

В. И. Марков¹, О. К. Фарат^{1*}, С. А. Варениченко¹,
Е. В. Великая¹, Р. И. Зубатюк², О. В. Шишкин^{2,3}

СИНТЕЗ И ФОРМИЛИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЁННЫХ 2-СПИРОПИРИМИДИН-4-ОНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

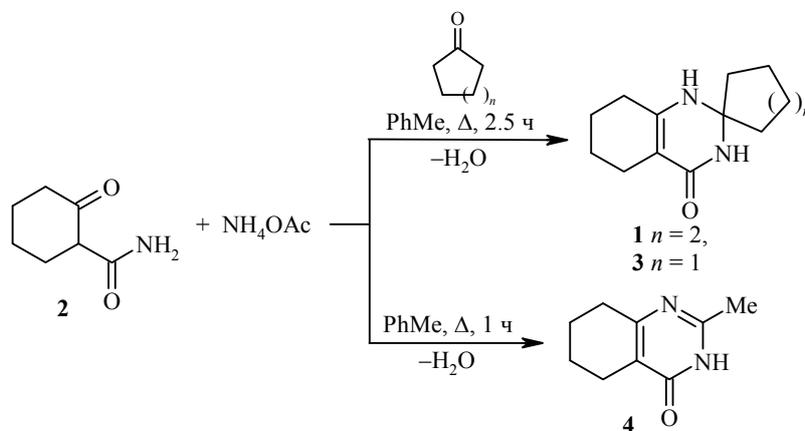
Циклогексанон-2-карбоксамид при взаимодействии с циклическими кетонами образует производные оксазинов, а при кипячении в толуоле с ацетатом аммония и циклическими кетонами – замещённые 2-спиропиримидин-4-оны. Производные оксазинов и замещённых 2-спиропиримидин-4-онов при формилировании в условиях реакции Вильсмайера–Хаака в зависимости от соотношения реагирующих веществ формилируются или подвергаются электрофильным перегруппировкам.

Ключевые слова: производные гидроакридина, циклогексанон-2-карбоксамид, перегруппировка, реагент Вильсмайера–Хаака.

Большой интерес к реакциям, протекающим по принципу домино, обусловлен тем, что довольно сложные органические молекулы получаются в одну стадию и не требуют выделения продуктов на промежуточных этапах синтеза, что, несомненно, приводит к увеличению выхода целевого продукта и, как правило, к сокращению общего времени синтеза (для многостадийных превращений). Хорошим объектом для изучения подобного рода реакций является 5',6',7',8'-тетрагидро-1*H*-спиро[циклогексан-1,2'-хиназолин]-4'(3'*H*)-он (**1**) – уникальное соединение, синтетический потенциал которого ещё далеко не исчерпан.

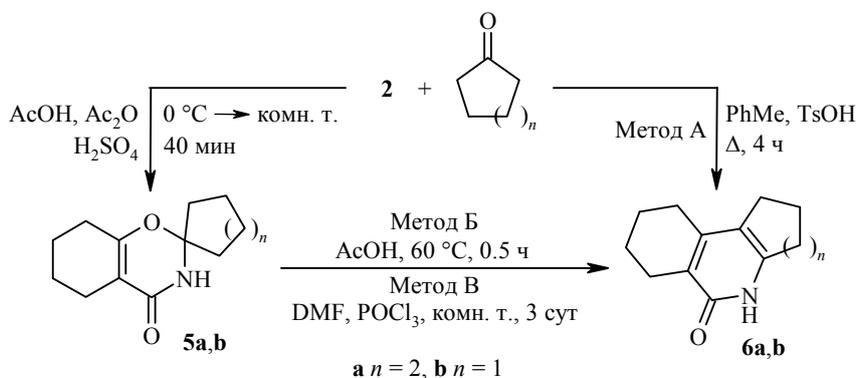
Химические свойства спирана **1** достаточно подробно рассмотрены в обзоре [1], здесь же необходимо указать, что он образуется при взаимодействии циклогексанона с мочевиной [2]. Кислотный гидролиз спиросоединения **1** приводит к образованию циклогексанон-2-карбоксамида **2** [3], который был использован в качестве ключевого синтона для синтеза гетероциклических соединений подобного строения.

При кипячении соединения **2** с ацетатом аммония и циклическими кетонами в толуоле с азеотропной отгонкой воды образуются спираны **1** и **3**.



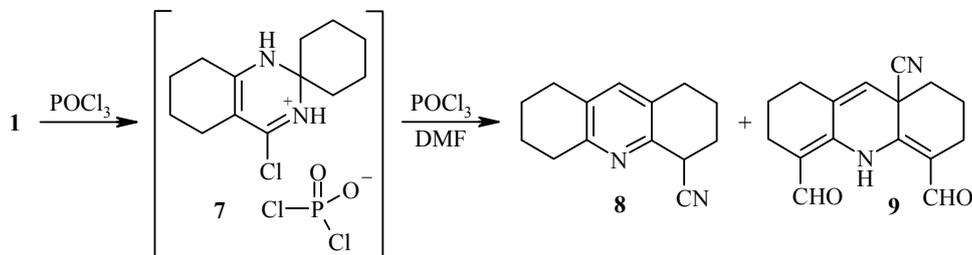
В отсутствие циклических кетонов взаимодействие циклогексанон-2-карбоноксида **2** с ацетатом аммония в тех же условиях приводит к производному хиnazолона **4**, физико-химические характеристики которого совпадают с описанными в литературе [4].

Как известно, β -кетонитрилы вступают во взаимодействие с альдегидами и кетонами в уксусной кислоте при комнатной температуре с образованием производных оксазинов [5]. Оказалось, что и соединение **2** также вступает в подобного рода взаимодействие, которое, в зависимости от условий реакции, приводит к различного рода продуктам. Так, при проведении реакции в уксусной кислоте с уксусным ангидридом и серной кислотой [7] образуются производные оксазинов **5a,b**, а при кипячении в толуоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты – производное гидрированного фенантридона **6a** и гидроциклопентаизохинолина **6b**. Соединения **5a,b** при нагревании в уксусной кислоте до 60 °С, аналогично описанному в работе [6], или при взаимодействии с эквимольным количеством реагента Вильсмайера–Хаака перегруппировываются в соединения **6a,b**.



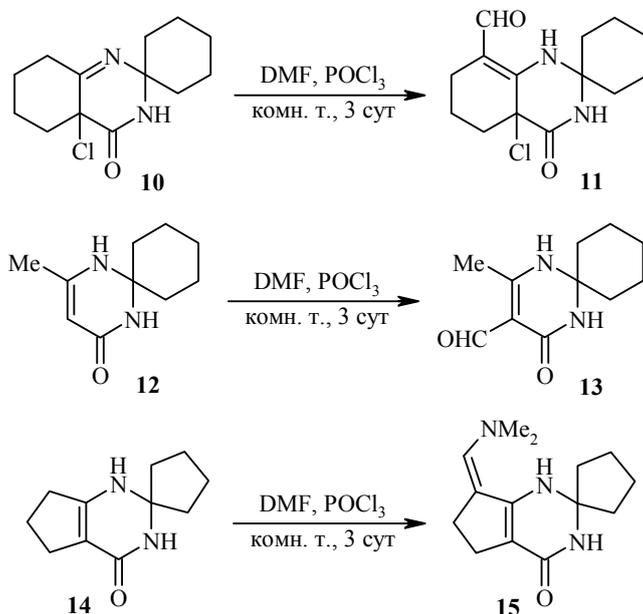
Строение соединений **5a,b** и **6a,b** установлено на основании спектров ЯМР ^1H и масс-спектров. Сигнал протона NH в спектрах соединений **5a,b** наблюдается в виде уширенного синглета в области слабого поля (около 7.90 м. д.), а в спектрах соединений **6a,b** – при 11.70 и 11.30 м. д. соответственно. Следует отметить, что физико-химические характеристики соединения **6a** также совпадают с описанными в литературе [7].

Ранее [8] нами было установлено, что спираиан **1** вступает в необычную перегруппировку в условиях реакции Вильсмайера–Хаака, которая в результате каскада превращений приводит к получению производных гидроакридина **8, 9**.



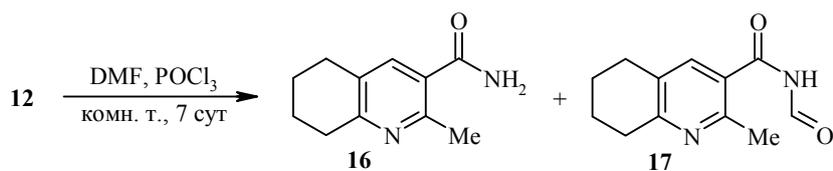
Было высказано предположение, что первой стадией процесса является взаимодействие спираиана **1** с хлорокисью фосфора и образование имидоил-

хлорида **7**, который затем подвергается формилированию. Однако попытка выделить продукт моноформилирования спирана **1** при действии эквивалентного количества реагента Вильсмайера–Хаака при комнатной температуре не привела к успеху. По этой причине в настоящей работе в указанной реакции были исследованы модельные соединения **10**, **12** и **14**. В результате были выделены продукты формилирования – альдегиды **11**, **13** и енамин **15**.

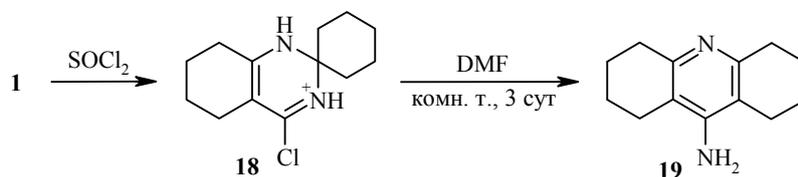


Строение соединений **11**, **13** и **15** согласуется с данными спектров ЯМР ^1H и масс-спектров. Для соединения **13** дополнительно был выполнен рентгеноструктурный анализ, который показал, что при перекристаллизации из ДМФА оно образует кристаллосольват состава 1:1 (рис. 1) с достаточно прочной водородной связью $\text{N}(1)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(3)$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 1.96 Å, $\text{N--H}\cdots\text{O}$ 175°). При этом наблюдается некоторое укорочение связи $\text{C}(1)\text{--N}(1)$ до 1.325(3) Å по сравнению со средним значением 1.34 Å [9], что говорит о локализации частичного положительного заряда на атоме $\text{N}(1)$. Отрицательный заряд локализован на атоме $\text{O}(2)$, о чём свидетельствует удлинение связи $\text{C}(3)\text{--O}(2)$ до 1.249(3) Å (среднее значение 1.23 Å). Такое перераспределение заряда стабилизируется образованием centrosymmetrical димеров построенных за счет водородных связей $\text{N}(2)\text{--H}(2)\cdots\text{O}(2)^i$ [$i: -x, -y, -z$] ($\text{H}\cdots\text{O}$ 1.96 Å, $\text{N--H}\cdots\text{O}$ 174°).

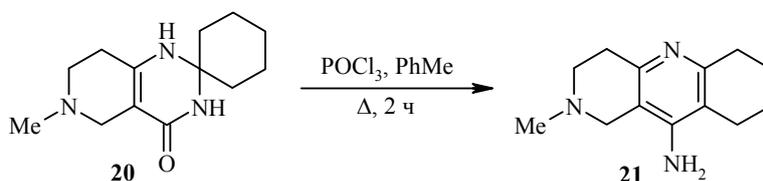
Увеличение количества реагента Вильсмайера–Хаака в реакции со спиропроизводными **10** и **14** не приводило к изменению её направления. Обработка же соединения **12** большим избытком формилирующего агента существенно изменяла ход процесса и сопровождалась образованием амида **16** и имида **17**, строение которых согласуется с результатами спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии.



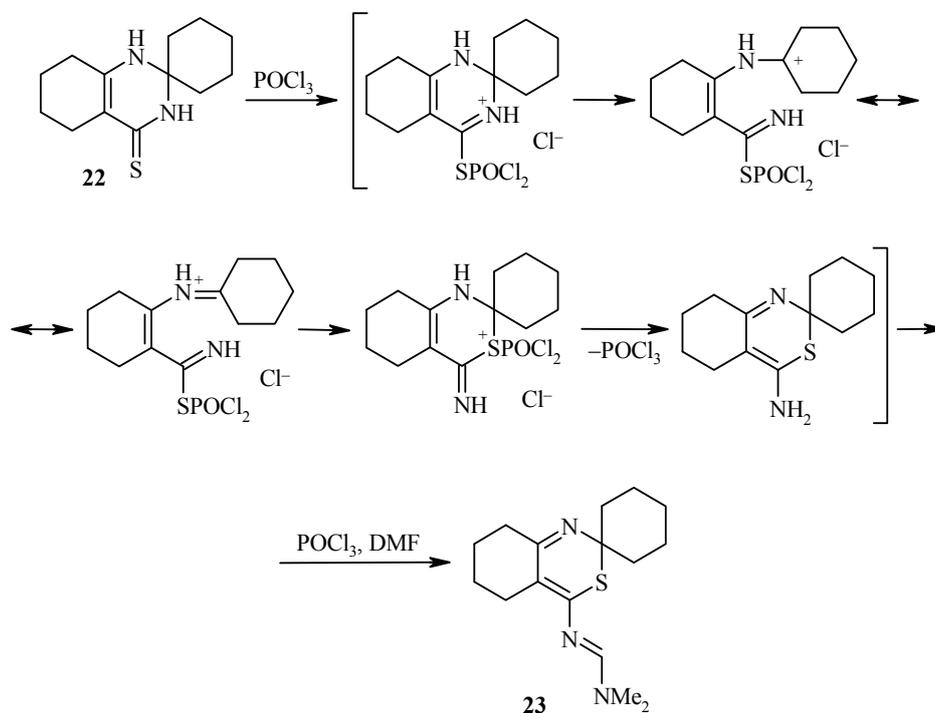
Ранее авторы работы [10] показали, что спиран **1** при длительном кипячении с POCl_3 в толуоле перегруппировывается в производное аминокридина **19** и предложили схему данного превращения. Соединение **19** было синтезировано нами обработкой имидоилхлорида **18**, полученного из спирана **1** [11], абс. ДМФА при комнатной температуре в течение 3 суток.



Подобная перегруппировка была проведена и с соединением **20**, которое при кипячении с POCl_3 в толуоле образует продукт **21**.



Необычно протекает реакция формилирования в условиях реакции Вильямера–Хаака тиоаналога соединения **1**, спирана **22**, приводящая к получению производного тиазина **23**. Нами была предложена следующая схема данного превращения:



Строение соединения **23** установлено по данным спектра ЯМР ^1H и РСА (рис. 2).

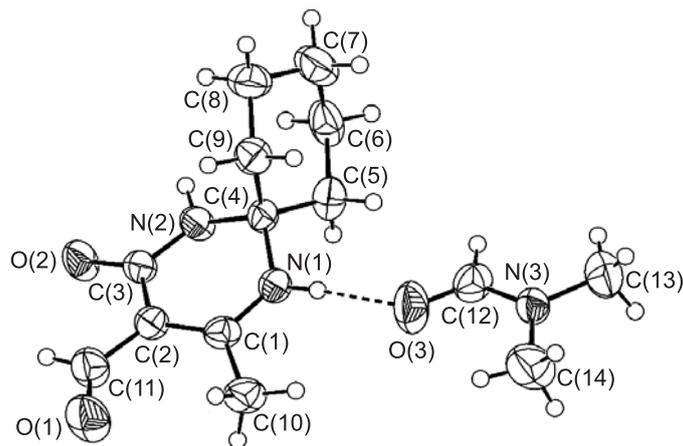


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **13** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

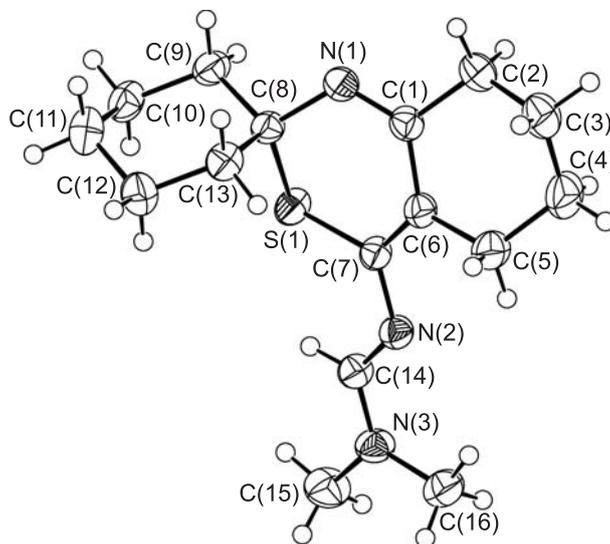


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **23** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Таким образом, в данной работе показано, что циклогексанон-2-карбоксамид может эффективно использоваться в качестве ключевого субстрата для получения производных пиримидин-4-онов и оксазинов, также показано, что эти соединения в реакции Вильсмайера–Хаака или с кислотами Льюиса подвергаются электрофильным перегруппировкам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian VXR 200 (200 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборе MX1321 с прямым вводом образца при температуре камеры ионизации 200 °С и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на приборе LECO CHNS-900. Температуры плавления определены на приборе Тиле. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинах Silicagel 60 F₂₅₄ (Merck), элюент CHCl_3 –2-PrOH, 10:1. Соединение **10** синтезировано

по методике [12], соединения **12** и **20** – по методике [13], соединение **14** – по методике [7], соединение **22** – по методике [16].

Синтез спиранов 1 и 3 (общая методика). В 25 мл кипящего толуола растворяют 1.41 г (0.010 моль) соединения **2**, затем к полученному раствору добавляют 1.93 г (0.025 моль) NH_4OAc и 0.010 моль соответствующего кетона. Реакционную смесь кипятят в колбе с насадкой Дина–Старка в течение 2.5 ч. После этого смесь охлаждают, добавляют 5 мл конц. раствора водного аммиака и 10 мл гексана. Образовавшийся осадок фильтруют и очищают перекристаллизацией из ДМФА.

5',6',7',8'-Тетрагидро-1'H-спиро[циклогексан-1,2'-хиназолин]-4'(3'H)-он (1). Выход 1.87 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 218–220 °С. (т. пл. 218–220 °С [7]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.25–1.75 (14H, м, $(\text{CH}_2)_5$, 6,7- CH_2); 1.96–2.13 (4H, м, 5,8- CH_2); 6.02 (1H, с, NH); 7.88 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z : 220 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 70.90; H 9.16; N 12.75. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 70.87; H 9.15; N 12.72.

5',6',7',8'-Тетрагидро-1'H-спиро[циклопентан-1,2'-хиназолин]-4'(3'H)-он (3). Выход 1.24 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 250–252 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.22–1.63 (12H, м, $(\text{CH}_2)_4$, 6,7- CH_2); 1.90–2.10 (4H, м, 5,8- CH_2); 5.98 (1H, с, NH); 6.78 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z : 206 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 69.85; H 8.81; N 13.61. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 69.87; H 8.80; N 13.58.

2-Метил-5,6,7,8-тетрагидрохиназолин-4(3H)-он (4). При комнатной температуре в 25 мл толуола смешивают 1.41 г (0.010 моль) соединения **2** и 1.93 г (0.025 моль) NH_4OAc , кипятят в течение 1 ч в колбе с насадкой Дина–Старка. Затем реакционную смесь охлаждают, добавляют 10 мл гексана и фильтруют выпавший осадок соединения **4**. Выход 1.31 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 207–209 °С (MeOH) (т. пл. 207–209 °С [4]). Спектральные характеристики соответствуют литературным [4].

Синтез оксазинов 5a,b (общая методика). К 3 мл ледяной AcOH при охлаждении льдом добавляют 1 мл конц. H_2SO_4 и оставляют на несколько минут. Отдельно готовят раствор 1.4 г (0.01 моль) соединения **2**, 0.01 моль соответствующего кетона и 1 мл As_2O в 3 мл ледяной AcOH . К этой смеси медленно при перемешивании и охлаждении льдом добавляют первый раствор ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{AcOH}$), перемешивают в течение 40 мин, затем нейтрализуют до pH ~7 раствором соды. Образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного MeOH.

5,6,7,8-Тетрагидроспиро[1,3-бензоксазин-2,1'-циклогексан]-4(3H)-он (5a). Выход 2.0 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 145–148 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20–1.60 (6H, м, 3CH_2); 1.90–2.10 (12H, м, 6CH_2); 7.88 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z : 221 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 70.65; H 8.62; N 6.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 70.56; H 8.65; N 6.33.

5,6,7,8-Тетрагидроспиро[1,3-бензоксазин-2,1'-циклопентан]-4(3H)-он (5b). Выход 0.73 г (35%), бесцветные кристаллы, т. пл. 143–145 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20–1.60 (6H, м, 3CH_2); 1.90–2.10 (10H, м, 5CH_2); 7.90 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z : 207 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 69.61; H 8.29; N 6.82. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 69.54; H 8.27; N 6.76.

Соединения 6a,b. А. В 25 мл толуола при нагревании растворяют 1.41 г (0.010 моль) соединения **2**, добавляют 0.010 моль циклогексанона или циклопентанона и 1 г (0.006 моль) TsOH и кипятят в колбе с насадкой Дина–Старка в течение 4 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА.

Б. Раствор 0.01 моль соединения **5a,b** в 5 мл AcOH нагревают при 60 °С в течение 0.5 ч, охлаждают, нейтрализуют раствором щелочи до pH 11–12, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА.

В. К раствору 0.01 моль соединения **5a,b** в 5 мл ДМФА при охлаждении льдом по каплям добавляют 0.92 мл POCl_3 (0.01 моль) и оставляют на 3 сут. Реакционную смесь нейтрализуют 10% раствором NaOH до слабощелочной среды, образовавшийся осадок отфильтровывают.

1,3,4,5,7,8,9,10-Октагидрофенантридин-6(2H)-он (6a). Выход 1.83 г (90%, метод А), 1.90 г (95%, метод Б), 1.22 г (60%, метод В), бесцветные кристаллы, т. пл. 288–

290 °С (т. пл. 287–289 °С [7]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.50–1.70 (4H, уш. с, 7,8-CH₂); 1.85–2.00 (2H, м, 2-CH₂); 2.20–2.74 (10H, м, 5CH₂); 11.70 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 203 [M]⁺. Найдено, %: С 76.82; Н 8.45; N 6.93. C₁₃H₁₇NO. Вычислено, %: С 76.81; Н 8.43; N 6.89.

1,2,3,4,6,7,8,9-Октагидро-5H-циклопента[с]изохинолин-5-он (6b). Выход 1.80 г (95%, метод А), 1.66 г (88%, метод Б), 1.04 г (95%, метод В), бесцветные кристаллы, т. пл. 292–294 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.51–1.72 (4H, уш. с, 7,8-CH₂); 1.85–2.01 (2H, м, 2-CH₂); 2.20–2.69 (8H, м, 4CH₂); 11.30 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 188 [M–H]⁺. Найдено, %: С 76.09; Н 8.03; N 7.45. C₁₂H₁₅NO. Вычислено, %: С 76.16; Н 7.99; N 7.40.

4'-Оксо-4а'-хлор-3',4',4а',5',6',7'-гексагидро-1'H-спиро[циклогексан-1,2'-хиназолин]-8'-карбальдегид (11). Смешивают 2.55 г (0.01 моль) соединения **10** с 1 мл ДМФА и полученную пасту порциями добавляют при охлаждении к реагенту Вильсмайера–Хаака, полученному из 5 мл ДМФА и 0.92 мл (0.01 моль) POCl₃ при охлаждении льдом и последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 0.5 ч. Реакционную смесь выдерживают 3 сут при комнатной температуре, затем выливают на лёд и нейтрализуют 10% водным раствором NaOH до слабощелочной реакции, отфильтровывают выпавший осадок. Выход 1.84 г (65%), жёлтые кристаллы, т. пл. 208–210 °С (PhMe–гексан, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.05–2.21 (16H, м, 8CH₂); 9.05 (1H, с, NH); 9.20 (1H, с, CHO); 11.00 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 282 [M]⁺. Найдено, %: С 59.53; Н 6.79; N 9.95. C₁₄H₁₉ClN₂O₂. Вычислено, %: С 59.47; Н 6.77; N 9.91.

2-Метил-4-оксо-1,5-дiazаспиро[5.5]ундец-2-ен-3-карбальдегид (13). Получают аналогично карбальдегиду **11**. Выход 1.8 г (87%), белые кристаллы, т. пл. 285–288 °С (ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.20–1.81 (10H, м, 5CH₂); 2.81 (3H, с, CH₃); 6.78 (1H, с, NH); 7.85 (1H, уш. с, NH); 9.23 (1H, с, CHO) (сигналы ДМФА, входящего в состав кристаллосольвата, не приведены). Найдено, %: С 59.75; Н 8.27; N 14.88. C₁₁H₁₆N₂O₂·C₃H₇NO. Вычислено, %: С 59.77; Н 8.24; N 14.93.

7'-[(Диметиламино)метилен]-1',5',6',7'-тетрагидроспиро[циклопентан-1,2'-циклопента[*d*]пиримидин]-4'(3'H)-он (15). Получают аналогично карбальдегиду **11**. Выход 2.20 г (89%), светло-бежевые нитевидные кристаллы, т. пл. 265–267 °С (ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.50–1.83 (8H, м, 4CH₂); 2.33–2.37 (2H, м, 6-CH₂); 2.69–2.73 (2H, м, 5-CH₂); 2.82 (6H, с, N(CH₃)₂); 6.23 (1H, с, NH); 6.34 (1H, с, =CHNMe₂); 6.61 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 247 [M]⁺. Найдено, %: С 68.02; Н 8.51; N 17.03. C₁₄H₂₁N₃O. Вычислено, %: С 67.98; Н 8.56; N 16.99.

2-Метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбоксамид (16) и 2-метил-N-формил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбоксамид (17). Смешивают 1.80 г (0.01 моль) соединения **12** и 1 мл ДМФА, образовавшуюся пасту порциями добавляют к реагенту Вильсмайера–Хаака, полученному из 9.22 мл ДМФА и 5.58 мл (0.06 моль) POCl₃ при охлаждении льдом и последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 0.5 ч. Реакционную смесь выдерживают 7 сут при комнатной температуре, а затем выливают на лёд и нейтрализуют 10% водным раствором NaOH до слабощелочной реакции. Образовавшийся осадок соединения **17** отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из смеси H₂O–MeOH, 4:1. Фильтрат экстрагируют CHCl₃ (3 × 10 мл), экстракт сушат над MgSO₄, растворитель упаривают на роторном испарителе до объёма 10 мл, к остатку добавляют гексан до выпадения осадка соединения **16**, который отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из H₂O.

Соединение 16. Выход 1.00 г (53%), бесцветные иглы, т. пл. 200–202 °С (т. пл. 202–203 °С [14]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.60–1.80 (4H, м, 6,7-CH₂); 2.50 (3H, с, CH₃); 2.60–2.80 (4H, м, 5,8-CH₂); 7.42 (2H, уш. с, NH₂); 7.65 (1H, с, H-4). Масс-спектр, *m/z*: 190 [M]⁺. Найдено, %: С 69.49; Н 7.41; N 14.75. C₁₁H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 69.45; Н 7.42; N 14.72.

Соединение 17. Выход 0.39 г (18%), жёлтые кристаллы, т. пл. 210–212 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.60–1.80 (4H, м, 6,7-CH₂); 2.50 (3H, с, CH₃); 2.60–2.80 (4H, м, 5,8-CH₂); 7.65 (1H, с, H-4); 9.12–9.16 (1H, д, *J* = 8.4, CHO); 11.53 (1H, уш. с, NH).

Масс-спектр, m/z : 218 $[M]^+$. Найдено, %: С 65.99; Н 6.48; N 12.87. $C_{12}H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: С 66.04; Н 6.47; N 12.84.

1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидроакридин-9-амин (19). Раствор 2.75 г (0.01 моль) соли **18** в 20 мл абс. ДМФА выдерживают при комнатной температуре в течение 3 сут, разбавляют 5% водным аммиаком, образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход 1.00 г (50%), жёлтые кристаллы, т. пл. 220–222 °С (MeOH–H₂O, 1:5) (т. пл. 222–224 °С [10]). Спектральные характеристики соответствуют литературным [10].

2-Метил-1,2,3,4,6,7,8,9-октагидробензо[*b*]-1,6-нафтиридин-10-амин (21). К 70 мл абс. PhMe добавляют 2.35 г (0.01 моль) соединения **20** и 20 мл POCl₃ и кипятят в течение 2 ч. Затем толуол декантируют с тёмно-коричневого вязкого остатка, который растворяют в MeOH, добавляют концентрированный раствор аммиака до щелочной среды и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 10 мл). Экстракт сушат над Na₂SO₄, растворитель упаривают. Выход 4.98 г (54%), жёлтые кристаллы, т. пл. 152–154 °С (PhMe–гексан, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.60–1.80 (4H, уш. с, 7,8-CH₂); 2.25 (2H, м, 3-CH₂); 2.35 (3H, с, CH₃); 2.50–2.62 (6H, м, 4,6,9-CH₂); 3.19 (2H, уш. с, 1-CH₂); 5.28 (2H, уш. с, NH₂). Масс-спектр, m/z : 216 $[M-H]^+$. Найдено, %: С 71.83; Н 8.84; N 19.31. $C_{13}H_{19}N_3$. Вычислено, %: С 71.85; Н 8.81; N 19.34.

***N,N*-Диметил-*N'*-(5,6,7,8-тетрагидроспиро[3,1-бензотиазин-2,1'-циклогексан]-4-ил)имидоформамид (23)**. К охлаждённому льдом реагенту Вильсмайера–Хаака, полученному из 5 мл ДМФА и 1.31 мл (0.014 моль) POCl₃ при охлаждении льдом и последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 0.5 ч, перемешивая добавляют суспензию 2.36 г (0.010 моль) соединения **22** в 2 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживают в течение 3 сут при комнатной температуре, затем выливают на лёд и нейтрализуют раствором K₂CO₃. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeCN. Выход 2.50 г (86%), красные кристаллы, т. пл. 185–188 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.10–1.81 (14H, м, 7CH₂); 2.31 (2H, уш. с, 5-CH₂); 2.59 (2H, уш. с, 8-CH₂); 2.92 (3H, с, CH₃); 3.03 (3H, с, CH₃); 7.68 (1H, с, =CHNMe₂). Найдено, %: С 65.99; Н 8.64; N 14.45. $C_{16}H_{25}N_3S$. Вычислено, %: С 65.94; Н 8.65; N 14.42.

Рентгеноструктурное исследование соединения 13 (кристаллосольват с ДМФА). Кристаллы соединения **13** ($C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot C_3H_7NO$, M 281.35) моноклинные; при 298 К: a 9.8679(9), b 17.5284(16), c 9.3406(11) Å; β 111.755(11)°; V 1500.6(3) Å³; Z 4; пространственная группа $P2_1/c$; $d_{\text{выч}}$ 1.245 г/см³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.088 мм⁻¹; $F(000)$ 608. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 7533 отражений (3414 независимых, R_{int} 0.037) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 57.76°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [15]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильных групп и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR_2 0.159 по 3414 отражениям (R_1 0.062 по 1760 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, S 1.01). Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 924428).

Рентгеноструктурное исследование соединения 23. Кристаллы соединения **23** ($C_{16}H_{25}N_3S$, M 291.45) триклинные; при 298 К: a 8.8437(4), b 9.6584(3), c 10.7071(4) Å; α 85.001(3), β 72.335(4), γ 63.569(4)°; V 779.11(5) Å³; Z 2; пространственная группа $P\bar{1}$; $d_{\text{выч}}$ 1.242 г/см³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.203 мм⁻¹; $F(000)$ 316. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 17145 отражений (3747 независимых, R_{int} 0.028) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 57.84°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [15]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильных групп и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR_2 0.109 по 3747 отражениям (R_1 0.040

по 3020 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, S 1.04). Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 924429).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Харченко, Ю. П. Строев, И. В. Маркова, *Вопр. химии и хим. технологии*, № 5, 16 (2009).
2. G. Zigeuner, W. Adam, H. Weichsel, *Monatsh. Chem.*, **97**, 55 (1966).
3. C. Bischoff, H. Herma, *J. Prakt. Chem.*, **318**, 773 (1976).
4. F. Fülöp, G. Bernath, *Synthesis*, 1148 (1985).
5. J. F. Stambach, L. Jung, R. Hug, *Heterocycles*, **38**, 297 (1994).
6. J. F. Stambach, L. Jung, R. Hug, *Synthesis*, 265 (1998).
7. G. Zigeuner, G. Gübitz, *Monatsh. Chem.*, **101**, 1547 (1970).
8. V. I. Markov, O. K. Farat, S. A. Varenichenko, E. V. Velikaya, *Mendeleev Commun.*, **22**, 101 (2012).
9. H. B. Burgi, J. D. Dunitz, *Structure correlation*, VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, p. 741–784.
10. А. В. Упадышева, Н. Д. Григорьева, Ю. С. Рябокобылко, А. П. Знаменская, *ХТС*, 107 (1983). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **19**, 95 (1983).]
11. В. И. Марков, О. К. Фарат, С. А. Варениченко, Е. В. Великая, И. В. Маркова, *Вопр. химии и хим. технологии*, **5**, 9 (2011).
12. В. И. Марков, Ю. П. Строев, *Вопр. химии и хим. технологии*, **3**, 30 (2012).
13. S. Schramm, E. Schmitz, E. Gründemann, *J. Prakt. Chem.*, **326**, 279 (1984).
14. T. Kato, M. Noda, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 303 (1976).
15. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).
16. G. Zigeuner, G. Gübitz, V. Eisenreich, *Monatsh. Chem.*, **101**, 1686 (1970).

¹ Украинский государственный
химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, Днепропетровск 49005, Украина
e-mail: faratok@mail.ru

Поступило 4.03.2013
После доработки 21.05.2013

² НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
ул. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com

³ Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина