

И. В. Украинец, Н. Л. Березнякова, О. В. Горохова, А. В. Туров^а

4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

131.* БРОМИРОВАНИЕ

3-АЛЛИЛ-4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНА

Бромирование 3-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолина молекулярным бромом сопровождается замыканием пятичленного фуранового кольца и приводит к образованию 2-бромметил-3,9-дигидро-2Н-фуро[2,3-*b*]хинолин-4-она.

Ключевые слова: фуро[2,3-*b*]хинолины, бромирование, гетероциклизация, РСА.

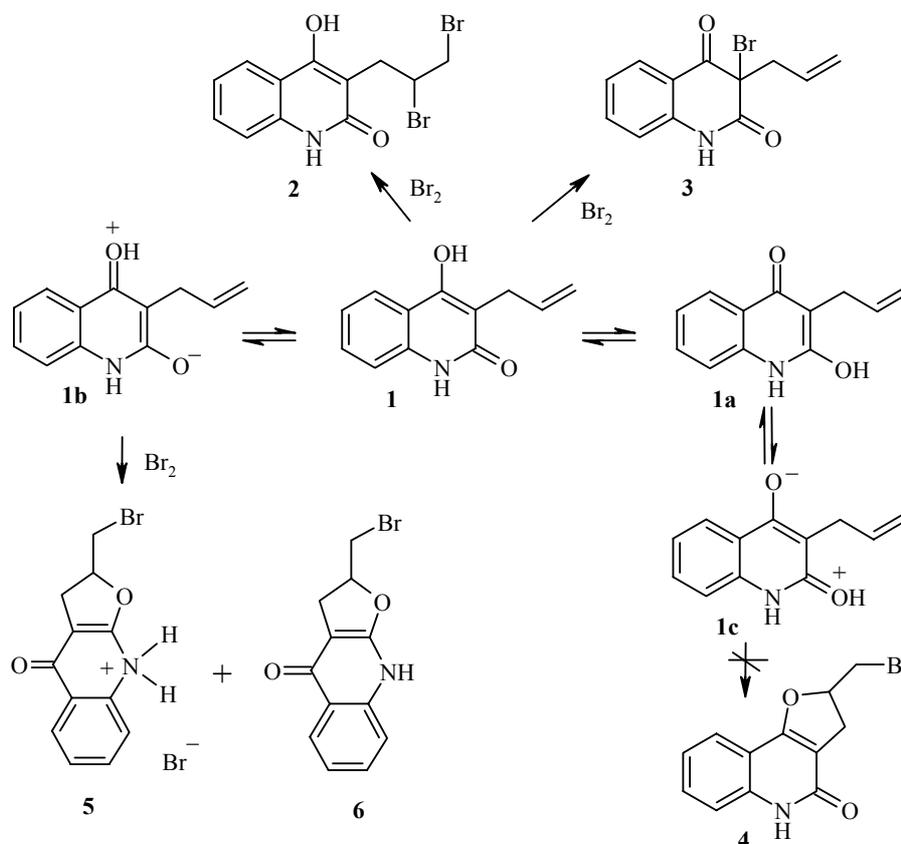
Присоединение молекулярного брома к ненасыщенной связи аллильных фрагментов в 1-аллилзамещенных 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислотах и их этиловых эфирах проходит практически мгновенно в отсутствие каких-либо катализаторов и сопровождается замыканием оксазольного цикла [2]. Аналогично реагирует с бромом и 1-аллил-4-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновая кислота, с той лишь разницей, что из-за невозможности образования таутомерной 1,4-дигидроформы, конечным продуктом реакции оказывается бромид 2-бромметил-4-карбоксо-5-метил-1,2-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолиния [3]. Гидрирование бензольной части молекулы N-аллилхинолона никак не влияет на протекание этой интересной реакции [4]. А вот в случае незамещенных в положении 3 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолинов и пиридинов удастся выделить только 4-бром-2-бромметил-1,2-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолин- или пиридин-5-оны, поскольку первоначально образующиеся 4Н-2-бромметилоксазолы повторно бромруются не вступившим в реакцию бромом гораздо легче исходных N-аллильных производных [5].

На основании проведенных нами ранее опытов можно сделать вывод, что необходимым условием формирования аннелированного с азаетероциклом 2-бромметилоксазольного ядра является наличие в подвергающейся бромированию молекуле N-аллил-1,2-дигидропиридин-2-онового фрагмента. Не исключено, что аналогичное превращение будут претерпевать и другие азотистые гетероциклы, содержащие в *орто*-положении к циклическому аллилзамещенному атому азота карбонильную или, возможно, гидроксильную группу, однако пока такое предположение не подтверждено экспериментально.

* Сообщение 130 см. [1].

В настоящем исследовании нами изучено бромирование 3-аллил-4-гид-

рокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолина (1).



Принципиальное отличие этого соединения от изученных ранее состоит в том, что его аллильный остаток связан не с азотом, а с атомом углерода. Следовательно, реакция не обязательно должна сопровождаться гетероциклизацией и может представлять собой обычное присоединение брома к ненасыщенной связи аллила, приводящее к 2,3-дибромпропильному производному **2**. Не исключено также и характерное для 3-алкил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолинов бромирование хинолонового ядра в положение 3 [6] с образованием 3-аллил-3-бром-2,4-дико-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (**3**). Однако, если циклизация все же будет происходить, то это приведет уже не к оксазоло-, а к фуорохинолонам. А поскольку аллильный заместитель соседствует с двумя потенциальными реакционными центрами – 2-карбонильной и 4-гидроксильной группами, то теоретически возможно образование двух изомерных фуорохинолин-4-онов: линейного и ангулярного. Истинное направление реакции в случае циклизации, безусловно, будет зависеть от того, какая из таутомерных форм исходного аллильного производного – **1** или **1a** (точнее соответствующих им высоко-нуклеофильных биполярных мезомерных форм **1b** или **1c**) – окажется преобладающей. Иногда такую полезную информацию удается получить методом РСА [7, 8].

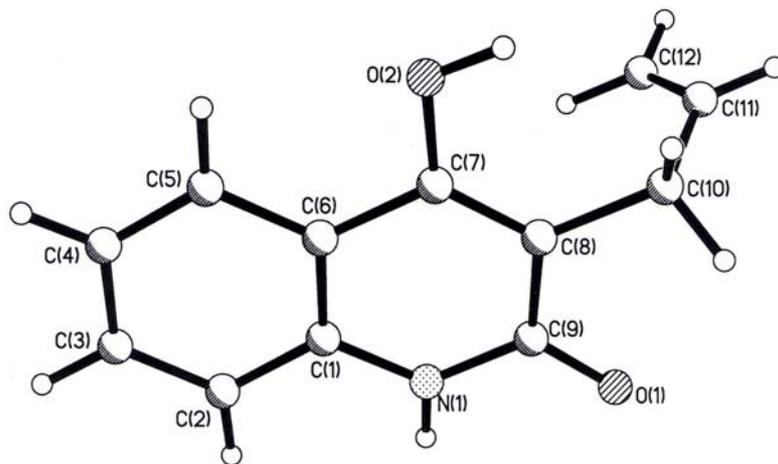


Рис. 1. Строение молекулы 3-аллилзамещенного хинолона **1** с нумерацией атомов

Учитывая это, мы детально исследовали строение исходного 3-аллилхинолона **1**. Полученные при этом данные свидетельствуют о том, что бициклический фрагмент (атомы O₍₁₎, O₍₂₎ и C₍₁₀₎) планарен в пределах 0.02 Å (рис. 1). Фрагмент –CH=CH₂ аллильного заместителя расположен перпендикулярно плоскости бицикла (торсионный угол C₍₉₎–C₍₈₎–C₍₁₀₎–C₍₁₁₎ 90.0(2)°) и практически копланарен связи C₍₈₎–C₍₁₀₎ (торсионный угол C₍₈₎–C₍₁₀₎–C₍₁₁₎–C₍₁₂₎ –2.9(3)°), несмотря на отталкивание между атомом водорода концевой группы CH₂ и атомом C₍₈₎ (внутримолекулярный укороченный контакт H_(12a)...C₍₈₎ 2.68 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 Å [9])). Атом водорода гидроксигруппы развернут в сторону аллильного заместителя, что приводит к возникновению укороченных внутримолекулярных контактов H_(10a)...H₍₂₀₎ 2.08 (2.34) и H₍₅₎...O₍₂₎ 2.42 Å (2.46 Å). Отталкивание между пространственно сближенными заместителями обуславливает увеличение валентных углов O₍₂₎–C₍₇₎–C₍₈₎ до 125.1(1) и C₍₇₎–C₍₈₎–C₍₁₀₎ до 123.3(1)° по сравнению с углами O₍₂₎–C₍₇₎–C₍₆₎ 113.5(1) и C₍₉₎–C₍₈₎–C₍₁₀₎ 117.6(1)°.

В молекуле аллилхинолона **1** обнаружено удлинение связей N₍₁₎–C₍₁₎ 1.380(2) и N₍₁₎–C₍₉₎ 1.364(2) Å по сравнению с их средними значениями [10] 1.353 и 1.339 Å соответственно. Связи C₍₈₎–C₍₇₎ 1.369(2) и O₍₁₎–C₍₉₎ 1.265(1) Å также удлинены по сравнению с их средними значениями 1.326 и 1.210 Å, соответственно, а связь C₍₈₎–C₍₉₎ 1.441(2) Å укорочена (среднее значение 1.455 Å), что указывает на заметную делокализацию электронной плотности в пиридиновом кольце. Этому способствует также образование межмолекулярной водородной связи O₍₂₎–H₍₂₀₎...O_(1y) (–0.5 + x, 0.5 – y, 0.25 – z) H...O 1.84 Å, O–H...O 156°. Однако длина связи O₍₂₎–C₍₇₎ 1.345(2) Å оказалась сравнимой с ее средним значением 1.333 Å. В отличие от производных 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот [7, 8], указанная особенность характерна именно для 3-алкилзамещенных производных и неоднократно наблюдалась в ранее изученных соединениях [11, 12].

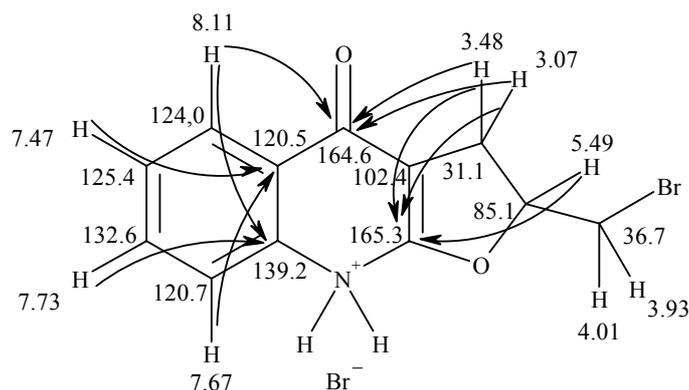
Поэтому, несмотря на некоторые структурные предпосылки, говорить о заметном вкладе в резонансный гибрид 3-аллилхинолона **1** биполярной

1,4-дигидроформы **1b** не корректно. Следовательно, предсказать направление гетероциклизации на основании данных РСА исходного соединения не представляется возможным.

Подобно N-аллилзамещенным 1,2-дигидрохинолин-2-онам, C₍₃₎-аллилпроизводное **1** в ледяной уксусной кислоте обесцвечивает эквимольное количество брома сразу же после его прибавления. В результате был получен технический продукт, состоящий, судя по хромато-масс-спектру, из двух веществ **A** и **B** с молекулярной массой 280 а. е. м. каждый в соотношении 2:1 с характерными для монобромсоединений пиками молекулярных ионов в виде дублетов примерно одинаковой интенсивности. Данное обстоятельство, с одной стороны, позволяет исключить 2,3-дибромпропильное производное **2** из числа возможных продуктов изучаемой реакции, тем более, что для него маловероятна наблюдающаяся в спектрах ЯМР ¹H диастереотопия группы CH₂Br, когда она имеет вид двух дублетов дублетов, с другой стороны, служит доказательством проходящей при бромировании гетероциклизации, поскольку спектры ЯМР обоих полученных веществ явно не соответствуют и C₍₃₎-аллилхинолоновой структуре **3**.

Таким образом, аналитическая задача существенно упрощается и заключается лишь в определении, какому из образовавшихся фуорохинолинов соответствует линейное, а какому угловое строение. Разделить реакционную смесь удалось кристаллизацией из этанола. При изучении спектров ЯМР ¹H выделенных индивидуальных фуорохинолинов, основного **A** и минорного **B**, оказалось, что в них присутствуют одинаковые спиновые системы с несколько различающимися значениями химических сдвигов протонов. Непосредственно после растворения образца **B** ряд сигналов в спектре оказывается уширенным, однако после его кратковременного нагревания и последующего охлаждения получают узкие сигналы всех протонов. Уширенным остается только сигнал воды, что, вероятно, связано с протонным обменом. В протонном спектре вещества **A** все сигналы достаточно узкие. Сигналы протонов групп NH в обоих случаях отсутствуют, очевидно, вследствие быстрого дейтериеобмена. В отличие от этого, при измерении углеродного спектра продукта **B** ряд сигналов остается уширенным настолько, что в спектре практически не проявляется. При этом углеродный спектр фуорохинолина **A** не имеет никаких аномалий.

Для выяснения структуры полученных продуктов мы измеряли гетероядерные корреляционные двумерные спектры НМРС и НМВС. Применение первого метода позволило сделать отнесения сигналов протонированных атомов углерода, второго – дало возможность отнести сигналы четвертичных атомов углерода с помощью корреляции ¹H–¹³C через 2–3 химических связи. Ниже, на схеме приведены отнесения сигналов в спектре фуорохинолина **A** и стрелками показаны корреляции НМВС, послужившие основанием для отнесения сигналов четвертичных атомов углерода. Все найденные гетероядерные корреляции для этого соединения приведены в табл. 1.



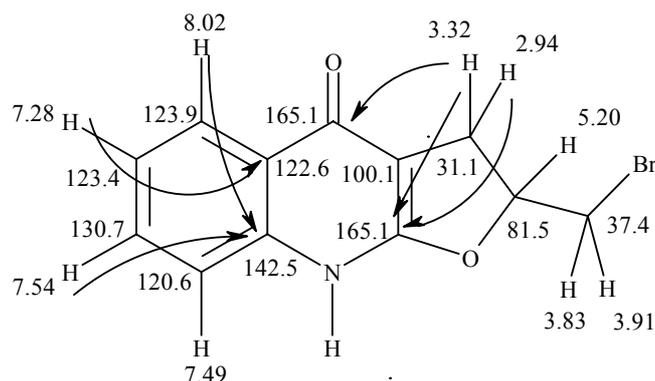
Т а б л и ц а 1

Гетероядерные ^1H – ^{13}C корреляции, найденные для основного продукта А (гидробрида фуорохинолона 5)

δ , м. д.	HMQC	HMBC
8.11	124.0	164.6; 139.2; 132.6; 120.5
7.73	132.6	139.2; 124.0; 120.5
7.67	120.7	164.6; 125.4; 120.5
7.47	125.4	139.2; 132.6; 124.0; 120.5
5.49	85.1	165.3; 36.7
4.01	36.7	31.1; 85.1
3.93	36.7	31.1; 85.1
3.48	31.1	165.3; 36.7; 120.5; 102.4; 85.1
3.07	31.1	165.3; 36.7; 120.5; 102.4; 85.1

Ключом к установлению структуры данного соединения является корреляция сигнала метинового протона дигидрофуранового кольца, поглощающего при 5.49 м. д., со слабопольными сигналами углерода, поглощающими при 164.6 и 165.3 м. д. Первый из них, как это следует из его корреляций с сигналами ароматических протонов, отвечает атому $\text{C}_{(4)}$ пиридинового ядра, а второй – атому $\text{C}_{(9a)}$, находящемуся в том же цикле. Для сигнала с химическим сдвигом 165.3 м. д. имеются многочисленные корреляции с сигналами алифатических протонов дигидрофуранового цикла. Если рассмотреть формулы изомерных продуктов ангулярного и линейного строения, можно видеть, что в ангулярном изомере сигнал фуранового протона СН должен был бы коррелировать с тем же слабопольным сигналом углерода (164.6 м. д.), что и сигналы ароматических протонов, поскольку в этом случае данные протоны отстоят от рассматриваемого атома углерода на 3 химические связи. Однако фактически такая корреляция не обнаружена. И наоборот, в альтернативном линейном изомере сигнал при 5.49 м. д. должен коррелировать с сигналом $\text{C}_{(9a)}$ пиридинового цикла, с которым сигналы ароматических протонов не имеют корреляций. Именно такая ситуация и реализуется для основного фуорохинолина А. Таким образом, можно сделать вывод, что он имеет линейное строение.

Как уже отмечалось выше, в углеродном спектре минорного фурухинолина **B** многие сигналы уширены, поэтому можно предполагать, что ряд гетероядерных корреляций для него будет потерянным. На схеме приведены отнесения сигналов в протонном и углеродном спектрах этого продукта и показаны обнаруженные корреляции в спектре НМВС. Как и в предыдущем примере, отнесения сигналов протонированных атомов углерода установлены на основании спектра НМРС. Полный список найденных корреляций приведен в табл. 2.



Т а б л и ц а 2

Гетероядерные ^1H - ^{13}C корреляции, найденные для минорного продукта **B** (основания фурухинолона б)

δ , м. д.	НМРС	НМВС
8.02	123.9	142.5; 130.7
7.54	130.7	142.5; 123.9
7.49	120.6	123.4
7.28	123.4	130.7; 122.6
5.20	81.5	37.4
3.91	37.4	31.1; 81.5
3.83	37.4	31.1; 81.5
3.32	31.1	37.4; 165.1; 100.1; 81.5
2.94	31.1	37.4; 165.1; 100.1; 81.5

В целом, полученный набор корреляций в спектре НМВС близок к полученному для предыдущего соединения, однако ряд самых важных корреляций отсутствует. Так, в частности, не найдена корреляция слабопольного сигнала углерода при 165.1 м. д., принадлежащего, к тому же, сразу двум атомам – $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(9a)}$, с сигналом протона СН дигидрофуранового цикла с химическим сдвигом 5.20 м. д. Поэтому в данном случае ни подтвердить, ни опровергнуть ангулярное строение (впрочем как и линейное) соединения **B** не удается.

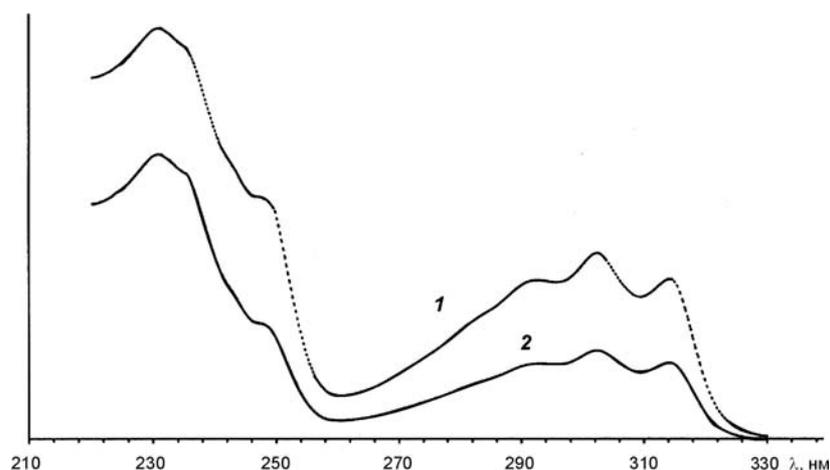


Рис. 2. Обзорные УФ спектры в этаноле: 1 – фуροхинолона **6**; 2 – его гидробромида **5**

Учитывая однозначно установленную линейную структуру фуорохинолона **A**, логично было бы методом исключения минорное вещество **B** охарактеризовать как ангулярный 2-бромметил-3,5-дигидро-2H-фуоро[3,2-*c*]хинолин-4-он (**4**). Но, поскольку такое заключение носит всего лишь предположительный характер, для получения более строгих доказательств нами привлечена УФ спектрофотометрия, позволяющая надежно различать линейные и ангулярные изомеры. При этом УФ спектры обоих соединений неожиданно оказались практически идентичными (рис. 2), что доказывает существование в их молекулах одной и той же системы сопряженных связей, т. е. линейного 2-бромметил-3,9-дигидро-2H-фуоро[3,2-*b*]хинолин-4-онового ядра.

На основании обобщающего анализа результатов всех проведенных исследований некоторые наблюдающиеся различия в характеристиках выделенных фуорохинолинов **A** и **B** можно объяснить только солеобразованием. И действительно, водно-спиртовой раствор основного вещества **A** дает с нитратом серебра характерную реакцию на бромид-ионы, что позволяет окончательно идентифицировать его как гидробромид 2-бромметил-3,9-дигидро-2H-фуоро[3,2-*b*]хинолин-4-она (**5**). И, наоборот, минорное соединение **B** такой реакции не дает, так как является фуорохинолоном-основанием **6**, образовавшимся в результате частичного гидролиза гидробромида **5**. При необходимости обратное превращение легко осуществляется действием бромистоводородной кислоты. Следует отметить, что такие структуры не противоречат и данным масс-спектрометрии – очень похожие экспериментальные спектры фуорохинолонов **5** и **6** только еще раз подтвердили хорошо известный, но, к сожалению, неучтенный нами вначале факт: масс-спектры солей аминов с неорганическими кислотами обычно идентичны спектрам исходных аминов [13].

Длины связей (*l*) в структуре 3-аллилзамещенного хинолона 1

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
N ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.364(2)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.380(2)
O ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.265(2)	O ₍₂₎ -C ₍₇₎	1.345(2)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.398(2)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.402(2)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.376(2)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.392(3)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.371(3)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.414(2)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.451(2)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.369(2)
C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.441(2)	C ₍₈₎ -C ₍₁₀₎	1.517(2)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.484(3)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1.279(4)

Таким образом, бромирование 3-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолина молекулярным бромом сопровождается гетероциклизацией и приводит к образованию трициклических 2-бромметил-3,9-дигидро-2Н-фуру[2,3-*b*]хинолин-4-оновых молекулярных систем.

Валентные углы (ω) в структуре 3-аллилзамещенного хинолона 1

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₎	124.3(1)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	119.0(1)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	120.2(1)	C ₍₆₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	120.8(1)
C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	119.3(2)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	120.4(2)
C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	121.2(2)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	119.6(2)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₅₎	118.7(1)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	118.0(1)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	123.3(1)	O ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	125.1(1)
O ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	113.5(1)	C ₍₈₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	121.5(1)
C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	119.1(1)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₀₎	123.3(1)
C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₀₎	117.6(1)	O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -N ₍₁₎	117.7(1)
O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	124.2(1)	N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	118.1(1)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₈₎	114.8(2)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	127.0(2)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C фурухинолонов **5** и **6**, эксперименты по двумерной спектроскопии ЯМР ^1H COSY, а также гетероядерные корреляционные спектры HMQC и HMBC регистрировали на спектрометре Varian Mercury-400 (400 и 100 МГц соответственно). Все двумерные эксперименты проводили с градиентной селекцией полезных сигналов. Время смешивания в импульсных последовательностях соответствовало $^1J_{\text{CH}} = 140$ и $^{2-3}J_{\text{CH}} = 8$ Гц. Количество инкрементов в спектрах COSY и HMQC составило 128, а в спектрах HMBC – 400. Во всех случаях растворитель ДМСО- d_6 , внутренний стандарт TMS. Хромато-масс-спектры записывали на спектрометре Agilent 1100 LC/MSD, способ ионизации АРСІ (химическая позитивная ионизация при атмосферном давлении). Параметры хроматографической колонки: длина 50 мм, диаметр 4.6 мм, неподвижная фаза – ZORBAX Eclipse XDB-C18, растворитель – водный ацетонитрил, градиентное элюирование, скорость подачи растворителя 2.4 мл/мин. УФ спектры регистрировали на спектрометре Specord M-40 в растворе этанола.

3-Аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин (**1**) получали по ранее описанной методике [14].

Гидробромид 2-бромметил-3,9-дигидро-2H-фуро[3,2-*b*]хинолин-4-она (5). А. К раствору 2.01 г (0.01 моль) соединения **1** в 15 мл уксусной кислоты при перемешивании прибавляют 0.52 мл (0.01 моль) брома, который сразу же обесцвечивается и через несколько минут начинает выпадать белый осадок. Через 1 ч разбавляют реакционную смесь холодной водой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат. Кристаллизуют из этанола. Выделившиеся бесцветные кристаллы отделяют и после повторной кристаллизации из водного ацетона получают 1.94 г (53%) гидробромида фурухинолона **5** (при осаждении соли **5** из реакционной смеси безводным эфиром выход составляет 96%). Т. пл. 228–230 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.11 (1H, д, $J = 7.9$, H-5); 7.73 (1H, т, $J = 7.4$, H-7); 7.67 (1H, д, $J = 8.1$, H-8); 7.47 (1H, т, $J = 7.4$, H-6); 5.49 (1H, м, CHO); 4.01 (1H, д, д, $J = 11.2$ и $J = 3.9$, CHBr); 3.93 (1H, д, д, $J = 11.2$ и $J = 5.4$, CHBr); 3.48 (1H, д, д, $J = 15.7$ и $J = 10.3$, H-3); 3.07 (1H, д, д, $J = 15.7$ и $J = 6.1$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 165.3 ($\text{C}_{(9a)}$), 164.6 (C=O), 139.2 ($\text{C}_{(8a)}$), 132.6 ($\text{C}_{(7)}$), 125.4 ($\text{C}_{(6)}$), 124.0 ($\text{C}_{(5)}$), 120.7 ($\text{C}_{(8)}$), 120.5 ($\text{C}_{(4a)}$), 102.4 ($\text{C}_{(3a)}$), 85.1 (CHO), 36.7 (CH_2Br), 31.1 ($\text{C}_{(3)}$). Масс-спектр, m/z^* ($I_{\text{отн}}$, %): 280 [$\text{M}-\text{HBr} + \text{H}$] $^+$ (100), 200 [$\text{M}-\text{HBr}-\text{Br} + \text{H}$] $^+$ (5). Найдено, %: C 40.03; H 3.15; N 3.76. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2 \cdot \text{HBr}$. Вычислено, %: C 39.92; H 3.07; N 3.88.

Б. К раствору 2.80 г (0.01 моль) фурухинолона **6** в 20 мл этанола прибавляют смесь конц. HBr и этанола (1:10) до pH ~5, после чего охлаждают во льду. Выпавший осадок гидробромида **5** отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат. Выход 3.28 г (91%). Смешанная проба с образцом гидробромида **5**, полученным по методу А, не дает депрессии температуры плавления. Спектры ЯМР ^1H этих соединений идентичны.

2-Бромметил-3,9-дигидро-2H-фуро[3,2-*b*]хинолин-4-он (6). Спиртовой фильтрат, полученный после отделения соли **5** (см. метод А из предыдущего примера) разбавляют 5-кратным количеством холодной воды и оставляют на несколько часов. Выпавший осадок отфильтровывают и после повторной кристаллизации из водного ацетона получают 0.62 г (22%) фурухинолона **6**. Т. пл. 191–193 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.02 (1H, д, $J = 7.9$, H-5); 7.54 (1H, т, $J = 7.4$, H-7); 7.49 (1H, д, $J = 8.1$, H-8); 7.28 (1H, т, $J = 7.4$, H-6); 5.20 (1H, м, CHO); 3.91 (1H, д, д, $J = 11.2$ и $J = 4.3$, CHBr); 3.83 (1H, д, д, $J = 11.2$ и $J = 5.2$, CHBr); 3.32 (1H, д, д, $J = 15.7$ и $J = 9.5$, H-3); 2.94 (1H, д, д, $J = 15.7$ и $J = 6.2$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 165.1 ($\text{C}_{(9a)}$ + C=O), 142.5 ($\text{C}_{(8a)}$), 130.7 ($\text{C}_{(7)}$), 123.9 ($\text{C}_{(5)}$), 123.4 ($\text{C}_{(6)}$), 122.6 ($\text{C}_{(4a)}$), 120.6 ($\text{C}_{(8)}$), 100.1 ($\text{C}_{(3a)}$), 81.5 (CHO), 37.4 (CH_2Br), 31.1 ($\text{C}_{(3)}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 280 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100), 200 [$\text{M}-\text{Br} + \text{H}$] $^+$ (5). Найдено, %: C 51.53; H 3.69; N 5.06. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$. Вычислено, %: C 51.45; H 3.60; N 5.00.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы 3-аллилзамещенного хинолона **1** тетрагональные (этанол), при 20 °С: $a = 10.551(1)$, $c = 18.505(3)$ Å, $V = 2059.9(4)$ Å 3 , $M_r = 201.22$, $Z = 8$, пространственная группа $P4_32_12$, $d_{\text{выч}} = 1.298$ г/см 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.089$ мм $^{-1}$, $F(000) = 848$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 18 451 отражения (3000 независимых, $R_{\text{int}} = 0.044$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur-3 (MoK α излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование,

* Для соединений **5** и **6** приведены значения m/z только для изотопа ^{79}Br . $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL

[15]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.088$ по 2978 отражениям ($R_1 = 0.039$ по 1750 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.859$). Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных – депонент № CCDC 619708. Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 3 и 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, Е. Н. Свечникова, О. В. Шишкин, *ХГС*, 1503 (2007).
2. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, С. В. Шишкина, А. В. Туров, *ХГС*, 736 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 617 (2007)].
3. И. В. Украинец, Н. Л. Березнякова, В. А. Паршиков, А. В. Туров, *ХГС*, 1496 (2007).
4. И. В. Украинец, Н. Л. Березнякова, О. В. Горохова, А. В. Туров, С. В. Шишкина, *ХГС*, 1180 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1001 (2007)].
5. И. В. Украинец, Н. Л. Березнякова, А. В. Туров, С. В. Слободзян, *ХГС*, 1365 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1159 (2007)].
6. И. В. Украинец, С. Г. Таран, О. А. Евтифеева, О. В. Горохова, Н. И. Филимонова, А. В. Туров, *ХГС*, 204 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 176 (1995)].
7. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, Е. В. Моспанова, О. В. Шишкин, *ХГС*, 718 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 631 (2006)].
8. И. В. Украинец, А. А. Ткач, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, *ХГС*, 1508 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1301 (2006)].
9. Ю. В. Зефирова, *Кристаллография*, **42**, 936 (1997).
10. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, *Structure Correlation*, VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, p. 741.
11. L. Jurd, M. Benson, R. Y. Wong, *Aust. J. Chem.*, **36**, 759 (1983).
12. И. В. Украинец, С. Г. Таран, О. Л. Каменецкая, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, А. В. Туров, *ХГС*, 1532 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 1319 (2000)].
13. П. Б. Терентьев, А. П. Станкявичус, *Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований*, Моклас, Вильнюс, 1987, с. 255.
14. И. В. Украинец, С. Г. Таран, О. А. Евтифеева, О. В. Горохова, П. А. Безуглый, А. В. Туров, Л. Н. Воронина, Н. И. Филимонова, *ХГС*, 673 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 591 (1994)].
15. 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 25.06.2006

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