{(16)}$ и $\text{O}_{(1)}$ от среднеквадратичных плоскостей остальных атомов цикла составляют –0.09 Å (А), -0.17 Å (Б) и –0.05 Å (А), –0.08 Å (Б) соответственно. Атомы $\text{O}_{(2)}$, $\text{O}_{(4)}$ и $\text{O}_{(3)}$ отклоняются в противоположные стороны относительно средней плоскости обеих молекул.

Этильные группы повернуты относительно связей $\text{C}_{(19)}—\text{N}_{(2)}$ и $\text{C}_{(13)}—\text{N}_{(1)}$ (торсионные углы $\text{C}_{(19)}—\text{N}_{(2)}—\text{C}_{(20)}—\text{C}_{(21)}$ 82.3(3) $^\circ$ (А), 90.2(2) $^\circ$ (Б), $\text{C}_{(13)}—\text{N}_{(1)}—\text{C}_{(22)}—\text{C}_{(23)}$ –75.1(2) $^\circ$ (А), –80.8(3) $^\circ$ (Б)).

Отталкивание между алкильными заместителями при атомах $\text{N}_{(1)}$, $\text{N}_{(2)}$ и $\text{O}_{(2)}$, $\text{O}_{(4)}$ (укороченные внутримолекулярные контакты $\text{H}_{(22a)}…\text{O}_{(2)}$ 2.26 Å (А), 2.01 Å (Б), $\text{H}_{(20b)}…\text{O}_{(4)}$ 2.30 Å (А), 2.31 Å (Б), сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.45 Å [6]) приводит к удлинению связей $\text{N}_{(1)}—\text{C}_{(13)}$ 1.390(2) Å (А), 1.389(3) Å (Б), $\text{N}_{(2)}—\text{C}_{(19)}$ 1.393(3) Å (А), 1.388(3) Å (Б) по сравнению со средним значением 1.371 Å [7] и $\text{N}_{(1)}—\text{C}_{(14)}$ 1.398(3) Å (А), 1.397(3) Å (Б), $\text{N}_{(2)}—\text{C}_{(18)}$ 1.397(3) Å (А), 1.400(3) Å (Б) (среднее значение 1.355 Å). Аналогичные эффекты наблюдались в других N-алкильных производных хинолона-2 [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений записаны на приборе Bruker WP-100 SY в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры регистрировали на квадрупольном спектрометре Finnigan MAT Incos 50 в режиме полного сканирования в диапазоне 33—700 m/z , ионизация электронным ударом 70 эВ, прямой ввод, скорость нагрева ~5 °C/с. Этиловые эфиры 1-R-2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновых кислот **1a—c** получены по методике [9].

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA} \times 10^3$) в структуре пирана 2с

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{жкб}
N ₍₁₎	8413(2)	11673(2)	4479(1)	40(1)
N ₍₂₎	11260(2)	7774(2)	2006(1)	44(1)
O ₍₁₎	8781(1)	8406(1)	3530(1)	42(1)
O ₍₂₎	9897(2)	12589(2)	3760(2)	63(1)
O ₍₃₎	10688(2)	11017(2)	2444(2)	80(1)
O ₍₄₎	11784(2)	9542(2)	1682(2)	64(1)
C ₍₁₎	10622(2)	5788(2)	2239(2)	49(1)
C ₍₂₎	9871(2)	4927(2)	2582(2)	55(1)
C ₍₃₎	8988(2)	5109(2)	3031(2)	56(1)
C ₍₄₎	8872(2)	6177(2)	3155(2)	49(1)
C ₍₅₎	9635(2)	7080(2)	2824(2)	39(1)
C ₍₆₎	9594(2)	8247(2)	2985(2)	36(1)
C ₍₇₎	8721(2)	9525(2)	3832(2)	37(1)
C ₍₈₎	7901(2)	9599(2)	4465(2)	37(1)
C ₍₉₎	7237(2)	8619(2)	4776(2)	43(1)
C ₍₁₀₎	6444(2)	8730(2)	5367(2)	48(1)
C ₍₁₁₎	6290(2)	9817(2)	5670(2)	49(1)
C ₍₁₂₎	6928(2)	10797(2)	5391(2)	45(1)
C ₍₁₃₎	7749(2)	10705(2)	4779(2)	38(1)
C ₍₁₄₎	9284(2)	11658(2)	3919(2)	42(1)
C ₍₁₅₎	9396(2)	10473(2)	3542(2)	39(1)
C ₍₁₆₎	10184(2)	10283(2)	2839(2)	45(1)
C ₍₁₇₎	10290(2)	9106(2)	2636(2)	39(1)
C ₍₁₈₎	11155(2)	8853(2)	2067(2)	44(1)
C ₍₁₉₎	10512(2)	6880(2)	2342(2)	40(1)
C ₍₂₀₎	12258(2)	7630(2)	1597(2)	57(1)
C ₍₂₁₎	11833(3)	6687(3)	414(2)	82(1)
C ₍₂₂₎	8181(2)	12781(2)	4738(2)	50(1)
C ₍₂₃₎	6999(2)	12431(3)	3985(2)	63(1)
N ₍₁₎	6395(2)	5358(2)	6986(1)	44(1)
N ₍₂₎	3210(2)	951(2)	9313(1)	43(1)
O ₍₁₎	3850(1)	3983(1)	8525(1)	42(1)
O ₍₂₎	6714(2)	3629(2)	6586(2)	64(1)
O ₍₃₎	5187(1)	1647(2)	7024(1)	51(1)
O ₍₄₎	4583(2)	568(2)	8490(2)	69(1)
C ₍₁₎	1748(2)	1369(2)	10225(2)	51(1)
C ₍₂₎	1196(2)	2105(2)	10553(2)	58(1)
C ₍₃₎	1439(2)	3151(2)	10314(2)	55(1)
C ₍₄₎	2261(2)	3457(2)	9739(2)	46(1)
C ₍₅₎	2843(2)	2715(2)	9384(2)	37(1)
C ₍₆₎	3668(2)	2953(2)	8747(2)	36(1)
C ₍₇₎	4690(2)	4371(2)	7986(2)	37(1)
C ₍₈₎	4901(2)	5548(2)	7930(2)	39(1)
C ₍₉₎	4283(2)	6225(2)	8368(2)	46(1)
C ₍₁₀₎	4534(2)	7357(2)	8299(2)	55(1)
C ₍₁₁₎	5426(2)	7845(2)	7813(2)	55(1)
C ₍₁₂₎	6049(2)	7211(2)	7391(2)	50(1)
C ₍₁₃₎	5793(2)	6037(2)	7426(2)	42(1)
C ₍₁₄₎	6160(2)	4179(2)	6998(2)	43(1)
C ₍₁₅₎	5247(2)	3679(2)	7540(2)	38(1)
C ₍₁₆₎	4926(2)	2436(2)	7587(2)	38(1)
C ₍₁₇₎	4205(2)	2218(2)	8359(2)	38(1)
C ₍₁₈₎	4034(2)	1187(2)	8697(2)	45(1)
C ₍₁₉₎	2600(2)	1656(2)	9636(2)	40(1)
C ₍₂₀₎	3003(2)	-123(2)	9603(2)	52(1)
C ₍₂₁₎	1978(3)	-1370(2)	8736(2)	73(1)
C ₍₂₂₎	7341(2)	5872(3)	6469(2)	60(1)
C ₍₂₃₎	6795(3)	5597(3)	5305(2)	72(1)

Таблица 2

Длины связей (ω) в структуре пирана 2с

Связь	$l, \text{\AA}$	Связь	$l, \text{\AA}$
N ₍₁₎ —C ₍₁₃₎	1.390(2)	N ₍₁₎ —C ₍₁₄₎	1.398(3)
N ₍₁₎ —C ₍₂₂₎	1.475(3)	N ₍₂₎ —C ₍₁₉₎	1.393(3)
N ₍₂₎ —C ₍₁₈₎	1.397(3)	N ₍₂₎ —C ₍₂₀₎	1.474(3)
O ₍₁₎ —C ₍₆₎	1.360(2)	O ₍₁₎ —C ₍₇₎	1.363(2)
O ₍₂₎ —C ₍₁₄₎	1.220(2)	O ₍₃₎ —C ₍₁₆₎	1.217(2)
O ₍₄₎ —C ₍₁₈₎	1.220(2)	C ₍₁₎ —C ₍₂₎	1.374(3)
C ₍₁₎ —C ₍₁₉₎	1.401(3)	C ₍₂₎ —C ₍₃₎	1.381(3)
C ₍₃₎ —C ₍₄₎	1.369(3)	C ₍₄₎ —C ₍₅₎	1.402(3)
C ₍₅₎ —C ₍₁₉₎	1.403(3)	C ₍₅₎ —C ₍₆₎	1.434(3)
C ₍₆₎ —C ₍₁₇₎	1.353(3)	C ₍₇₎ —C ₍₁₅₎	1.367(3)
C ₍₇₎ —C ₍₈₎	1.420(3)	C ₍₈₎ —C ₍₁₃₎	1.410(3)
C ₍₈₎ —C ₍₉₎	1.411(3)	C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	1.363(3)
C ₍₁₀₎ —C ₍₁₁₎	1.388(3)	C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎	1.374(3)
C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	1.406(3)	C ₍₁₄₎ —C ₍₁₅₎	1.473(3)
C ₍₁₅₎ —C ₍₁₆₎	1.477(3)	C ₍₁₆₎ —C ₍₁₇₎	1.477(3)
C ₍₁₇₎ —C ₍₁₈₎	1.472(3)	C ₍₂₀₎ —C ₍₂₁₎	1.504(4)
C ₍₂₂₎ —C ₍₂₃₎	1.512(3)	N _(1') —C _(13')	1.389(3)
N _(1') —C _(14')	1.397(3)	N _(1') —C _(22')	1.478(3)
N _(2') —C _(19')	1.388(3)	N _(2') —C _(18')	1.400(3)
N _(2') —C _(20')	1.473(3)	O _(1') —C ₍₇₎	1.369(2)
O _(1') —C ₍₆₎	1.370(2)	O _(2') —C _(14')	1.219(3)
O _(3') —C _(16')	1.213(2)	O _(4') —C _(18')	1.222(3)
C _(1') —C ₍₂₎	1.359(3)	C _(1') —C ₍₁₉₎	1.407(3)
C _(2') —C _(3')	1.389(3)	C _(3') —C _(4')	1.369(3)
C _(4') —C _(5')	1.401(3)	C _(5') —C _(19')	1.415(3)
C _(5') —C _(6')	1.423(3)	C _(6') —C ₍₁₇₎	1.356(3)
C _(7') —C _(15')	1.357(3)	C _(7') —C _(8')	1.428(3)
C _(8') —C _(9')	1.404(3)	C _(8') —C _(13')	1.412(3)
C _(9') —C _(10')	1.369(3)	C _(10') —C _(11')	1.393(3)
C _(11') —C _(12')	1.367(3)	C _(12') —C _(13')	1.400(3)
C _(14') —C _(15')	1.470(3)	C _(15') —C _(16')	1.477(3)
C _(16') —C _(17')	1.480(3)	C _(17') —C _(18')	1.470(3)
C _(20') —C _(21')	1.501(3)	C _(22') —C _(23')	1.518(4)

6,7,8-Триоксодихинолино[3,4-*b*;3',4'-*e*]-4Н-пиран (2а). Выдерживают 2.33 г (0.01 моль) этилового эфира 1Н-2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты (**1а**) на металлической бане при 250 °C в течение 15 мин. Охлаждают, промывают спиртом, сушат. Выход 1.62 г (98%). Т. пл. > 360 °C (ДМФА). Спектр ЯМР ¹H: 11.54 (2H, с, NH); 8.46 (2H, д, 1,13-H); 7.83 (2H, т, 3,11-H); 7.63 (2H, д, 4,10-H); 7.37 м. д. (2H, т, 2,12-H). Масс-спектр, *m/z* (относительная интенсивность, %): 330 (32) [M]⁺, 302 (44), 274 (10), 44 (56), 39 (100). Найдено, %: C 69.21; H 3.10; N 8.34. C₁₉H₁₀N₂O₄. Вычислено, %: C 69.09; H 3.05; N 8.48.

5,9-Диметил-6,7,8-триоксодихинолино[3,4-*b*;3',4'-*e*]-4Н-пиран (2б) получают аналогично. Выход 96%. Т. пл. > 360 °C (ДМФА). Спектр ЯМР ¹H: 8.48 (2H, д, 1,13-H); 7.84 (2H, т, 3,11-H); 7.66 (2H, д, 4,10-H); 7.41 (2H, т, 2,12-H); 3.58 м. д. (6H, с, Me). Масс-спектр: 358 (36) [M]⁺, 329 (100). Найдено, %: C 70.28; H 3.99; N 7.84. C₂₁H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: C 70.39; H 3.94; N 7.82.

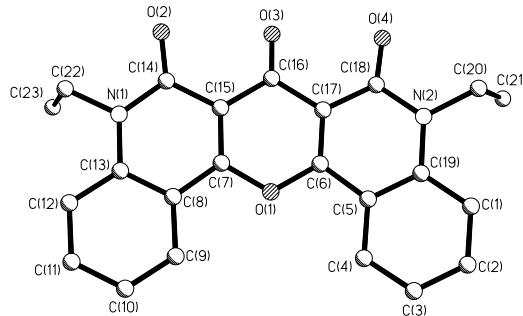
5,9-Диэтил-6,7,8-триоксодихинолино[3,4-*b*;3',4'-*e*]-4Н-пиран (2с) получают аналогично. Выход 94%. Т. пл. > 360 °C (ДМФА). Спектр ЯМР ¹H: 8.48 (2H, д, 1,13-H); 7.86 (2H, т, 3,11-H); 7.65 (2H, д, 4,10-H); 7.44 (2H, т, 2,12-H); 4.29 (4H, к, NCH₂); 1.29 м. д. (6H, т, Me). Масс-спектр: 386 (100) [M]⁺, 357 (61), 343 (12), 315 (33). Найдено, %: C 71.43; H 4.67; N 7.29. C₂₃H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: C 71.49; H 4.70; N 7.25.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллическая система пирана **2с** триклинная; при 20 °C *a* = 12.555(3), *b* = 12.617(3), *c* = 13.630(3) Å, α = 110.43(2) $^\circ$, β = 95.82(2) $^\circ$, γ = 114.32(2) $^\circ$, *V* = 1766.1(7) Å³, *d*_{выч} = 1.453 г/см³, пространственная группа P1, *Z* = 4.

Таблица 3

Валентные углы ($\text{I} \square \square$) в структуре пирана 2с

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
$\text{C}_{(13)}-\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(14)}$	124.1(2)	$\text{C}_{(13)}-\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(22)}$	118.9(2)
$\text{C}_{(14)}-\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(22)}$	117.0(2)	$\text{C}_{(19)}-\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(18)}$	123.8(2)
$\text{C}_{(19)}-\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(20)}$	119.7(2)	$\text{C}_{(18)}-\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(20)}$	116.5(2)
$\text{C}_{(6)}-\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(7)}$	119.7(2)	$\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(19)}$	120.5(2)
$\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$	121.2(2)	$\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(2)}$	119.4(2)
$\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}$	120.7(2)	$\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(19)}$	119.9(2)
$\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$	122.9(2)	$\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$	117.1(2)
$\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(6)}-\text{O}_{(1)}$	123.2(2)	$\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(5)}$	123.8(2)
$\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(5)}$	113.0(2)	$\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(15)}$	122.2(2)
$\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}$	113.7(2)	$\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}$	124.2(2)
$\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(9)}$	119.6(2)	$\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(7)}$	117.4(2)
$\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(7)}$	123.0(2)	$\text{C}_{(10)}-\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(8)}$	120.5(2)
$\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(10)}-\text{C}_{(11)}$	119.9(2)	$\text{C}_{(12)}-\text{C}_{(11)}-\text{C}_{(10)}$	121.3(2)
$\text{C}_{(11)}-\text{C}_{(12)}-\text{C}_{(13)}$	120.0(2)	$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(12)}$	122.0(2)
$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(8)}$	119.3(2)	$\text{C}_{(12)}-\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(8)}$	118.7(2)
$\text{O}_{(2)}-\text{C}_{(14)}-\text{N}_{(1)}$	120.1(2)	$\text{O}_{(2)}-\text{C}_{(14)}-\text{C}_{(15)}$	123.4(2)
$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(14)}-\text{C}_{(15)}$	116.4(2)	$\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(14)}$	118.3(2)
$\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(16)}$	120.2(2)	$\text{C}_{(14)}-\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(16)}$	121.5(2)
$\text{O}_{(3)}-\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(15)}$	123.2(2)	$\text{O}_{(3)}-\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(17)}$	122.7(2)
$\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(17)}$	114.1(2)	$\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(18)}$	119.0(2)
$\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(16)}$	120.0(2)	$\text{C}_{(18)}-\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(16)}$	121.1(2)
$\text{O}_{(4)}-\text{C}_{(18)}-\text{N}_{(2)}$	120.0(2)	$\text{O}_{(4)}-\text{C}_{(18)}-\text{C}_{(17)}$	123.7(2)
$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(18)}-\text{C}_{(17)}$	116.3(2)	$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(1)}$	122.1(2)
$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(5)}$	119.7(2)	$\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(5)}$	118.2(2)
$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(20)}-\text{C}_{(21)}$	112.8(2)	$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(22)}-\text{C}_{(23)}$	111.9(2)
$\text{C}_{(13)}-\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(14')}$	123.6(2)	$\text{C}_{(13)}-\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(22')}$	120.2(2)
$\text{C}_{(14)}-\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(22)}$	116.2(2)	$\text{C}_{(19)}-\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(18)}$	123.8(2)
$\text{C}_{(19)}-\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(20)}$	120.4(2)	$\text{C}_{(18)}-\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(20)}$	115.8(2)
$\text{C}_{(7)}-\text{O}_{(1')}-\text{C}_{(6)}$	119.5(2)	$\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(19)}$	120.5(2)
$\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$	121.7(2)	$\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(2)}$	119.5(2)
$\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}$	120.4(2)	$\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(19)}$	120.1(2)
$\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$	123.0(2)	$\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$	116.9(2)
$\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(6)}-\text{O}_{(1')}$	122.2(2)	$\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(5)}$	124.0(2)
$\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(5')}$	113.8(2)	$\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(7)}-\text{O}_{(1')}$	122.3(2)
$\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8')}$	124.1(2)	$\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8')}$	113.7(2)
$\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(13)}$	120.2(2)	$\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(7)}$	123.0(2)
$\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(8)}-\text{C}_{(7)}$	116.9(2)	$\text{C}_{(10)}-\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(8)}$	120.3(2)
$\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(10)}-\text{C}_{(11)}$	119.5(2)	$\text{C}_{(12)}-\text{C}_{(11)}-\text{C}_{(10)}$	121.4(2)
$\text{C}_{(11)}-\text{C}_{(12)}-\text{C}_{(13)}$	120.5(2)	$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(12)}$	121.9(2)
$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(8')}$	119.9(2)	$\text{C}_{(12)}-\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(8')}$	118.2(2)
$\text{O}_{(2)}-\text{C}_{(14)}-\text{N}_{(1')}$	120.1(2)	$\text{O}_{(2')}-\text{C}_{(14)}-\text{C}_{(15')}$	123.3(2)
$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(14)}-\text{C}_{(15')}$	116.7(2)	$\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(15')}-\text{C}_{(14')}$	118.8(2)
$\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(15')}-\text{C}_{(16')}$	120.3(2)	$\text{C}_{(14)}-\text{C}_{(15')}-\text{C}_{(16')}$	120.8(2)
$\text{O}_{(3)}-\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(15')}$	123.7(2)	$\text{O}_{(3)}-\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(17)}$	123.0(2)
$\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(17)}$	113.3(2)	$\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(18)}$	118.9(2)
$\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(16')}$	120.3(2)	$\text{C}_{(18)}-\text{C}_{(17)}-\text{C}_{(16')}$	120.8(2)
$\text{O}_{(4)}-\text{C}_{(18)}-\text{N}_{(2')}$	119.9(2)	$\text{O}_{(4)}-\text{C}_{(18)}-\text{C}_{(17)}$	123.8(2)
$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(18)}-\text{C}_{(17)}$	116.2(2)	$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(1)}$	122.4(2)
$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(5')}$	119.7(2)	$\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(19)}-\text{C}_{(5')}$	117.9(2)
$\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(20)}-\text{C}_{(21')}$	110.9(2)	$\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(22)}-\text{C}_{(23')}$	112.2(2)



Строение соединения **2c**

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 5960 независимых отражений ($R_{int} = 0.03$) измерены на автоматическом дифрактометре Siemens P3/PC (λ MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{max} = 50^\circ$). Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS [10]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника" с фиксированным $U_{iso} = nU_{eq}$ неводородного атома, связанного с данным атомом водорода ($n = 1.5$ для метильных групп и 1.2 для остальных атомов водорода). Уточнение по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов проведено до $wR_2 = 0.128$ ($R_1 = 0.051$ по 4198 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.07$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Украинец, Е. А. Таран, О. В. Горохова, Джарадат Нидаль Амин, Л. Н. Воронина, И. В. Порохняк, *XTC*, № 3, 409 (2000).
2. V. Ukrainianets, P. A. Bezugly, V. I. Treskach, S. G. Taran, O. V. Gorokhova, *Tetrahedron*, **50**, 10331 (1994).
3. И. В. Украинец, С. Г. Таран, П. А. Безуглый, О. А. Евтифеева, *XTC*, № 9, 1219 (1993).
4. И. В. Украинец, С. Г. Таран, О. В. Горохова, И. В. Горлачева, П. А. Безуглый, А. В. Туров, *XTC*, № 8, 1104 (1996).
5. П. Сайкс, *Механизмы реакций в органической химии*, Химия, Москва, 1991.
6. Ю. В. Зефиров, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **64**, № 5, 446 (1995).
7. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Structure correlation*, VCH, Weinheim, 1994, **2**, 926.
8. Ru-Ji Wang, Hong-Gen Wang, T. Matsuura, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1481 (1991).
9. И. В. Украинец, О. В. Горохова, С. Г. Таран, П. А. Безуглый, А. В. Туров, Н. А. Марусенко, О. А. Евтифеева, *XTC*, № 7, 958 (1994).
10. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS. PC Version*. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data, 1994, Rev. 5.02.

Национальная фармацевтическая академия
Украины, Харьков 310002
e-mail: igor@uiv.kharkov.ua

Поступило в редакцию 21.12.98

^aИнститут монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001

^бКиевский университет им. Тараса Шевченко,
Киев 252033, Украина