

И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, С. В. Шишкина^а, А. В. Туров^б

4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

118*. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-БРОММЕТИЛ-5-ОКСО-1,2-ДИГИДРО-5Н-ОКСАЗОЛО[3,2-*a*]ХИНОЛИН-4- КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА

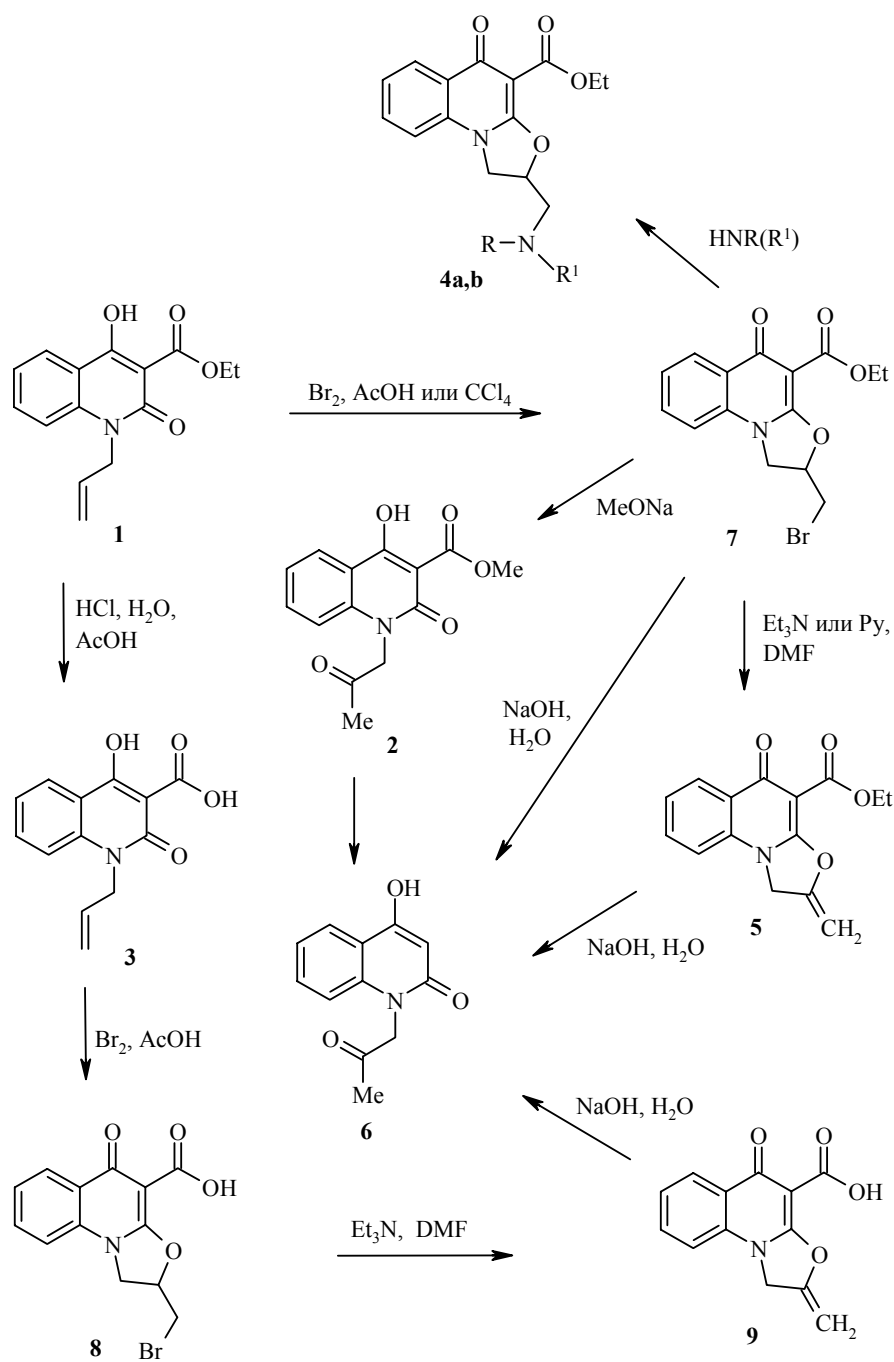
Бромирование N-аллилзамещенных 4-гидроксихинолин-2-онов молекулярным бромом в уксусной кислоте или четыреххлористом углеводе сопровождается замыканием пятичленного оксазольного цикла и приводит к 2-бромметил-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]хинолинам.

Ключевые слова: оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновая кислота, бромирование, гетероциклизация, гидролиз, РСА.

Обесцвечивание брома хорошо известно в органической химии в качестве одного из классических тестов на ненасыщенную связь [2]. Реакции этого типа протекают легко и без применения каких-либо катализаторов. Именно так ведет себя в условиях рассматриваемой реакции этиловый эфир 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**1**), и первоначально предполагалось, что его бромирование представляет собой обычное присоединение галогена по двойной связи аллильного фрагмента, приводящее к образованию 2,3-дибромпропильного производного [3]. Основным аргументом в пользу такого вывода послужил тот факт, что после обработки полученного соединения избытком метилата натрия в метаноле с последующим подкислением реакционной смеси водной хлористоводородной кислотой был получен метиловый эфир 1-ацетонил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**2**), строение которого подтверждено данными РСА [1]. Вполне предсказуемая переэтерификация и, главное, хорошо известная способность вицинальных дибромидов в присутствии сильных оснований легко дегидробромироваться в ацетилены с терминальной тройной связью, которые, в свою очередь, в кислой среде гидратируются по Кучерову до соответствующих кетонов [4], достаточно логично объясняли результаты эксперимента.

Однако дальнейшие исследования заставили усомниться в том, что N-аллилзамещенный эфир **1** действительно бромруется до 4-гидрокси-1-(2,3-дибромпропил)-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидрохинолина.

* Сообщение 117 см. [1].



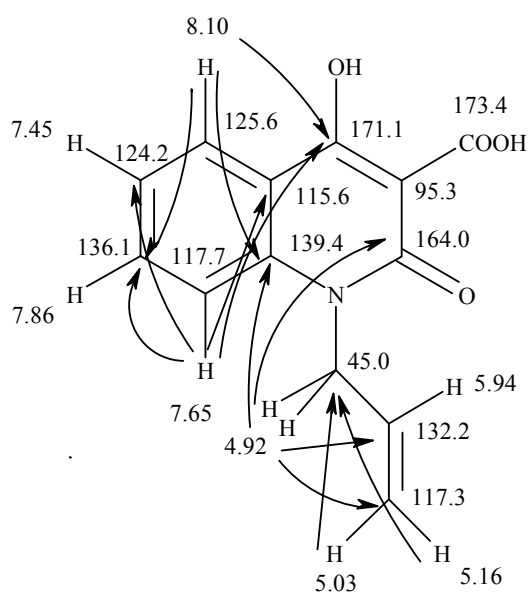
4 a R = Me, R¹ = Bu, **b** R = R¹ = Pr

Во-первых, продукт бромирования оказался крайне устойчивым к гидролизу в смеси хлористоводородной и уксусной кислот с низким содержанием воды, что нехарактерно для такого класса соединений. Как известно [5], этиловые эфиры 1-R-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот в указанных условиях гидролизуются без осложнений

и пример получения кислоты **3** подтверждает это еще раз. Во-вторых, взаимодействие с менее сильными, чем метилат натрия, основаниями приводит к совершенно иным соединениям, а именно производным оксазоло[3,2-*a*]хинолина. При использовании диалкиламинов ими оказались этиловые эфиры 2-диалкиламинометил- **4a, b**, а в случае триэтиламина или пиридина – 2-метилен- (**5**) 5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]-хинолин-4-карбоновых кислот.

При изучении строения синтезированных соединений методом спектроскопии ЯМР особый интерес представляют аллильные производные – кислота **3** и эфир **5**. Обусловлен такой интерес, прежде всего, возникающими при интерпретации сигналов олефиновых протонов сложностями, для решения которых необходимо применение специальных приемов ЯМР. Например, спектр ЯМР ^1H N-аллилзамещенной кислоты **3** в целом полностью соответствует предложенной формуле. В области 8.10–4.92 м. д. он содержит четыре сигнала ароматических протонов, отвечающие ядру 4-гидроксихинолона-2, и четыре сигнала N-аллильного заместителя. Для однозначного отнесения сигналов этих протонов во внимание принимались как их мультиплетность, так и данные спектра COSY, в котором найдены кросс-пики между дублетом при 8.10 и триплетом при 7.45, а также дублетом при 7.65 и триплетом при 7.86 м. д. Сигналы аллильного фрагмента включают синглет N-метиленовой группы и три сигнала непредельных протонов. Один из них, а именно сигнал СН имеет сложную мультиплетную структуру и располагается при 5.94 м. д. Спиново-связанные с ним сигналы олефиновых протонов имеют вид характерных дублетов с КССВ 10 и 17 Гц, отвечающих *цис*- и *транс*-протону, соответственно, при 5.16 и 5.03 м. д. Таким образом, отнесение сигналов в спектре ЯМР ^1H кислоты **3** сомнений не вызывает. Вместе с данными гетероядерного корреляционного спектра НМРС это обстоятельство позволяет сделать отнесения сигналов, связанных с протонами атомов углерода, и в спектре ЯМР ^{13}C (табл. 1). Отнесения четвертичных атомов углерода можно сделать на основании полученных корреляций в спектре НМВС. Так, имеющиеся корреляции между протонами бензольного кольца и атомами углерода позволяют отнести сигналы $\text{C}_{(4a)}$ и $\text{C}_{(8a)}$ – химические сдвиги этих атомов составляют 115.6 и 139.4 м. д. соответственно.

Отнесение сигнала $\text{C}_{(4)}$, связанного с гидроксильной группой, следует из наличия корреляции с протоном Н-5 и ω -взаимодействия с протоном Н-8. Карбонильный атом $\text{C}_{(2)}$ можно отнести по корреляции с протонами группы N–CH₂. Наличие этой корреляции, а также корреляции между протонами N–CH₂ и атомом $\text{C}_{(8a)}$ доказывает также расположение аллильного заместителя при атоме N₍₁₎. Единственный углеродный сигнал, для которого не найдено корреляций с протонами, это сигнал при 95.3 м. д. Его следует отнести к атому $\text{C}_{(3)}$. Обращает на себя внимание, что этот сигнал находится в аномально сильном поле, что, вероятнее всего, связано со специфическими электронными эффектами в молекуле данного соединения. Следует отметить, что кислота **3** в растворе ДМСО недостаточно устойчива. Уже через 1 сут в спектре появляются сигналы продукта превращения, строение которого существенно отличается от



Т а б л и ц а 1

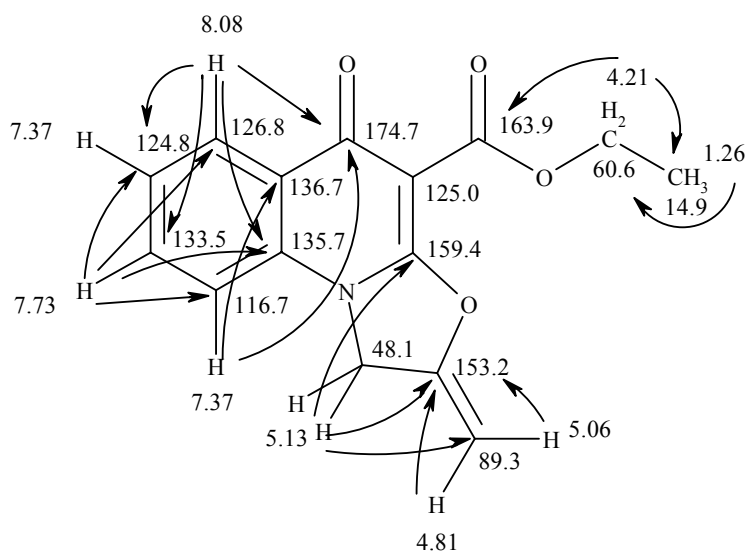
**Полный перечень корреляций,
найденных для N-аллилзамещенной кислоты 3**

δ , м. д.	HMQC	HMBC
8.10	125.6	139.4; 136.1; 171.1
7.86	136.1	139.4; 125.6; 117.7
7.65	117.7	136.1; 124.2; 115.6; 171.1
7.45	124.2	139.4; 132.2; 125.6; 117.7; 115.6
5.94	132.2	45.0
5.16	117.3	45.0
5.03	117.3	45.0
4.92	45.0	139.4; 132.2; 117.3; 164.0

исходного соединения, что, очевидно, можно объяснить чрезвычайной склонностью находящихся в растворе 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот к декарбоксилированию.

В спектре ЯМР ^1H 2-метиленоксазолохинолина **5** дублет ароматического протона Н-9 хинолинового ядра находится в заметно более сильном поле, чем сигнал соответствующего протона предыдущего соединения. Это свидетельствует о значительном изменении его химического окружения. Сигналы аллильного фрагмента также имеют существенно другой вид. Так, в спектре присутствуют только два сигнала олефиновых протонов, имеющих вид синглетов при 5.06 и 4.81 м. д. Такой вид спектра ЯМР ^1H характерен для 1,1-дизамещенных олефинов. Поэтому для исследуемого соединения наиболее вероятно представленное на формуле строение оксазоло[3,2-*a*]хинолина. Такой вывод согласуется и

с углеродным спектром соединения. Для отнесения сигналов ^{13}C мы измеряли гетероядерные корреляционные спектры НМВС и НМҚС. Из спектра НМҚС следуют отнесения протонированных атомов углерода. Для отнесения четвертичных атомов углерода мы воспользовались корреляциями в спектре НМВС. Так, отнесение узловых атомов $\text{C}_{(5a)}$ и $\text{C}_{(9a)}$ хинолинового фрагмента следует из наличия их корреляций с протонами бензольного ядра хинолина. Отнесение карбонильного атома $\text{C}_{(5)}$ определяется его корреляцией с протоном Н-6 и ω -корреляцией с протонами Н-7 и Н-9. Химический сдвиг карбонильного атома углерода в сложноэфирной группе следует из его корреляции с метиленовыми протонами. Атом $\text{C}_{(3a)}$ хинолинового ядра можно отнести по его корреляции с протонами группы N-CH_2 . Наличие в молекуле оксазолинового фрагмента также следует из имеющихся в нем $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ корреляций. Полный список обнаруженных корреляций приведен в табл. 2.



Т а б л и ц а 2

Полный перечень корреляций,
найденных для 2-метиленоксазохинолина 5

δ , м. д.	НМҚС	НМВС
8.08	126.8	135.7; 133.5; 116.7; 174.7
7.73	133.5	135.7; 126.8; 124.8; 116.7
7.37	124.8; 116.7	124.8; 116.7; 174.7; 136.7; 133.5; 126.8
5.13	48.1	153.2; 159.4; 89.3
5.06	89.3	153.2
4.81	89.3	153.2
4.21	60.6	163.9; 14.9
1.26	14.9	60.6

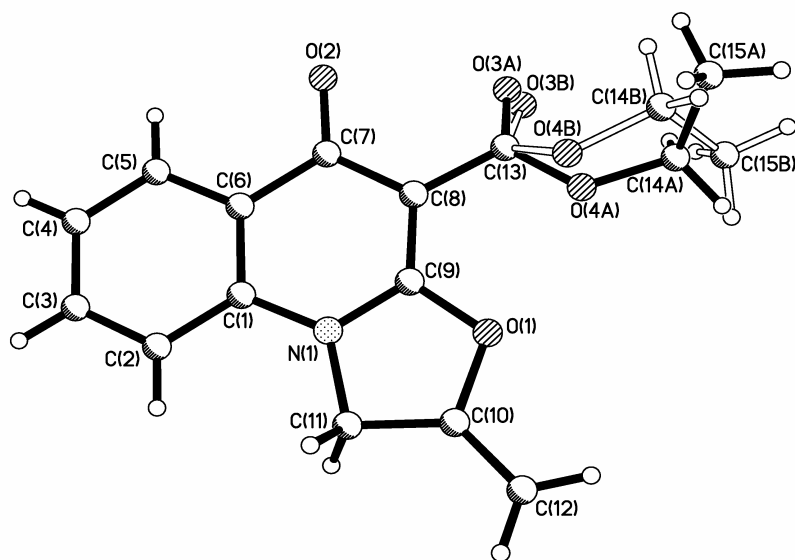


Рис. 1. Структура молекулы 2-метиленоксазолохинолина **5** с нумерацией атомов

Как и в предыдущем случае, не обнаружено НМВС-корреляций для атома $C_{(4)}$, соответствующего атому $C_{(3)}$ хинолинового ядра в структуре кислоты **3**. Поскольку единственным неотнесенным сигналом в углеродном спектре является пик при 125.0 м. д., то именно его и следует отнести к атому $C_{(4)}$. Как видно из сравнения со спектром предыдущего соединения, данный сигнал находится в значительно более слабом поле, что может свидетельствовать о наличии сопряжения пиридин-4-онового цикла с аннелированным бензольным кольцом.

Для подтверждения пространственной близости метиленовых протонов при атоме азота и протона Н-9 мы предприняли эксперименты по гомоядерному эффекту Оверхаузера NOESY-1D. При этом насыщение сигнала метиленовых протонов при 5.13 м. д. приводило к возрастанию интенсивности сигнала протона Н-9. Он проявлялся в виде четкого дублета. Одновременно наблюдалось возрастание интенсивности сигнала олефинового протона при 4.81. Это указывает на его цисоидную ориентацию относительно метиленовых протонов. В эксперименте с насыщением ароматического дублета при 7.37 м. д. также наблюдался ЯЭО для протонов группы $N-CH_2$. Таким образом, строение данного соединения можно считать доказанным.

Действительно, согласно данным PCA (рис. 1, табл. 3, 4), все неводородные атомы молекулы 2-метиленоксазолохинолина **5**, за исключением атомов сложноэфирного заместителя, лежат в одной плоскости с точностью 0.02 Å, несмотря на укороченный внутримолекулярный контакт $H_{(2)} \dots C_{(11)}$ 2.69 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 Å [6]). Удлинение связей $O_{(2)}-C_{(7)}$ 1.242(5) и $C_{(8)}-C_{(9)}$ 1.379(6) Å по сравнению с их средними значениями [7] 1.210 и 1.326 Å, соответственно, обусловлено, вероятно, конъюгационными взаимодействиями между π -акцепторной карбонильной группой $C_{(7)}-O_{(2)}$ и π -донорным атомом $O_{(1)}$. Такое предположение согласуется также с заметным укорочением связи $O_{(1)}-C_{(9)}$ 1.347(5) по сравнению с аналогичной связью $O_{(1)}-C_{(10)}$ 1.407(5) Å.

Сложноэфирный заместитель при атоме $C_{(8)}$ разупорядочен по двум положениям (**A** и **B**) вследствие вращения вокруг связей $C_{(8)}-C_{(13)}$ и $O_{(4)}-C_{(14)}$ с заселенностью **A** : **B** = 48 : 52%. В обоих конформерах сложноэфирная группа некопланарна плоскости пиридинового цикла [торсионный угол $C_{(9)}-C_{(8)}-C_{(13)}-O_{(3)}$ $157(1)^\circ$ в конформере **A** и $138(1)^\circ$ в конформере **B**]. Этильная группа находится в *ap*-конформации относительно связи $C_{(8)}-C_{(13)}$, а связь $C_{(14)}-C_{(15)}$ практически перпендикулярна связи $C_{(13)}-O_{(4)}$ [торсионные углы $C_{(14)}-O_{(4)}-C_{(13)}-C_{(8)}$ $169(1)$ в **A** и $-179.5(9)^\circ$ в **B**, $C_{(13)}-O_{(4)}-C_{(14)}-C_{(15)}$ $86(2)$ в **A** и $-74(1)^\circ$ в **B**]. При этом в конформере **B** возникает укороченный внутримолекулярный контакт $O_{(4b)} \dots H_{(14d)}$ 2.41 \AA (2.46 \AA). В кристалле молекулы соединения **5** образуют димеры за счет слабых межмолекулярных водородных связей $C_{(2)}-H_{(2a)} \dots O_{(3a)}$ ($1-x, -0.5+y, 0.5-z$) $H \dots O$ 2.39 \AA , $C-H \dots O$ 174° и $C_{(2)}-H_{(2a)} \dots O_{(3b)}$ ($1-x, -0.5+y, 0.5-z$) $H \dots O$ 2.41 \AA , $C-H \dots O$ 169° .

Интересно, что щелочной гидролиз исходного бромсодержащего эфира, 2-метиленоксазолохинолина **5** и кетона **2** дает одно и то же вещество – 1-ацетонил-4-гидрокси-1Н-хинолин-2-он (**6**), причем в первых двух случаях при неполном гидролизе в реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР 1H обнаруживается 3-этоксикарбонильный аналог кетона **2**. Из этого следует, что N-2-оксопропильный заместитель формируется не из 2,3-дибромпропильного производного, как предполагалось ранее, а в результате катализируемого щелочами раскрытия оксазольного цикла в 2-метиленоксазолохинолине **5**.

Здесь необходимо отметить, что причиной, определившей направление реакции с метилатом натрия в сторону образования кетона **2**, вероятно является вода. Ее незначительного количества (в противном случае разрушилась бы и сложноэфирная группировка), присутствующего в поступающем в продажу метаноле, оказалось достаточно для частичного превращения метилата натрия в гидроксид натрия, который, очевидно, и вызвал гидролиз оксазольного цикла. Вместе с тем, реакции со слабыми основаниями без заметного гидролиза оксазольного ядра осуществимы и в водных спиртах. В препаративном отношении такие синтезы все же удобнее проводить в обладающем более высокой растворяющей способностью ДМФА, хотя принципиального значения это не имеет.

Обобщив результаты проведенных исследований мы пришли к выводу, что продукт бромирования 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидрохинолина (**1**) молекулярным бромом представляет собой этиловый эфир 2-бромметил-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновой кислоты (**7**). Такое строение вполне согласуется как с химическими свойствами этого соединения, так и с его спектральными характеристиками. Другими словами, бромирование N-аллилзамещенных 4-гидроксихинолин-2-онов сопровождается чрезвычайно легким замыканием пятичленного оксазольного кольца. Правильность такого вывода подтверждена РСА строения продукта реакции N-аллилзамещенной кислоты **3** с бромом, однозначно показавшим, что он действительно является 2-бромметил-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновой кислотой (**8**).

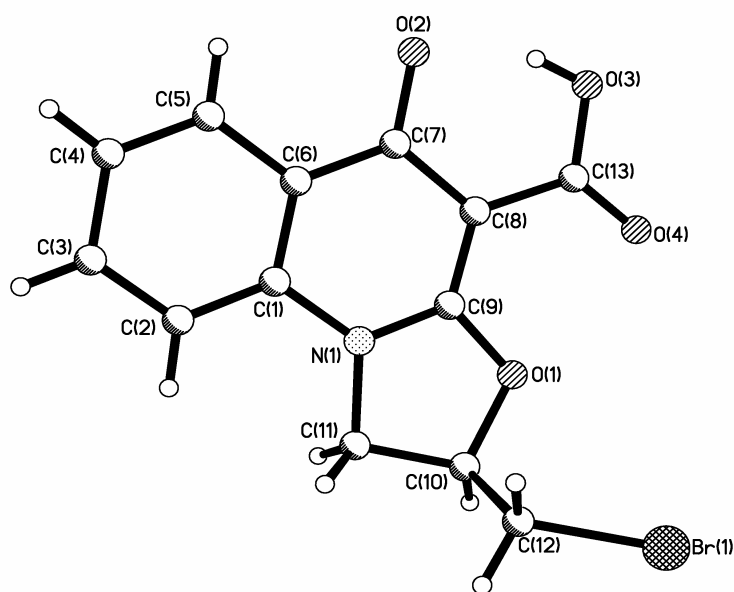


Рис. 2. Строение молекулы 2-бромметилоксазола[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновой кислоты **8**

Бензпиридиновый фрагмент, карбоксильная группа и атомы C₍₁₁₎, O₍₁₎ кислоты **8** (рис. 2, табл. 3, 4) лежат в одной плоскости с точностью 0.02 Å, несмотря на укороченный внутримолекулярный контакт Н₍₂₎...С₍₁₁₎ 2.64 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 Å [6]). Копланарное положение карбоксильной группы дополнительно стабилизировано внутримолекулярной водородной связью O₍₃₎-Н₍₃₀₎...O₍₂₎ (Н...О 1.69 Å, О-Н...О 157°). Пятичленный гетероцикл находится в конформации конверт. Отклонение атома С₍₁₀₎ от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляет 0.27 Å. Бромметильный заместитель имеет псевдоосиальную ориентацию [торсионный угол С₍₉₎-O₍₁₎-C₍₁₀₎-C₍₁₂₎ -106.8(9)°] и находится в *-sc*-конформации относительно связи O₍₁₎-C₍₁₀₎ [торсионный угол O₍₁₎-C₍₁₀₎-C₍₁₂₎-Br₍₁₎ -61.9(9)°]. В кристалле между молекулами кислоты **8** обнаружены укороченные межмолекулярные контакты: Н₍₂₎...Br₍₁₎ (1-*x*, -0.5+*y*, 1-*z*) 3.19 (3.23), Н₍₄₎...Br₍₁₎ (1+*x*, *y*, 1+*z*) 3.15 (3.23), Н_(11a)...Br₍₁₎ (1-*x*, -0.5+*y*, 1-*z*) 3.18 (3.23) и Н_(11b)...O₍₄₎ (1-*x*, -0.5+*y*, 1-*z*) 2.43 Å (2.46 Å).

По химическим свойствам кислота **8** близка этиловому эфиру **7** и при обработке триэтиламиноом также легко образует соответствующее 2-метиленипроизводное **9**, щелочной гидролиз которого приводит к 1-ацетонил-4-гидрокси-1Н-хинолин-2-ону (**6**).

В завершение коротко остановимся на возможном механизме столь необычно протекающего бромирования N-аллилзамещенных 4-гидрокси-хинолин-2-онов. Первая стадия этого процесса очевидно представляет собой классическое образование из алкена и поляризованной молекулы брома соответствующего π-комплекса **10** [2]. Затем следует расщепление π-комплекса. Независимо от того, является ли образующийся при этом

интермедиат циклическим бромониевым ионом **11** или альтернативным ему вторичным (как более устойчивым) карбокатионом **12**, присоединение должно было бы завершиться нуклеофильной атакой оставшимся Вг⁻ одного из двух атомов углерода первоначальной двойной связи. Однако присутствие в самой структуре такого интермедиата более мощного нуклеофила – биполярной 1,4-дигидроформы **13** (способность 4-гидроксиинолин-2-онов их образовывать неоднократно отмечалась нами ранее [8, 9]) приводит к тому, что реакция заканчивается гетероциклизацией. Существенными факторами, обуславливающими именно такое протекание реакции, несомненно, являются размер формирующегося цикла

Т а б л и ц а 3

Длины связей (*l*) в структурах эфира **5** и кислоты **8**

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
Эфир 5		Кислота 8	
N ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.342(5)	Вг ₍₁₎ -C ₍₁₂₎	1.96(1)
N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	1.453(5)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.41(1)
O ₍₁₎ -C ₍₁₀₎	1.407(5)	O ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.36(1)
O _(3A) -C ₍₁₃₎	1.212(9)	O ₍₂₎ -C ₍₇₎	1.28(1)
O _(4A) -C _(14A)	1.449(9)	O ₍₄₎ -C ₍₁₃₎	1.21(1)
O _(3B) -C ₍₁₃₎	1.205(8)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.40(1)
O _(4B) -C _(14B)	1.449(8)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.43(2)
C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.400(6)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.43(1)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.363(7)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.46(1)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.378(7)	C ₍₈₎ -C ₍₁₃₎	1.48(1)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.476(6)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.50(1)
C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.379(6)	N ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.33(1)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₂₎	1.341(7)	N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	1.49(1)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.377(6)	O ₍₁₎ -C ₍₁₀₎	1.47(1)
O ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.347(5)	O ₍₃₎ -C ₍₁₃₎	1.32(1)
O ₍₂₎ -C ₍₇₎	1.242(5)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.35(1)
O _(4A) -C ₍₁₃₎	1.344(8)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.38(2)
C _(14A) -C _(15A)	1.50(1)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.37(2)
O _(4B) -C ₍₁₃₎	1.357(7)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.42(2)
C _(14B) -C _(15B)	1.504(9)	C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.36(1)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.409(6)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₂₎	1.47(2)
C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.380(7)		
C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.390(6)		
C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.443(6)		
C ₍₈₎ -C ₍₁₃₎	1.490(6)		
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.463(6)		

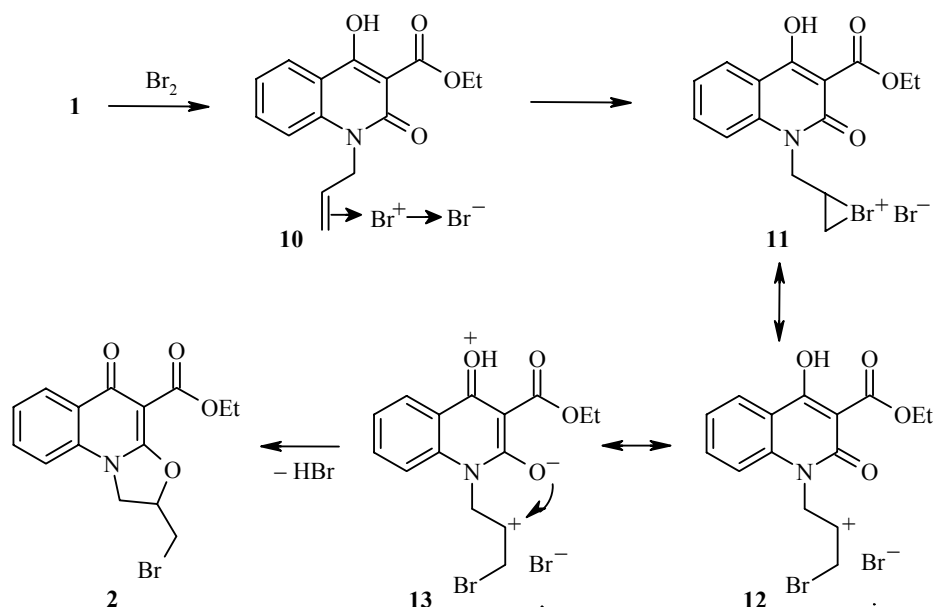
Т а б л и ц а 4

Валентные углы (ω) в структурах эфира 5 и кислоты 8

Валентный угол	ω , град.	Валентный угол	ω , град.
Эфир 5		Кислота 8	
C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₎	121.8(3)	C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₎	122.3(7)
C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	126.9(4)	C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	125.8(8)
C ₍₁₃₎ -O _(4A) -C _(14A)	118.1(9)	C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	123.4(9)
C ₍₁₃₎ -O _(4B) -C _(14B)	115.1(8)	C ₍₆₎ -C ₍₁₎ -N ₍₁₎	115.4(8)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	121.6(4)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	118(1)
C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	120.3(4)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	121(1)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	121.2(5)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₅₎	116.1(9)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	120.2(4)	O ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	121.7(8)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	120.3(4)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	118.8(8)
O ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	122.6(4)	C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₃₎	122.8(8)
C ₍₈₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	116.9(3)	N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -O ₍₁₎	110.7(8)
C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₃₎	121.8(4)	O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	124.1(9)
N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -O ₍₁₎	110.2(3)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	113.6(9)
O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	125.1(4)	N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	100.8(7)
C ₍₁₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	131.6(4)	O ₍₄₎ -C ₍₁₃₎ -O ₍₃₎	122(1)
N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	101.2(3)	O ₍₃₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₈₎	114.1(9)
O _(3B) -C ₍₁₃₎ -O _(4B)	122.3(8)	C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	111.6(7)
O _(3A) -C ₍₁₃₎ -C ₍₈₎	120(1)	C ₍₉₎ -O ₍₁₎ -C ₍₁₀₎	108.1(7)
O _(4B) -C ₍₁₃₎ -C ₍₈₎	110.9(5)	C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -N ₍₁₎	121.2(8)
C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	111.3(4)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	121(1)
C ₍₉₎ -O ₍₁₎ -C ₍₁₀₎	108.3(3)	C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	121(1)
O _(4A) -C _(14A) -C _(15A)	107(2)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	122.7(8)
O _(4B) -C _(14B) -C _(15B)	116(1)	C ₍₇₎ -C ₍₆₎ -C ₍₅₎	121.2(9)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	118.1(4)	O ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	119.6(9)
C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	119.2(4)	C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₇₎	115.5(9)
C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	120.4(5)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₃₎	121.7(9)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₁₎	118.7(4)	N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	125.2(8)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	120.9(4)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₀₎ -O ₍₁₎	109.8(9)
O ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	120.3(4)	O ₍₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	105.6(8)
C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₇₎	117.5(4)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₂₎ -Br ₍₁₎	112.3(7)
C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₃₎	120.6(4)	O ₍₄₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₈₎	123.5(9)
N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	124.8(4)		
C ₍₁₂₎ -C ₍₁₀₎ -O ₍₁₎	119.5(4)		
O ₍₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	108.9(3)		
O _(3A) -C ₍₁₃₎ -O _(4A)	126(1)		
O _(3B) -C ₍₁₃₎ -C ₍₈₎	126.6(8)		
O _(4A) -C ₍₁₃₎ -C ₍₈₎	113.1(5)		

и весьма удобное для его замыкания пространственное расположение двух

реакционных центров. Вероятно по этой причине реакция образования 2-бромметил-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-а]хинолинов в целом малочувствительна к изменению условий и одинаково успешно проходит как в уксусной кислоте (водной и безводной), так и в безводном четыреххлористом углероде.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C аллильных производных **3** и **5**, эксперименты по двумерной спектроскопии ЯМР ^1H COSY, гомоядерному эффекту Оверхаузера NOESY-1D, а также гетероядерные корреляционные спектры HMQC и HMBC зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury-400 (400 и 100 МГц соответственно). Все двумерные эксперименты проводились с градиентной селекцией полезных сигналов. Время смешивания в импульсных последовательностях соответствовало $^1J_{\text{CH}} = 140$ и $^{2-3}J_{\text{CH}} = 8$ Гц. Количество инкрементов в спектрах COSY и HMQC составило 128, а в спектрах HMBC – 400. Время смешивания в эксперименте NOESY-1D составляло 500 мс. Спектры ЯМР ^1H остальных соединений записаны на приборе Varian Mercury-VX-200 (200 МГц). Во всех случаях растворитель ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Хромато-масс-спектр эфира **7** зарегистрирован на приборе Hewlett Packard 5890/5972 в режиме полного сканирования в диапазоне 35–700 m/z , ионизация ЭУ 70 эВ; хроматографическая колонка Hewlett Packard-5MS: длина 25 м, внутренний диаметр 0.2 мм, неподвижная фаза – пленка полисилоксана (5% дифенилполисилоксан, 95% диметилполисилоксан) толщиной 0.33 мкм, газ-носитель – гелий. Воду из коммерческих ледяной уксусной кислоты и четыреххлористого углерода удаляли сушкой над P_2O_5 , из брома – встряхиванием с конц. H_2SO_4 . Этиловый эфир 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**1**) способен образовывать кристаллогидрат [3], поэтому в случае необходимости его обезвоживали длительной выдержкой в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Этиловый эфир 2-бромметил-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-а]хинолин-4-карбоновой кислоты (**7**). К раствору 2.91 г (0.01 моль) моногидрата соединения **1** в 50 мл

уксусной кислоты при перемешивании прибавляют 0.52 мл (0.01 моль) брома – его обесцвечивание происходит мгновенно. Разбавляют реакционную смесь водой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат (после проведения синтеза с безводными реагентами в четыреххлористом углероде осадок эфира **7** просто отфильтровывают). Выход 3.24 г (92%). Т. пл. 247–249 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.09 (1H, д. д., $J = 7.7$ и $J = 1.7$, H-6); 7.73 (1H, т. д., $J = 7.7$ и $J = 1.6$, H-8); 7.45 (1H, д., $J = 8.8$, H-9); 7.38 (1H, т. д., $J = 7.8$ и $J = 1.0$, H-7); 5.55 (1H, м, CHO); 4.62 (1H, т., $J = 9.6$, NCH); 4.23 (1H, т., $J = 9.6$, NCH); 4.17 (2H, к., $J = 7.0$, COOCH₂); 3.99 (2H, т., $J = 4.6$, CH₂-Br); 1.24 (3H, т., $J = 7.0$, COOCH₂CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271 [M-HBr]⁺ (12), 226 [M-HBr-OEt]⁺ (28), 199 [M-HBr-OEt-CO]⁺ (100), приведены значения m/z только для изотопа ^{79}Br . Найдено, %: С 51.02; Н 3.93; N 3.88. С₁₅H₁₄BrNO₄. Вычислено, %: С 51.16; Н 4.01; N 3.98.

Метилловый эфир 1-ацетонил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2). Смесь 3.52 г (0.01 моль) бромзамещенного эфира **7** и раствора метилата натрия [из 1.15 г (0.05 моль) металлического натрия и 70 мл метанола] кипятят 1 ч. Охлаждают, разбавляют водой и подкисляют HCl до pH 4. Выделившийся эфир **2** отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 2.20 г (80%). Т. пл. 177–179 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 13.18 (1H, с, OH); 8.06 (1H, д. д., $J = 8.0$ и $J = 1.6$, H-5); 7.66 (1H, т. д., $J = 8.1$ и $J = 1.6$, H-7); 7.35–7.23 (2H, м, H-8 + H-6); 5.14 (2H, с, NCH₂); 3.83 (3H, с, COOCH₃); 2.26 (3H, с, CH₃). Найдено, %: С 61.17; Н 4.64; N 5.01. С₁₄H₁₃NO₅. Вычислено, %: С 61.09; Н 4.76; N 5.09.

1-Аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновая кислота (3). Раствор 2.91 г (0.01 моль) моногидрата соединения **1** в 10 мл смеси хлористоводородной и уксусной кислот с низким содержанием воды, приготовленной по методике работы [6], выдерживают 5 ч при 60 °С. Оставляют на несколько часов при комнатной температуре, после чего осадок кислоты **3** отфильтровывают, промывают спиртом, затем несколько раз холодной водой, сушат. Выход 2.23 г (91%). Т. пл. 160–162 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 15.76 (1H, уш. с, 4-OH); 14.41 (1H, уш. с, COOH); 8.10 (1H, д. д., $J = 8.2$ и $J = 1.4$, H-5); 7.86 (1H, т. д., $J = 7.7$ и $J = 1.4$, H-7); 7.65 (1H, д., $J = 8.6$, H-8); 7.45 (1H, т., $J = 7.4$, H-6); 5.94 (1H, м, CH=CH₂); 5.16 (1H, д., $J = 10.0$, NCH₂CH=CH-*cis*); 5.03 (1H, д., $J = 17.0$, NCH₂CH=CH-*trans*); 4.92 (2H, с, NCH₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 173.4 (COOH), 171.1 (C₍₄₎), 164.0 (C₍₂₎), 139.4 (C_(8a)), 136.1 (C₍₇₎), 132.2 (C=C₍₂₎), 125.6 (C₍₅₎), 124.2 (C₍₆₎), 117.7 (C₍₈₎), 117.3 (=CH₂), 115.6 (C_(4a)), 95.3 (C₍₃₎), 45.0 (NCH₂). Найдено, %: С 63.73; Н 4.55; N 5.84. С₁₃H₁₁NO₄. Вычислено, %: С 63.67; Н 4.52; N 5.71.

Этиловый эфир 2-[(бутилметиламино)метил]-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-а]-хинолин-4-карбоновой кислоты (4a). Смесь 3.52 г (0.01 моль) бромзамещенного эфира **7** и 5.92 мл (0.05 моль) N-бутилметиламина в 100 мл этанола кипятят 10 ч. Избыток амина и растворитель отгоняют в вакууме. К остатку прибавляют 30 мл воды, подкисляют HCl до pH 4 и фильтруют. Фильтрат подщелачивают водным раствором Na₂CO₃ до pH 8. Выпавший осадок бутилметиламинометилзамещенного эфира **4a** отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат. Выход 2.65 г (74%). Т. пл. 131–133 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.09 (1H, д. д., $J = 8.0$ и $J = 1.4$, H-6); 7.71 (1H, т. д., $J = 7.8$ и $J = 1.5$, H-8); 7.47–7.30 (2H, м, H-7 + H-9); 5.33 (1H, м, NCH₂CHO); 4.57 (1H, т., $J = 9.3$, NCH); 4.24–4.09 (3H, м, NCH + COOCH₂); 2.79 (2H, д. д., $J = 5.4$ и $J = 1.5$, OCHCH₂-NCH₃); 2.40 (2H, т., $J = 7.2$, NCH₂CH₂); 2.26 (3H, с, NCH₃); 1.33 (4H, м, NCH₂(CH₂)₂); 1.21 (3H, т., $J = 7.1$, COOCH₂CH₃); 0.81 (3H, т., $J = 7.0$, NCH₂(CH₂)₂CH₃). Найдено, %: С 66.91; Н 7.40; N 7.95. С₂₀H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: С 67.02; Н 7.31; N 7.82.

Гидрохлорид этилового эфира 2-дипропиламинометил-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-а]хинолин-4-карбоновой кислоты (4b). Основание дипропиламинометильного производного получают по методике предыдущего опыта. Для превращения в гидрохлорид его растворяют в 10 мл 2-пропанола, прибавляют 2-пропанол, насыщенный газообразным HCl до pH 3, и оставляют на 8–10 ч при –25 °С. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром, сушат. Выход 76%. Т. пл. 176–178 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.07 (1H, д. д., $J = 7.9$ и $J = 1.3$, H-6); 7.70 (1H, т. д., $J = 7.8$ и $J = 1.7$, H-8); 7.45–7.31 (2H, м, H-7 + H-9); 5.30 (1H, м, NCH₂CHO); 4.53 (1H, т., $J = 9.2$, NCH); 4.25–4.09 (3H, м, NCH + COOCH₂); 2.86 (2H, д., $J = 5.0$, CH₂-N(Pr)₂); 2.43 (4H, т.,

$J = 7.1$, N(CH₂CH₂)₂); 1.33 (4H, м, N(CH₂CH₂)₂); 1.22 (3H, т., $J = 7.3$, COOCH₂CH₃); 0.76 (6H, т., $J = 7.4$, N(CH₂CH₂CH₃)₂). Найдено, %: С 61.59; Н 6.82; N 6.93. С₂₁H₂₈N₂O₄•HCl.

Вычислено, %: С 61.68; Н 6.90; N 6.85.

Этиловый эфир 2-метилен-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновой кислоты (5). К раствору 3.52 г (0.01 моль) бромзамещенного эфира **7** в 20 мл ДМФА прибавляют 1.7 мл (0.012 моль) триэтиламина или 1.0 мл (0.01 моль) пиридина и кипятят 1 ч. Охлаждают, прибавляют 50 мл воды и подкисляют HCl до pH 4. Осадок 2-метиленоксазолохинолина **5** отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат. Выход 2.52 г (93%). Т. пл. 213–215 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.08 (1H, д. д., *J* = 8.1 и *J* = 1.1, Н-6); 7.73 (1H, т. д., *J* = 7.8 и *J* = 1.5, Н-8); 7.47–7.33 (2H, м, Н-7 + Н-9); 5.13 (2H, т., *J* = 2.3, NCH₂); 5.06 (1H, с, =CH-*trans*); 4.81 (1H, с, =CH-*cis*); 4.21 (2H, к., *J* = 7.2, OCH₂); 1.26 (3H, т., *J* = 7.1, OCH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 174.7 (C₍₅₎), 163.9 (COO), 159.4 (C_(3a)), 153.2 (C₍₂₎), 136.7 (C_(5a)), 135.7 (C_(9a)), 133.5 (C₍₈₎), 126.8 (C₍₆₎), 125.0 (C₍₄₎), 124.8 (C₍₇₎), 116.7 (C₍₉₎), 89.3 (=CH₂), 60.6 (OCH₂), 48.1 (NCH₂), 14.9 (CH₃). Найдено, %: С 66.53; Н 4.94; N 5.07. C₁₅H₁₃NO₄. Вычислено, %: С 66.41; Н 4.83; N 5.16.

Рентгеноструктурные исследования. Кристаллы 2-метиленоксазолохинолина **5** (этанол) моноклинные, при 20 °С: *a* = 10.670(1), *b* = 16.571(2), *c* = 7.675(1) Å, β = 107.58(1)°, *V* = 1293.7(3) Å³, *M_r* = 271.26, *Z* = 4, пространственная группа *P*2₁/*c*, *d*_{выч} = 1.393 г/см³, μ(MoKα) = 0.102 мм⁻¹, *F*(000) = 568. Кристаллы кислоты **8** (ДМФА) моноклинные, при 20 °С: *a* = 4.612(1), *b* = 11.456(2), *c* = 11.396(2) Å, β = 96.86(2)° *V* = 597.8(2) Å³, *M_r* = 324.13, *Z* = 2, пространственная группа *P*2₁, *d*_{выч} = 1.801 г/см³, μ(MoKα) = 3.448 мм⁻¹, *F*(000) = 324. Параметры элементарных ячеек и интенсивности 7104 отражений (2277 независимых, *R*_{int} = 0.057) для соединения **5** и 3058 отражений (2436 независимых, *R*_{int} = 0.053) для кислоты **8** измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoKα, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω-сканирование, 2θ_{max} = 50 и 55° соответственно). В случае кислоты **8** поглощение учтено аналитически (*T*_{min} = 0.273, *T*_{max} = 0.765).

Обе структуры расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELXTL [10]. При уточнении структуры соединения **5** налагались ограничения на длины связей в разупорядоченном фрагменте O–C_{sp3} 1.45 и C_{sp3}–C_{sp3} 1.51, C_{sp2}=O 1.21, C_{sp2}–O 1.33 Å. Положения атомов водорода в обоих случаях рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника" с *U*_{iso} = *nU*_{eq} неводородного атома, связанного с данным водородным (*n* = 1.5 для метильной группы и *n* = 1.2 для остальных атомов водорода). Структуры уточнены по *F*² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до *wR*₂ = 0.2118 по 2118 отражениям (*R*₁ = 0.088 по 1300 отражениям с *F* > 4σ(*F*), *S* = 1.103) для соединения **5** и до *wR*₂ = 0.196 по 2400 отражениям (*R*₁ = 0.082 по 1438 отражениям с *F* > 4σ(*F*), *S* = 0.969) для кислоты **8**. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (2-метиленоксазолохинолин **5** – депонент № CCDC 296937; кислота **8** – депонент № CCDC 296938). Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 3 и 4.

1-Ацетонил-4-гидрокси-1Н-хинолин-2-он (6). Смесь 3.52 г (0.01 моль) бромзамещенного эфира **7** и 50 мл 10% водного раствора NaOH кипятят 40 ч. Охлаждают, разбавляют водой и подкисляют HCl до pH 4. Выделившийся осадок хинолона **6** отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 1.88 г (87%). Т. пл. 258–260 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.48 (1H, с, OH); 7.87 (1H, д., *J* = 7.8, Н-5); 7.51 (1H, т., *J* = 7.9, Н-7); 7.26–7.12 (2H, м, Н-8 + Н-6); 5.83 (1H, с, Н-3); 5.11 (2H, с, NCH₂); 2.22 (3H, с, CH₃). Найдено, %: С 66.46; Н 5.18; N 6.39. C₁₂H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 66.35; Н 5.10; N 6.45.

Смешанные пробы с образцами хинолона **6**, полученными по аналогичной методике из кетона **2**, 2-метилен-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновой кислоты (**9**) и ее этилового эфира **5**, не дают депрессии температуры плавления. Спектры ЯМР ¹H этих соединений идентичны.

2-Бромметил-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновая кислота (8). Получают бромированием *N*-аллилзамещенной кислоты **3** в уксусной кислоте по методике синтеза эфира **7**. Выход 85%. Т. пл. 238–240 °С (с разл.) (из ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 15.52 (1H, уш. с, COOH); 8.25 (1H, д. д., *J* = 8.2 и *J* = 1.3, Н-6); 7.90 (1H, т. д., *J* = 7.8 и *J* = 1.6, Н-8); 7.63 (1H, д., *J* = 8.2, Н-9); 7.54 (1H, т., *J* = 7.9, Н-7); 5.71 (1H, м, СНО); 4.73 (1H, т., *J* = 9.9, NCH); 4.36 (1H, т., *J* = 8.6, NCH); 4.04 (2H, т., *J* = 4.1, CH₂-Br). Найдено, %: С 48.11; Н 3.03; N 4.40. C₁₃H₁₀BrNO₄. Вычислено, %: С 48.17; Н 3.11; N 4.32.

2-Метилен-5-оксо-1,2-дигидро-5Н-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоновая кислота (9). Синтезируют из кислоты **8** по методике получения 2-метиленоксазолохинолина **5**. Выход

90%. Т. пл. 254–256 °С (с разл.) (из ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 15.43 (1H, уш. с, COOH); 8.24 (1H, д, J = 8.1, H-6); 7.91 (1H, т, J = 7.8, H-8); 7.60–7.48 (2H, м, H-7 + H-9); 5.23 (3H, м, NCH₂ + =CH); 4.93 (1H, м, =CH). Найдено, %: С 64.26; Н 3.80; N 5.66. C₁₃H₉NO₄. Вычислено, %: С 64.20; Н 3.73; N 5.76.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, I. V. Ukrainets, L. V. Sidorenko, *Acta Crystallogr.*, **E61**, o4182 (2005).
2. П. Сайкс, *Механизмы реакций в органической химии*, Химия, Москва, 1991.
3. И. В. Украинец, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, В. Б. Рыбаков, В. В. Чернышев, *Журн. орг. фарм. хим.*, **3**, вып. 3(11), 20 (2005)
4. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1981, т. 1, 259, 263.
5. S. Jönsson, G. Andersson, T. Fex, T. Fristedt, G. Hedlund, K. Jansson, L. Abramo, I. Fritzon, O. Pekarski, A. Runström, H. Sandin, I. Thuvesson, A. Björk, *J. Med. Chem.*, **47**, 2075 (2004).
6. Ю. В. Зефирюв, *Кристаллография*, **42**, 936 (1997).
7. H. V. Burgi, J. D. Dunitz, *Struct. Correl.*, VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, p. 741.
8. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, Е. В. Моспанова, О. В. Шишкин, *XTC*, 718 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 631 (2006)].
9. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, Н. Л. Березнякова, *XTC*, 1508 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1301 (2006)].
10. 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 30.01.2006

^aНТК "Институт монокристаллов"
НАН Украины, Харьков 61001
e-mail: sveta@xray.isc.kharkov.com

^bКиевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: nmrlab@univ.kiev.ua