

УДК 548.73;547.7

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ. 13. СТРОЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА

© 2004 г. Д. В. Альбов\*, В. Б. Рыбаков, Е. В. Бабаев, Л.А. Асланов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

\* E-mail: [albov@biocryst.phys.msu.su](mailto:albov@biocryst.phys.msu.su)

Поступила в редакцию 03.07.2003 г.

Методом монокристалльной дифракции исследованы структуры 4-метил-2-хлор-5,6,7,8-тетрагидрохинолина ( $a = 8.138(2)$ ,  $b = 11.127(4)$ ,  $c = 11.234(2)$  Å,  $\beta = 111.30(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ), 4-метил-2-метокси-5,6,7,8-тетрагидрохинолина ( $a = 5.7651(16)$ ,  $b = 8.530(2)$ ,  $c = 10.455(3)$  Å,  $\alpha = 73.76(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.95(2)^\circ$ ,  $\gamma = 83.79(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ), 4-метил-2-(4-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидро-1H-хинолин-2-она ( $a = 8.873(2)$ ,  $b = 17.137(2)$ ,  $c = 24.515(4)$  Å,  $Z = 8$ , пр. гр.  $Pbn2_1$ ) и перхлората 2-(4-хлорфенил)-5-метил-6,7,8,9-тетрагидрооксазоло[3,2-а]хинолин-10-иния ( $a = 8.110(6)$ ,  $b = 17.818(7)$ ,  $c = 17.721(5)$  Å,  $\beta = 100.46(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ). Структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении соответственно до  $R$  0.0581, 0.0667, 0.0830, 0.0607.

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением проводимых структурных исследований гетероциклических соединений, обладающих способностью вступать в различные перегруппировки, в том числе и реакции циклизации [1–13]. Как и в предыдущих сообщениях, мы последовательно изучаем методом рентгеноструктурного анализа (РСА) строение всех интермедиатов и конечных продуктов многоступенчатых реакций циклиза-

ций и перегруппировок. Структурными предшественниками многих систем, изученных нами ранее, являются производные пиридона-2.

В настоящей работе мы изучили цепочку превращений 4-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-хинолин-2-она (I) в перхлорат 2-(4-хлорфенил)-5-метил-6,7,8,9-тетрагидрооксазоло[3,2-а]хинолин-10-иния (V) (схема 1).

Данные о строении молекул II–V в кристаллах обсуждаемых в настоящей статье соединений в

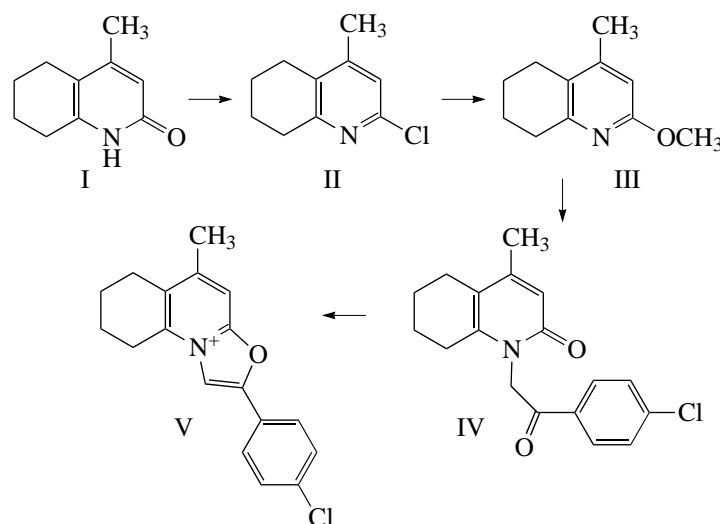


Схема 1.

**Таблица I.** Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структуры II–V

Эмпирическая формула	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NCl (II)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO (III)	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl (IV)	C <sub>18</sub> HNOVCl <sub>2</sub> (V)
Молекулярный вес	181.66	177.24	356.84	398.23
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	<i>Pbn2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> , Å	8.138(2)	5.7651(16)	8.873(2)	8.110(6)
<i>b</i> , Å	11.127(4)	8.530(2)	17.137(2)	17.818(7)
<i>c</i> , Å	11.234(2)	10.455(3)	24.515(4)	17.721(5)
$\alpha$ , град	90	73.76(2)	90	90
$\beta$ , град	111.30(2)	86.95(2)	90	100.46(4)
$\gamma$ , град	90	83.79(2)	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	947.8(4)	490.6(2)	3727.7(13)	1807.7(17)
<i>Z</i>	4	2	8	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.273	1.200	1.272	1.463
$\mu(K_{\alpha})$ , см <sup>-1</sup>	3.46	0.77	19.33	34.97
Область углов $\theta$ , град	2.67–25.97	2.03–25.95	3.60–69.78	5.54–69.77
Область индексов <i>h, k, l</i>	$-10 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 13$	$-7 \leq h \leq 1$ $-10 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 12$	$0 \leq h \leq 10$ $0 \leq k \leq 20$ $0 \leq l \leq 29$	$-7 \leq h \leq 7$ $0 \leq k \leq 18$ $0 \leq l \leq 17$
Размеры кристалла, мм	0.26 × 0.29 × 0.30	0.31 × 0.32 × 0.35	0.22 × 0.24 × 0.29	0.27 × 0.29 × 0.30
Число измеренных отражений	1892	1158	3342	3271
Число независимых отражений	1799	1140	3342	3271
Кол-во отражений в МНК/кол-во уточняемых параметров	1799/114	1140/121	3342/456	3271/237
Goof	1.020	1.026	0.914	0.998
<i>R1/wR2</i> [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0581/0.1474	0.0667/0.1793	0.0830/0.1991	0.0607/0.1604
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ , э/Å <sup>3</sup>	0.284/–0.232	0.172/–0.151	0.592/–0.208	0.303/–0.325

Кембриджском банке структурных данных (версия 11.02) отсутствуют [14].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I получено и исследовано нами ранее [11]. Синтез соединений II–V и их структуры описаны в настоящей работе.

4-метил-2-хлор-5,6,7,8-тетрагидрохинолин (2). Попытка превращения пиридона I в соответствующий хлорпиридин II простым кипячением в POCl<sub>3</sub> не увенчалась успехом, а методика [15] требует нагревания до 180°C в запаянной ампуле, что неудобно. Поэтому нами был разработан оригинальный путь синтеза соединения II. 10 г I и 11 г хлорида бензилтриметиламмония кипятили в 33 мл POCl<sub>3</sub> в колбе с обратным холодильником до прекращения выделения HCl (около 5 ч). Горячий однородный темный раствор вылили в стакан со льдом, добавили активированного угля, перемешали и отфильтровали. Полученный светлый раствор нейтрализовали твердым гидрокарбона-

том натрия до pH = 7, выпавший осадок отфильтровали. Получили белый порошок, который перекристаллизовали из хлороформа. Масса 8.6 г, выход 78%. *t*<sub>пл</sub> 35–40°C. ПМР δ (DMCO-*d*<sub>6</sub>): 1.82 (м, 4H, 6-CH<sub>2</sub> + 7-CH<sub>2</sub>), 2.19 (с, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.60 (т, 2H, 5-CH<sub>2</sub>), 2.78 (т, 2H, 8-CH<sub>2</sub>), 6.95 (с, 1H, 3-CH).

4-метил-2-метокси-5,6,7,8-тетрагидрохинолин III. При попытке получения метоксипиридина III из хлорпиридина II по методике [16] признаков реакции (выпадение хлорида натрия) не наблюдалось. Анализ реакционной смеси показал, что продукт не образовался, и исходное вещество осталось без изменений. Нами была предложена оригинальная методика с использованием высококипящего инертного растворителя, в котором растворяется как исходное вещество, так и метилат натрия, и который смешивается с водой для облегчения выделения продукта. Таким условием удовлетворяет диглим. Металлический натрий (2.8 г) растворили в 20 мл абсолютного метанола, отогнали избыток метанола, добавили раствор 7.8 г соединения II в 40 мл абсолютного диглима.

**Таблица 2.** Длины связей  $d$  (Å) в структуре II

Связь	$d$	Связь	$d$
N(1)–C(2)	1.301(4)	C(5)–C(10)	1.384(4)
N(1)–C(10)	1.344(4)	C(5)–C(6)	1.516(4)
C(2)–C(3)	1.357(4)	C(6)–C(7)	1.468(7)
C(2)–Cl(2)	1.754(3)	C(7)–C(8)	1.350(8)
C(3)–C(4)	1.377(4)	C(8)–C(9)	1.496(8)
C(4)–C(5)	1.388(4)	C(9)–C(10)	1.510(5)
C(4)–C(11)	1.502(4)		

**Таблица 3.** Валентные углы  $\omega$  (град) в структуре II

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(2)–N(1)–C(10)	116.1(2)	C(10)–C(5)–C(6)	120.9(3)
N(1)–C(2)–C(3)	126.5(3)	C(4)–C(5)–C(6)	120.5(3)
N(1)–C(2)–Cl(2)	115.4(2)	C(7)–C(6)–C(5)	114.3(4)
C(3)–C(2)–Cl(2)	118.1(2)	C(8)–C(7)–C(6)	119.9(5)
C(2)–C(3)–C(4)	117.8(3)	C(7)–C(8)–C(9)	120.5(5)
C(3)–C(4)–C(5)	118.2(3)	C(8)–C(9)–C(10)	111.9(4)
C(3)–C(4)–C(11)	119.9(3)	N(1)–C(10)–C(5)	122.8(3)
C(5)–C(4)–C(11)	121.9(3)	N(1)–C(10)–C(9)	114.7(3)
C(10)–C(5)–C(4)	118.5(2)	C(5)–C(10)–C(9)	122.5(3)

**Таблица 4.** Длины связей  $d$  (Å) в структуре III

Связь	$d$	Связь	$d$
N(1)–C(2)	1.328(5)	C(5)–C(10)	1.337(5)
N(1)–C(10)	1.368(4)	C(5)–C(6)	1.537(4)
C(2)–O(1)	1.363(4)	C(6)–C(7)	1.531(6)
C(2)–C(3)	1.381(6)	C(7)–C(8)	1.444(7)
C(3)–C(4)	1.369(4)	C(8)–C(9)	1.501(5)
C(4)–C(5)	1.422(5)	C(9)–C(10)	1.514(5)
C(4)–C(11)	1.492(6)	O(1)–C(1)	1.402(6)

**Таблица 5.** Валентные углы  $\omega$  (град) в структуре III

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(2)–N(1)–C(10)	115.3(3)	C(4)–C(5)–C(6)	118.5(3)
N(1)–C(2)–O(1)	118.7(4)	C(7)–C(6)–C(5)	111.2(3)
N(1)–C(2)–C(3)	124.8(3)	C(8)–C(7)–C(6)	115.1(3)
O(1)–C(2)–C(3)	116.5(3)	C(7)–C(8)–C(9)	113.2(4)
C(4)–C(3)–C(2)	118.7(3)	C(8)–C(9)–C(10)	112.4(3)
C(3)–C(4)–C(5)	117.9(4)	C(5)–C(10)–N(1)	124.5(3)
C(3)–C(4)–C(11)	120.7(3)	C(5)–C(10)–C(9)	122.8(3)
C(5)–C(4)–C(11)	121.4(3)	N(1)–C(10)–C(9)	112.6(3)
C(10)–C(5)–C(4)	118.7(3)	C(2)–O(1)–C(1)	118.1(3)
C(10)–C(5)–C(6)	122.8(3)		

Смесь нагревали при 120°C в течение 3 ч., что сопровождалось загустением смеси из-за выпадения большого количества осадка. Реакционную массу вылили в воду, перемешали, отфильтровали выпавший осадок и промыли его водой. Получили белый порошок, который перекристаллизовали из хлороформа. Масса 6.1 г, выход 80%.  $t_{пл}$  35–40°C. ПМР  $\delta$  (ДМСО- $d_6$ ): 1.80 (м, 4H, 6-CH<sub>2</sub> + 7-CH<sub>2</sub>), 2.15 (с, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.54 (т, 2H, 5-CH<sub>2</sub>), 2.70 (т, 2H, 8-CH<sub>2</sub>), 3.78 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.35 (с, 1H, 3-CH).

4-метил-2-(4-хлорфенацил)-5,6,7,8-тетрагидро-1H-хинолин-2-он (4). Синтез соединения IV синтезировано по модифицированной методике [16]. 3 г соединения III и 4 г 4-хлорфенацилбромида кипятили в 20 мл CH<sub>3</sub>CN в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч. При этом плохо растворимый 4-хлорфенацилбромид растворился. Степень прохождения реакции контролировали по ТСХ (гексан-этилацетат 1:1). Оба исходных вещества имеют  $R_f$  0.72, а продукт имеет  $R_f$  0.1. При охлаждении раствора выпали бесцветные кристаллы продукта, содержащие сольватные молекулы CH<sub>3</sub>CN. В маточном растворе продукта почти не осталось. Масса 2 г, выход 40%.  $t_{пл}$  163–165°C. ПМР  $\delta$  (ДМСО- $d_6$ ): 1.75 (м, 4H, 6-CH<sub>2</sub> + 7-CH<sub>2</sub>), 2.13 (с, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.50 (м, 4H, 5-CH<sub>2</sub> + 8-CH<sub>2</sub>), 5.45 (с, 2H, NCH<sub>2</sub>CO), 6.15 (с, 1H, 3-CH), 7.55, 8.10 (дд, 4H, Ar).

Перхлорат 2-(4-хлорфенил)-5-метил-6,7,8,9-тетрагидрооксазоло-[3,2-а]хинолин-10-илия (5). Синтез соединения V также проведен по отработанной нами ранее методике [16]. 1.2 г соединения IV растворили в 12 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и оставили на ночь. Раствор вылили в 100 мл 3% р-ра HClO<sub>4</sub>, при этом выпал осадок. Раствор с осадком оставили на ночь, осадок отфильтровали и промыли водой. Полученный белый порошок перекристаллизовали из CH<sub>3</sub>CN. Масса 1.5 г, выход 98%.  $t_{пл}$  300°C (со взрывом). ПМР  $\delta$  (ДМСО- $d_6$ ): 1.95 (м, 2H, 7-CH<sub>2</sub>), 2.05 (м, 2H, 8-CH<sub>2</sub>), 2.58 (с, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.85 (т, 2H, 6-CH<sub>2</sub>), 3.15 (т, 2H, 9-CH<sub>2</sub>), 7.63–7.66, 8.03–8.06 (дд, 4H, Ar), 8.11 (с, 1H, 4-CH), 9.37 (с, 1H, 1-CH).

**Дифрактометрический эксперимент.** Для монокристаллов соединений II и III экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получены при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре CAD-4 [17] ( $\lambda$  Mo  $K_{\alpha}$ , графитовый монохроматор). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов  $\theta$  12–15°. Для соединений IV и V эксперимент проводили на дифрактометре CAD-4 ( $\lambda$  Cu  $K_{\alpha}$ , графитовый монохроматор). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов  $\theta$  25–30°.

Поскольку кристаллы исследованных соединений имеют низкие линейные коэффициенты

**Таблица 6.** Длины связей  $d$  (Å) в структуре IV

Связь	$d$	Связь	$d$
Cl(1)–C(17)	1.728(9)	C(7)–C(8)	1.438(15)
N(1)–C(2)	1.361(10)	C(8)–C(9)	1.471(13)
N(1)–C(10)	1.422(10)	C(9)–C(10)	1.513(11)
N(1)–C(12)	1.456(10)	C(12)–C(13)	1.509(11)
C(2)–O(2)	1.232(11)	C(13)–O(13)	1.215(9)
C(2)–C(3)	1.417(12)	C(13)–C(14)	1.495(10)
C(3)–C(4)	1.355(11)	C(14)–C(19)	1.390(10)
C(4)–C(5)	1.459(12)	C(14)–C(15)	1.402(10)
C(4)–C(11)	1.591(14)	C(15)–C(16)	1.375(10)
C(5)–C(10)	1.376(12)	C(16)–C(17)	1.376(10)
C(5)–C(6)	1.498(11)	C(17)–C(18)	1.377(11)
C(6)–C(7)	1.552(15)	C(18)–C(19)	1.389(11)

**Таблица 7.** Валентные углы  $\omega$  (град) в структуре IV

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(2)–N(1)–C(10)	124.7(8)	C(5)–C(10)–N(1)	117.0(7)
C(2)–N(1)–C(12)	115.1(7)	C(5)–C(10)–C(9)	125.1(8)
C(10)–N(1)–C(12)	120.1(7)	N(1)–C(10)–C(9)	117.9(8)
O(2)–C(2)–N(1)	120.7(8)	N(1)–C(12)–C(13)	112.3(7)
O(2)–C(2)–C(3)	123.9(9)	O(13)–C(13)–C(14)	122.8(7)
N(1)–C(2)–C(3)	115.1(8)	O(13)–C(13)–C(12)	120.7(8)
C(4)–C(3)–C(2)	125.5(10)	C(14)–C(13)–C(12)	116.4(7)
C(3)–C(4)–C(5)	116.0(9)	C(19)–C(14)–C(15)	119.7(8)
C(3)–C(4)–C(11)	125.8(10)	C(19)–C(14)–C(13)	123.3(7)
C(5)–C(4)–C(11)	118.0(9)	C(15)–C(14)–C(13)	117.0(7)
C(10)–C(5)–C(4)	121.6(8)	C(16)–C(15)–C(14)	122.1(9)
C(10)–C(5)–C(6)	118.5(9)	C(15)–C(16)–C(17)	118.3(9)
C(4)–C(5)–C(6)	119.8(9)	C(16)–C(17)–C(18)	119.6(9)
C(5)–C(6)–C(7)	112.3(9)	C(16)–C(17)–Cl(1)	123.1(8)
C(8)–C(7)–C(6)	119.4(13)	C(18)–C(17)–Cl(1)	117.2(8)
C(7)–C(8)–C(9)	109.4(12)	C(17)–C(18)–C(19)	123.4(10)
C(8)–C(9)–C(10)	114.6(10)	C(18)–C(19)–C(14)	116.7(9)

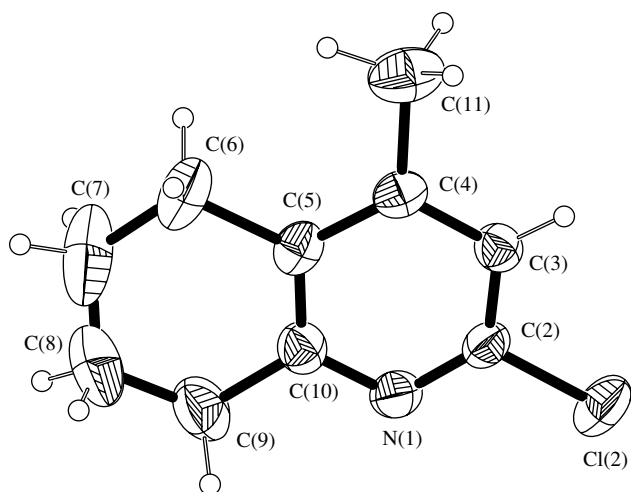
**Таблица 8.** Длины связей  $d$  (Å) в структуре V

Связь	$d$	Связь	$d$
Cl(1)–C(18)	1.727(4)	C(7)–C(8)	1.423(5)
Cl(2)–O(23)	1.334(4)	C(7)–C(14)	1.506(5)
Cl(2)–O(21)	1.357(4)	C(8)–C(13)	1.359(5)
Cl(2)–O(24)	1.367(4)	C(8)–C(9)	1.515(5)
Cl(2)–O(22)	1.392(5)	C(9)–C(10)	1.555(6)
N(1)–C(5)	1.339(4)	C(10)–C(11)	1.467(7)
N(1)–C(13)	1.381(4)	C(11)–C(12)	1.520(6)
N(1)–C(2)	1.398(4)	C(12)–C(13)	1.501(5)
C(2)–C(3)	1.335(5)	C(15)–C(20)	1.382(5)
C(3)–O(4)	1.394(4)	C(15)–C(16)	1.388(5)
C(3)–C(15)	1.450(5)	C(16)–C(17)	1.376(5)
O(4)–C(5)	1.339(4)	C(17)–C(18)	1.387(6)
C(5)–C(6)	1.374(5)	C(18)–C(19)	1.380(6)
C(6)–C(7)	1.378(5)	C(19)–C(20)	1.370(5)

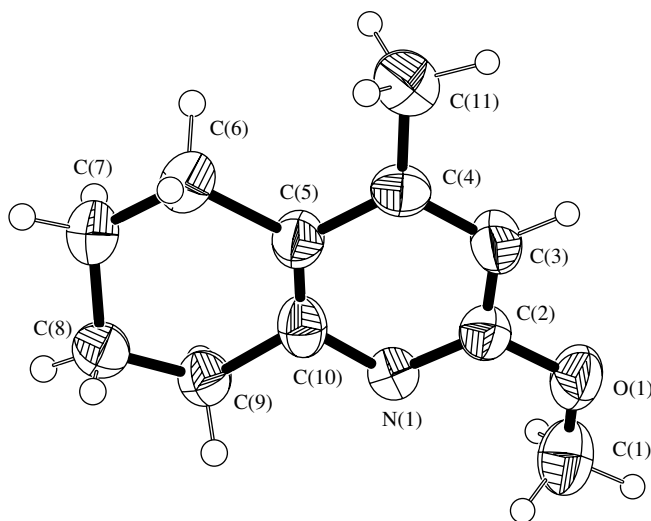
**Таблица 9.** Валентные углы  $\omega$  (град) в структуре V

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
O(23)–Cl(2)–O(21)	112.7(5)	C(13)–C(8)–C(7)	120.6(3)
O(23)–Cl(2)–O(24)	108.3(3)	C(13)–C(8)–C(9)	119.0(3)
O(21)–Cl(2)–O(24)	120.1(4)	C(7)–C(8)–C(9)	120.3(3)
O(23)–Cl(2)–O(22)	107.1(6)	C(8)–C(9)–C(10)	110.5(3)
O(21)–Cl(2)–O(22)	100.0(4)	C(11)–C(10)–C(9)	112.9(4)
O(24)–Cl(2)–O(22)	107.5(4)	C(10)–C(11)–C(12)	109.8(4)
C(5)–N(1)–C(13)	121.2(3)	C(13)–C(12)–C(11)	111.8(4)
C(5)–N(1)–C(2)	108.2(3)	C(8)–C(13)–N(1)	118.0(3)
C(13)–N(1)–C(2)	130.5(3)	C(8)–C(13)–C(12)	126.6(3)
C(3)–C(2)–N(1)	106.5(3)	N(1)–C(13)–C(12)	115.4(3)
C(2)–C(3)–O(4)	109.0(3)	C(20)–C(15)–C(16)	118.7(3)
C(2)–C(3)–C(15)	133.5(3)	C(20)–C(15)–C(3)	119.8(3)
O(4)–C(3)–C(15)	117.5(3)	C(16)–C(15)–C(3)	121.6(3)
C(5)–O(4)–C(3)	106.9(2)	C(17)–C(16)–C(15)	121.5(3)
N(1)–C(5)–O(4)	109.4(3)	C(16)–C(17)–C(18)	118.3(4)
N(1)–C(5)–C(6)	123.1(3)	C(19)–C(18)–C(17)	121.1(3)
O(4)–C(5)–C(6)	127.4(3)	C(19)–C(18)–Cl(1)	119.7(3)
C(5)–C(6)–C(7)	116.9(3)	C(17)–C(18)–Cl(1)	119.1(3)
C(6)–C(7)–C(8)	120.1(3)	C(20)–C(19)–C(18)	119.3(4)
C(6)–C(7)–C(14)	120.2(3)	C(19)–C(20)–C(15)	121.0(4)
C(8)–C(7)–C(14)	119.8(3)		

поглощения и малые размеры (удовлетворяют условию  $\mu R \leq 0.4$ ), поправка на поглощение не вводилась. Первичная обработка массива экспериментальных данных проводилась по комплексу программ WinGX [18]. Все последующие расчеты выполнялись в рамках комплекса программ SHELX97 [19]. Кристаллические структуры определены прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в



**Рис. 1.** Строение молекулы и нумерация атомов соединения II. Эллипсоиды тепловых колебаний здесь и далее приведены с вероятностью 50%.



**Рис. 2.** Строение молекулы и нумерация атомов соединения III.

анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Основные условия дифрактометрических экспериментов и кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 1. Межатомные расстояния и валентные углы систематизированы в табл. 2–9. Пространственное расположение атомов в молекулах, их нумерация и эллипсоиды тепловых колебаний показаны на рис. 1–4, полученных с использованием программы ORTEP-3 [20, 21].

Кристаллографическая информация по исследованным соединениям депонирована в Кембриджской Базе Структурных Данных (депоненты № 000001–000004).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В молекуле II (рис. 1) 6-членный цикл N(1)...C(10) плоский с точностью до 0.011 Å. Атомы Cl(2), C(6), C(9) и C(11) лежат в плоскости этого цикла. Атомы C(7) и C(8) отклоняются от этой плоскости на 0.124 и –0.290 Å соответственно. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов C(7) и C(8) характеризуются сильной анизотропией, вследствие чего расстояние между атомами C(7) и C(8) существенно короче (1.35 Å) расстояний C(5)–C(6), C(6)–C(7), C(8)–C(9) и C(9)–C(10) (табл. 2), однако с учетом анизотропии тепловых поправок [22], это расстояние составляет 1.58 Å, что соответствует  $sp^3$ -гибридизации. По сравнению с исходным соединением I [11] одинарные связи гетероциклического фрагмента бицикла стали короче, а двойные – несколько длиннее, что отвечает ожидаемой ароматической структуре пиридинового фрагмента (схема 1).

В молекуле III (рис. 2) 6-членный цикл N(1)...C(10) плоский с точностью до 0.01 Å. Атомы O(1), C(1), C(6), C(9) и C(11) лежат в плоскости этого цикла. Атомы C(7) и C(8) отклоняются от этой плоскости на –0.237 и 0.405 Å соответственно. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов C(7) и C(8), так же как и в молекуле II, сильно анизотропны, вследствие чего расстояние между атомами C(7) и C(8) укорочено (1.44 Å) расстояний C(5)–C(6), C(6)–C(7), C(8)–C(9) и C(9)–C(10) (табл. 4), однако с учетом анизотропии тепловых поправок [22], оно равно 1.57 Å, что соответствует  $sp^3$ -гибридизации. Как и в предыдущем случае, строение пиридинового фрагмента бицикла отвечает ожидаемой ароматической структуре (схема 1).

В кристаллах IV (рис. 3) из-за неполной заселенности позиций сольватных молекул  $CH_3CN$  возникли проблемы при уточнении структуры. Для их решения длины связей в двух кристаллографически независимых молекулах были попарно усреднены. 6-членный цикл N(1)...(10) плоский с точностью до 0.02 Å. Атомы O(1), C(1), C(6), C(9) и C(12) лежат в плоскости этого цикла. Атомы C(7), C(8) и C(11) отклоняются от этой плоскости на –0.256, 0.340 и –0.204 Å соответственно. Чередование одинарных и двойных связей в гетероцикле отвечает неароматической пиридиновой структуре (схема 1). Как и в структурах I–III, расстояние между атомами C(7) и C(8) укорочено (1.44 Å) (табл. 6), однако с учетом поправки [22], оно равно 1.54 Å. Фенильный цикл C(14)...C(19) плоский с точностью до 0.013 Å. Атомы Cl(1), C(13) и C(12) лежат в плоскости этого цикла. Атомы O(13) и N(1) отклоняются от этой плоскости на –0.116 и –0.373 Å соответственно. Двугранный угол между плоскостями пиридинового фрагмента и арильной группы составляет 86.45°.

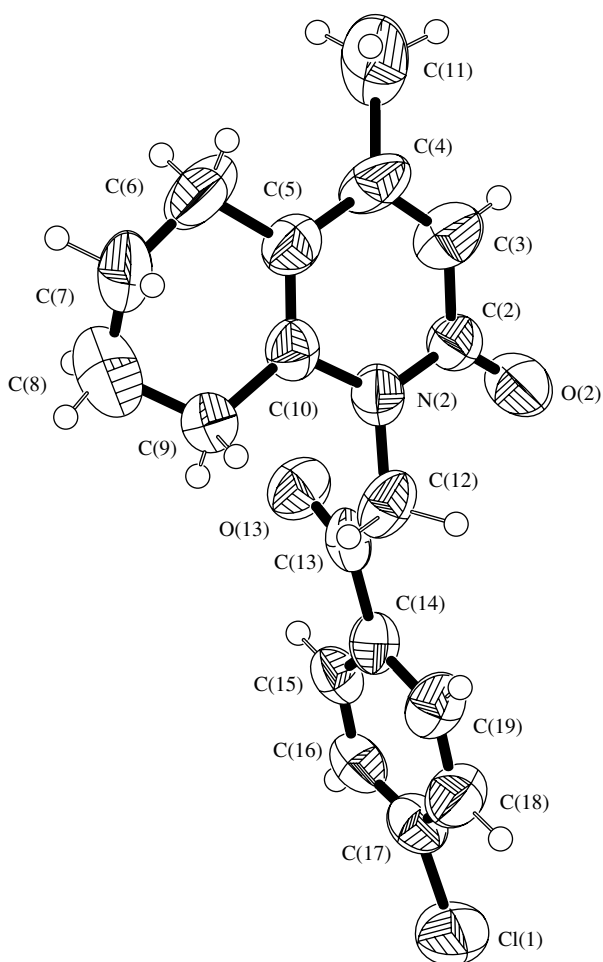


Рис. 3. Строение молекулы и нумерация атомов соединения IV. Сольватные молекулы ацетонитрила на рисунке не показана.

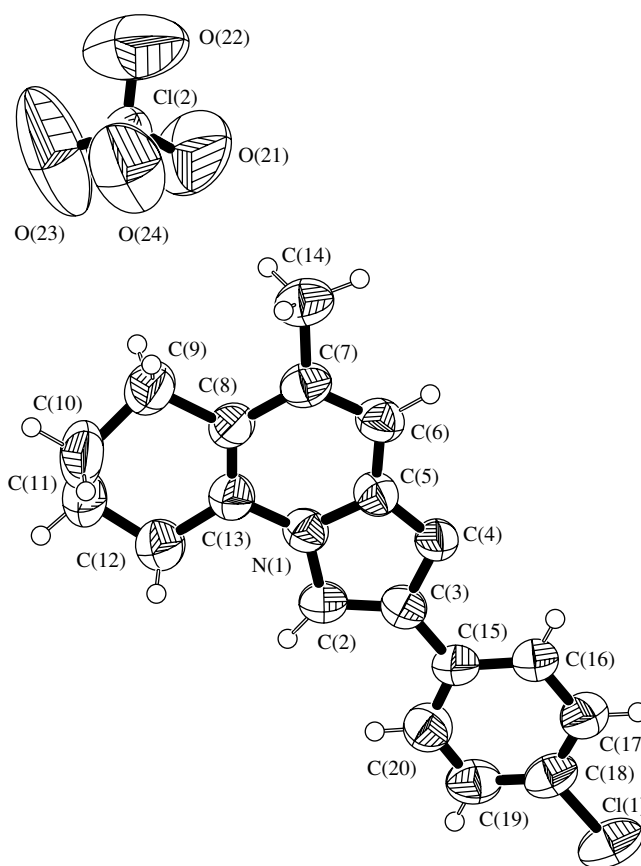


Рис. 4. Строение молекулы и нумерация атомов соединения V.

Строение двух сольватных молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$  типично и в комментариях не нуждается.

В катионе V (рис. 4) 9-членный оксазолопиридиновый бицикл N(1)...C(13) плоский с точностью до 0.03 Å. Атомы C(12), C(14), C(15), C(19) и C(20) лежат в плоскости этого цикла. Атомы C(9), C(10), C(11), C(16), C(17) и C(18) отклоняются от этой плоскости на 0.119, 0.562, -0.225, 0.275, 0.348 и 0.226 Å соответственно. Фенильный цикл C(15)...C(20) плоский с точностью до 0.01 Å. Ато-

мы Cl(1) и C(3) лежат в плоскости этого цикла. Строение фенильного кольца отвечает ожидаемой ароматической структуре. Величина двугранного угла между гетероциклической и фенильной плоскостями составляет всего 7.37°, что свидетельствует в пользу сопряжения ароматических циклов.

Для катиона оксазолопиридиния можно написать три резонансные структуры, две с положи-

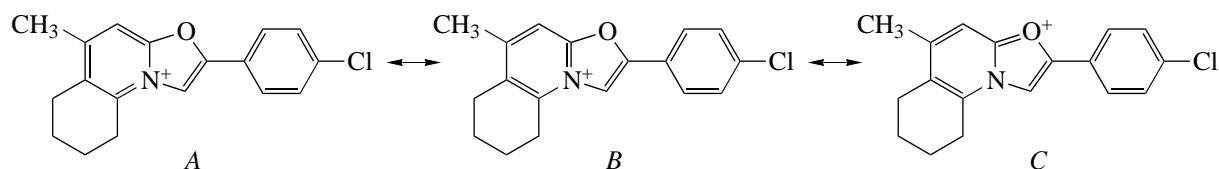


Схема 2.

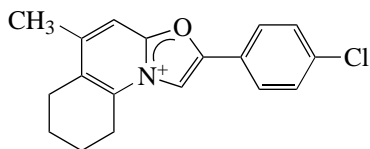


Схема 3.

тельным зарядом на атоме азота и одну с зарядом на атоме кислорода:

Возникает вопрос, какая из этих формул точнее отражает строение катиона. Длины связей C(6)–C(7), C(7)–C(8) и C(8)–C(13) (рис. 5) равны 1.378(5), 1.423(5) и 1.359(5) Å соответственно (табл. 8). Такая фиксация двойных связей в пиридиновом фрагменте молекулы говорит о том, что формула А дает наименьший вклад. Для окончательного выбора между структурами В и С в Кембриджском банке структурных данных [14] (версия 11.02) был проведен поиск соединений, содержащих протонированную по атомам кислорода или азота (или алкилированную по атому кислорода) амидную группу. В результате было обнаружено, что длина связи C=O в таких фрагментах находится в пределах 1.25–1.30 Å, причем 60 формул было изображено с положительным зарядом на кислороде, и более 200 – с зарядом на атоме азота. В пиридолах длины связей C=O находятся в пределах 1.21–1.25 Å, что свидетельствует о некотором увеличении длины двойной связи углерод–кислород при ее протонировании (или алкилировании) по кислородному гетероатому. В структуре V длина связи C(5)–O(4) составляет 1.339(4) Å, что занимает промежуточное положение между одинарной C–O и двойной связью в амидной группе с положительным зарядом. Длина связи N(1)–C(5) также равна 1.339(4) Å, что меньше длин двух других связей C–N при этом атоме азота (1.381(4) и 1.398(4) Å). На основании этих рассуждений можно сделать вывод, что строение катиона оксазолопиридиния представляет гибрид формул В и С (с несколько большим вкладом структуры В). Вероятно, наиболее адекватно строение катиона следует изображать с делокализацией заряда:

Эллипсоиды тепловых колебаний атомов кислорода в анионе перхлората сильно анизотропны в плоскости, перпендикулярной связи Cl–O (рис.4). Это говорит о наличии некоторой степени свободы вращения перхлорат-иона вокруг атома хлора.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за фи-

нансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским Банком Структурных Данных (грант 02-07-90322), а также фонду ИНТАС (грант INTAS 00-0711).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 6. С. 1067.
2. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 108.
3. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 292.
4. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Пасичниченко К.Ю., Бабаев Е.В. // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 9. С. 714.
5. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В., Зонневельд Э. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 435.
6. Рыбаков В.Б., Троянов С.И., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 1069.
7. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Пасичниченко К.Ю., Зонневельд Э. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 76.
8. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Чернышев В.В. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 473.
9. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Пасичниченко К.Ю., // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 4. С. 678.
10. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Цисевич А.А. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1042.
11. Альбов Д.В., Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Асланов Л.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 277.
12. Рыбаков В.Б., Бобошко Л.Г., Бураков Н.И. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 48. № 3. С. (в печати)
13. Альбов Д.В., Мазина О.С., Рыбаков В.Б. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. (в печати)
14. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. B58. P. 380.
15. Mertel H.E. Pyridine and Derivatives. Part Three./Ed. Klingsberg E. Interscience, New York, 1962. P. 525.
16. Babaev E.V., Efimov A.V., Maiboroda D.A., Jug K. // Eur. J. Org. Chem. 1998. P. 193.
17. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1989.
18. Farrugia L.J. WinGX. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. University of Glasgow, U.K., 2003.
19. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
20. Burnett M.N., Johnson C.K. ORTEP. Report ORNL 6895. Oak Ridge National Laboratory. Tennessee, USA.
21. Farrugia L.J. ORTEP-3 for Windows.
22. Busing W.R., Levy H.A. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 142.