

СТРУКТУРА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73:547.7

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ.14. ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ
2-ОКСО-1,2,5,6,7,8-ГЕКСАГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНИТРИЛА

© 2004 г. О. С. Мазина, В. Б. Рыбаков, В. В. Чернышев, Е. В. Бабаев, Л. А. Асланов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: rybakov@biocryst.phys.msu.su

Поступила в редакцию 14.11.2003 г.

Методом монокристаллической рентгеновской дифракции исследованы структуры 1-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтил]-2-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрила ($a = 4.908(4)$, $b = 11.644(10)$, $c = 13.587(8)$ Å, $\beta = 94.31(5)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $P2_1$), 2-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтокси]-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрила ($a = 7.6142(8)$, $b = 14.778(2)$, $c = 14.132(2)$ Å, $\beta = 100.38(1)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$), перхлората 4-(аминокарбонил)-2-(хлорфенил)-6,7,8,9-тетрагидро[1,3]оксазоло[3,2-*a*]хинолин-3-ия ($a = 5.589(7)$, $b = 24.724(15)$, $c = 13.727(5)$ Å, $\beta = 97.66(9)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$) и (3-амино-5,6,7,8-тетрагидрофуоро[2,3-*b*]хинолин-2-ил)-(4-хлорфенил) метанона ($a = 7.150(2)$, $b = 7.4288(10)$, $c = 15.314(3)$ Å, $\alpha = 98.030(10)$, $\beta = 99.21(2)$, $\gamma = 105.34(2)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $P1$). Структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении соответственно до $R = 0.0728$, $R = 0.0439$, $R = 0.1228$, $R = 0.0541$. Методом порошковой дифракции исследована структура 1-(4-хлорфенил)-4-пиперидин-1-ил-8,9-дигидро-7*H*-пироло[3,2,1-*ij*]хинолин-5-карбоксоамида ($a = 23.9895(9)$, $b = 5.1557(3)$, $c = 17.0959(9)$ Å, $\beta = 106.43^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P1/c$). Структура определена методом систематического поиска, уточнение проводилось методом Ритвельда соответственно до $R_{wp} = 0.0773$, $R_{exp} = 0.0540$, $R_p = 0.0585$, $R_b = 0.1107$, $\chi^2 = 1.78$.

ВВЕДЕНИЕ

Легкодоступные производные 6-метил-3-цианопиридонов-2 являются перспективными предшественниками сложных конденсированных гетероциклических соединений. Известно, например, что при фенацилировании таких пиридонов образуются продукты *N*- и *O*-алкилирования. При этом *O*-изомеры под действием щелочи легко

подвергаются циклизации в производные фуоро[2,3-*b*]пиридина, тогда как *N*-изомер в основной среде циклизуется с образованием 5-индолизинонов [1, 2] (схема 1).

В настоящей работе показано, что возможные гетероциклизации на основе 6-алкил-3-цианопиридонов-2 не исчерпываются указанными процессами. Проведен синтез исследуемых соединений по схеме 2.

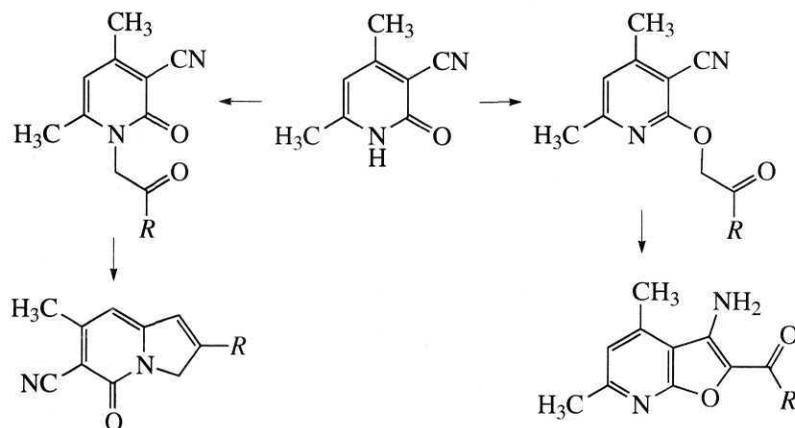
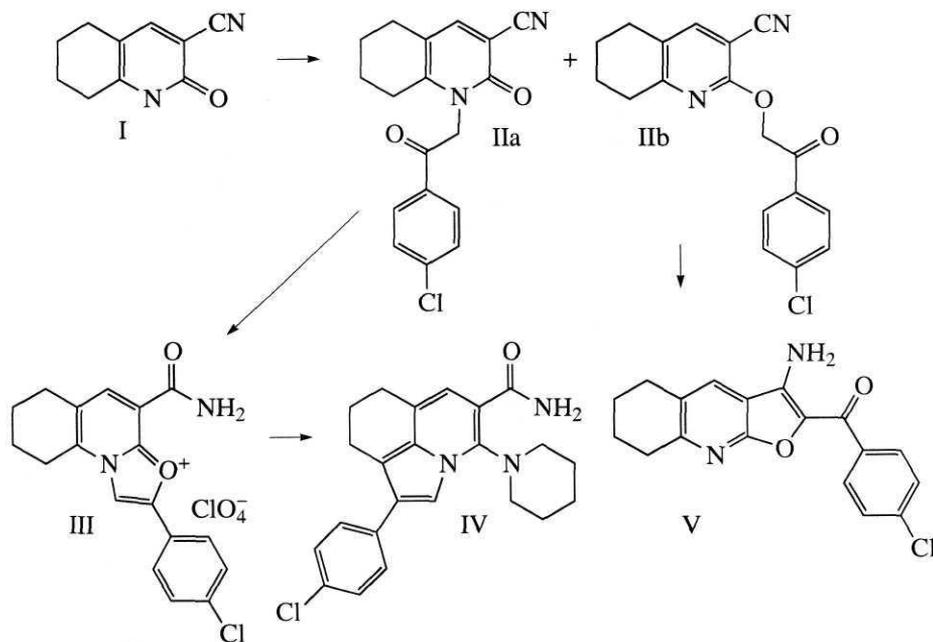


Схема 1.



На примере соединения I нами найдено еще одно направление гетероциклизации *N*-фенацилпроизводных таких пиридонов, а именно превращение *N*-изомера IIa в соединение III, которое в свою очередь способно к рециклизации в малоизученное соединение IV.

Ранее фенацилирование I не было описано. Нами выявлено, что эта реакция протекает с образованием смеси *N*- и *O*-изомеров (в соотношении 1 : 1), причем удается разделить смесь изоме-

ров. Соединение IIb, как и ожидалось, циклизуется с образованием соединения V.

В настоящей работе мы не изучали возможность циклизации в индолизин соединения IIa. Известно [3], что *N*-фенацилпиридоны-2 под действием кислот способны к циклоконденсации в бициклические соли оксазолопиридиния. Установлено [3], что соли оксазолопиридиния с метильной группой в пятом положении способны к рециклизации в 5-замещенные индолизины. В случае IIa аналогичная циклизация также имеет

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных соединений.

| Соединение | $t_{пл}$, °C | ПМР* |
|------------|---------------|---|
| IIa | 233 | 8.10 и 7.69 (д, 8.3 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH)**; 8.03 (с, 1H, 4-CH); 5.66 (с, 2H, 11-CH ₂); 2.57 (м, 4H, 6-CH ₂ + 9-CH ₂); 1.73 и 1.64 (м, 2H, 7-CH ₂ и 8-CH ₂)*** |
| IIb | 247 | 8.01 и 7.64 (д, 8.6 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH)**; 7.98 (с, 1H, 4-CH); 5.97 (с, 2H, 11-CH ₂); 2.66 и 2.56 (т, 5.8 Hz и 6.0 Hz, 2H, 6-CH ₂ и 9-CH ₂)***; 1.70 (м, 4H, 7-CH ₂ + 8-CH ₂) |
| III | 283 | 9.52 (с, 1H, 11-CH); 8.59 (с, 1H, 4-CH), 8.32 и 8.24 (с, 1H, 31-NH ₂); 8.12 и 7.8 (д, 8.6 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH)**; 3.14 и 2.98 (т, 5.9 Hz и 5.6 Hz, 2H, 6-CH ₂ и 9-CH ₂)***; 2.02 и 1.86 (м, 2H, 7-CH ₂ и 8-CH ₂)*** |
| IV | 262 | 7.78 и 6.41 (с, 1H, 31-NH ₂); 7.66 и 7.47 (д, 8.5 Hz, 2H, 17-CH + 18-CH и 14-CH + 15-CH)**; 7.53 (с, 1H, 4-CH); 6.41 (с, 1H, 11-CH); 3.17 и 3.05 (с, 2H, 19-CH ₂ и 23-CH ₂)***; 2.96 и 2.78 (т, 2H, 5.6 Hz, 8-CH ₂ и 6-CH ₂)***; 1.95 (м, 2H, 7-CH ₂); 1.82 и 1.70 и 1.40 (м, 6H, Pip (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂)) |
| V | 278 | 8.16 (с, 1H, 4-CH); 8.11 и 7.63 (д, 8.3 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH)**; 7.56 (с, 2H, 31-NH ₂); 2.91 и 2.86 (т, 6.4 Hz и 6.1 Hz, 2H, 6-CH ₂ и 9-CH ₂)***; 1.82 (м, 4H, 7-CH ₂ + 8-CH ₂) |

* Отнесение сигналов дано по порядковым номерам атомов, использованным в рентгеноструктурном анализе (рис. 2–6).

** Возможно обратное соотнесение сигналов CH-групп.

*** Возможно обратное соотнесение сигналов CH₂-групп.

место и протекает с образованием трициклического соединения III; при этом циклизация сопровождается гидролизом нитрильной группы с образованием амидной функции в системе. Соединение III также содержит метиленовое звено в подходящем для рециклизации положении. Оказалось, что под действием вторичного амина действительно происходит неизвестная ранее рециклизация трициклической системы оксазолопиридина в малоизученную трициклическую систему соединения IV. Заметим, что топологической особенностью найденной рециклизации является превращение частично гидрированной ката-конденсированной трициклической системы (каждый узловой атом которой принадлежит только двум циклам) в пери-конденсированную систему (с появлением атома, принадлежащего сразу трем циклам).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I-V осуществлен по схеме 2. Соединение I, 2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил, получено по методике [4] и исследовано в [5]. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

1-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтил]-2-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (IIa) и 2-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтокси]-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил (IIb): синтез соединений проводили по методике, аналогичной [1]. В круглодонную колбу поместили 0.0057 моль КОН и 5 мл этанола, к полученному раствору порциями при перемешивании прибавляли 0.0057 моль соединения I, затем выдерживали на ультразвуковой бане в течение 40 мин и упаривали спирт на роторном испарителе. К сухому остатку прибавляли 10 мл ДМФА и 0.0057 моль фенацилбромид и оставляли при перемешивании и нагревании ($t \sim 50^\circ\text{C}$) на 18 ч. По завершении реакции (ТСХ-контроль – отсутствие исходного соединения I) реакцию массу охлаждали и выливали в воду, отфильтровывали выпавший осадок, сушили его на воздухе. Смесь *N*- и *O*-изомеров делили на колонке (сорбент – SiO_2 в системе хлороформ-гексан 1 : 1). Выход соединений IIa и IIb составляет 43% и 47% соответственно.

Перхлорат 4-(аминокарбонил)-2-(хлорфенил)-6,7,8,9-тетрагидро[1,3]-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-3-ия (III): соединение получено из соединения IIa по методике, аналогичной [3]. Растворяли 1 г IIa в 2 мл 96%-ной серной кислоты и оставляли на ночь. В 50 мл воды добавляли 5 мл 70%-ной HClO_4 и в полученный раствор выливали сернокислую смесь, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, высушивали. Выход соединения III составляет 98%.

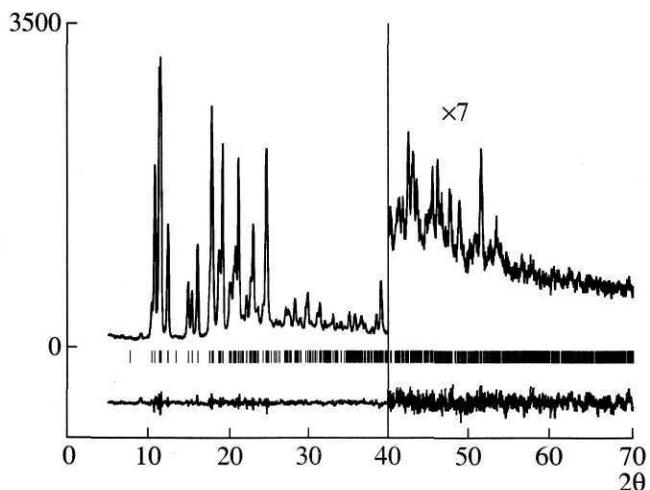


Рис. 1. Экспериментальная и разностная порошковые диаграммы после окончательного уточнения методом Ритвельда структуры IV.

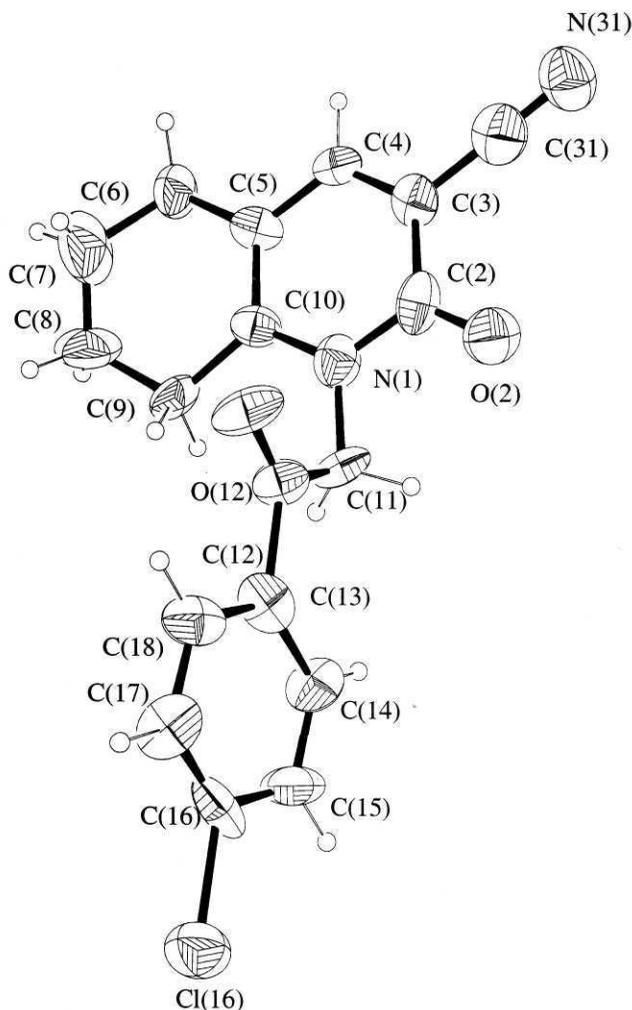


Рис. 2. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения IIa.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры соединений IIa, IIb, III, IV и V

| Эмпирическая формула | C ₁₈ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ (IIa) | C ₁₈ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ (IIb) | C ₁₈ H ₁₆ ClN ₂ O ₂ · ClO ₄ (III) | C ₂₃ H ₂₄ ClN ₃ (IV) | C ₁₈ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ (V) |
|--|--|--|---|--|--|
| Молекулярный вес | 326.79 | 326.79 | 427.24 | 393.92 | 326.79 |
| Сингония | моноклинная | моноклинная | моноклинная | моноклинная | триклинная |
| Пространственная группа | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> , Å | 4.908(4) | 7.6142(8) | 5.589(7) | 23.9895(9) | 7.150(2) |
| <i>b</i> , Å | 11.644(10) | 14.778(2) | 24.724(15) | 5.1557(3) | 7.4288(10) |
| <i>c</i> , Å | 13.587(8) | 14.132(2) | 13.727(5) | 17.0959(9) | 15.314(3) |
| α , град | | | | | 98.030(10) |
| β , град | 94.31(5) | 100.38(1) | 97.66(9) | 106.43(3) | 99.21(2) |
| γ , град | | | | | 105.34(2) |
| <i>V</i> , Å ³ | 774.3(10) | 1564.2(4) | 1881(3) | 2028.18(2) | 760.0(3) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 | 4 | 2 |
| $\rho_{\text{выч}}$, г/см ³ | 1.401 | 1.388 | 1.508 | 1.290 | 1.428 |
| $\mu(\text{CuK}\alpha)$, см ⁻¹ | 2.28 | 2.26 | 3.46 | 1.80 | 2.32 |
| Область углов θ , град | 3.26-54.98 | 4.37-69.97 | 3.58-49.97 | 1.92-35.00 | 2.98-69.92 |
| Размеры кристалла, мм | 0.3 × 0.3 × 0.3 | 0.3 × 0.3 × 0.3 | 0.3 × 0.3 × 0.3 | Порошок | 0.3 × 0.3 × 0.3 |
| Общее число рефлексов | 1576 | 3083 | 2030 | | 2900 |
| Количество отражений в МНК | 1433 (<i>R</i> _{int} = 0.074) | 2958 (<i>R</i> _{int} = 0.028) | 1936 (<i>R</i> _{int} = 0.244) | | 2791 (<i>R</i> _{int} = 0.079) |
| Количество уточняемых параметров | 209 | 209 | 254 | | 217 |
| <i>R</i> -фактор [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ | 0.0728/0.1399 | 0.0439/0.1099 | 0.1228/0.2983 | | 0.0541/0.1379 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³ | 0.233/-0.180 | 0.175/-0.256 | 0.776/-0.518 | | 0.597/-0.531 |
| <i>R</i> _{wp} | | | | 0.0773 | |
| <i>R</i> _{exp} | | | | 0.0540 | |
| <i>R</i> _p | | | | 0.0585 | |
| <i>R</i> _b | | | | 0.1107 | |
| χ^2 | | | | 1.78 | |

Таблица 3. Отдельные длины связей *d* (Å) в структуре IIa

| Связь | <i>d</i> | Связь | <i>d</i> |
|------------|-----------|--------------|-----------|
| N(1)–C(2) | 1.355(19) | C(6)–C(7) | 1.50(2) |
| N(1)–C(10) | 1.41(2) | C(7)–C(8) | 1.36(2) |
| N(1)–C(11) | 1.472(18) | C(8)–C(9) | 1.48(2) |
| C(2)–O(2) | 1.21(2) | C(9)–C(10) | 1.479(18) |
| C(2)–C(3) | 1.44(2) | C(11)–C(12) | 1.499(18) |
| C(3)–C(4) | 1.361(11) | C(12)–O(12) | 1.168(17) |
| C(3)–C(31) | 1.43(2) | C(12)–C(13) | 1.55(2) |
| C(4)–C(5) | 1.499(11) | Cl(16)–C(16) | 1.781(17) |
| C(5)–C(10) | 1.38(2) | C(31)–N(31) | 1.13(2) |
| C(5)–C(6) | 1.482(19) | | |

1-(4-хлорфенил)-4-пиперидин-1-ил-8,9-дигидро-7*H*-пироло[3,2,1-*ij*]-хинолин-5-карбоксоамид (IV): соединение получено по методике, аналогичной [3]. 0.5 г III и 5 мл пиперидина кипятили в 15 мл ацетонитрила до образования желто-зеленого густого раствора, который затем выливали в воду, отфильтровывали осадок и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход соединения IV составил 87%.

(3-амино-5,6,7,8-тетрагидрофууро[2,3-*b*]хинолин-2-ил)-(4-хлорфенил)-метанон (V): соединение получено по методике, аналогичной методике приведенной в работе Гевальда [1]. Соединение IIb кипятили в абсолютном метаноле с трехкратным избытком метилата натрия в течение 16 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли на фильтре метанолом, высушили. Выход соединения V составил 68%.

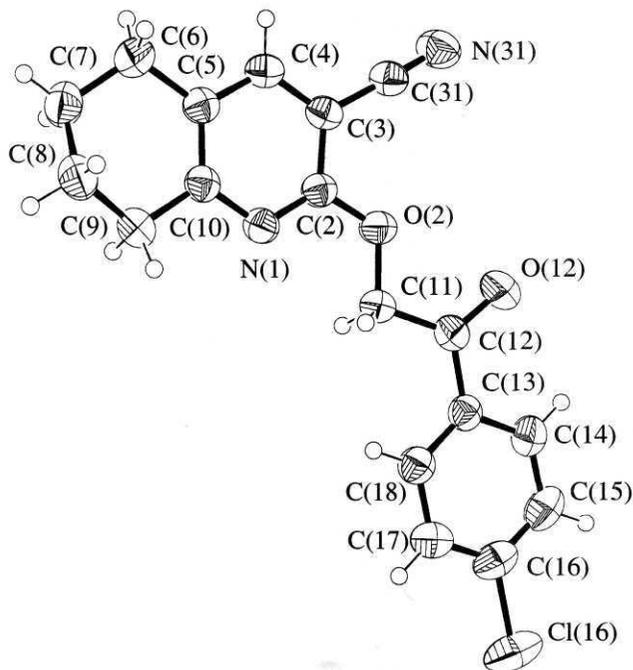


Рис. 3. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения IIb.

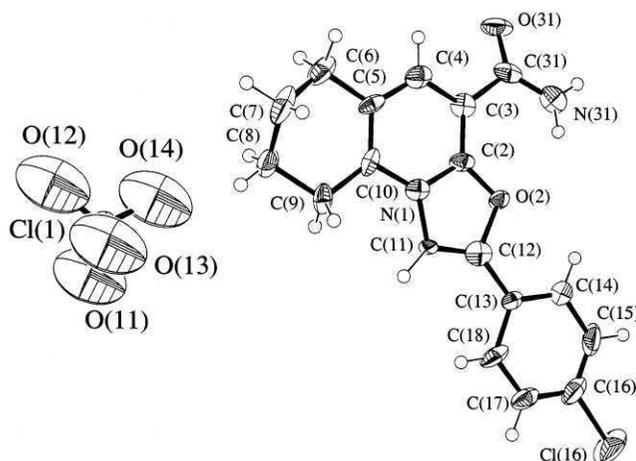


Рис. 4. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения III.

Для монокристаллов соединений IIa, IIb, III и V экспериментальные интенсивности дифракционных отражений измерены при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре CAD-4 [6] ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 24°–26.5°, 30°–35°, 21°–25°, 25°–29° соответственно. Поскольку кристаллы исследованных соединений имеют низкие линей-

ные коэффициенты поглощения и малые размеры, поправка на поглощение не вводилась. Первичная обработка массива экспериментальных данных проводилась по комплексу программ WinGX [7]. Все последующие расчеты выполнялись в рамках комплекса программ SHELX97 [8]. Кристаллические структуры определены прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов водорода, за исключением атомов водорода, участвующих в образовании водородных связей, определялись с использованием геометрических критериев и уточнялись в жесткой связке с соответствующими атомами углерода. Тепловые поправки таких атомов H рассчитыв-

Таблица 4. Отдельные валентные углы ω (град) в структуре IIa

| Угол | ω | Угол | ω |
|------------------|-----------|--------------------|-----------|
| C(2)–N(1)–C(10) | 123.7(16) | C(8)–C(7)–C(6) | 121(2) |
| C(2)–N(1)–C(11) | 114.6(16) | C(7)–C(8)–C(9) | 118.8(18) |
| C(10)–N(1)–C(11) | 121.7(15) | C(10)–C(9)–C(8) | 112.5(16) |
| O(2)–C(2)–N(1) | 122(2) | C(5)–C(10)–N(1) | 118.6(14) |
| O(2)–C(2)–C(3) | 122(2) | C(5)–C(10)–C(9) | 124.5(19) |
| N(1)–C(2)–C(3) | 115.8(18) | N(1)–C(10)–C(9) | 116.8(17) |
| C(4)–C(3)–C(31) | 118.7(19) | N(1)–C(11)–C(12) | 111.0(10) |
| C(4)–C(3)–C(2) | 122.4(16) | O(12)–C(12)–C(11) | 121.8(16) |
| C(31)–C(3)–C(2) | 118.9(19) | O(12)–C(12)–C(13) | 127.3(16) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 119.7(16) | C(11)–C(12)–C(13) | 110.9(17) |
| C(10)–C(5)–C(4) | 119.7(17) | C(17)–C(16)–Cl(16) | 122.4(16) |
| C(10)–C(5)–C(6) | 120.3(15) | C(15)–C(16)–Cl(16) | 113.6(19) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 120.0(17) | N(31)–C(31)–C(3) | 179(3) |
| C(5)–C(6)–C(7) | 107.6(14) | | |

Таблица 5. Отдельные длины связей d (Å) в структуре IIb

| Связь | d | Связь | d |
|-------------|----------|--------------|----------|
| N(1)–C(2) | 1.312(2) | C(5)–C(6) | 1.505(3) |
| N(1)–C(10) | 1.353(2) | C(6)–C(7) | 1.514(3) |
| C(2)–O(2) | 1.350(2) | C(7)–C(8) | 1.508(3) |
| C(2)–C(3) | 1.409(2) | C(8)–C(9) | 1.524(3) |
| O(2)–C(11) | 1.426(2) | C(9)–C(10) | 1.502(3) |
| C(3)–C(4) | 1.375(3) | C(11)–C(12) | 1.499(3) |
| C(3)–C(31) | 1.436(3) | C(12)–O(12) | 1.211(2) |
| C(31)–N(31) | 1.136(3) | C(12)–C(13) | 1.488(3) |
| C(4)–C(5) | 1.390(3) | C(16)–Cl(16) | 1.739(2) |
| C(5)–C(10) | 1.394(2) | | |

вались из тепловых поправок соответствующих атомов углерода ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для ароматических атомов углерода и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для алифатических атомов углерода). Атомы водорода, участвующие в образовании Н-связей, локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнялись независимо в изотропном приближении.

Для соединения III R -фактор довольно высок из-за низкого качества кристаллов.

Для соединения IV, доступного только в виде мелкокристаллического порошка, дифракционный эксперимент снимался при комнатной температуре на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3 (НПО Буревестник) ($\lambda\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ge-монохроматор) с шагом по 2θ 0.02°. Параметры элементарной ячейки определены с использованием программы индирования ИГО [9]. Предварительная информация о структуре молекулы получена на основе данных ЯМР-спектроскопии. Исходная геометрическая модель построена полуэмпирическими и эмпирическими методами с использованием программ MORAC 6.0 [10] и PCMODEL [11]. Структура решена методом “систематического поиска” [12] с использованием заданных молекулярных фрагментов. Полнопрофильное уточнение структуры методом Ритвельда проводилось с использованием программы MR1A [13]. В качестве функции про-

филя использовалась функция псевдо-Voight, фон аппроксимировался полиномами Чебышева 5-го порядка. Тепловые параметры неводородных атомов молекулярного каркаса во время уточнения усреднялись. Атомы Н размещены в рассчитанных позициях. Экспериментальная и разностная порошковые диаграммы после окончательного уточнения представлены на рис. 1; рассчитанные положения рефлексов отмечены вертикальными отрезками.

Основные условия дифрактометрических экспериментов и кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 2. Пространственное расположение атомов в молекулах и их нумерация показаны на рис. 2–6, полученных с использованием графического пакета программ ORTEP-3 [14, 15]. Межатомные расстояния и валентные углы в исследованных структурах систематизированы в табл. 3–12.

Кристаллографическая информация по исследованным структурам депонирована в Кембриджской базе структурных данных в виде CIF (депозиты CCDC № 24-9841–№ 24-9845).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомы O(2), C(6), C(9), C(31) и N(31) соединения IIa (рис. 2) лежат в плоскости шестичленного гетероцикла, в то время как в циклогексеновом фрагменте молекулы атомы C(7) и C(8) отклоняются на 0.58 и 0.21 Å соответственно.

n-Хлорбензоильная группа молекулы расположена приблизительно перпендикулярно к плоскости гетероциклического фрагмента молекулы: соответствующий двугранный угол между плоскостями составляет 78.76(1)°.

Расстояние C(7)–C(8) (табл. 3) значительно короче, чем расстояния между остальными атомами, образующими шестичленный алифатический цикл, вследствие сильной анизотропии тепловых колебаний этих атомов, однако с введением поправки на анизотропию тепловых колебаний по [16] можно считать, что данное расстояние (1.61 Å) соответствует простой связи C–C между sp^3 -гибридизованными атомами углерода.

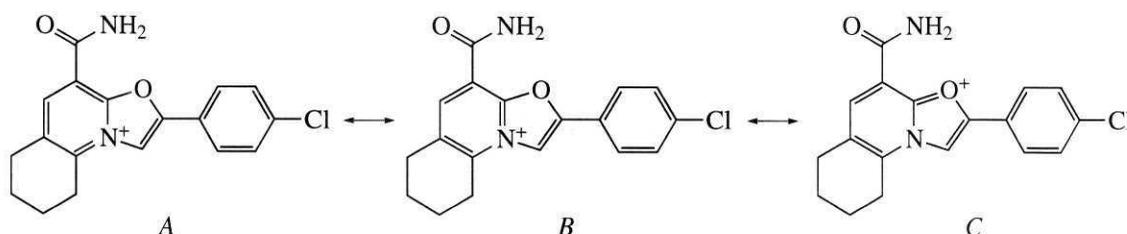


Схема 3.

Таблица 6. Отдельные валентные углы ω (град) в структуре IIb

| Угол | ω | Угол | ω |
|------------------|------------|--------------------|------------|
| C(2)–N(1)–C(10) | 118.20(16) | C(5)–C(6)–C(7) | 112.84(17) |
| N(1)–C(2)–O(2) | 121.31(16) | C(8)–C(7)–C(6) | 110.87(18) |
| N(1)–C(2)–C(3) | 123.41(17) | C(7)–C(8)–C(9) | 111.29(18) |
| O(2)–C(2)–C(3) | 115.28(16) | C(10)–C(9)–C(8) | 113.22(17) |
| C(2)–O(2)–C(11) | 117.73(14) | N(1)–C(10)–C(5) | 123.10(17) |
| C(4)–C(3)–C(2) | 117.49(17) | N(1)–C(10)–C(9) | 115.89(16) |
| C(4)–C(3)–C(31) | 121.24(17) | C(5)–C(10)–C(9) | 121.02(17) |
| C(2)–C(3)–C(31) | 121.25(17) | O(2)–C(11)–C(12) | 107.73(15) |
| N(31)–C(31)–C(3) | 177.7(2) | O(12)–C(12)–C(13) | 120.78(18) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 120.65(17) | O(12)–C(12)–C(11) | 120.60(18) |
| C(4)–C(5)–C(10) | 117.12(17) | C(13)–C(12)–C(11) | 118.61(16) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 120.19(17) | C(15)–C(16)–Cl(16) | 119.27(17) |
| C(10)–C(5)–C(6) | 122.67(17) | C(17)–C(16)–Cl(16) | 119.49(18) |

Таблица 7. Отдельные длины связей d (Å) в структуре III

| Связь | d | Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|------------|
| N(1)–C(11) | 1.390(15) | C(3)–C(4) | 1.381(18) | C(5)–C(6) | 1.501(18) | C(12)–C(13) | 1.459(18) |
| N(1)–C(10) | 1.367(16) | C(3)–C(31) | 1.540(19) | C(6)–C(7) | 1.48(2) | C(16)–C(16) | 1.710(15) |
| N(1)–C(2) | 1.371(16) | C(31)–O(31) | 1.198(15) | C(7)–C(8) | 1.51(2) | Cl(1)–O(14) | 1.3644(14) |
| C(2)–O(2) | 1.361(15) | C(31)–N(31) | 1.330(18) | C(8)–C(9) | 1.534(18) | Cl(1)–O(11) | 1.3648(12) |
| C(2)–C(3) | 1.374(18) | C(4)–C(5) | 1.392(18) | C(9)–C(10) | 1.464(18) | Cl(1)–O(12) | 1.3650(13) |
| O(2)–C(12) | 1.388(15) | C(5)–C(10) | 1.367(18) | C(11)–C(12) | 1.343(18) | Cl(1)–O(13) | 1.365(2) |

Таблица 8. Отдельные валентные углы ω (град) в структуре III

| Угол | ω | Угол | ω |
|-------------------|-----------|--------------------|------------|
| C(11)–N(1)–C(10) | 129.9(11) | C(6)–C(7)–C(8) | 111.2(13) |
| C(11)–N(1)–C(2) | 106.7(10) | C(7)–C(8)–C(9) | 110.7(12) |
| C(10)–N(1)–C(2) | 123.3(11) | C(10)–C(9)–C(8) | 112.2(11) |
| O(2)–C(2)–C(3) | 129.4(12) | C(5)–C(10)–N(1) | 116.4(12) |
| O(2)–C(2)–N(1) | 109.3(10) | C(5)–C(10)–C(9) | 126.4(11) |
| C(3)–C(2)–N(1) | 121.3(12) | N(1)–C(10)–C(9) | 117.1(12) |
| C(2)–O(2)–C(12) | 106.8(10) | C(12)–C(11)–N(1) | 108.3(11) |
| C(4)–C(3)–C(2) | 115.3(12) | C(11)–C(12)–O(2) | 108.9(11) |
| C(4)–C(3)–C(31) | 119.5(12) | C(11)–C(12)–C(13) | 133.8(13) |
| C(2)–C(3)–C(31) | 125.0(12) | O(2)–C(12)–C(13) | 117.3(12) |
| O(31)–C(31)–N(31) | 126.0(13) | C(17)–C(16)–Cl(16) | 119.0(14) |
| O(31)–C(31)–C(3) | 117.7(13) | C(15)–C(16)–Cl(16) | 120.7(14) |
| N(31)–C(31)–C(3) | 116.1(12) | O(14)–Cl(1)–O(11) | 109.51(10) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 123.2(12) | O(14)–Cl(1)–O(12) | 109.49(11) |
| C(10)–C(5)–C(4) | 120.2(11) | O(11)–Cl(1)–O(12) | 109.46(9) |
| C(10)–C(5)–C(6) | 118.6(13) | O(14)–Cl(1)–O(13) | 109.48(10) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 121.1(12) | O(11)–Cl(1)–O(13) | 109.46(11) |
| C(7)–C(6)–C(5) | 113.2(12) | O(12)–Cl(1)–O(13) | 109.44(9) |

Таблица 9. Отдельные длины связей d (Å) в структуре IV

| Связь | d | Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|------------|----------|--------------|----------|-------------|----------|--------------|----------|
| N(1)–C(11) | 1.379(4) | C(31)–O(31) | 1.226(4) | C(6)–C(7) | 1.465(4) | C(16)–Cl(16) | 1.736(4) |
| N(1)–C(10) | 1.395(4) | C(31)–N(31) | 1.376(5) | C(7)–C(8) | 1.500(5) | C(19)–C(20) | 1.469(4) |
| N(1)–C(2) | 1.461(4) | N(31)–H(31A) | 0.86 | C(8)–C(9) | 1.488(4) | C(19)–N(2) | 1.523(4) |
| C(2)–C(3) | 1.390(5) | N(31)–H(31B) | 0.86 | C(9)–C(10) | 1.372(5) | C(20)–C(21) | 1.480(4) |
| C(2)–N(2) | 1.442(4) | C(4)–C(5) | 1.390(8) | C(9)–C(12) | 1.431(4) | C(21)–C(22) | 1.538(3) |
| C(3)–C(4) | 1.458(5) | C(5)–C(6) | 1.456(6) | C(11)–C(12) | 1.380(4) | C(22)–C(23) | 1.516(3) |
| C(3)–C(31) | 1.506(4) | C(5)–C(10) | 1.478(8) | C(12)–C(13) | 1.486(5) | C(23)–N(2) | 1.482(4) |

Таблица 10. Отдельные валентные углы ω (град) в структуре IV

| Угол | ω | Угол | ω |
|-------------------|----------|--------------------|-----------|
| C(11)–N(1)–C(10) | 105.6(2) | C(10)–C(9)–C(8) | 122.1(3) |
| C(11)–N(1)–C(2) | 134.1(2) | C(12)–C(9)–C(8) | 131.4(3) |
| C(10)–N(1)–C(2) | 120.2(3) | C(9)–C(10)–N(1) | 110.6(3) |
| C(3)–C(2)–N(2) | 133.3(3) | C(9)–C(10)–C(5) | 126.1(4) |
| C(3)–C(2)–N(1) | 116.7(3) | N(1)–C(10)–C(5) | 123.3(4) |
| N(2)–C(2)–N(1) | 109.5(3) | N(1)–C(11)–C(12) | 110.7(3) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 122.6(3) | C(11)–C(12)–C(9) | 106.3(3) |
| C(2)–C(3)–C(31) | 125.8(3) | C(11)–C(12)–C(13) | 125.4(3) |
| C(4)–C(3)–C(31) | 111.5(3) | C(9)–C(12)–C(13) | 127.8(2) |
| O(31)–C(31)–N(31) | 120.6(3) | C(17)–C(16)–Cl(16) | 120.3(12) |
| O(31)–C(31)–C(3) | 120.7(3) | C(15)–C(16)–Cl(16) | 120.2(3) |
| N(31)–C(31)–C(3) | 118.0(3) | C(20)–C(19)–N(2) | 112.7(3) |
| C(5)–C(4)–C(3) | 122.0(5) | C(19)–C(20)–C(21) | 108.6(3) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 131.1(6) | C(20)–C(21)–C(22) | 110.7(2) |
| C(4)–C(5)–C(10) | 115.1(5) | C(23)–C(22)–C(21) | 112.5(2) |
| C(6)–C(5)–C(10) | 113.9(5) | N(2)–C(23)–C(22) | 113.4(2) |
| C(5)–C(6)–C(7) | 121.6(4) | C(2)–N(2)–C(23) | 132.1(2) |
| C(6)–C(7)–C(8) | 122.1(3) | C(2)–N(2)–C(19) | 110.3(2) |
| C(9)–C(8)–C(7) | 113.5(3) | C(23)–N(2)–C(19) | 114.5(2) |
| C(10)–C(9)–C(12) | 106.5(3) | | |

Таблица 11. Отдельные длины связей d (Å) в структуре V

| Связь | d | Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|------------|----------|------------|-----------|-------------|----------|--------------|----------|
| N(1)–C(2) | 1.334(6) | C(4)–C(5) | 1.392(7) | C(9)–C(10) | 1.512(7) | C(12)–C(13) | 1.496(6) |
| N(1)–C(10) | 1.346(6) | C(5)–C(10) | 1.399(6) | C(11)–C(31) | 1.389(6) | C(16)–Cl(16) | 1.729(5) |
| C(2)–O(2) | 1.355(5) | C(5)–C(6) | 1.507(6) | C(11)–C(12) | 1.415(7) | C(31)–N(31) | 1.345(7) |
| C(2)–C(3) | 1.388(6) | C(6)–C(7) | 1.469(9) | C(11)–O(2) | 1.416(6) | N(31)–H(31A) | 0.95(7) |
| C(3)–C(4) | 1.389(6) | C(7)–C(8) | 1.429(10) | C(12)–O(12) | 1.255(6) | N(31)–H(31B) | 0.79(6) |
| C(3)–C(31) | 1.435(7) | C(8)–C(9) | 1.507(7) | | | | |

Сравнивая фрагмент C(3)–C(4)–C(5)–C(10) с аналогичным фрагментом в молекуле 2-оксо-2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрила [5], можно говорить о квази-диеновом характере рассматриваемых фрагментов и о схожем строении бициклических фрагментов изучаемых соединений.

В молекуле IIb (рис. 3) атомы C(6), C(9), O(2), C(31) и N(31) лежат в плоскости пиридинового цикла, атомы C(7) и C(8) циклогексенового фрагмента отклоняются от плоскости цикла на –0.35 и 0.39 Å соответственно.

Двугранный угол между плоскостью гетероциклического фрагмента и плоскостью бензоильной группы молекулы равен 2.75(7)°, т.е. фенацил-

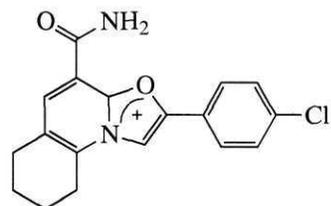


Схема 4.

оксигруппа практически лежит в плоскости гетероциклического фрагмента.

В молекуле III (рис. 4) атомы C(6) и C(9) лежат в плоскости оксазолопиридинового бицикла,

Таблица 12. Отдельные валентные углы ω (град) в структуре V

| Угол | ω | Угол | ω |
|-----------------|----------|---------------------|----------|
| C(2)–N(1)–C(10) | 114.4(4) | C(5)–C(10)–C(9) | 120.8(4) |
| N(1)–C(2)–O(2) | 121.3(4) | C(31)–C(11)–C(12) | 126.7(4) |
| N(1)–C(2)–C(3) | 126.7(4) | C(31)–C(11)–O(2) | 109.9(4) |
| O(2)–C(2)–C(3) | 112.0(4) | C(12)–C(11)–O(2) | 123.2(4) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 117.4(5) | O(12)–C(12)–C(11) | 117.4(4) |
| C(2)–C(3)–C(31) | 106.0(4) | O(12)–C(12)–C(13) | 118.6(4) |
| C(4)–C(3)–C(31) | 136.5(5) | C(11)–C(12)–C(13) | 124.0(5) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 118.4(4) | C(17)–C(16)–Cl(16) | 118.9(4) |
| C(4)–C(5)–C(10) | 118.6(4) | C(15)–C(16)–Cl(16) | 120.0(4) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 119.9(4) | C(2)–O(2)–C(11) | 105.6(3) |
| C(10)–C(5)–C(6) | 121.4(4) | N(31)–C(31)–C(11) | 126.2(5) |
| C(7)–C(6)–C(5) | 114.0(4) | N(31)–C(31)–C(3) | 127.5(4) |
| C(8)–C(7)–C(6) | 117.7(7) | C(11)–C(31)–C(3) | 106.3(4) |
| C(7)–C(8)–C(9) | 115.5(6) | C(31)–N(31)–H(31A) | 118(4) |
| C(8)–C(9)–C(10) | 115.1(5) | C(31)–N(31)–H(31B) | 123(5) |
| N(1)–C(10)–C(5) | 124.4(5) | H(31A)–N(31)–H(31B) | 119(7) |
| N(1)–C(10)–C(9) | 114.7(4) | | |

Таблица 13. Параметры межатомных контактов в исследованных структурах

| D–H | d(D–H) | d(H...A) | ωDHA | d(D...A) | A |
|--------------|---------|----------|----------|----------|-------------------------------------|
| III | | | | | |
| N(31)–H(31A) | 0.86(1) | 2.06(1) | 164.6(8) | 2.90(2) | O(12) [–x + 3/2, y + 1/2, –z + 3/2] |
| N(31)–H(31B) | 0.86(1) | 2.24(1) | 130.9(7) | 2.87(2) | O(2) |
| N(31)–H(31B) | 0.86(1) | 2.54(1) | 120.9(7) | 3.07(2) | O(13) [–x + 1/2, y + 1/2, –z + 3/2] |
| IV | | | | | |
| N(31)–H(31A) | 0.86 | 2.22 | 138 | 2.92 | O(31) [–x + 1, –y + 1, –z] |
| N(31)–H(31B) | 0.86 | 2.13 | 159 | 2.95 | O(31) [x, y – 1, z] |
| V | | | | | |
| N(31)–H(31A) | 0.95(7) | 2.10(7) | 124(5) | 2.750(7) | O(12) |
| N(31)–H(31B) | 0.79(6) | 2.47(7) | 150(6) | 3.176(7) | N(1) [x + 1, y, z] |

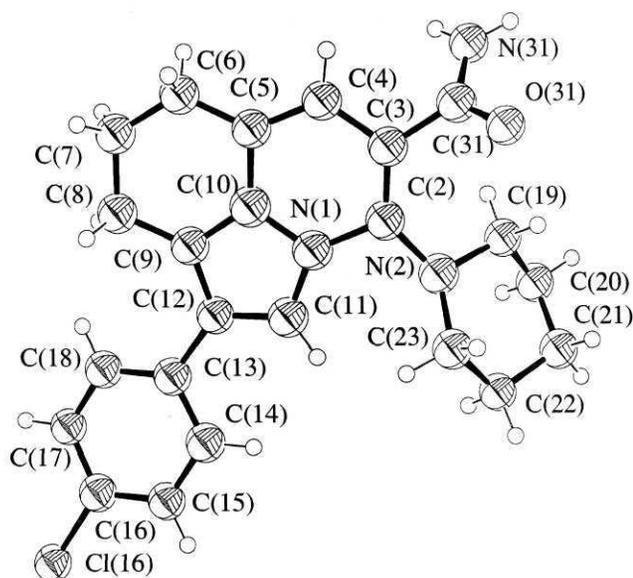


Рис. 5. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения IV.

атомы C(7) и C(8) отклоняются от плоскости на -0.53 и 0.24 Å соответственно.

Амидная группа C(31)–O(31)–N(31)H(31A)H(31B) развернута относительно плоскости бицикла на 18.83° и образует внутримолекулярную водородную связь с атомом кислорода O(2). При участии атомов водорода амидной группы и атомов кислорода перхлорат-аниона образуются межмолекулярные водородные связи: N(31)–H(31A)⋯O(12) и N(31)–H(31B)⋯O(13), связывающие молекулы в цепи. Параметры водородных связей приведены в табл. 13, а их пространственное расположение показано на рис. 7. Величина двугранного угла между гетероциклической и фенильной плоскостями составляет $5.3(7)^\circ$.

Строение катиона оксазолопиридиния можно описать с помощью трех резонансных структур (схема 3):

Распределение длин связей во фрагменте C(3)–C(4)–C(5)–C(10) (табл. 7) указывает на его квазидиеновый характер. Следовательно, резонансная форма A должна вносить наименьший вклад, а строение исследуемой молекулы более адекватно описывается суперпозицией резонансных форм B и C (схема 4).

Дополнительной особенностью строения молекулы III является укорочение связи N(1)–C(10) в сравнении с простой связью C–N. Такой эффект может быть обусловлен сопряжением неподеленной электронной пары мостикового атома азота с экзоциклической амидной группой через диеновый фрагмент.

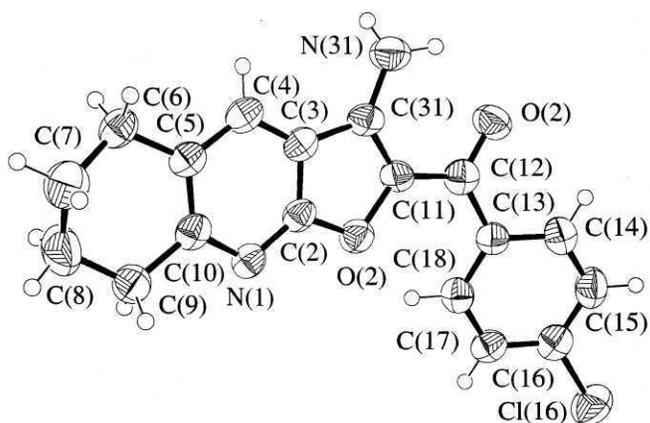


Рис. 6. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения V.

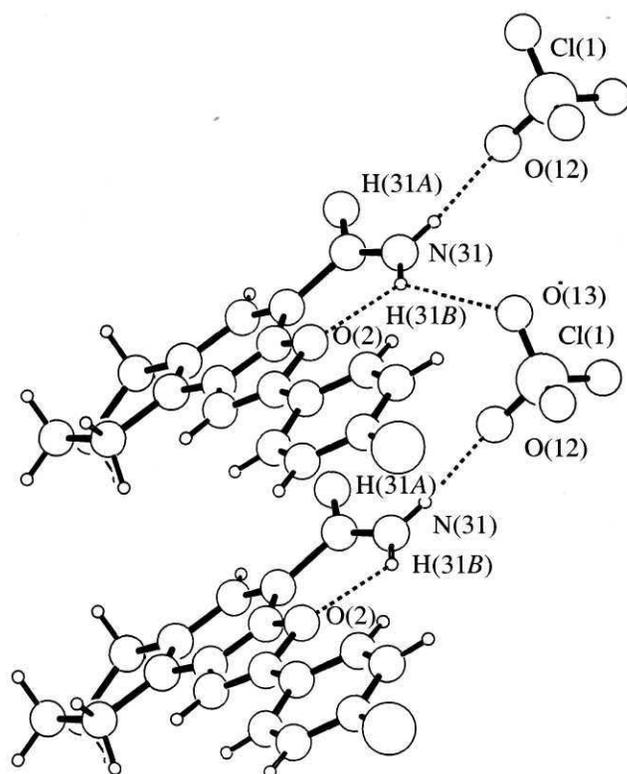


Рис. 7. Пространственное расположение водородных связей в структуре III.

В молекуле IV (рис. 5) атомы C(31), C(13) и N(2) лежат в плоскости циклоаннелированного трициклического фрагмента. Амидная группа молекулы развернута относительно рассматриваемой плоскости на $57.3(1)^\circ$.

В индолизиновом фрагменте молекулы, как видно из табл. 9, длины формально одинарных связей C–C значительно укорочены, а формально двойные связи C–C значительно удлинены, однако можно выделить сопряженную цепочку свя-

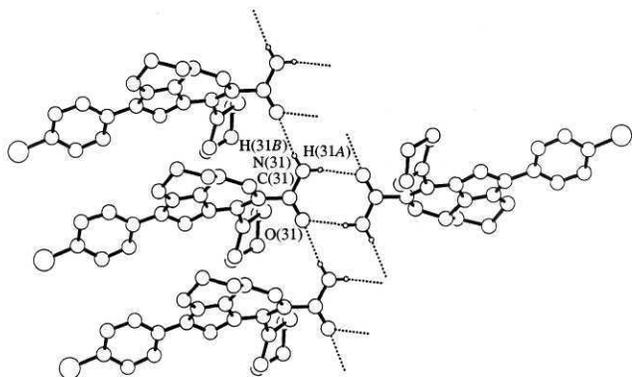


Рис. 8. Пространственное расположение водородных связей в структуре IV.

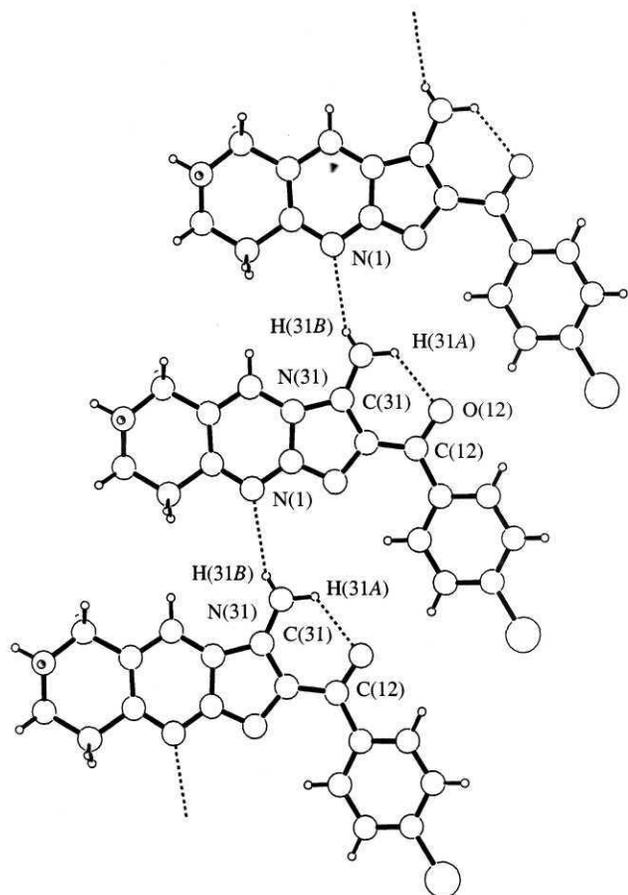


Рис. 9. Пространственное расположение водородных связей в структуре V.

зей, соответствующую тетраеновой структуре, характерной для индолизина (связи C(2)–C(3), C(4)–C(5), C(9)–C(10) и C(11)–C(12)).

Пиперидиновый фрагмент молекулы имеет конформацию кресла, плоскость проходит через атомы: C(19), C(20), C(22), C(23), атомы C(21) и N(2) отклоняются от плоскости на 0.70 и –0.47 Å, соответственно. Пиперидиновое кольцо развер-

нуто относительно плоскости гетероциклического фрагмента на 58.3(1)°.

Плоскость фенильного кольца развернута относительно плоскости гетероциклического фрагмента на 17.6(5)°.

Амидная группа молекулы формирует систему водородных связей, где атомы водорода NH₂-группы взаимодействуют с атомами кислорода амидного фрагмента двух разных молекул одновременно. Параметры водородных связей приведены в табл. 13, а их пространственное расположение показано на рис. 8.

В молекуле V (рис. 6) атомы C(6), C(9) и экзотическая аминогруппа лежат в плоскости гетероциклического бицикла, атомы C(7) и C(8) отклоняются от нее на –0.28 и 0.23 Å соответственно. Как и в молекуле IIa, расстояние C(7)–C(8) укорочено вследствие сильной анизотропии тепловых колебаний этих атомов, однако с введением поправки на анизотропию тепловых колебаний по [16] можно считать, что данное расстояние соответствует простой C–C связи между *sp*³-гибридизованными атомами углерода.

Двугранный угол между плоскостями фенильного кольца и гетероциклического бицикла равен 20.0(2)°, что говорит о слабом сопряжении его с гетероциклическим фрагментом.

При участии атомов водорода аминогруппы и атома азота пиридинового кольца молекулы образуются межмолекулярные водородные связи, связывающие молекулы в цепи. Аминогруппа также принимает участие в образовании внутримолекулярной водородной связи N(31)–H(31A)···O(12) и обуславливает плоское строение фрагмента N(31)H₂–C(31)=C(11)–C(12)=O(12), с максимальным отклонением от плоскости в 0.03 Å. Параметры водородных связей приведены в табл. 13, а их пространственное расположение показано на рис. 9.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 04-03-32823-а) и оплату лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (грант № 02-07-90322).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gewald K.* // J. Prakt. Chem. 1976. V. 318. P. 313.
2. *Lin C.-F., Lin Y.-F., Lo Y.-C. et al.* // Heterocycles. 2000. V. 53. P. 15.
3. *Babaev E.V., Efimov A.V., Maiboroda D.A., Jug K.* // Eur. J. Org. Chem. 1998. P. 193.
4. *Paine J.B.* // J. Heterocycl. Chem. 1987. V. 24. P. 351.
5. *Альбов Д.В., Мазина О.С., Рыбаков В.Б. и др.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1008.

6. *Enraf-Nonius*. CAD-4 Software, Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1989.
7. *Farrugia L.J.* WinGX. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. University of Glasgow, U.K., 2003.
8. *Sheldrick G.M.* SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
9. *Visser J.W.* // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. P. 80.
10. *Stewart J.J.P.* MOPAC 6.0. QCPE Program № 455. Department of Chemistry. Bloomington: Indiana University, USA, 1990.
11. PCMODEL 7.0. Molecular Modelling Software for the Windows 95 / NT. Sarena Software. Bloomington. USA, 1999.
12. *Chernyshev V.V., Schenk H.* // *Z. Kristallogr.* 1998. B. 213. S. 1.
13. *Zlokazov V.B., Chernyshev V.V.* // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 447.
14. *Burnett M.N., Johnson C.K.* ORTEP. Report ORNL 6895. Oak Ridge National Laboratory. Tennessee, USA.
15. *Farrugia L.J.* ORTEP-3 for Windows. University of Glasgow, U.K., 2003.
16. *Busing W.R., Levy H.A.* // *Acta Cryst.* 1964. V. 17. P. 142.