

Памяти замечательного педагога, ученого
и редактора журнала ХГС А. А. Потехина
посвящается

Л. А. Свиридова, Г. А. Голубева, А. Н. Тавторкин^а,
Ю. В. Нелюбина^а, К. А. Кочетков^а

ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛИДИНИЛАЛКИЛКЕТОНОВ

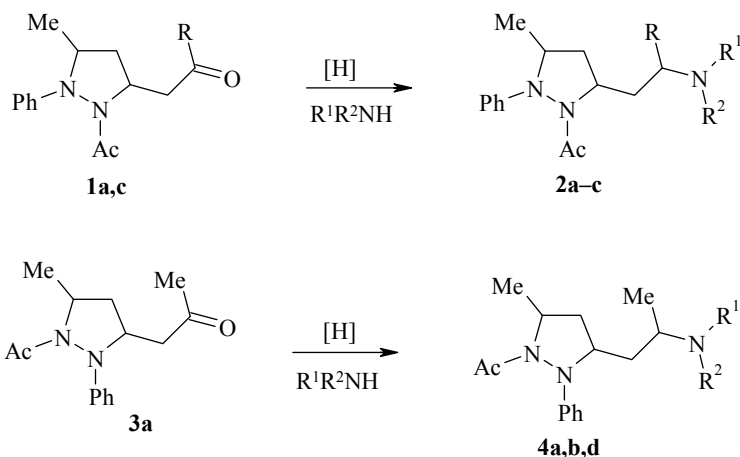
Восстановительное аминирование пиразолидинилалкилкетонov триацетоксиборогидридом или трипивалоилоксиборогидридом натрия протекает диастереоселективно с образованием аминоалкилпиразолидинов *транс*-строения. Объем заместителя в борогидридах не влияет на соотношение стереоизомеров.

Ключевые слова: первичные и вторичные амины, кетоны, пиразолидины, три-ацетоксиборогидрид натрия, диастереоселективное восстановительное аминирование.

Восстановительное аминирование кетонов относится к широко применяемым методам синтеза аминов [1]. В ряду используемых восстановителей [2–4] особенно удобен триацетоксиборогидрид натрия, обладающий высокой хемоселективностью, что позволяет использовать широкий круг аминов и карбонильных соединений [5]. Однако синтетические возможности данного соединения и его аналогов в стереоселективном восстановлении изучены мало [6–9], хотя использование пространственно затрудненных восстановителей обычно позволяет повысить стереоселективность [8, 9].

В настоящей работе мы изучили восстановительное аминирование кетонов **1** и **3**, существующих в виде рацематов *транс*-строения [10], с использованием триацетоксиборогидрида и трипивалоилоксиборогидрида натрия и ряда первичных и вторичных аминов. При восстановительном аминировании рацемических кетонов **1** и **3** нехиральным амином образуются два диастереомера, а при использовании хирального амина – четыре. Выходы и соотношения образующихся диастереомеров **2** и **4** приведены в табл. 1.

Результаты показывают, что диастереоселективность процесса восстановительного аминирования соединений **1** и **3** не зависит от объема заместителей в триацетоксиборогидриде натрия в отличие от данных работ [8, 9]. Вероятно, данные органические радикалы в восстановителе (метил в триацетоксиборогидриде натрия или *трет*-бутил в трипивалоилоксиборогидриде натрия) слишком удалены от реакционных центров и потому не влияют на стереохимию процесса. При использовании диметиламина и бензиламина стереоселективность реакции не превышает 3.5:1.

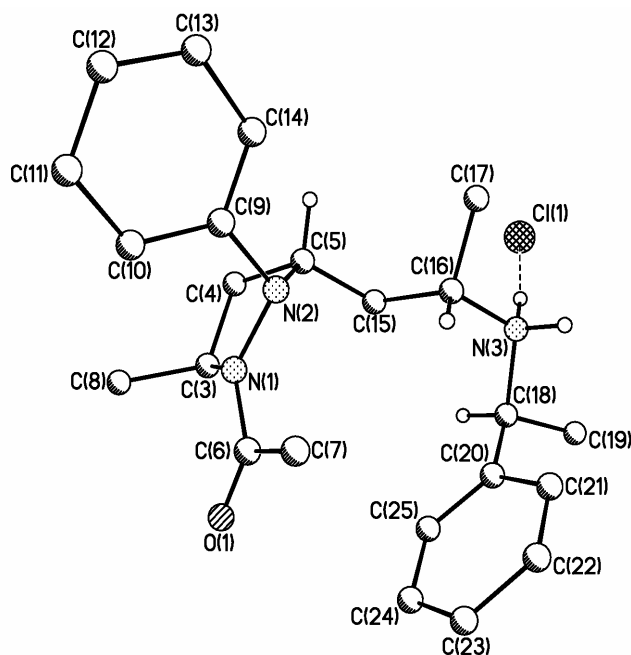


[H] = NaBH(O₂CMe)₃, NaBH(O₂CCMe₃)₃; **1 a** R = Me; **c** R = Ph; **2, 4 a** R = R¹ = R² = Me; **b** R = Me, R¹ = H, R² = Bn; **c** R = Ph, R¹ = H, R² = Bn; **4 d** R¹ = H, R² = CH(Me)Ph

Диастереомеры **2c** выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии и охарактеризованы спектральными методами. При использовании (*S*)-фенилэтиламина преимущественно образуется только два диастереомера **4d** из четырех возможных с соотношением 3 : 2, а два других спектральными методами обнаружить не удается, что указывает на достаточно высокую стереоселективность процесса. Преобладающий в смеси диастереомер **4d** выделен кристаллизацией в виде гидрохлорида.

В спектрах ЯМР ¹H полученных аминов по сравнению с исходными кетонами [10] имеется дублет или дублет дублетов протона появившейся метинной группы, сигналы α-протонов смещаются от 2.5–4.0 в область 1.5–2.0 м. д., в соединениях **2a,b** и **4a,b** сигналы метильной группы функционального заместителя (синглет при ~2 м. д.) смещаются на ~1 м. д. в сильное поле и расщепляются в дублет. Сигналы остальных протонов не претерпевают существенных изменений. В спектрах гидрохлорида соединения **4d** сигнал метильной группы ацетильного заместителя (1.31 м. д.) находится в необычном для себя сильном поле, по-видимому, за счет анизотропного влияния ароматического ядра (см. рисунок). В спектре основания **4d** этот сигнал находится в обычном месте. В ИК спектрах аминов исчезает полоса поглощения карбонильной группы кетона и для бензиламиновых производных **2b,c** и **4b** появляется полоса поглощения группы NH в области 3300–3400 см⁻¹.

Для гидрохлорида соединения **4d** выполнен PCA и определена абсолютная конфигурация (рисунок). Диастереомер идентифицирован как 1-ацетил-3*S*-[2*S*-(1*S*-фенилэтиламино)пропил]-5*R*-метил-2-фенилпиразолидин. Длины связей и валентные углы для гетероцикла близки к таковым для изученных ранее производных пиразолидина [11, 12]: N(1)–N(2) 1.424(3), N(1)–C(3) 1.502(4), N(2)–C(5) 1.493(4), C(3)–C(4) 1.516(4), C(4)–C(5) 1.522(4) Å; C(3)N(1)N(2) 112.2(3), N(1)N(2)C(5) 102.3(2), N(2)C(5)C(4) 102.8(3), C(3)C(4)C(5) 103.9(3)°. Конформация гетероцикла – идеальный



Общий вид преобладающего диастереомера гидрохлорида аминоэтилпиразолидина **4d**.
Часть атомов водорода не показана для ясности

конверт с выходом атома C(5) на 0.601(2) Å из плоскости, образованной атомами C(3), C(4), N(1) и N(2). Атомы N(1) и N(2), в свою очередь, заметно пирамидализованы (сумма валентных углов равна 332.4 и 356.1°) с ярко выраженным уплощением первого за счет его сопряжения с ацетильным фрагментом. Следует отметить, что метильная группа C(17) располагается непосредственно над плоскостью фенильного кольца C(20)–C(25) с расстоянием от атома C(17) до центра цикла равным 3.56 Å. Хотя минимальные расстояния Н...С (3.07 и 3.36 Å) существенно превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов и взаимодействие Н...π не реализуется, такой контакт вполне может приводить к экранированию атомов водорода метильной группы в спектрах ЯМР ¹Н.

Согласно анализу кристаллической упаковки соединения **4d**, катионы участвуют в образовании N–H...Cl (N...Cl 3.150(3)–3.174(3) Å) водородных связей средней силы, которые объединяют их в цепи, направленные вдоль кристаллографической оси *x*. Остальные межионные контакты (C–H...Cl, C–H...O и C–H...N) отвечают слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям.

На основании строения исходного гетероцикла как рацемата *транс*-строения [10] другому (минорному) диастереомеру **4d**, при условии что (*S*)-фенилэтиламин взаимодействует с энантиомерами **3a** неселективно, а образующийся имин восстанавливается стереоселективно [13], следует приписать строение 1-ацетил-3*R*-[2*R*-(1*S*-фенилэтиламино)пропил]-5*R*-метил-2-фенилпиразолидина.

Выходы и соотношения диастереомеров аминов 2, 4

Кетон	Исходный амин	Продукт реакции	NaBH(O ₂ CMe) ₃		NaBH(O ₂ CCMe ₃) ₃	
			Выход, %	Соотношение диастереомеров	Выход, %	Соотношение диастереомеров
1a	Me ₂ NH	2a	72	3.5:1	65	3.5:1
	BnNH ₂	2b	65	5:4	58	1:1
1c	BnNH ₂	2c	34	6:5	—*	—*
3	Me ₂ NH	4a	70	2:1	73	2:1
	BnNH ₂	4b	67	2.5:1	37	2.5:1
	RNH ₂ **	4d	40	3:2:0:0	—*	—*

* Реакцию не проводили.

** R = (S)-PhCH(Me).

Таким образом, разработан синтез недоступных ранее *транс*-диастереомеров пирозолидинилалкиламинов **2** и **4**. Соединения данного ряда являются перспективным классом веществ, проявляющих высокую тромболитическую активность [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получали на приборе UR-20 в пленках. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборах Bruker Avance 400 (400 МГц) в CDCl₃ при 30 °С, стандарт – остаточные протоны растворителя, δ 7.26 м. д. КССВ измеряли с точностью ±0.1 Гц, соотношение диастереомеров – методом ЯМР ¹H. Элементный анализ выполняли на автоматическом CHN-микроанализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Чистоту полученных соединений контролировали ТСХ на пластинках Silufol в системе петролейный эфир–этилацетат, 1 : 1, и хлороформ–метанол, 10 : 1, проявление парами иода и раствором FeCl₃ в спирте. Хроматографическую очистку полученных соединений проводили методом флэш-хроматографии на сухой колонке с силикагелем марки L 5/40.

Получение аминов (общая методика). К смеси 1.5 мл хлористого метилена, 24 мг (0.62 ммоль) борогидрида натрия добавляют по каплям 125 мкл (2.17 ммоль) ледяной уксусной кислоты. После 30 мин обработки в ультразвуковой ванне добавляют 0.31 ммоль кетона, 0.37 ммоль амина и перемешивают несколько суток (контроль ТСХ). Для очистки реакционную смесь промывают 1 мл насыщенного раствора поташа и 2 × 1 мл дистиллированной воды. К остатку добавляют 1 мл гексана, 2 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, встряхивают, органический слой отделяют, водный экстрагируют 3 × 2 мл смеси хлористый метилен–гексан, 1 : 1. В водную фазу вносят 1 г поташа и экстрагируют 4 × 2 мл смеси хлористый метилен–гексан, 1 : 1, органический экстракт упаривают в вакууме, остаток разделяют на сухой колонке в системе хлороформ–метанол в градиенте от 100 : 1 до 1 : 1 (или петролейный эфир–этилацетат в градиенте от 10 : 1 до 0 : 1).

1-Ацетил-5-(2-диметиламинопропил)-3-метил-2-фенилпирозолидин (2a). Выход 72%, масло. Два диастереомера, соотношение 3.5:1. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1670 (CO).

Преобладающий изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.99 (3H, д, $J = 6.6$, $\gamma\text{-CH}_3$); 1.21 (3H, д, $J = 7.0$, 3- CH_3); 1.49 (1H, м, H-4); 1.81 (1H, м, H- α); 1.96, 1.99 (2H, м, H'- α , H'-4); 2.02 (3H, с, CH_3CO); 2.17 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.59 (1H, м, H- β); 4.09 (1H, м, H-3); 4.40 (1H, м, H-5); 6.88–6.97 (3H, м, H- o,p); 7.23 (2H, м, H- m).

Минорный изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (3H, д, $J = 6.4$, $\gamma\text{-CH}_3$); 1.18 (1H, м, H- α); 1.21 (3H, д, $J = 7.0$, 3- CH_3); 1.80 (1H, м, H'- α); 1.99 (1H, м, H-4); 2.02 (3H, с, CH_3CO); 2.20 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.24 (1H, м, H'-4); 2.59 (1H, м, H- β); 4.09 (1H, м, H-3); 4.40 (1H, м, H-5); 6.88–6.97 (3H, м, H- o,p); 7.23 (2H, м, H- m). Найдено, %: C 69.79; H 9.54; N 13.71. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 70.55; H 9.40; N 14.52.

1-Ацетил-5-(2-бензиламинопропил)-3-метил-2-фенилпиразолидин (2b).

Выход 65%, масло, два диастереомера, 5 : 4. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (CO), 3330 (NH).

Преобладающий изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.16 (3H, д, $J = 6.2$, $\gamma\text{-CH}_3$); 1.22 (3H, д, $J = 6.7$, 3- CH_3); 1.31 (1H, м, H- α); 1.75, 1.83 (2H, м, H-4, H'- α); 2.04 (3H, с, CH_3CO); 2.04 (1H, м, H'-4); 2.77 (1H, м, H- β); 3.66 (1H, д, $J = 12.0$, CH_2Ph); 3.84 (1H, д, $J = 12.0$, $\text{CH}'_2\text{Ph}$); 4.07 (1H, м, H-3); 4.58 (1H, м, H-5); 6.92–6.98 (3H, м, H- o,p , C_6H_5); 7.22–7.42 (7H, м, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, H- m , N- C_6H_5).

Минорный изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.09 (3H, д, $J = 6.4$, $\gamma\text{-CH}_3$); 1.22 (3H, д, $J = 6.6$, 3- CH_3); 1.54 (1H, м, H- α); 1.75, 1.83 (2H, м, H-4, H'- α); 1.96 (1H, д. д. д, $J = 12.4$, $J = 7.7$, $J = 2.3$, H'-4); 2.07 (3H, с, CH_3CO); 2.84 (1H, к, $J = 6.3$, H- β); 3.71 (1H, д, $J = 12.6$, CH_2Ph); 3.82 (1H, д, $J = 12.4$, $\text{CH}'_2\text{Ph}$); 4.12 (1H, м, H-3); 4.58 (1H, м, H-5); 6.92–6.98 (3H, м, H- o,p , N- C_6H_5); 7.22–7.42 (7H, м, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, H- m , N- C_6H_5). Элементный анализ выполнен для фенилтиокарбамоильного производного. Найдено, %: C 72.09; H 7.14; N 11.21. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 71.57; H 7.04; N 11.51.

1-Ацетил-5-(2-бензиламино-2-фенилэтил)-3-метил-2-фенилпиразолидин (2с).

Соотношение диастереомеров, 6:5.

Преобладающий изомер. Выход 19%, масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (CO), 3325 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.19 (3H, д, $J = 6.8$, 3- CH_3); 1.81 (2H, м, H- α , H'- α); 1.90, 1.98 (2H, м, H-4, H'-4); 2.09 (3H, с, CH_3CO); 2.30 (1H, уш. с, NH); 3.54 (1H, д, $J = 12.4$, CH_2Ph); 3.58 (1H, д, $J = 12.4$, $\text{CH}'_2\text{Ph}$); 3.79 (1H, д. д, $J = 8.7$, $J = 5.0$, H- β); 4.09 (1H, м, H-3); 4.52 (1H, м, H-5); 6.90–7.40 (15H, Ar).

Минорный изомер. Выход 15%, масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (CO), 3325 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.18 (3H, д, $J = 6.7$, 3- CH_3); 1.58 (2H, м, H- α , H-4); 1.60 (1H, м, H'-4); 1.78 (1H, с, NH); 2.04 (3H, с, CH_3CO); 2.44 (1H, м, H'- α); 3.47 (2H, м, CH_2Ph); 3.62 (1H, м, H- β); 3.98 (1H, м, H-3); 4.55 (1H, м, H-5); 6.9–7.4 (15H, Ar). Элементный анализ выполнен для фенилтиокарбамоильного производного. Найдено, %: C 72.09; H 7.14; N 11.21. $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 74.56; H 6.44; N 10.23.

1-Ацетил-3-(2-диметиламинопропил)-5-метил-2-фенилпиразолидин (4a).

Выход 70%, масло, два диастереомера, соотношение 2:1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O).

Преобладающий изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.07 (3H, д, $J = 6.2$, $\gamma\text{-CH}_3$); 1.22 (1H, м, H- α); 1.40 (3H, д, $J = 6.4$, 5- CH_3); 1.78 (2H, м, H-4, H'- α); 2.00 (1H, д. д. д, $J = 12.3$, $J = 7.8$, $J = 0.9$, H'-4); 2.02 (3H, с, CH_3CO); 2.23 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.74 (1H, м, H- β); 4.02 (1H, м, H-3); 4.38 (1H, м, H-5); 6.86–7.27 (5H, м, C_6H_5).

Минорный изомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.88 (3H, д, $J = 6.6$, $\gamma\text{-CH}_3$); 1.28 (1H, м, H- α); 1.40 (3H, д, $J = 6.4$, 5- CH_3); 1.78 (1H, м, H-4); 1.81 (1H, д. д. д, $J = 12.6$, $J = 8.7$, $J = 7.1$, H'- α); 1.93 (1H, д. д. д, $J = 12.6$, $J = 8.0$, $J = 0.7$, H'-4); 1.99 (3H, с, MeCO); 2.26 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.88 (1H, м, H- β); 4.25 (1H, м,

H-5); 4.38 (1H, м, H-3); 6.91 (1H, м, H-*p*); 7.07 (2H, м, H-*o*); 7.25 (2H, м, H-*m*).
Найдено, %: C 70.06; H 9.44; N 14.35. C₁₇H₂₇N₃O. Вычислено, %: C 70.55; H 9.40;
N 14.52.

1-Ацетил-3-(2-бензиламинопропил)-5-метил-2-фенилпиразолидин (4b).

Выход 67%, масло, два диастереомера, 2.5 : 1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1670 (амид),
3330 (NH).

Преобладающий изомер. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.25 (3H, д, *J* = 6.1, γ -CH₃); 1.30 (1H, м, H- α); 1.39 (3H, д, *J* = 6.4, 5-CH₃); 1.68 (1H, м, H'- α); 1.76 (1H, м, H-4); 1.96 (1H, м, H'-4); 1.92 (3H, с, CH₃CO); 2.89 (1H, м, H- β); 3.72 (1H, д, *J* = 13.1, CH₂Ph); 3.85 (1H, д, *J* = 13.1, CH'₂Ph); 4.07 (1H, м, H-3); 4.37 (1H, м, H-5); 6.87 (1H, т, *J* = 7.2, H-*p*, N-C₆H₅); 6.98 (2H, д, *J* = 8.1, H-*o*, N-C₆H₅); 7.12–7.41 (7H, м, CH₂C₆H₅, H-*m*, N-C₆H₅).

Минорный изомер. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.19 (3H, д, *J* = 6.3, γ -CH₃); 1.37 (1H, м, α -H); 1.39 (3H, д, *J* = 6.2, 5-CH₃); 1.51 (1H, м, H'- α); 1.81 (1H, д. д. д, *J* = 12.6, *J* = 8.7, *J* = 7.2, H'- α); 1.92 (1H, д. д, *J* = 12.4, *J* = 7.8, H'-4); 2.00 (3H, с, CH₃CO); 2.96 (1H, м, H- β); 3.75 (1H, д, *J* = 12.6, CH₂Ph); 4.03 (1H, д, *J* = 12.7, CH'₂C₆H₅); 4.36 (2H, м, H-3,5); 6.87 (1H, т, *J* = 7.15, H-*p*, N-C₆H₅); 6.98 (2H, д, *J* = 8.1, H-*o*, N-C₆H₅); 7.12–7.41 (7H, м, CH₂C₆H₅, H-*m*, N-C₆H₅). Элементный анализ выполнен для фенилтиокарбамоильного производного. Найдено, %: C 71.64; H 7.09; N 11.41. C₂₉H₃₄N₄OS. Вычислено, %: C 71.57; H 7.04; N 11.51.

1-Ацетил-5-метил-3-(2-(1-фенилэтиламино)пропил)-2-фенилпиразолидин (4d). Выход 40%, масло, два диастереомера, соотношение 3 : 2. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660 (C=O), 3320 (NH).

Преобладающий (3*S*,2*S*,1*S*,5*R*)-диастереомер выделяют в виде гидрохлорида, перекристаллизовывают из этилацетата, т. пл. 195–200 °C (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц), свободное основание: 1.13 (3H, д, *J* = 6.4, γ -CH₃); 1.22 (1H, м, H- α); 1.27 (3H, д, *J* = 6.3, CH₃CHPh); 1.39 (3H, д, *J* = 6.4, 5-CH₃); 1.73, 1.79 (2H, м, H'- α , H-4); 1.85 (3H, с, CH₃CO); 2.00 (1H, д. д, *J* = 12.4, *J* = 7.6, H'-4); 2.81 (1H, м, H- β); 3.85 (1H, к, *J* = 6.6, MeCHPh); 4.06 (1H, м, H-3); 4.37 (1H, м, H-5); 6.90–6.97 (3H, м, H-*o,p*, N-C₆H₅), 7.20–7.40 (7H, м, CHC₆H₅, H-*m*, N-C₆H₅); гидрохлорид (CDCl₃): 1.32 (3H, с, CH₃CO), 1.41 (3H, д, *J* = 6.4, 5-CH₃); 1.80 (1H, м, H-4); 1.85 (3H, д, *J* = 6.6, γ -CH₃); 1.90 (3H, д, *J* = 6.6, CH₃CHPh); 1.96 (2H, м, H- α , H'- α); 2.05 (1H, д. д, *J* = 12.7, *J* = 7.72, H'-4); 3.16 (1H, м, H- β); 4.00 (1H, м, MeCHPh); 4.33 (2H, м, H-3,5); 6.86–7.64 (10H, м, CHC₆H₅, N-C₆H₅); 9.93 (1H, м, N-H); 10.23 (1H, м, N-H').

Минорный диастереомер. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.08 (3H, д, *J* = 6.4, γ -CH₃); 1.22 (1H, м, H- α); 1.36 (3H, д, *J* = 6.4, CH₃CHPh); 1.43 (3H, д, *J* = 6.6, 5-CH₃); 1.73, 1.79 (2H, м, H'- α , H-4); 2.00 (1H, м, H'-4); 2.03 (3H, с, CH₃CO); 2.93 (1H, м, H- β); 4.15 (1H, к, *J* = 6.5, MeCHPh); 4.22 (2H, м, H-3,5); 6.90–6.97 (3H, м, H-*o,p*, N-C₆H₅), 7.20–7.40 (7H, м, CHC₆H₅, H-*m*, N-C₆H₅). Найдено, %: C 68.67; H 8.24; N 10.31. C₂₃H₃₁N₃O • HCl. Вычислено, %: C 68.72; H 8.02; N 10.45.

Рентгеноструктурное исследование кристалла соли 4d, выращенного из абсолютного этилацетата, проведено на 3-крупном дифрактометре SMART 1000 CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 120 К. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} . Атомы водорода группы NH₂ локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Положения атомов Н (С) вычислены геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника с параметрами $U_{\text{iso}}(\text{H}_i) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C}_i)$, для метильных групп $U_{\text{iso}}(\text{H}_{ii}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C}_{ii})$, где $U(\text{C}_i)$ и $U(\text{C}_{ii})$ представляют собой эквивалентные тепловые параметры атомов углерода, с которыми связаны соответствующие атомы Н. Анализ разностных Фурье синтезов показал наличие остаточных пиков электронной плотности с высотой, достигающей 3.86 e/Å³ и отвечающих разупорядоченному растворителю

(по-видимому, этилацетату, использовавшемуся при синтезе). Поскольку уточнение разупорядоченности не привело к получению реалистичных геометрических параметров, вклад растворителя в структурные амплитуды был вычтен при помощи процедуры SQUEEZE [15]. При расчете массы формульной единицы, $F(000)$ и плотности в составе учитывалось наличие одной молекулы этилацетата на один катион. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 2. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [15]. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент № CCDC 678483).

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и основные параметры рентгенодифракционного эксперимента и уточнения кристаллической структуры для соли 4d

Соединение	4d
Брутто-формула	$C_{27}H_{40}ClN_3O_3$
Масса формульной единицы	490.07
Цвет, габитус кристалла	Бесцветные иголки
Размер кристалла, мм	$0.15 \times 0.15 \times 0.25$
Температура, К	120(2)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$P 2_1 2_1 2_1$
a , Å	7.7712(10)
b , Å	12.442(2)
c , Å	28.128(5)
V , Å ³	2719.8(8)
Z (Z')	4 (1)
$F(000)$	1056
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.197
Коеф. поглощения, μ , см ⁻¹	2.26
Тип сканирования	ω
Диапазон θ , град	3.19–28.00
Число отражений	
измеренных	10382
независимых (R_{int})	6390 ($R_{\text{int}} = 0.037$)
с $I > 2\sigma(I)$	3295
Число использованных параметров	258
$R(F_{\text{hkl}}) : R_1$	0.0544
wR_2	0.1084
GOF	0.993
Остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ($d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$)	0.269–0.234

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 10, проект "Направленный синтез хиральных биогенных аминов, содержащих азолидиновый цикл").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Тарасевич, Н. Г. Козлов, *Успехи химии*, **68**, 61 (1999).
2. R. Aldea, H. Alper, *J. Organomet. Chem.*, **593–594**, 454 (2000).
3. G. Siedlaczek, M. Schwickardi, U. Kolb, B. Bogdanovic, D. G. Blackmond, *Catal. Lett.*, **55**, 67 (1998).
4. G. Krix, A. S. Bommarius, K. Drauz, M. Schwarm, M.-R. Kula, *J. Biotechnology*, **53**, 29 (1997).
5. A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Matyanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.*, **61**, 3849 (1996).
6. G. Palmieri, C. Cimarrelli, *Tetrahedron Asym.*, **5**, 1455 (1994).
7. C. Cimarrelli, G. Palmieri, *J. Org. Chem.*, **61**, 5557 (1996).
8. D. Xu, K. Prasad, O. Repič, T. J. Blacklock, *Tetrahedron Asymmetry*, **8**, 1445 (1997).
9. S. N. Khan, S. Y. Bae, H. S. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 7675 (2005).
10. Л. А. Свиридова, А. Н. Тавторкин, П. Б. Терентьев, И. Ф. Лещева, Н. Г. Колотыркина, К. А. Кочетков, *ХГС*, 1566 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1314 (2005)].
11. А. В. Довгилевич, К. Н. Зеленин, Ю. Т. Еспенбетов, Ю. Т. Стручков, И. П. Бежан, Л. А. Свиридова, Г. А. Голубева, М. Ю. Малов, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 1242 (1985). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **21**, 1034 (1985)].
12. Л. А. Свиридова, Г. А. Голубева, А. В. Мизгунов, И. В. Длинных, В. Н. Нестеров, *ХГС*, 509 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **33**, 435 (1997)].
13. E. Juaristi, J. Escalante, J. L. Leorn-Romo, A. Reyes, *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 715 (1998).
14. Г. К. Вертелов, Автореф. дис. канд. хим. наук, МГУ, Москва, 2004, 20 с.
15. Y. LATON/SQUEEZE, *Effective Tool for Taking the Contribution of Disordered Solvent into Account in Crystal Structure Refinement*. A. L. Spek, Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht Univ., CH Utrecht, The Netherlands Padualaan, 2002, 8, 3584.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва 119899, Россия
e-mail: svirid@org.chem.msu.ru

Поступило 15.02.2008

^aИнститут элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991
e-mail: const@ineos.ac.ru