

**СТРУКТУРА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 548.73;547.7

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ.
XV. ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ
2-ОКСО-2,5,6,7-ТЕТРАГИДРО-1Н-ЦИКЛОПЕНТА[*b*]ПИРИДИН-3-
КАРБОНИТРИЛА**

© 2005 г. О. С. Мазина, В. Б. Рыбаков, С. И. Троянов, Е. В. Бабаев, Л. А. Асланов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

Поступила в редакцию 22.03.2004 г.

Методом монокристаллической дифракции исследованы структуры 2-оксо-2,5,6,7-тетрагидро-1Н-циклопента[*b*]пиридин-3-карбонитрила ($a = 15.641(8)$, $b = 9.373(5)$, $c = 7.387(4)$ Å, $\beta = 92.91(5)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$), 1-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтил]-2-оксо-2,5,6,7-тетрагидро-1Н-циклопента[*b*]пиридин-3-карбонитрила ($a = 4.728(4)$, $b = 28.035(11)$, $c = 11.184(3)$ Å, $Z = 4$, пр. гр. $P2_12_12_1$), 2-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтокси]-6,7-дигидро-5Н-циклопента[*b*]пиридин-3-карбонитрила ($a = 10.1202(13)$, $b = 11.2484(18)$, $c = 13.4323(19)$ Å, $\beta = 102.05(1)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$), перхлората 2-(4-хлорфенил)-3а,6,7,8-тетрагидроциклопента[*e*][1,3]оксазоло[3,2-*a*]пиридин-4-карбоксамида ($a = 7.702(2)$, $b = 9.599(3)$, $c = 23.798(5)$ Å, $\beta = 93.44(2)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$), (3-амино-6,7-дигидро-5Н-циклорента[*b*]фуоро[3,2-*e*]пиридин-2-ил)(4-хлорфенил)метанола ($a = 7.3273(2)$, $b = 13.390(3)$, $c = 28.792(8)$ Å, $Z = 8$, пр. гр. $Pbca$). Структуры решены прямыми методами и уточнены полномаатричным МНК до $R = 0.0580$, $R = 0.0724$, $R = 0.0469$, $R = 0.0477$, $R = 0.0418$ соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа служит продолжением исследований химических и структурных особенностей трициклических гетероциклов на основе 3-циано-

2(1Н)-пиридонов. Хорошо изученные реакции циклизации продуктов фенацилирования пиридонов приводят к образованию производных фуоро[2,3-*b*]пиридина и 5-индолизина [1, 2]. В предшествующей работе нами было показано, что

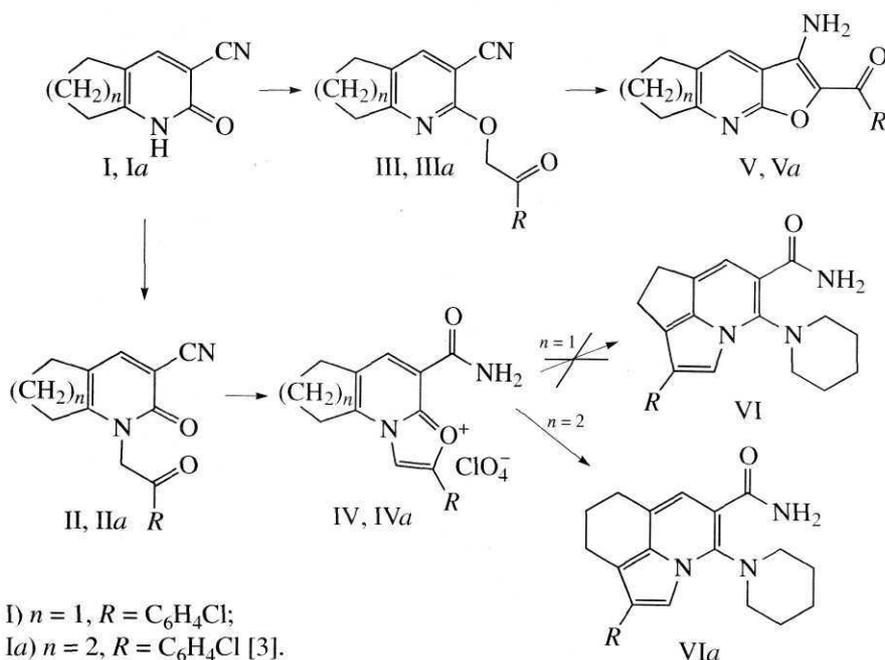


Схема 1.

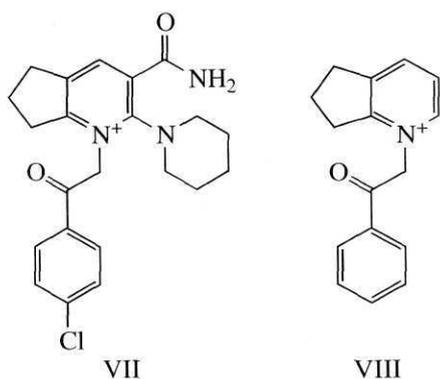


Схема 2.

возможные гетероциклизации не ограничиваются изученными ранее процессами; примеры обнаруженных превращений цианпиридона Ia сочлененного с циклогексановым кольцом [3] представлены на схеме 1.

В настоящей работе проведено исследование аналогичных гетероциклизаций на основе цианпиридона I содержащего циклопентеновый фрагмент. Нами найдено, что реакция фенацилирования пиридона I протекает аналогично с образованием смеси О- и N-изомеров. Образующую смесь изомеров удалось успешно разделить хроматографией на силикагеле. О-изомер (соединение III) под действием основания легко замыкает фурановый цикл, образуя трициклический фуropyридин V. N-изомер (соединение II) в кислой среде циклизуется в трициклический катион IV. По аналогии с превращением IVa–VIa мы ожидали, что и в случае соли IV рециклизация приведет к образованию соединения VI, представителя неизвестной ранее трициклической системы.

Оказалось, однако, что реакция соединения IV со вторичным амином (по методике, аналогичной

реакции соли IVa, [3]) сопровождается сильным осмолением реакционной смеси. При обработке реакционной массы водой и экстракции хлороформом органический слой приобретал ярко-желтую окраску. Между тем масс-спектральный анализ вещества, полученного из органического экстракта показал наличие пика, отвечающего исходному катиону IV.

Для объяснения наблюдаемых фактов следует предположить, что катион IV, вероятно, подвергается раскрытию оксазольного цикла с образованием окрашенного цвиттер-ионного интермедиата (илида) VII.

Дальнейшая циклизация такого илида в трицикл VI невозможна, вероятно, из-за стерического напряжения, возникающего при замыкании пиррольного цикла. Заметим, что ранее попытка замкнуть указанный трицикл при использовании соли VIII, аналогичной по строению илиду VII, также была безуспешной (схема 2, [4]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–V осуществлен по схеме 3. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

2-оксо-2,5,6,7-тетрагидро-1H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил (I). Соединение получено по методике [5] с выходом 26%.

1-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтил]-2-оксо-2,5,6,7-тетрагидро-1H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил (II) и 2-[2-(4-хлорфенил)-2-оксоэтокси]-6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил (III): синтез соединений проводили по методике, аналогичной [1]. В круглодонную колбу поместили 6.25 ммоль КОН и 5 мл этанола, к полученному раствору порциями при перемешивании прибавляли 6.25 ммоль соединения I, затем выдерживали на ультразвуковой бане в течение

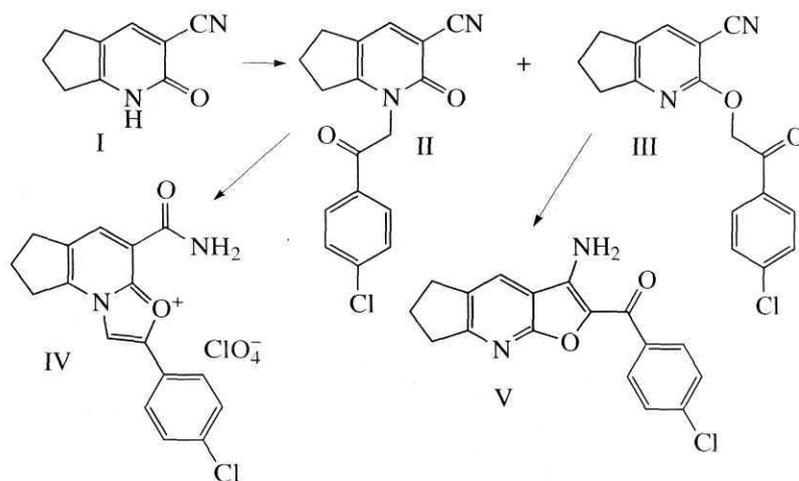


Схема 3.

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных соединений

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	ПМР*(DMSO-d_6)
I	257	12.71 (с, 1H, 1-NH); 7.99 (с, 1H, 4-CH); 2.80 и 2.64 (т, 7.7 Hz и 7.5 Hz, 2H, 6-CH ₂ и 8-CH ₂) ^a ; 2.03 (к, 7.5 Hz, 2H, 7-CH ₂)
II	244	8.13 (с, 1H, 4-CH); 8.09 и 7.69 (д, 8.6 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH) ^b ; 5.59 (с, 2H, 11-CH ₂); 2.89 и 2.78 (т, 7.7 Hz и 7.5 Hz, 2H, 6-CH ₂ и 8-CH ₂) ^a ; 2.06 (к, 7.6 Hz, 2H, 7-CH ₂)
III	253	8.03 и 7.64 (д, 8.3 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH) ^b ; 7.97 (с, 1H, 4-CH); 5.76 (с, 2H, 11-CH ₂); 2.93 и 2.76 (т, 7.6 Hz и 7.7 Hz, 2H, 6-CH ₂ и 8-CH ₂) ^a ; 2.11 (к, 7.5 Hz, 2H, 7-CH ₂)
IV	218	9.50 (с, 1H, 11-CH); 8.68 (с, 1H, 4-CH), 8.33 и 8.24 (с, 1H, 31-NH ₂); 8.10 и 7.8 (д, 8.6 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH) ^b ; 3.43 и 3.21 (т, 7.7 Hz и 7.6 Hz, 2H, 6-CH ₂ и 8-CH ₂) ^a ; 2.41 (к, 7.6 Hz, 2H, 7-CH ₂)
V	312	8.25 (с, 1H, 4-CH); 8.10 и 7.63 (д, 8.7 Hz, 2H, 14-CH + 15-CH и 17-CH + 18-CH) ^b ; 7.55 (с, 2H, 31-NH ₂); 2.99 (м, 4H, 6-CH ₂ + 8-CH ₂); 2.14 (к, 7.5 Hz, 2H, 7-CH ₂)

(*): отнесение сигналов дано по порядковым номерам атомов использованных в PCA (рис. 1–5).

^a) Возможно обратное соотношение сигналов CH₂-групп.

^b) Возможно обратное соотношение сигналов NH-групп.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структур соединений I, II, III, IV, V

Эмпирическая формула	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ I	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2$ II	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2$ III	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2 \cdot \text{ClO}_4$ IV	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2$ V
Молекулярный вес	220.23	312.76	312.76	413.20	312.76
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	$P 2_1/c$	$P 2_1 2_1 2_1$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$P bca$
$a, \text{Å}$	15.641(8)	4.728(4)	10.1202(13)	7.702(2)	7.3273(18)
$b, \text{Å}$	9.373(5)	28.035(11)	11.2484(18)	9.599(3)	13.390(3)
$c, \text{Å}$	7.387(4)	11.184(3)	13.4323(19)	23.798(5)	28.792(8)
β , град	92.91(5)	90.0	102.05(1)	93.44(2)	90.0
$V, \text{Å}^3$	1081.6(10)	1482.2(15)	1495.4(4)	1756.3(8)	2824.9(12)
Z	4	4	4	4	8
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.352	1.401	1.389	1.563	1.471
$\mu(K_\alpha), \text{см}^{-1}$	0.100	2.365	2.335	3.687	2.473
Область углов θ , град	2.61–28.19	3.15–44.90	4.47–74.89	3.72–74.93	3.07–59.97
Размеры кристалла, мм	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$	$0.1 \times 0.1 \times 0.1$	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$
Объем эксперимента	4989	1293	3199	3700	2037
Количество отражений в МНК/кол-во уточн. парам.	1832/155	1189/98	3065/199	3612/252	2037/207
$R_1/wR^2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0580/0.1193	0.0724/0.1468	0.0469/0.1181	0.0477/0.1251	0.0418/0.0859
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, \text{э/Å}^3$	0.216/–0.176	0.226/–0.198	0.149/–0.271	0.357/–0.268	0.159/–0.142

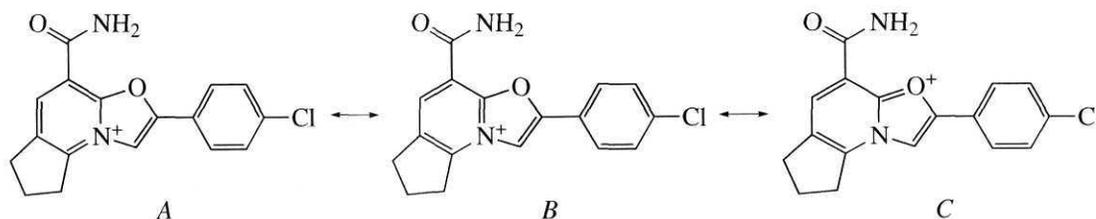


Схема 4.

40 мин и упаривали спирт на роторном испарителе. К сухому остатку прибавляли 10 мл ДМФА и 6.25 ммоль *n*-хлорфенацилбромида и оставляли при перемешивании и нагревании ($t \sim 50^\circ\text{C}$) на 18 ч. По завершении реакции (ТСХ-контроль – отсутствие исходного соединения I) реакционную массу охлаждали, упаривали до густой массы и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Смесь N- и O-изомеров делили на колонке (сорбент – SiO_2 в системе хлороформ-гексан 1 : 1; O-изомер обладает большей подвижностью). Выход соединений II и III составляет 45% и 41%, соответственно.

Перхлорат 2-(4-хлорфенил)-3a,6,7,8-тетрагидроциклопента[e][1,3]оксазоло[3,2-a]пиридин-4-карбоксамида (IV): соединение получено из соединения II по методике, аналогичной методике [6]. Растворяли 1 г соединения II в 2 мл 96% серной кислоты и оставляли на ночь. В 50 мл воды добавляли 5 мл 70% HClO_4 и в полученный раствор выливали сернокислую смесь. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, высушивали. Выход соединения IV составляет 97%.

(3-амино-6,7-дигидро-5H-циклорента[b]фуоро[3,2-e]пиридин-2-ил)(4-хлорфенил)метанон (V): соединение получено по методике, аналогичной методике приведенной в работе Гевальда [1]. Соединения III кипятили в абсолютном метаноле с трехкратным избытком метилата натрия в течение 16 часов. Выпавший осадок отфильтровывали, промыли на фильтре метанолом, высушили. Выход соединения V составил 67%.

Соединение I при перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты образовывало бесцветные кристаллы игольчатого габитуса. Кристаллы полностью растрескивались на воздухе в течение 30 с при попытке извлечь их из раствора. Отбор кристаллов для рентгеноструктурного исследования проводился в струе охлажденного азота под бинокулярным микроскопом в поляризованном свете. Измерение экспериментальных интенсивностей дифракционных отражений проводили при $T = 190(2)$ К на автоматическом дифрактометре IPDS (λMoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Обработка экспериментального набора дифракционных данных проводилась по комплексу программ X-RED-1.07 [7].

Для монокристаллов соединений II, III, IV и V экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получены при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре CAD-4 [8] (λCuK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки соединений II, III, IV и V определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 24–26.5, 21°–25°, 30°–35° и 25°–29° соответственно. Поскольку кристаллы исследованных соединений имеют низкие линейные коэффициенты поглощения и малые размеры, поправка на поглощение не вводилась. Первичная обработка массива экспериментальных данных проводилась по комплексу программ WinGX [9].

Все последующие расчеты для соединений I–V выполнялись в рамках комплекса программ SHELXL97 [10]. Кристаллические структуры, за исключением структуры соединения II, определены прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, для соединения II в анизотропном приближении уточняли только атом хлора, уточнение всех остальных атомов проводили в изотропном приближении. 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 H-атомов рассчитывались из тепловых поправок соответствующих атомов углерода [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для ароматических атомов углерода и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для алифатических атомов углерода]. Атомы водорода, участвующие в образовании H-связей, локализованы из разностных синтезов

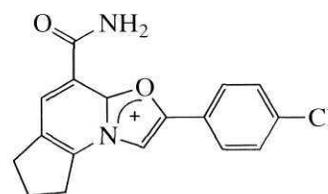


Схема 5.

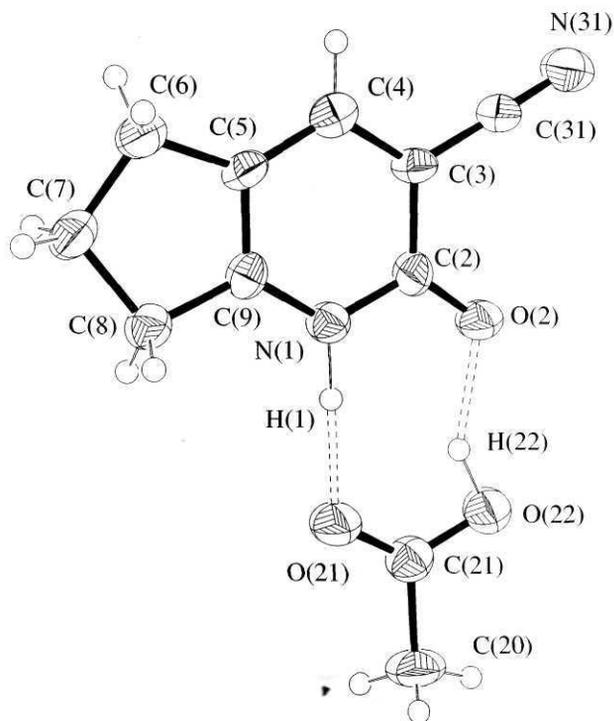


Рис. 1. Строение молекулы, нумерация атомов и пространственное расположение водородных связей для соединения I.

электронной плотности и уточнялись независимо в изотропном приближении.

Кристаллографическая информация по структурам I–V в виде CIF депонирована в Кембриджской базе структурных данных (депоненты № 000000-000004).

Основные условия дифрактометрических экспериментов и кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 2.

Пространственное расположение атомов в молекулах и их нумерация показаны на рис. 1–5, полученных с использованием графического пакета программ ORTEP-3 [11, 12].

Таблица 3. Длины связей d (Å) в структуре I

Связь	d	Связь	d
N(1)–C(9)	1.365(5)	C(5)–C(6)	1.498(6)
N(1)–C(2)	1.377(5)	C(6)–C(7)	1.553(6)
N(1)–H(1)	1.12(6)	C(7)–C(8)	1.537(6)
C(2)–O(2)	1.258(5)	C(8)–C(9)	1.506(6)
C(2)–C(3)	1.445(5)	C(31)–N(31)	1.164(6)
C(3)–C(4)	1.387(6)	C(20)–C(21)	1.518(6)
C(3)–C(31)	1.428(7)	C(21)–O(21)	1.228(6)
C(4)–C(5)	1.404(6)	C(21)–O(22)	1.308(6)
C(5)–C(9)	1.379(5)	O(22)–H(22)	0.97(7)

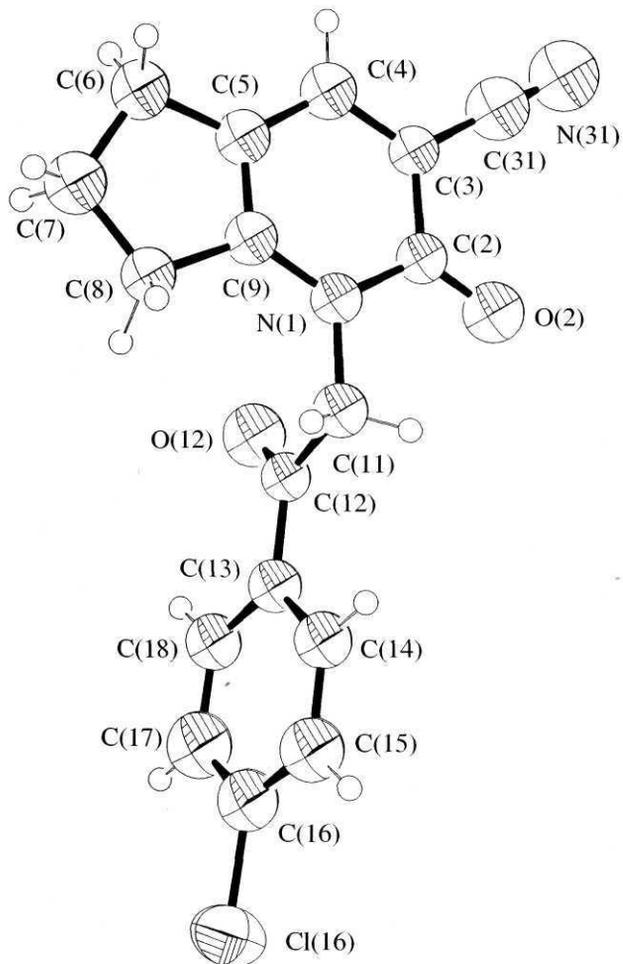


Рис. 2. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения II.

Межатомные расстояния и валентные углы в исследованных структурах систематизированы в табл. 3–12.

Соединения I (рис. 1) и II (рис. 2) имеют планарное строение шестичленного гетероциклического фрагмента молекулы при максимальном отклонении атомов от плоскости 0.04 и 0.06 Å соответственно. Нитрильные группы C(31)–N(31) и экзоциклические атомы кислорода O(2) обеих молекул в плоскости гетероциклического фрагмента. В циклопентеновых фрагментах молекул I и II только атом C(7) отклоняется от рассматриваемой плоскости на 0.31 и 0.25 Å соответственно.

Рассматривая длины связей в фрагментах C(3)–C(4)–C(5)–C(9) молекул I и II (табл. 3, 5) можно говорить о квази-диеновом характере строения рассматриваемых фрагментов и о схожести строения бициклических фрагментов изучаемых молекул.

Соединение I, доступное для монокристалльного рентгеноструктурного исследования в виде аддукта с уксусной кислотой, образует кристалли-

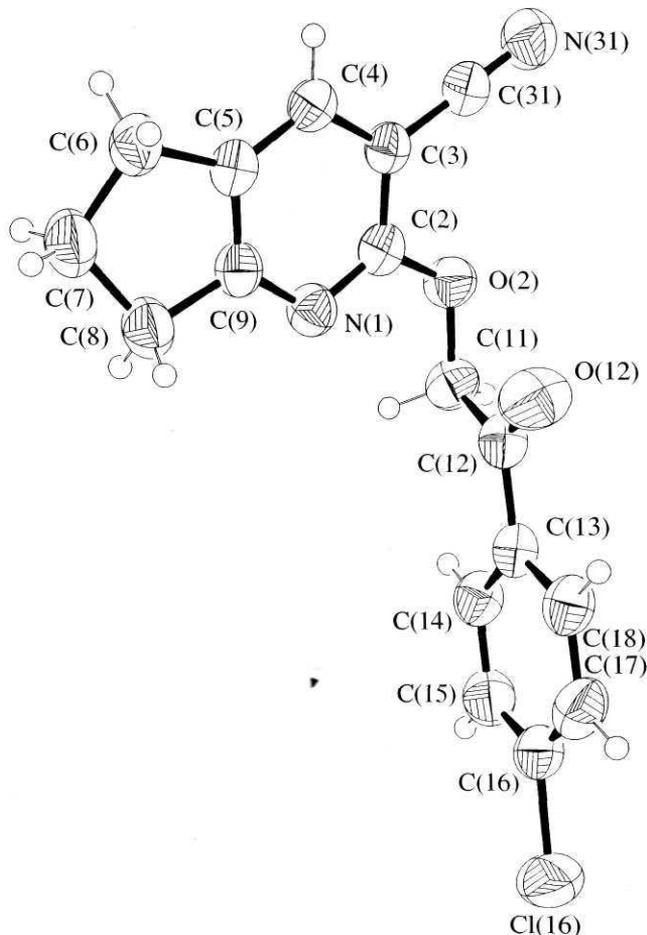


Рис. 3. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения III.

ческую структуру, в которой молекула соединения I связана водородными связями с молекулой уксусной кислоты: O(22)–H(22)···O(2) и N(1)–H(1)···O(21) (рис. 1, табл. 13).

В соединении III пиридиновый цикл молекулы плоский: наибольшее отклонение атомов от плоскости составляет 0.06 Å, атомы C(31)–N(31) и O(2) также лежат в данной плоскости. В циклопентеновом фрагменте молекулы от плоскости отклоняется атом C(7) на 0.35 Å.

Анализируя межатомные расстояния пиридинового фрагмента молекулы III (табл. 7) можно увидеть, что происходит значительное выравнивание длин C–C связей по сравнению с молекулами I и II, в чем и заключено основное отличие рассматриваемой структуры от анализируемых выше.

В молекуле соединения IV оксазолопиридиновый бицикл имеет планарное строение, максимальное отклонение атомов от плоскости равно 0.02 Å, атомы амидной группы O(31)–C(31)–N(31) практически лежат в рассматриваемой плоско-

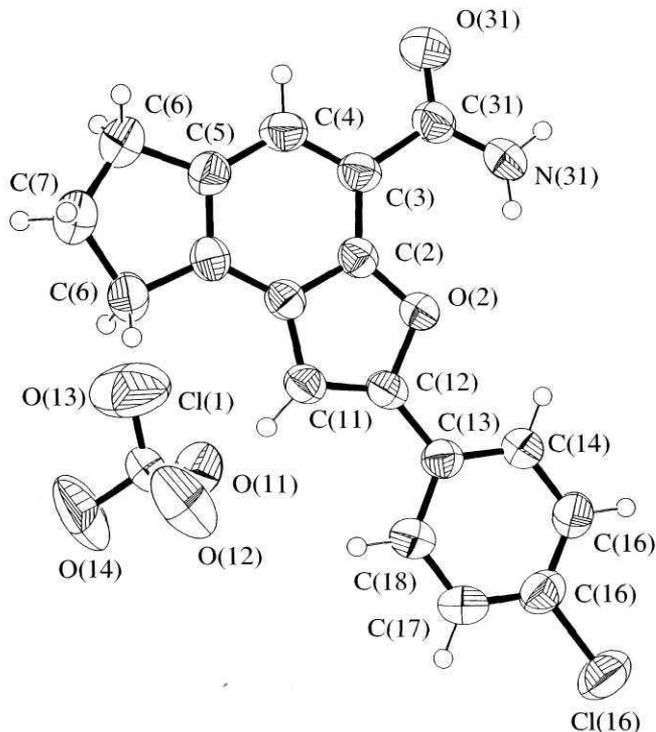


Рис. 4. Строение молекулы и нумерация атомов для соединения IV.

сти. Атом C(7) циклопентенового фрагмента молекулы отклоняется от плоскости на 0.31 Å.

Амидная группа O(31)–C(31)–N(31)H₂ молекулы IV развернута относительно плоскости оксазолопиридинового бицикла на 5.82° и образует внутримолекулярную водородную связь с атомом кислорода O(2) пятичленного фрагмента бицикла, одновременно атомы водорода амидной группы молекулы принимают участие в образовании водородных связей с перхлорат анионами, тем са-

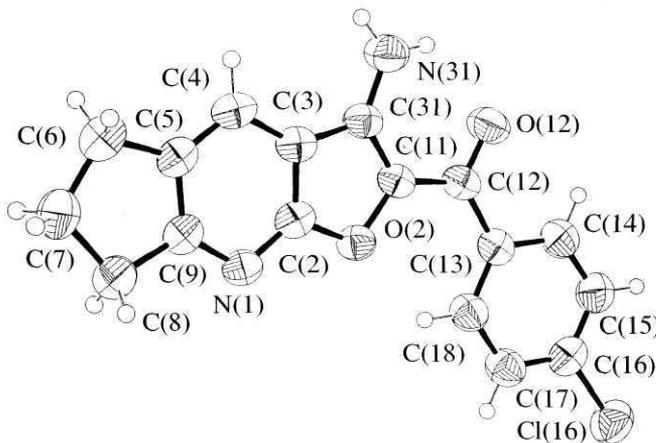


Таблица 4. Валентные углы ω (град) в структуре I

Угол	ω	Угол	ω
C(9)–N(1)–C(2)	123.0(4)	C(4)–C(5)–C(6)	131.8(4)
C(9)–N(1)–H(1)	125(3)	C(5)–C(6)–C(7)	104.0(4)
C(2)–N(1)–H(1)	112(3)	C(8)–C(7)–C(6)	106.6(4)
O(2)–C(2)–N(1)	120.1(4)	C(9)–C(8)–C(7)	102.7(4)
O(2)–C(2)–C(3)	124.8(5)	N(1)–C(9)–C(5)	122.3(4)
N(1)–C(2)–C(3)	115.1(5)	N(1)–C(9)–C(8)	125.3(4)
C(4)–C(3)–C(31)	121.0(4)	C(5)–C(9)–C(8)	112.4(4)
C(4)–C(3)–C(2)	122.0(5)	N(31)–C(31)–C(3)	179.3(6)
C(31)–C(3)–C(2)	117.0(4)	O(21)–C(21)–O(22)	125.1(4)
C(3)–C(4)–C(5)	119.9(4)	O(21)–C(21)–C(20)	121.0(5)
C(9)–C(5)–C(4)	117.7(4)	O(22)–C(21)–C(20)	113.9(5)
C(9)–C(5)–C(6)	110.5(4)	C(21)–O(22)–H(22)	87(4)

Таблица 5. Длины связей d (Å) в структуре II

Связь	d	Связь	d
Cl(16)–C(16)	1.740(12)	C(6)–C(7)	1.495(15)
N(1)–C(9)	1.362(12)	C(7)–C(8)	1.487(14)
N(1)–C(2)	1.387(12)	C(8)–C(9)	1.514(13)
N(1)–C(11)	1.462(12)	C(11)–C(12)	1.484(13)
C(2)–O(2)	1.211(10)	C(12)–O(12)	1.211(11)
C(2)–C(3)	1.444(12)	C(12)–C(13)	1.431(14)
C(3)–C(4)	1.385(13)	C(13)–C(18)	1.364(13)
C(3)–C(31)	1.426(15)	C(13)–C(14)	1.396(14)
C(31)–N(31)	1.131(14)	C(14)–C(15)	1.393(14)
C(4)–C(5)	1.407(15)	C(15)–C(16)	1.357(13)
C(5)–C(9)	1.341(13)	C(16)–C(17)	1.406(15)
C(5)–C(6)	1.502(14)	C(17)–C(18)	1.363(14)

Таблица 6. Валентные углы ω (град) в структуре II

Угол	ω	Угол	ω
C(9)–N(1)–C(2)	122.0(9)	C(5)–C(9)–N(1)	123.7(10)
C(9)–N(1)–C(11)	121.6(8)	C(5)–C(9)–C(8)	108.9(10)
C(2)–N(1)–C(11)	116.5(9)	N(1)–C(9)–C(8)	127.0(10)
O(2)–C(2)–N(1)	121.1(10)	N(1)–C(11)–C(12)	115.3(9)
O(2)–C(2)–C(3)	124.0(10)	O(12)–C(12)–C(13)	122.5(10)
N(1)–C(2)–C(3)	114.8(10)	O(12)–C(12)–C(11)	117.1(10)
C(4)–C(3)–C(31)	121.5(10)	C(13)–C(12)–C(11)	120.4(10)
C(4)–C(3)–C(2)	121.8(10)	C(18)–C(13)–C(14)	116.2(11)
C(31)–C(3)–C(2)	116.7(10)	C(18)–C(13)–C(12)	121.3(11)
N(31)–C(31)–C(3)	178.8(15)	C(14)–C(13)–C(12)	122.4(10)
C(3)–C(4)–C(5)	119.6(11)	C(15)–C(14)–C(13)	122.4(11)
C(9)–C(5)–C(4)	117.9(11)	C(16)–C(15)–C(14)	118.3(12)
C(9)–C(5)–C(6)	112.4(11)	C(15)–C(16)–C(17)	121.1(12)
C(4)–C(5)–C(6)	129.7(11)	C(15)–C(16)–Cl(16)	119.1(10)
C(7)–C(6)–C(5)	103.8(9)	C(17)–C(16)–Cl(16)	119.8(9)
C(8)–C(7)–C(6)	107.5(10)	C(18)–C(17)–C(16)	117.9(12)
C(7)–C(8)–C(9)	105.7(10)	C(17)–C(18)–C(13)	123.9(13)

Таблица 7. Длины связей d (Å) в структуре III

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
N(1)–C(2)	1.315(2)	C(3)–C(31)	1.430(2)	C(7)–C(8)	1.532(3)	C(13)–C(18)	1.388(2)
N(1)–C(9)	1.344(2)	C(31)–N(31)	1.140(2)	C(8)–C(9)	1.496(2)	C(14)–C(15)	1.383(2)
C(2)–O(2)	1.363(2)	C(4)–C(5)	1.380(2)	C(11)–C(12)	1.514(3)	C(15)–C(16)	1.378(3)
C(2)–C(3)	1.408(2)	C(5)–C(9)	1.382(2)	C(12)–O(12)	1.209(2)	C(16)–C(17)	1.376(3)
O(2)–C(11)	1.431(2)	C(5)–C(6)	1.507(3)	C(12)–C(13)	1.489(2)	C(16)–Cl(16)	1.741(2)
C(3)–C(4)	1.394(2)	C(6)–C(7)	1.537(3)	C(13)–C(14)	1.387(2)	C(17)–C(18)	1.376(3)

Таблица 8. Валентные углы ω (град) в структуре III

Угол	ω	Угол	ω
C(2)–N(1)–C(9)	115.97(14)	N(1)–C(9)–C(8)	123.80(15)
N(1)–C(2)–O(2)	119.69(14)	C(5)–C(9)–C(8)	111.17(16)
N(1)–C(2)–C(3)	124.09(15)	O(2)–C(11)–C(12)	110.59(14)
O(2)–C(2)–C(3)	116.19(15)	O(12)–C(12)–C(13)	121.42(18)
C(2)–O(2)–C(11)	116.80(13)	O(12)–C(12)–C(11)	119.79(16)
C(4)–C(3)–C(2)	118.34(15)	C(13)–C(12)–C(11)	118.79(14)
C(4)–C(3)–C(31)	121.07(15)	C(14)–C(13)–C(18)	118.95(16)
C(2)–C(3)–C(31)	120.58(15)	C(14)–C(13)–C(12)	123.41(16)
N(31)–C(31)–C(3)	178.1(2)	C(18)–C(13)–C(12)	117.63(15)
C(5)–C(4)–C(3)	118.17(15)	C(15)–C(14)–C(13)	120.53(18)
C(4)–C(5)–C(9)	118.32(16)	C(16)–C(15)–C(14)	119.05(18)
C(4)–C(5)–C(6)	130.62(16)	C(17)–C(16)–C(15)	121.50(18)
C(9)–C(5)–C(6)	111.05(16)	C(17)–C(16)–Cl(16)	119.20(17)
C(5)–C(6)–C(7)	103.06(16)	C(15)–C(16)–Cl(16)	119.28(17)
C(8)–C(7)–C(6)	106.77(17)	C(16)–C(17)–C(18)	118.91(19)
C(9)–C(8)–C(7)	103.46(16)	C(17)–C(18)–C(13)	121.04(17)
N(1)–C(9)–C(5)	125.03(16)		

Таблица 9. Длины связей d (Å) в структуре IV

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
N(1)–C(9)	1.360(2)	C(31)–O(31)	1.207(3)	C(7)–C(8)	1.551(3)	C(16)–C(17)	1.380(4)
N(1)–C(2)	1.365(2)	C(31)–N(31)	1.328(3)	C(8)–C(9)	1.490(3)	C(16)–Cl(16)	1.739(2)
N(1)–C(11)	1.398(2)	N(31)–H(31A)	0.80(3)	C(11)–C(12)	1.338(3)	C(17)–C(18)	1.380(3)
C(2)–O(2)	1.337(2)	N(31)–H(31B)	0.85(3)	C(12)–C(13)	1.457(3)	Cl(1)–O(14)	1.380(2)
C(2)–C(3)	1.391(3)	C(4)–C(5)	1.391(3)	C(13)–C(14)	1.384(3)	Cl(1)–O(13)	1.405(3)
O(2)–C(12)	1.400(2)	C(5)–C(9)	1.373(3)	C(13)–C(18)	1.390(3)	Cl(1)–O(12)	1.419(2)
C(3)–C(4)	1.377(3)	C(5)–C(6)	1.509(3)	C(14)–C(15)	1.391(3)	Cl(1)–O(11)	1.423(2)
C(3)–C(31)	1.517(3)	C(6)–C(7)	1.513(4)	C(15)–C(16)	1.374(3)		

Таблица 10. Валентные углы ω (град) в структуре IV

Угол	ω	Угол	ω
C(9)–N(1)–C(2)	121.30(16)	N(1)–C(9)–C(5)	118.69(18)
C(9)–N(1)–C(11)	130.60(17)	N(1)–C(9)–C(8)	126.98(18)
C(2)–N(1)–C(11)	108.07(15)	C(5)–C(9)–C(8)	114.32(18)
O(2)–C(2)–N(1)	108.88(16)	C(12)–C(11)–N(1)	106.59(16)
O(2)–C(2)–C(3)	129.49(18)	C(11)–C(12)–O(2)	109.22(16)
N(1)–C(2)–C(3)	121.63(18)	C(11)–C(12)–C(13)	133.07(18)
C(2)–O(2)–C(12)	107.25(14)	O(2)–C(12)–C(13)	117.72(17)
C(4)–C(3)–C(2)	116.66(19)	C(14)–C(13)–C(18)	119.26(19)
C(4)–C(3)–C(31)	117.89(18)	C(14)–C(13)–C(12)	121.93(18)
C(2)–C(3)–C(31)	125.45(19)	C(18)–C(13)–C(12)	118.80(19)
O(31)–C(31)–N(31)	123.1(2)	C(13)–C(14)–C(15)	120.6(2)
O(31)–C(31)–C(3)	118.5(2)	C(16)–C(15)–C(14)	118.9(2)
N(31)–C(31)–C(3)	118.32(19)	C(15)–C(16)–C(17)	121.5(2)
C(31)–N(31)–H(31A)	115.2(19)	C(15)–C(16)–Cl(16)	119.4(2)
C(31)–N(31)–H(31B)	123.2(17)	C(17)–C(16)–Cl(16)	119.12(18)
H(31A)–N(31)–H(31B)	122(3)	C(16)–C(17)–C(18)	119.2(2)
C(3)–C(4)–C(5)	121.49(19)	C(17)–C(18)–C(13)	120.5(2)
C(9)–C(5)–C(4)	120.20(19)	O(14)–Cl(1)–O(13)	113.1(2)
C(9)–C(5)–C(6)	109.0(2)	O(14)–Cl(1)–O(12)	109.09(17)
C(4)–C(5)–C(6)	130.8(2)	O(13)–Cl(1)–O(12)	108.4(2)
C(5)–C(6)–C(7)	104.1(2)	O(14)–Cl(1)–O(11)	110.76(19)
C(6)–C(7)–C(8)	108.0(2)	O(13)–Cl(1)–O(11)	105.72(16)
C(9)–C(8)–C(7)	101.18(18)	O(12)–Cl(1)–O(11)	109.73(15)

Таблица 11. Длины связей d (Å) в структуре V

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cl(16)–C(16)	1.7324(5)	C(3)–C(31)	1.4313(6)	C(5)–C(6)	1.4999(6)	C(13)–C(18)	1.3817(6)
N(1)–C(2)	1.3284(5)	C(31)–N(31)	1.3461(6)	C(6)–C(7)	1.5273(7)	C(13)–C(14)	1.3892(6)
N(1)–C(9)	1.3510(5)	C(31)–C(11)	1.3749(6)	C(7)–C(8)	1.5364(6)	C(14)–C(15)	1.3764(6)
C(2)–O(2)	1.3695(5)	N(31)–H(31A)	0.858(3)	C(8)–C(9)	1.4982(6)	C(15)–C(16)	1.3684(7)
C(2)–C(3)	1.3891(6)	N(31)–H(31B)	0.863(3)	C(11)–C(12)	1.4335(6)	C(16)–C(17)	1.3725(6)
O(2)–C(11)	1.4121(5)	C(4)–C(5)	1.3722(6)	C(12)–O(12)	1.2461(5)	C(17)–C(18)	1.3856(6)
C(3)–C(4)	1.3999(6)	C(5)–C(9)	1.3993(6)	C(12)–C(13)	1.4881(6)		

Таблица 12. Валентные углы ω (град) в структуре V

Угол	ω	Угол	ω
C(2)–N(1)–C(9)	111.90(3)	C(9)–C(8)–C(7)	103.57(4)
N(1)–C(2)–O(2)	120.09(3)	N(1)–C(9)–C(5)	125.35(3)
N(1)–C(2)–C(3)	128.31(3)	N(1)–C(9)–C(8)	122.80(4)
O(2)–C(2)–C(3)	111.60(3)	C(5)–C(9)–C(8)	111.85(3)
C(2)–O(2)–C(11)	105.38(3)	C(31)–C(11)–O(2)	110.18(3)
C(2)–C(3)–C(4)	117.83(3)	C(31)–C(11)–C(12)	126.45(4)
C(2)–C(3)–C(31)	105.81(3)	O(2)–C(11)–C(12)	123.29(3)
C(4)–C(3)–C(31)	136.36(4)	O(12)–C(12)–C(11)	116.09(3)
N(31)–C(31)–C(11)	126.97(4)	O(12)–C(12)–C(13)	119.30(4)
N(31)–C(31)–C(3)	125.99(3)	C(11)–C(12)–C(13)	124.60(4)
C(11)–C(31)–C(3)	107.03(4)	C(18)–C(13)–C(14)	117.90(4)
C(31)–N(31)–H(31A)	119.9(2)	C(18)–C(13)–C(12)	125.45(3)
C(31)–N(31)–H(31B)	120.1(2)	C(14)–C(13)–C(12)	116.65(4)
H(31A)–N(31)–H(31B)	120.0(3)	C(15)–C(14)–C(13)	121.20(4)
C(5)–C(4)–C(3)	116.38(4)	C(16)–C(15)–C(14)	119.63(4)
C(4)–C(5)–C(10)	120.21(4)	C(15)–C(16)–C(17)	120.79(4)
C(4)–C(5)–C(6)	129.04(4)	C(15)–C(16)–Cl(16)	119.40(3)
C(9)–C(5)–C(6)	110.75(3)	C(17)–C(16)–Cl(16)	119.81(4)
C(5)–C(6)–C(7)	104.30(3)	C(16)–C(17)–C(18)	119.20(4)
C(6)–C(7)–C(8)	108.61(3)	C(13)–C(18)–C(17)	121.27(4)

Таблица 13. Параметры межатомных контактов в исследованных структурах

D–H	$d(D–H)$	$d(H\cdots A)$	$wDHA$	$d(D\cdots A)$	A
I					
N(1)–H(1)	1.12	1.64	169	2.75	O(21)
O(22)–H(22)	0.97	1.85	134	2.64	O(2)
IV					
N(31)–H(31A)	0.80	2.18	173	2.97	O(14) [x + 1, y + 1, z]
N(31)–H(31B)	0.85	2.27	131	2.90	O(2)
N(31)–H(31B)	0.85	2.29	126	2.87	O(11) [–x + 1, –y + 1, –z]
V					
N(31)–H(31A)	0.86	2.16	124	2.73	O(12)
N(31)–H(31B)	0.86	2.25	162	3.08	N(1) [–x + 1/2, y + 1/2, z]

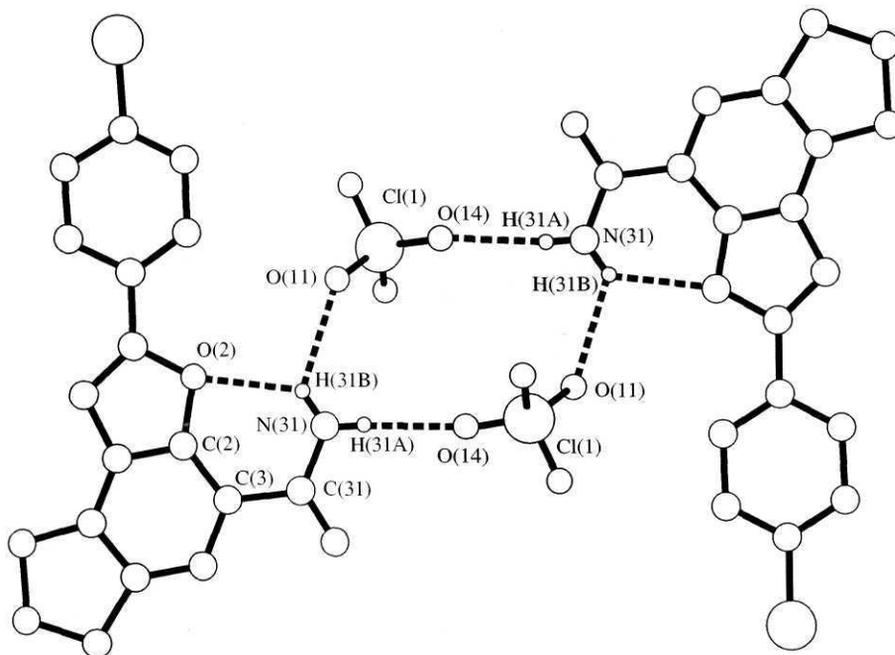


Рис. 6. Пространственное расположение водородных связей в структуре соединения IV.

мым связывая молекулы в упаковке в centrosymmetric димеры, (рис. 6 [13], табл. 13).

Строение катиона оксазолопиридиния можно описать с помощью трех резонансных структур (схема 4):

Рассматривая межатомные расстояния в фрагменте C(3)–C(4)–C(5)–C(9) (табл. 9) можно предположить, что резонансная форма A вносит наименьший вклад в описание молекулы, так как распределение длин связей в анализируемом фрагменте носит квази-диеновый характер. Значительное укорачивание связи N(1)–C(9) по сравнению с простой связью C–N свидетельствует о возможном сопряжении неподеленной электронной пары мостикового атома азота с диеновым фрагментом и далее по цепи с экзоциклической амидной группой молекулы. Формально исследуемая молекула содержит два амидных фрагмента: N(1)–C(2)–O(2) и N(31)–C(31)–O(31). Сравнивая связи N(1)–C(2) и C(2)–O(2) с соответствующими им N(31)–C(31) и C(31)–O(31) (табл. 9) можно видеть, что связи в эндоциклическом амидном фрагменте длиннее связей экзоциклического амидного фрагмента (длины этих связей короче, чем длины соответствующих одинарных C–O и C–N связей). Связь C(11)–C(12) соответствует двойной углерод-углеродной связи. Рассмотрев длины связей и проанализировав их соотношения, нельзя сделать однозначного вывода о том, какие из связей в амидном фрагменте бицикла исследуемой молекулы являются простыми, а какие двойными. В случае исследуемой структуры правильно говорить об альтернировании длин связей, и соот-

ветственно наиболее адекватно реальное строение исследуемой молекулы будет описывать суперпозиция резонансных форм B и C, представленная на схеме 5.

Соединение V (рис. 5) имеет планарное строение гетероциклического бицикла, максимальное отклонение атомов от плоскости составляет 0.03 Å. В циклопентеновом фрагменте молекулы атом C(7) отклоняется от рассматриваемой плоскости на 0.16 Å.

В пиридиновом цикле молекулы распределение длин связей носит ароматический характер и аналогично распределению длин связей в пиридиновом цикле молекулы III.

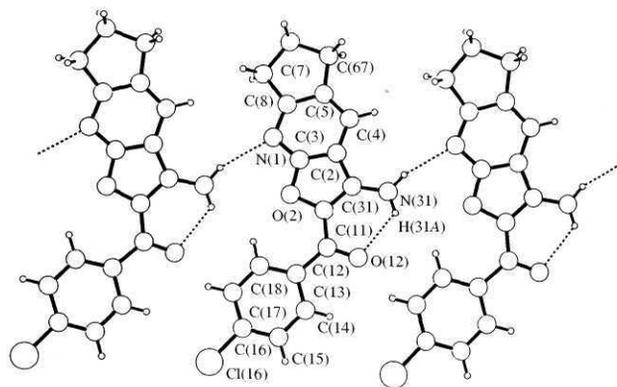


Рис. 7. Пространственное расположение водородных связей в структуре соединения V.

При участии атомов водорода аминогруппы и атома азота, принадлежащего пиридиновому кольцу молекулы, образуются межмолекулярные водородные связи, связывающие молекулы в цепи. Аминогруппа также принимает участие в образовании внутримолекулярной водородной связи (табл. 13, рис. 7 [13]).

n-Хлорбензоильные группы молекул II, III, V и *n*-хлорфенильная группа молекулы IV имеют планарное строение с точностью до 0.03, 0.1, 0.1 и 0.01 Å соответственно. Распределение длин связей в фенильном цикле всех рассматриваемых молекул соответствует ароматической структуре. В молекуле II отклонение атомов O(12) и C(11) от плоскости *n*-хлорбензоильной группы составляет 0.12 и 0.26 Å соответственно в молекулах III и V атомы O(12) и C(11) принадлежат плоскости фенильного кольца. *n*-хлорбензоильные группы молекул II и III расположены практически перпендикулярно к плоскости гетероциклического фрагмента молекулы: соответствующие двугранные углы между плоскостями составляют 74.26° и 87.03°, соответственно. *n*-Хлорфенильный цикл молекулы IV лежит в плоскости гетероциклического фрагмента молекулы, так как величина двугранного угла между гетероциклической и фенильной плоскостями составляет всего 1.64°. Двугранный угол поворота фенильного кольца молекулы V относительно плоскости гетероциклического трицикла равен 9.29°, малый угол поворота и плоское строение фрагмента H₂N(31)–C(31)=C(11)–C(12)=O(12), свидетельствует о сопряжении *n*-хлорбензоильной группы и аминогруппы молекулы через двойную углерод-углеродную связь фуранового цикла.

Авторы признательны Э. Кемницу, профессору института химии Берлинского университета им. Гумбольдта, за любезно предоставленную возможность проведения низкотемпературного дифрактометрического эксперимента, а также выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку в оплате 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. *Мазина О.С., Рыбаков В.Б., Чернышев В.В. и др.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № . с. (в печати).
4. *Boekelheide V., Fahrenholtz K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V 83. P. 458.
5. *Paine J.B.* // J. Heterocycl. Chem. 1987. V. 24. P. 351.
6. *Babaev E.V., Efimov A.V., Maiboroda D.A., Jug K.* // Eur. J. Org. Chem. 1998. P. 193.
7. X-RED-1.07, STOE data reduction program. STOE D CIE GmbH, Dormstadt, Germany, 1996.
8. *Enraf-Nonius.* CAD-4 Software, Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1989.
9. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
10. *Sheldrick G.M.* SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
11. *Burnett M.N., Johnson C.K.* ORTEP. Report ORNL 6895. Oak Ridge National Laboratory. Tennessee, USA.
12. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 565.
13. *Spek A.L.* // PLUTON97. University of Utrecht, The Netherlands.