

И. В. Украинец, А. А. Ткач, В. В. Кравцова, А. В. Туров^а

4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

137*. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2,2'-ДИОКСО-1,2,3,4,1',2',3',4'-ОКТАГИДРО-[4,4']БИХИНОЛИНИЛ-3,3'-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

При обработке цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте этиловые эфиры 1-*R*-2-оксо-4-хлор-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот с высокими выходами превращаются в диэтиловые эфиры 2,2'-диоксо-1,2,3,4,1',2',3',4'-октагидро[4,4']бихинолинил-3,3'-дикарбонных кислот. Обсуждаются особенности пространственного строения синтезированных соединений, их ЯМР и масс-спектры.

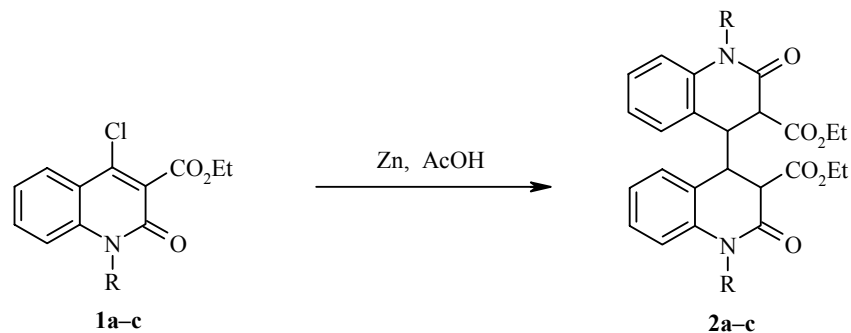
Ключевые слова: 2-оксо-4-хлор-1,2-дигидрохинолины, восстановительное дегалогенирование, РСА.

Для прямого обмена галогена на водород в органических соединениях наряду с каталитическим гидрированием с успехом используют различные восстанавливающие системы из неблагородных металлов и кислот. В лабораторной практике широко применяется цинковая пыль в сочетании с уксусной кислотой [2]. Однако наша попытка распространить этот довольно простой и дешевый метод на этиловые эфиры 1-*R*-2-оксо-4-хлор-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот **1a–c** как возможный метод получения соответствующих 4Н-производных успехом не увенчалась.

Оказалось, что дегалогенирование 4-хлорзамещенных эфиров **1a–c** в условиях изучаемой реакции сопровождается нежелательным в данном случае восстановлением двойной связи C₍₃₎–C₍₄₎ и, кроме того, димеризацией, приводящей в конечном итоге к диэтиловым эфирам 2,2'-диоксо-1,2,3,4,1',2',3',4'-октагидро[4,4']бихинолинил-3,3'-дикарбонных кислот **2a–c** с хорошими выходами. Интересно, что частичное образование аналогичных бихинолинов (например, NH-производного **2a**) было отмечено и во время электролиза диэтилового эфира 2-нитробензилиденмалоновой кислоты при контролируемом потенциале [3].

Однозначный вывод о строении полученных соединений был сделан на основании проведенного рентгеноструктурного исследования одного из них. При этом установлено, что молекула N-этилзамещенного соединения **2c** (рисунок, табл. 1, 2) представляет собой димер, состоящий из двух мономерных фрагментов (**A** и **B**), сочлененных связью C₍₇₎–C_(7a), которая расположена практически перпендикулярно плоскостям бициклических фрагментов (торсионный угол C₍₁₎–C₍₆₎–C₍₇₎–C_(7a) 82.9(3)°).

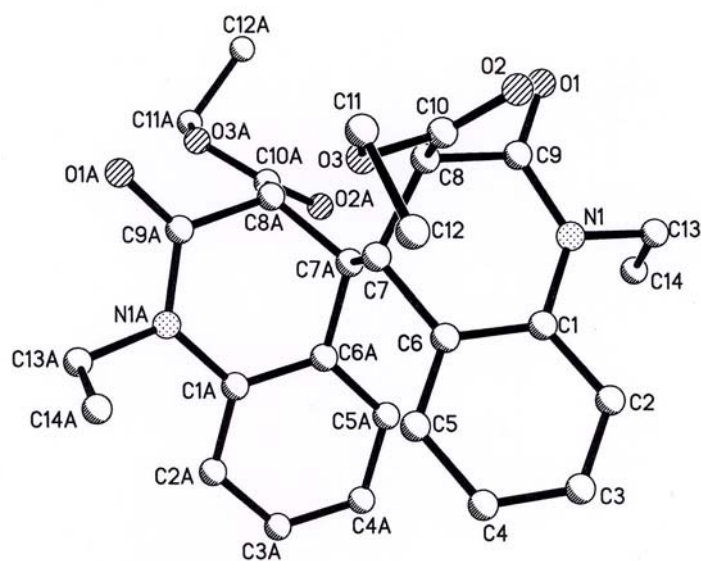
* Сообщение 136 см. [1].



1, 2 a R = H; b R = Me; c R = Et

Тетрагидрохинолоновые ядра **A** и **B** исследуемого вещества сориентированы в противоположные стороны от связи $C_{(7)}-C_{(7a)}$ и отличаются друг от друга некоторыми геометрическими параметрами. Такое строение молекулы приводит к возникновению значительного стерического напряжения между фрагментами **A** и **B**, о чем свидетельствуют укороченные внутримолекулярные контакты: $H_{(7a)} \dots C_{(9b)}$ 2.60 (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов [4] 2.87), $H_{(7b)} \dots C_{(9a)}$ 2.70 (2.87), $H_{(8a)} \dots C_{(8b)}$ 2.66 (2.87), $H_{(8b)} \dots C_{(8a)}$ 2.69 (2.87) и $H_{(8a)} \dots H_{(8b)}$ 1.99 Å (2.34 Å). В обеих частях пиридинового цикла находится в конформации *твист-ванна* с различной степенью складчатости (параметры складчатости [5]: $S = 0.66$, $\theta = 55.5$, $\psi = 30.0$ для **A** и $S = 0.71$, $\theta = 55.7^\circ$, $\psi = 29.3^\circ$ для **B**). Отклонения атомов $C_{(8)}$ и $C_{(9)}$ от среднеквадратичной плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, составляют, соответственно, -0.85 и -0.40 Å в молекуле **A** и 0.45 и 0.92 Å в **B**. Сложноэфирные заместители имеют аксиальную ориентацию (торсионный угол $C_{(10)}-C_{(8)}-C_{(9)}-N_{(1)}$ $87.1(3)$ в **A** и $88.7(3)^\circ$ в **B**) и развернуты относительно связи $C_{(9)}-C_{(8)}$ в противоположные стороны (торсионный угол $C_{(9)}-C_{(8)}-C_{(10)}-O_{(2)}$ $18.2(4)$ в **A** и $-135.3(4)^\circ$ в **B**). Этильная группа сложноэфирного заместителя во фрагменте **A** перпендикулярна связи $C_{(10)}-O_{(3)}$ (торсионный угол $C_{(10)}-O_{(3)}-C_{(11)}-C_{(12)}$ $-90.4(5)^\circ$). В противоположном фрагменте этильная группа в сложноэфирном заместителе находится в конформации, промежуточной между *-sc* и перпендикулярной (торсионный угол $C_{(10)}-O_{(3)}-C_{(11)}-C_{(12)}$ составляет уже $-78.6(5)^\circ$), что, вероятно, стабилизируется аттрактивным взаимодействием $H_{(11d)} \dots O_{(2b)}$ 2.39 Å (2.46 Å). Такое расположение этильных групп в обоих сложноэфирных заместителях приводит к возникновению укороченного внутримолекулярного контакта $H_{(12a)} \dots C_{(10)}$ 2.75 в **A** и 2.83 Å в **B** (2.87 Å).

Заметное отталкивание между этильным заместителем при атоме $N_{(1)}$ и соседними карбонильной группой и атомами бензольного кольца (укороченные внутримолекулярные контакты $H_{(2)} \dots C_{(13)}$ 2.67 в **A** и 2.64 в **B** (2.87), $H_{(2)} \dots H_{(13a)}$ 2.11 в **A** и 2.02 в **B** (2.34), $H_{(13a)} \dots C_{(2)}$ 2.67 в **A** и 2.59 в **B** (2.87), $H_{(13b)} \dots O_{(1)}$ 2.30 в **A** и 2.32 Å в **B** (2.46 Å)) приводит к тому, что этильная группа расположена практически перпендикулярно плоскости бицикла (торсионный угол $C_{(1)}-N_{(1)}-C_{(13)}-C_{(14)}$ $81.4(4)$ в **A** и $72.2(4)^\circ$ в **B**).



Строение молекулы бихинолина **2c** с нумерацией атомов

Т а б л и ц а 1

Длины связей (*l*) в структуре бихинолина **2c**

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
N _(1A) -C _(9A)	1.362(4)	N _(1A) -C _(1A)	1.429(4)
N _(1A) -C _(13A)	1.476(4)	O _(1A) -C _(9A)	1.234(4)
O _(2A) -C _(10A)	1.209(1)	O _(3A) -C _(10A)	1.299(4)
O _(3A) -C _(11A)	1.447(5)	C _(1A) -C _(6A)	1.377(4)
C _(1A) -C _(2A)	1.383(5)	C _(2A) -C _(3A)	1.380(6)
C _(3A) -C _(4A)	1.339(6)	C _(4A) -C _(5A)	1.380(5)
C _(5A) -C _(6A)	1.398(4)	C _(6A) -C _(7A)	1.498(4)
C _(7A) -C _(8A)	1.535(4)	C _(8A) -C _(10A)	1.486(4)
C _(8A) -C _(9A)	1.513(4)	C _(11A) -C _(12A)	1.510(4)
C _(13A) -C _(14A)	1.530(4)	N _(1B) -C _(9B)	1.357(4)
N _(1B) -C _(1B)	1.431(4)	N _(1B) -C _(13B)	1.460(4)
O _(1B) -C _(9B)	1.224(4)	O _(2B) -C _(10B)	1.208(1)
O _(3B) -C _(10B)	1.306(4)	O _(3B) -C _(11B)	1.469(4)
C _(1B) -C _(2B)	1.388(4)	C _(1B) -C _(6B)	1.390(4)
C _(2B) -C _(3B)	1.358(5)	C _(3B) -C _(4B)	1.355(5)
C _(4B) -C _(5B)	1.395(4)	C _(5B) -C _(6B)	1.372(4)
C _(6B) -C _(7B)	1.498(4)	C _(7B) -C _(8B)	1.529(4)
C _(7B) -C _(7A)	1.554(4)	C _(8B) -C _(10B)	1.493(4)
C _(8B) -C _(9B)	1.502(4)	C _(11B) -C _(12B)	1.515(4)
C _(13B) -C _(14B)	1.514(4)		

Валентные углы (ω) в структуре бихинолина 2с

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C _(9A) -N _(1A) -C _(1A)	123.2(3)	C _(9A) -N _(1A) -C _(13A)	116.4(3)
C _(1A) -N _(1A) -C _(13A)	120.0(3)	C _(10A) -O _(3A) -C _(11A)	118.9(3)
C _(6A) -C _(1A) -C _(2A)	119.3(3)	C _(6A) -C _(1A) -N _(1A)	118.8(3)
C _(2A) -C _(1A) -N _(1A)	121.9(3)	C _(3A) -C _(2A) -C _(1A)	120.5(4)
C _(4A) -C _(3A) -C _(2A)	121.1(4)	C _(3A) -C _(4A) -C _(5A)	119.3(4)
C _(4A) -C _(5A) -C _(6A)	121.1(4)	C _(1A) -C _(6A) -C _(5A)	118.8(3)
C _(1A) -C _(6A) -C _(7A)	119.2(3)	C _(5A) -C _(6A) -C _(7A)	122.0(3)
C _(6A) -C _(7A) -C _(8A)	109.1(2)	C _(6A) -C _(7A) -C _(7B)	112.9(2)
C _(8A) -C _(7A) -C _(7B)	110.2(2)	C _(10A) -C _(8A) -C _(9A)	111.8(2)
C _(10A) -C _(8A) -C _(7A)	111.9(2)	C _(9A) -C _(8A) -C _(7A)	111.2(2)
O _(1A) -C _(9A) -N _(1A)	123.3(3)	O _(1A) -C _(9A) -C _(8A)	120.9(3)
N _(1A) -C _(9A) -C _(8A)	115.8(3)	O _(2A) -C _(10A) -O _(3A)	123.1(4)
O _(2A) -C _(10A) -C _(8A)	123.5(3)	O _(3A) -C _(10A) -C _(8A)	113.4(3)
O _(3A) -C _(11A) -C _(12A)	109.3(4)	N _(1A) -C _(13A) -C _(14A)	110.0(3)
C _(9B) -N _(1B) -C _(1B)	121.1(2)	C _(9B) -N _(1B) -C _(13B)	118.3(3)
C _(1B) -N _(1B) -C _(13B)	120.5(2)	C _(10B) -O _(3B) -C _(11B)	118.6(3)
C _(2B) -C _(1B) -C _(6B)	119.9(3)	C _(2B) -C _(1B) -N _(1B)	121.6(3)
C _(6B) -C _(1B) -N _(1B)	118.5(2)	C _(3B) -C _(2B) -C _(1B)	119.8(3)
C _(4B) -C _(3B) -C _(2B)	121.9(3)	C _(3B) -C _(4B) -C _(5B)	118.4(3)
C _(6B) -C _(5B) -C _(4B)	121.4(3)	C _(5B) -C _(6B) -C _(1B)	118.6(2)
C _(5B) -C _(6B) -C _(7B)	122.7(2)	C _(1B) -C _(6B) -C _(7B)	118.8(3)
C _(6B) -C _(7B) -C _(8B)	107.5(2)	C _(6B) -C _(7B) -C _(7A)	112.3(2)
C _(8B) -C _(7B) -C _(7A)	111.3(2)	C _(10B) -C _(8B) -C _(9B)	110.9(2)
C _(10B) -C _(8B) -C _(7B)	114.2(2)	C _(9B) -C _(8B) -C _(7B)	109.5(2)
O _(1B) -C _(9B) -N _(1B)	121.4(3)	O _(1B) -C _(9B) -C _(8B)	121.1(3)
N _(1B) -C _(9B) -C _(8B)	117.5(3)	O _(2B) -C _(10B) -O _(3B)	123.7(3)
O _(2B) -C _(10B) -C _(8B)	122.8(3)	O _(3B) -C _(10B) -C _(8B)	113.4(2)
O _(3B) -C _(11B) -C _(12B)	106.6(4)	N _(1B) -C _(13B) -C _(14B)	111.7(3)

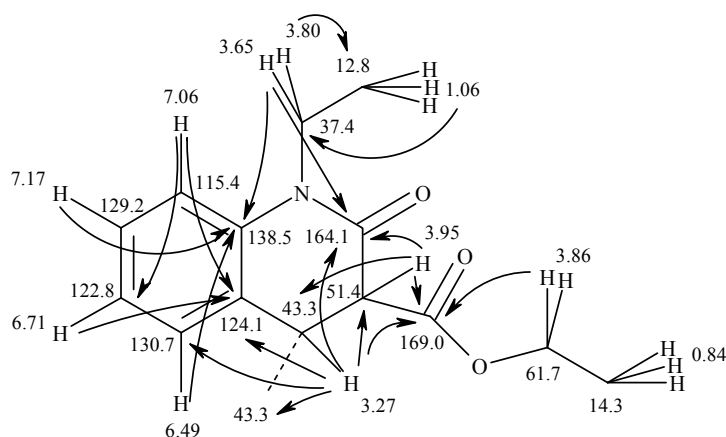
В кристалле молекулы бихинолина **2с** образуют трехмерную сетку и связаны между собой слабыми межмолекулярными водородными связями: C_(11a)-H_(11b)...O_(2a)' (2-x, -y, -z), H...O 2.40 Å, C-H...O 151°; C_(14b)-H_(14c)...O_(2a)' (1+x, y, z), H...O 2.41 Å, C-H...O 168° и C₍₈₎-H_(8b)...O_(1b)' (2-x, -y, 1-z), H...O 2.39 Å, C-H...O 137°. Также в кристалле обнаружен укороченный межмолекулярный контакт H_(12d)...H_(13d) (1+x, y, z) 2.10 Å (2.34 Å).

Нетривиальное пространственное строение бихинолинов **2** представляет несомненный интерес и для ставших уже обычными спектральных методов исследований, таких как спектроскопия ЯМР и масс-спектрометрия.

Например, в спектре ЯМР ¹H N,N'-диэтилпроизводного **2с** имеются все сигналы, соответствующие его структурной формуле. Однако, помимо них наблюдаются также сигналы минорного компонента, форма которых полностью повторяет форму сигналов основного соединения. Отсюда следует, что в растворе исследуемое соединение представляет собой смесь диастереомеров либо ротамеров. При смене растворителя с ДМСО на

дейтерохлороформ ситуация не изменяется. В углеродном спектре также видны сигналы минорного компонента. Исходя из найденной методом РСА структурной формулы бихинолина **2с**, можем предположить, что данное соединение существует в виде смеси двух диастереомеров. Это возможно, поскольку молекула содержит асимметрические атомы углерода. Альтернативой возможной диастереомерии может быть наличие устойчивых конформаций тетрагидропиридин-2-онового цикла. Для прояснения ситуации мы измеряли спектры бихинолина **2с** в растворе ДМСО при нагревании. Как оказалось, повышение температуры до 90 °С на характер спектра совершенно не влияет, что свидетельствует об отсутствии взаимопревращения компонентов. Отсюда следует, что мы имеем дело со смесью двух диастереомеров.

Спектр ЯМР ^{13}C также не противоречит структуре соединения, однако отнести все сигналы без дополнительных исследований не удастся. С этой целью мы измеряли спектры гетероядерной корреляции ^{13}C - ^1H через одну (HMQC) и через 2, 3 (иногда 4) химические связи (HMBC) (табл. 3).



2с

Таблица 3

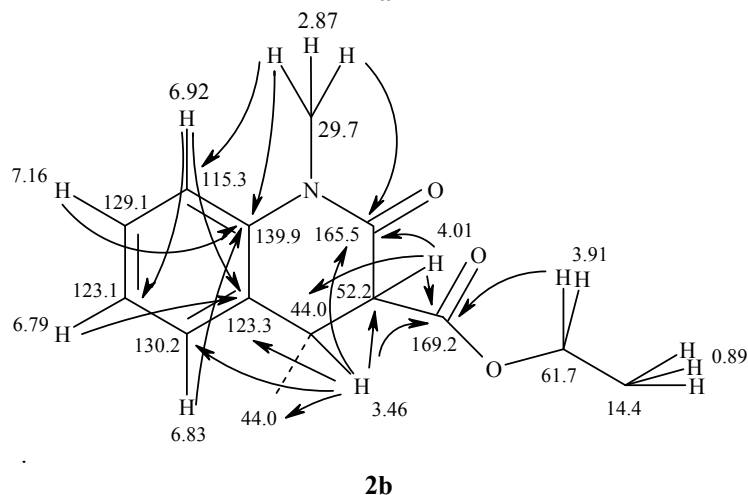
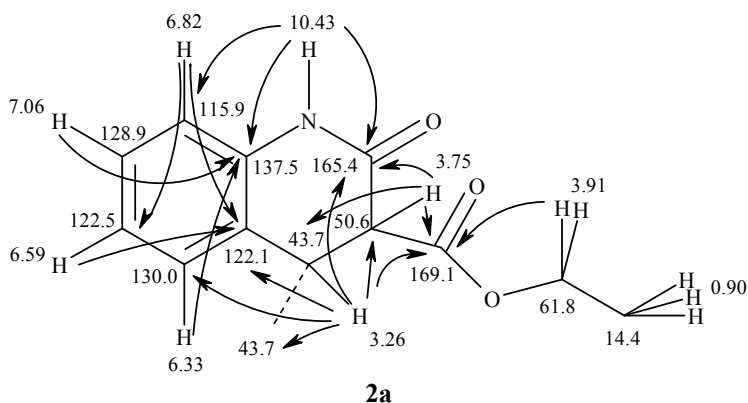
Гетероядерные ^1H - ^{13}C корреляции, найденные для бихинолина **2с**

δ , м. д.	HMQC	HMBC
7.17	129.2	138.5; 130.7; 124.1
7.06	115.4	138.5; 129.2; 124.1; 122.8
6.71	122.8	138.5; 130.7; 124.1; 115.4
6.49	130.7	138.5; 129.2; 124.1; 122.8; 115.4; 43.3
3.95	51.4	124.1; 169.0; 164.1; 43.2;
3.86	61.7	169.0; 14.3
3.80	37.4	138.5; 164.1; 12.8
3.65	37.4	138.5; 164.1; 12.8
3.27	43.3	138.5; 130.7; 124.1; 169.0; 164.1; 51.4; 43.3 ($\text{C}_{(4)}$)
1.06	12.8	37.4
0.84	14.3	61.7

Спектры НМРС позволили вполне однозначно отнести сигналы всех протонированных атомов углерода, а корреляции в спектрах НМВС дали возможность отнести четвертичные атомы углерода. Ниже приведены сделанные отнесения сигналов, а стрелками показаны важнейшие корреляции в спектре НМВС, которые и послужили основанием для этих отнесений.

Так, сигнал при 138.5 м. д. отнесен к атому $C_{(8a)}$ на основании корреляций с сигналами протонов $H_{(5)}$ и $H_{(7)}$, а также протонов метиленовой группы при $N_{(1)}$. Сигнал при 124.1 обусловлен атомом $C_{(4a)}$, поскольку он коррелирует с сигналами $H_{(6)}$, $H_{(8)}$ и $H_{(4)}$. Атом $C_{(2)}$ имеет химический сдвиг 164.1 м. д., подтверждением чему служат корреляции с сигналами атомов $H_{(3)}$, $H_{(4)}$ и, кроме того, с метиленовыми протонами при $N_{(1)}$. Интересным в спектре НМВС является то, что из него прямо следует димерное строение исследуемого вещества. Об этом можно судить на основании наличия корреляции между сигналом протона $H_{(4)}$, поглощающим при 3.27 м. д., и сигналом атома $C_{(4')}$, который совпадает с сигналом атома $C_{(4)}$ и имеет химический сдвиг 43.3 м. д.

Спектры гетероядерных корреляций $^{13}C-^1H$ гомологов N,N' -диэтилзамещенного производного **2c**, содержащих при гетероциклических атомах азота метильные группы (бихинолин **2b**) или атомы водорода (бихинолин **2a**), как и следовало ожидать, оказались схожими. Отнесения сигналов в их протонных и углеродных спектрах вместе с важнейшими корреляциями НМВС показаны на схеме



Обнаруженные гетероядерные корреляции не оставляют сомнений в структуре синтезированных соединений. Следует отметить, что в спектре ЯМР ^1H бихинолина **2b**, как и в случае описанного выше аналога **2c**, присутствуют сигналы минорного компонента (15%). Вместе с тем, сигнал N-метильного заместителя, в отличие от сигнала N-метиленовой группы в бихинолине **2c**, не расщеплен на два равноинтенсивных компонента. Это служит подтверждением того, что расщепление данного сигнала в соединении **2c** связано с затрудненным вращением N-этильного заместителя и, следовательно, с проявлением диастереотопизма сигнала его метиленовой группы. В протонном спектре NH-производного **2a** сигнал минорного компонента отсутствует.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование бихинолинов **2** (по крайней мере, при использовании газового хроматографа) оказалось невозможным. Обладая довольно большой молекулярной массой, эти вещества не способны без деструкции переходить в газовую фазу и преодолевать хроматографическую колонку. На прямом вводе молекулярные ионы зафиксировать все же удастся, однако интенсивность их пиков остается довольно низкой – не более 18%. Под действием электронного удара первоначально разрывается сочленяющая хинолоновые ядра связь $\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(4')}$, в результате чего в масс-спектрах бихинолинов **2a–c** появляются максимальные по интенсивности пики фрагментарных ионов с m/z 218, 232 и 246 соответственно. Далее основные направления образования осколочных ионов обусловлены разрывом связей C–C или C–OEt по обе стороны от карбонильной группы сложноэфирного фрагмента. В случае N-алкилзамещенных бихинолинов **2b–c** предпочтительнее выглядит элиминирование этоксикарбонильной группировки целиком, о чем свидетельствуют более интенсивные (до 80%) пики с m/z 160 и 174. Менее вероятный, но все же реализующийся, второй путь, предполагает предварительную потерю молекулы этанола – интенсивность соответствующих пиков с m/z 186 и 200 не превышает 22%. Для NH-производного **2a** вероятность распада по какому-либо из указанных путей примерно одинакова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C бихинолинов **2a–c**, эксперименты по гетероядерной корреляции НМҚС и НМВС зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury-400 (400 и 100 МГц соответственно). Все двухмерные эксперименты проводились с градиентной селекцией полезных сигналов. Время смешивания в импульсных последовательностях соответствовало $^1J_{\text{CH}} = 140$ и $^2-3J_{\text{CH}} = 8$ Гц. Количество инкрементов в спектрах НМҚС составило 128, а в спектрах НМВС – 400. Во всех случаях растворитель DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Varian 1200L в режиме полного сканирования в диапазоне 35–700 m/z , ионизация электронным ударом 70 эВ, прямой ввод.

Диэтиловый эфир 2,2'-диоксо-1,2,3,4,1',2',3',4'-октагидро[4,4']бихинолинил-3,3'-дикарбоновой кислоты (2a). К кипящему раствору 2.51 г (0.01 моль) 4-хлорзамещенного эфира **1a** в 30 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании небольшими порциями прибавляют 5 г цинковой пыли. После прибавления всего цинка кипятят при перемешивании еще 6 ч. Реакционную смесь охлаждают и фильтруют. Шлам на фильтре

несколько раз промывают 2-пропанолом. Смесь растворителей отгоняют из фильтрата в вакууме. Остаток тщательно растирают с 15 мл гексана и помещают на несколько часов в морозильный шкаф. Осадок бихинолина **1a** отфильтровывают, промывают холодным гексаном, сушат. Выход 1.50 г (69%). Т. пл. 211–213 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.43 (2H, с, 2NH); 7.06 (2H, т, $J = 7.8$, H-7,7'); 6.82 (2H, д, $J = 7.8$, H-8,8'); 6.59 (2H, т, $J = 7.7$, H-6,6'); 6.33 (2H, д, $J = 7.5$, H-5,5'); 3.91 (4H, к, $J = 7.0$, 2OCH₂); 3.75 (2H, с, H-3,3'); 3.26 (2H, с, H-4,4'); 0.90 (6H, т, $J = 7.1$, 2OCH₂CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 169.1 (COO), 165.4 (C₍₂₎), 137.5 (C_(8a)), 130.0 (C₍₅₎), 128.9 (C₍₇₎), 122.5 (C₍₆₎), 122.1 (C_(4a)), 115.9 (C₍₈₎), 61.8 (COOCH₂), 50.6 (C₍₃₎), 43.7 (C₍₄₎), 14.4 (OCH₂CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 436 [M]⁺ (7), 218 [M/2]⁺ (100), 172 [M/2–EtOH]⁺ (21), 146 [M/2–COOC₂H₄]⁺ (26). Найдено, %: С 66.13; Н 5.66; N 6.34. C₂₄H₂₄N₂O₆. Вычислено, %: С 66.05; Н 5.54; N 6.42.

Соединения 2b,c были получены по аналогичной методике.

Диэтиловый эфир 1,1'-диметил-2,2'-диоксо-1,2,3,4,1',2',3',4'-октагидро[4,4']бихинолинил-3,3'-дикарбоновой кислоты (2b). Выход 75%. Т. пл. 146–148 °С (из водного 2-пропанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.16 (2H, т, $J = 7.4$, H-7,7'); 6.92 (2H, д, $J = 7.4$, H-8,8'); 6.83 (2H, д, $J = 7.0$, H-5,5'); 6.79 (2H, т, $J = 7.0$, H-6,6'); 4.01 (2H, с, H-3,3'); 3.91 (4H, м, 2OCH₂); 3.46 (2H, с, H-4,4'); 2.87 (6H, с, 2NCH₃); 0.89 (6H, т, $J = 7.0$, 2OCH₂CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 169.2 (COO), 165.5 (C₍₂₎), 139.9 (C_(8a)), 130.2 (C₍₅₎), 129.1 (C₍₇₎), 123.3 (C_(4a)), 123.1 (C₍₆₎), 115.3 (C₍₈₎), 61.7 (COOCH₂), 52.2 (C₍₃₎), 44.0 (C₍₄₎), 29.7 (NCH₃), 14.4 (OCH₂CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 464 [M]⁺ (14), 232 [M/2]⁺ (100), 186 [M/2–EtOH]⁺ (20), 160 [M/2–COOC₂H₄]⁺ (88). Найдено, %: С 67.33; Н 6.17; N 6.12. C₂₆H₂₈N₂O₆. Вычислено, %: С 67.23; Н 6.08; N 6.03.

Диэтиловый эфир 2,2'-диоксо-1,1'-диэтил-1,2,3,4,1',2',3',4'-октагидро[4,4']бихинолинил-3,3'-дикарбоновой кислоты (2c). Выход 72%. Т. пл. 131–133 °С (из гексана). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.17 (2H, т, $J = 7.5$, H-7,7'); 7.06 (2H, д, $J = 7.5$, H-8,8'); 6.71 (2H, т, $J = 7.7$, H-6,6'); 6.49 (2H, д, $J = 7.7$, H-5,5'); 3.95 (2H, с, H-3,3'); 3.86 (4H, м, 2OCH₂); 3.80 (2H, м, 2NCH); 3.65 (2H, м, 2NCH); 3.27 (2H, с, H-4,4'); 1.06 (6H, т, $J = 7.2$, 2NCH₂CH₃); 0.84 (6H, т, $J = 7.4$, 2OCH₂CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 169.0 (COO), 164.1 (C₍₂₎), 138.5 (C_(8a)), 130.7 (C₍₅₎), 129.2 (C₍₇₎), 124.1 (C_(4a)), 122.8 (C₍₆₎), 115.4 (C₍₈₎), 61.7 (COOCH₂), 51.4 (C₍₃₎), 43.3 (C₍₄₎), 37.4 (NCH₂), 14.3 (OCH₂CH₃), 12.8 (NCH₂CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 492 [M]⁺ (18), 246 [M/2]⁺ (100), 200 [M/2–EtOH]⁺ (22), 174 [M/2–COOC₂H₄]⁺ (79). Найдено, %: С 68.21; Н 6.59; N 5.63. C₂₈H₃₂N₂O₆. Вычислено, %: С 68.28; Н 6.55; N 5.69.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы N,N'-диэтилзамещенного бихинолина **2c** триклинные (гексан), при 20 °С: $a = 9.437(3)$, $b = 10.499(6)$, $c = 13.870(9)$ Å, $\alpha = 79.32(5)^\circ$, $\beta = 76.86(4)^\circ$, $\gamma = 86.10(4)^\circ$, $V = 1315(1)$ Å³, $M_r = 492.56$, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{выч}} = 1.244$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.088$ мм⁻¹, $F(000) = 524$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 7116 отражений (4290 независимых, $R_{\text{int}} = 0.025$) измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK α -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [6]. При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей C₍₁₁₎–C₍₁₂₎ и C₍₁₃₎–C₍₁₄₎ 1.54 Å, а также C_(sp2) = O 1.21 Å. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ неводородного атома, связанного с данным атомом Н ($n = 1.5$ для метильной группы и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.145$ по 4235 отражениям ($R_1 = 0.053$ по 1780 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.785$). Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент № CCDC 631477). Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, I. V. Ukrainets, N. L. Bereznyakova, *Acta Crystallogr.*, **E62**, o5386 (2006).
2. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Химия, Москва, 1969, с. 70.

3. A. Chibani, R. Hazard, M. Jubault, A. Tallec, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 795 (1987).
4. Ю. В. Зефирюв, *Кристаллография*, **42**, 936 (1997).
5. N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 147 (1990).
6. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS. PC Version. A System of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data*. Rev. 5.1 (1998).

Национальный фармацевтический университет,
Харьков 61002, Украина
e-mail: uiv@kharkov.ua

Поступило 30.11.2006

^aКиевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: nmrlab@univ.kiev.ua
