

И. Гоба, Б. Туровска, Я. Страдын, И. Туровскис,
Э. Лиепиньш, С. Бемяков

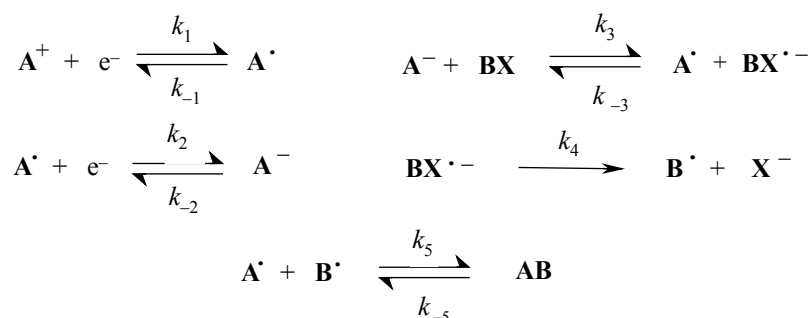
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 1,2,3,4,5,6-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ

Показано, что химическое окисление метилового эфира 1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонил-1,4-дигидропиридина до пиридиневой соли, требующее жестких экспериментальных условий, может быть заменено электрохимическим окислением. При электрохимическом восстановлении перхлората 1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонил-пиридиния в присутствии алкилирующих агентов получены 1,2,3,4,4,5,6-замещенные 1,4-дигидропиридины.

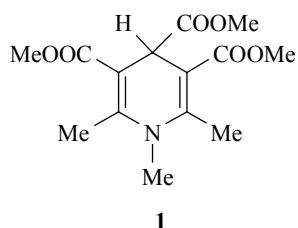
Ключевые слова: алкилгалогениды, 1,4-дигидропиридины с полностью замещенным гетероциклом, 4-монозамещенные 1,4-дигидропиридины, перхлорат пиридиния, электрохимическое восстановление.

Окисление дигидропиридинов является основой их многосторонней биологической активности. Установлено, что 1,2,4,4,6-пентаметил-3,5-дициано-1,4-дигидропиридин окисляется в одну одноэлектронную стадию [1], продукт реакции – стабильный катион-радикал доказан спектром ЭПР [2]. Для N-незамещенного аналога катион-радикал менее стабилен, его спектр ЭПР удастся регистрировать лишь при низких температурах. Но большинство фармакологически активных соединений на базе 1,4-дигидропиридинов имеет, по крайней мере, два протона в гетероцикле (у атомов C-4 и N-1 соответственно). Множество работ посвящено изучению механизма окисления дигидропиридинов именно этого типа, причем для данного случая был предложен перенос как гидридного иона [3], так и одноэлектронное окисление с последующим отщеплением радикала [4], а в большинстве случаев – двухэлектронное окисление с отщеплением двух протонов [5–7].

Возможное отщепление более стабильных радикалов или катионов (по сравнению с H^\bullet или H^+) в процессе окисления может дать дополнительную информацию о механизме действия 1,4-дигидропиридинов. В литературе показано, что некоторые анионы, генерируемые в процессе электрохимического восстановления солей пиридиния (**A**), являются электронодонорами, способными восстанавливать алкилгалогенид (**BX**):



Продуктами препаративного электровосстановления солей пиридиния в присутствии алкилгалогенидов являются алкилированные дигидропиридины [8, 9]. Цель данной работы – синтез новых 1,4-дигидропиридинов с полностью замещенным гетероциклом, имеющим разные заместители в положении 4.



1,2,6-Триметил-3,4,5-триметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (**1**) синтезирован аналогично методике [10] с последующим алкилированием [11], его структура подтверждена методом РСА (рис. 1).

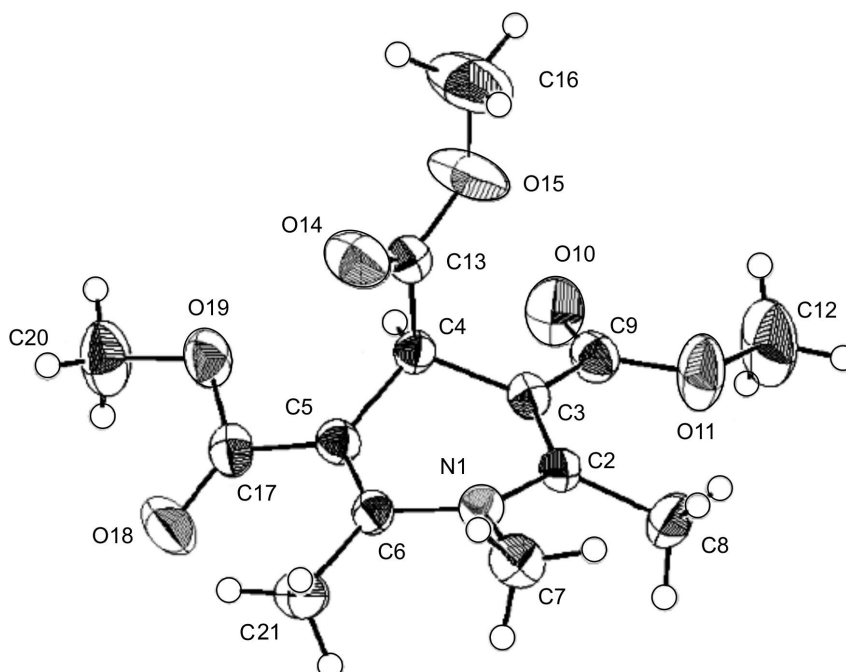
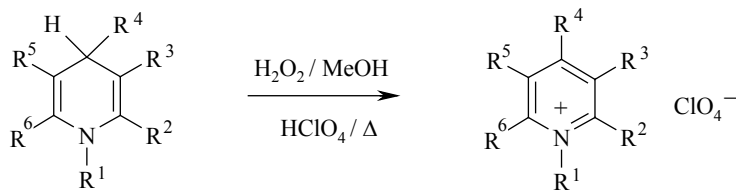


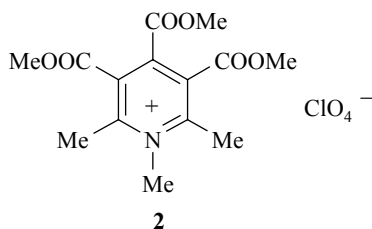
Рис. 1. Пространственная модель соединения **1**

Химическое окисление N-замещенных 1,4-дигидропиридинов проходит лишь в жестких экспериментальных условиях [12, 13].



В то же время 1,4-дигидропиридин **1** в апротонной среде электрохимически окисляется в одну необратимую стадию при потенциале +1.14 В (рис. 2).

При препаративном окислении дигидропиридина **1** ($E^{\text{ox}} = +1.20$ В) расходуется 1 Ф/моль. В спектре ЯМР ^1H (CDCl_3), снятом для реакционной смеси сразу после упаривания ацетонитрила, сигналов нет – продукты электролиза не растворяются в хлороформе. После обработки сухого остатка водой (для удаления NaClO_4) в повторном спектре ЯМР ^1H полученные сигналы соответствуют исходному дигидропиридину **1**.



Продукт окисления перхлорат пиридиния **2** не растворяется в хлороформе, его спектр ЯМР ^1H снят в DMSO-d_6 и структура подтверждена методом РСА (рис. 3).

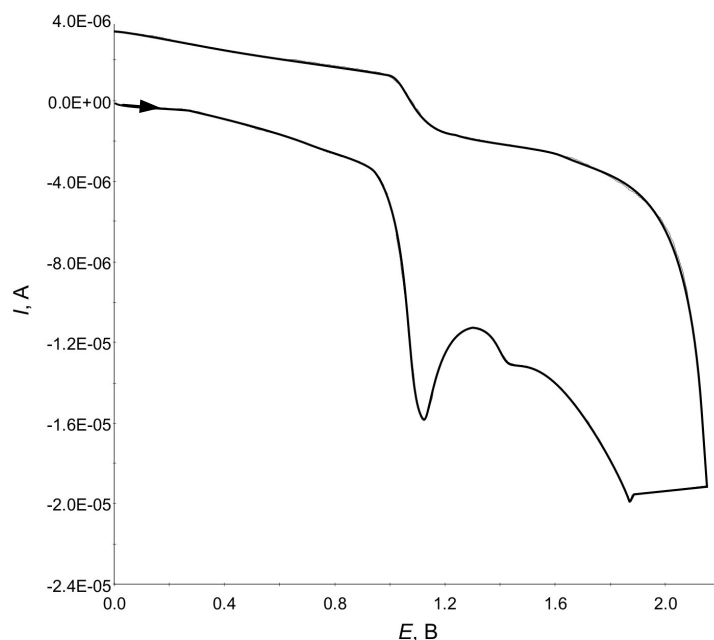


Рис. 2. Электрохимическое окисление 1,4-дигидропиридина **1** ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) на стационарном Pt электроде. Фон 0.1 М $\text{NaClO}_4/\text{MeCN}$

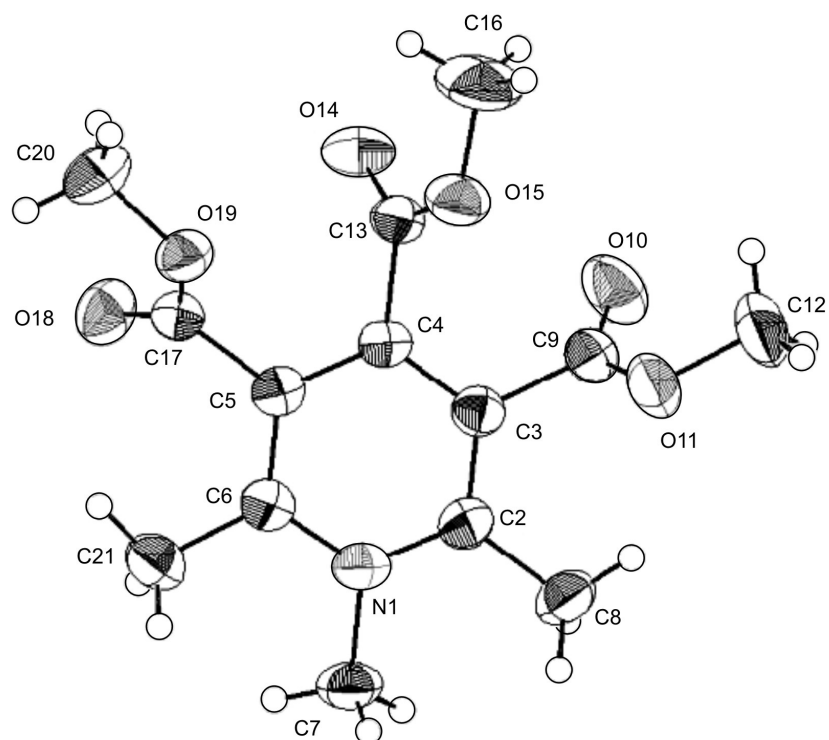
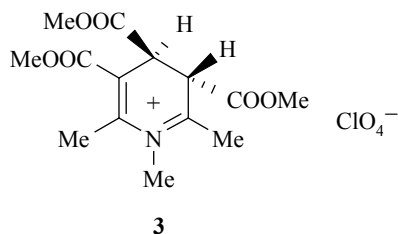


Рис. 3. Пространственная модель соединения 2

Существенное различие в растворимости обоих соединений в хлороформе используется для их разделения при дальнейшей обработке реакционной смеси. Выход продукта окисления – перхлората пиридиния **2** не превышает 50% (табл. 1), что в среднем соответствует выходу при химическом окислении [13]. Анализ ВЭЖХ не обработанного после повторного электролиза анолита подтверждает полученные результаты – электролизат содержит 50% перхлората пиридиния **2**. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , а также 2D-корреляционные спектры ^1H - ^1H -NOESY, ^1H - ^{13}C -HSQC и ^1H - ^{13}C -HMBC, снятые непосредственно для необработанного анолита, с насыщением сигнала растворителя, однозначно показали, что электролизат содержит окисленную форму **2** и протонированный дигидропиридин **3**, который в присутствии воды депротонируется, регенерируя исходное соединение **1**.



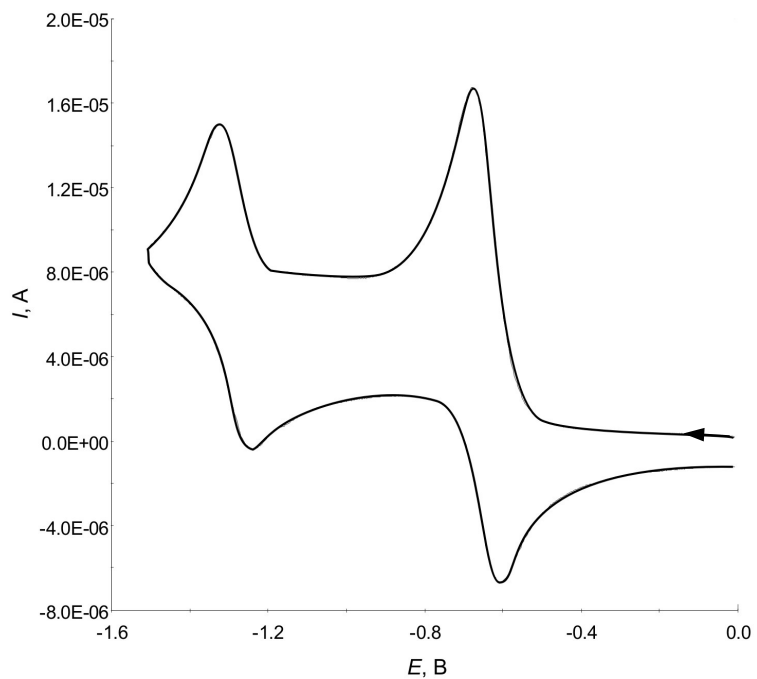


Рис. 4. Электрохимическое восстановление перхлората пиридиния **2** ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) на стационарном Pt электроде. Фон 0.1 М ТВАВF₄/DMF

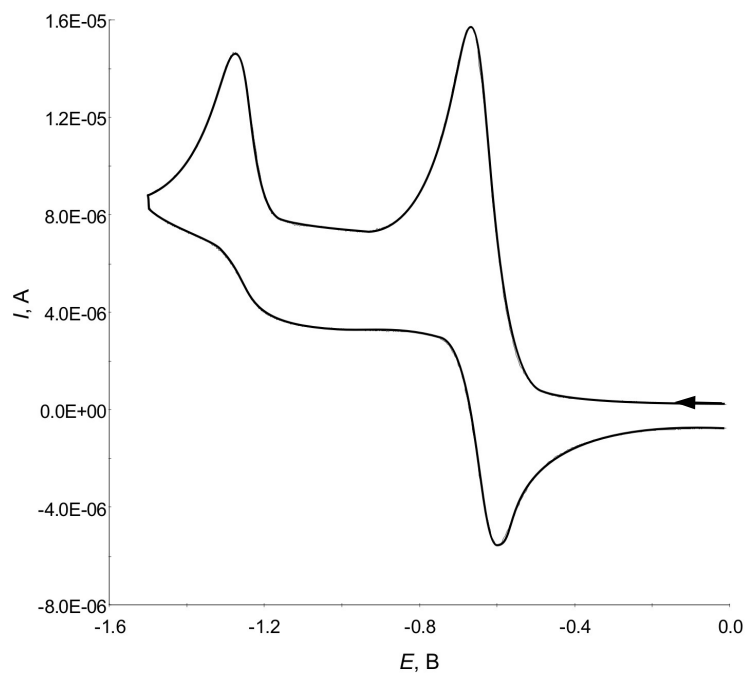
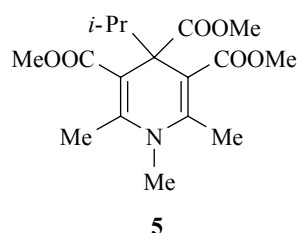
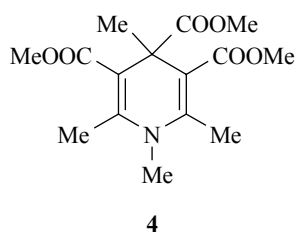


Рис. 5. Электрохимическое восстановление перхлората пиридиния **2** ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) в присутствии MeI на стационарном Pt электроде. Фон 0.1 М ТВАВF₄/DMF

Выходы продуктов препаративного окисления 1,4-дигидропиридина 1

1,4-Дигидропиридин 1, г	Выход, г (ммоль) [%]	
	Перхлорат пиридиния 2	1,4-Дигидропиридин 1
2.01	0.97 (2.45) [36.2]	0.33 (1.10) [16.3]
2.24	1.40 (3.55) [47.1]	0.46 (1.55) [20.6]
2.04	1.32 (3.35) [49.5]	0.40 (1.35) [19.7]

В сухом N,N-ДМФА перхлорат 1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонилпиридиния 2 восстанавливается в две стадии, перенос первого электрона осуществляется при -0.67 В, второго при -1.32 В (рис. 4). Обе стадии являются квазиобратимыми – соотношение их катодных и анодных токов близко к 1, а разность потенциалов катодного и анодного пиков равна 69 мВ для первой стадии, и 82 мВ – для второй*. При восстановлении перхлората пиридиния 2 в присутствии алкилгалогенидов (MeI, EtBr, Me₂CHBr) вторая стадия восстановления становится необратимой (рис. 5). Выбранный потенциал препаративного электролиза $E^b = -1.50$ В является достаточным для генерирования соответствующего аниона в результате переноса двух электронов на молекулу перхлората пиридиния 2, но не обеспечивает прямого восстановления алкилгалогенидов на катоде (табл. 2). Генерированный анион является достаточно сильным электронодонором, способным восстанавливать алкилгалогенид, потенциал восстановления которого сдвинут на 0.40 В в катодную область. Полученный анион-радикал алкилгалогенида нестабилен, поэтому происходит быстрое и необратимое расщепление связи галоген–алкил в соответствии со схемой. При проведении препаративного восстановления ($E^b = -1.50$ В) перхлората пиридиния 2 в присутствии MeI или *i*-PrBr выделены дигидропиридины 4 и 5 с полностью замещенным гетероциклом, структура которых доказана методом РСА (рис. 6 и 7).



* Для обратимого одноэлектронного переноса электрона отношение анодного тока пика (I_a) к катодному (I_k) равно 1, а разность их потенциалов $E_a - E_k = 0.58$ В.

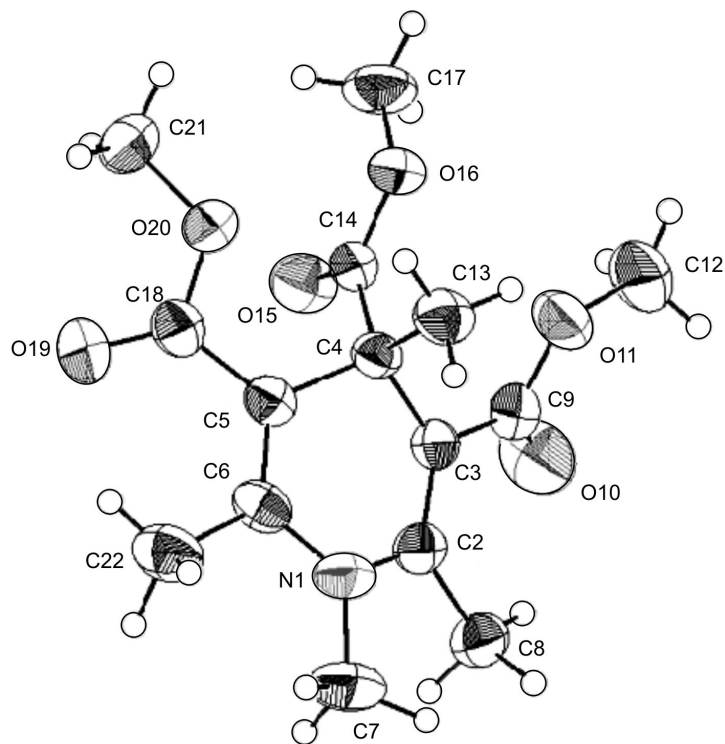


Рис. 6. Пространственная модель соединения 4

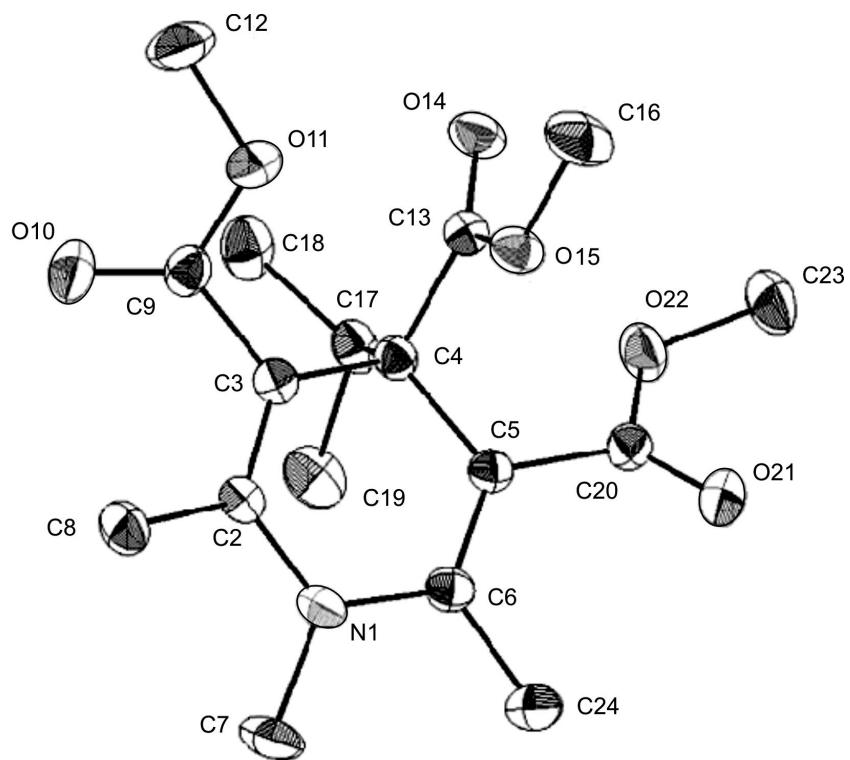


Рис. 7. Пространственная модель соединения 5

Потенциалы электрохимического восстановления перхлората пиридиния **2**
и алкилгалогенидов

	Перхлорат пиридиния 2	MeI	EtBr	<i>i</i> -PrBr
E_1^B , В	-0.67	-1.70	-1.70	-2.00
E_2^B , В	-1.32			

Отклонение от обратимости при восстановлении перхлората пиридиния **2** свидетельствует о вступлении генерированного радикала или аниона 1,4-дигидропиридина в побочные химические реакции, снижающие выход продукта. Так, в результате протонирования аниона кроме алкилированных дигидропиридинов выделен также 1,4-дигидропиридин **1**. Продуктом побочных реакций является и соединение **6**, его структура также доказана методом РСА (рис. 8). Механизм образования соединения **6** изучается.

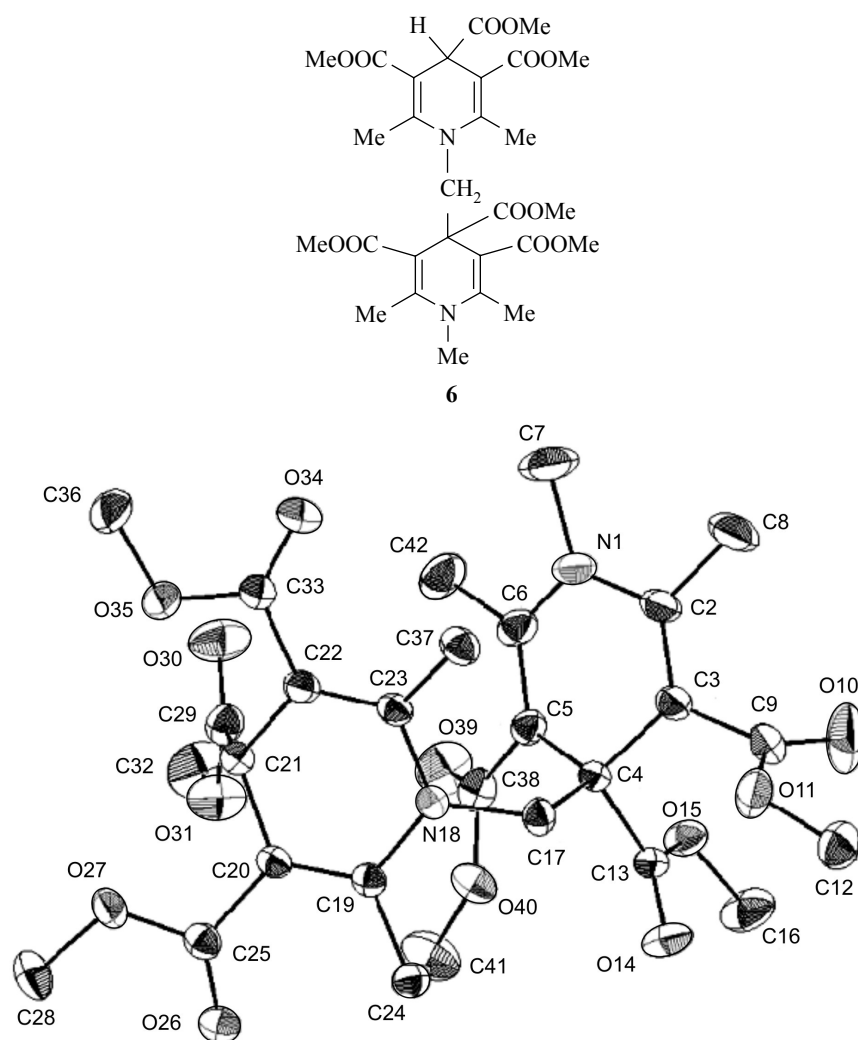
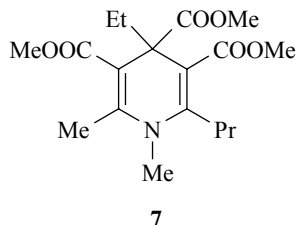


Рис. 8. Пространственная модель соединения **6**

Кристаллографические данные для соединений 1, 2, 4–6

Характеристика	Соединение				
	1	2	4	5	6
Брутто-формула	C ₁₄ H ₁₉ NO ₆	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₁₀	C ₁₅ H ₂₁ NO ₆	C ₁₇ H ₂₅ NO ₆	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₁₂
<i>M_r</i>	297.307	359.743	311.334	297.307	592.598
Форма кристалла	Призма	Призма	Иголка	Призма	Пластинка
Размер монокристалла, мм	0.23 × 0.29 × 0.42	0.07 × 0.11 × 0.17	0.05 × 0.08 × 0.37	0.17 × 0.25 × 0.39	0.11 × 0.31 × 0.31
Кристаллическая сингония	Моноклиная	Триклиная	Триклиная	Моноклиная	Триклиная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки:					
<i>a</i> , Å	7.9740(3)	7.7394(2)	7.4726(3)	8.9651(2)	10.5564(3)
<i>b</i> , Å	12.5503(5)	11.3805(3)	10.1220(5)	12.1917(4)	11.1744(3)
<i>c</i> , Å	15.1094(8)	11.7222(3)	11.4190(7)	16.7551(6)	13.9035(5)
α , град.	90	116.536(1)	74.202(2)	90	84.0755(9)
β , град.	102.906(2)	95.219(1)	84.726(2)	99.809(1)	71.443(1)
γ , град.	90	101.587(1)	74.371(3)	90	68.449(1)
<i>V</i> , Å ³	1473.9(1)	885.34(4)	800.19(7)	1804.6(1)	1445.89(8)
<i>Z</i>	4	2	2	4	2
Плотность, <i>d</i> , г/см ³	1.340	1.485	1.292	1.249	1.361
μ , мм ⁻¹	0.10	0.27	0.10	0.09	0.11
Число независимых рефлексов	3643	3972	4226	4085	6554
наблюдаемых рефлексов	2059 (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	3161 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	1700 (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	2541 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	4281 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))
уточняемых параметров	190	231	199	217	379
<i>R</i> -фактор	0.074	0.094	0.057	0.059	0.064
Используемые программы	SIR [15], maXus [16]	SIR [15], SHELXL [17]	SIR [15], maXus [16]	SIR [15], SHELXL [17]	DETMAX [18], SHELXL [17]

При восстановлении пиридиниевой соли **2** в присутствии EtBr выделен дигидропиридин **7**, в котором, кроме присоединения этиловой группы к положению 4 цикла, замещен также один атом водорода в метильной группе в положении 2 на этильную группу.



Следовательно, в результате электрохимического восстановления соли 1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонилпиридиния **2** в присутствии алкилирующих агентов получены 1,2,3,4,4,5,6-замещенные 1,4-дигидропиридины, которые классическим органическим синтезом до сих пор получить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические вольтамперограммы сняты на электрохимической системе PARSTAT-2273. Потенциалы окисления и восстановления определены на стационарном Pt электроде ($d = 2$ мм). Все потенциалы измерены относительно насыщенного каломельного электрода, снабженного соевым мостиком. Вспомогательным электродом служила Pt проволока.

Препаративные электролизы (окисление дигидропиридина **1** и восстановление пиридиниевой соли **2**) проводят, используя электрохимическую систему PAR-170. Окисление дигидропиридина **1** проводят в H-образной ячейке при потенциале +1.20 В в ацетонитриле, подготовленном по методике [14]. В качестве фонового электролита используют безводный NaClO₄, высушенный в вакууме при 40 °С. Ячейку наполняют 100 мл 0.1 М раствором фонового электролита, в анодное пространство вносят 2.00 г (6.7 ммоль) соединения **1**, анодом и катодом служат платиновые сетки (3.5 × 2.5 см), аргон продувают через анодное пространство в течение всего времени электролиза. После окончания электролиза реакционную смесь упаривают. Для удаления NaClO₄ остаток промывают 5 мл воды, фильтруют и сушат. Сухой остаток обрабатывают хлороформом и фильтруют. Получают не растворяющийся в хлороформе перхлорат пиридиния **2**. Фильтрат содержит дигидропиридин **1** (табл. 1).

Электрохимическое восстановление перхлората пиридиния **2** осуществляют в 0.1 М растворе тетрафторбората тетрабутиламмония (TBABF₄) в ДМФА при потенциале -1.50 В в токе Ag. В катодное отделение вносят 1.00 г (6.5 ммоль) перхлората пиридиния **2**, прибавляют 10 мл алкилгалогенида (MeI, EtBr, *i*-PrBr). Катодом служила перемешиваемая донная ртуть, анодом – графитовый стержень. После окончания электролиза катодит обрабатывают водой и экстрагируют диэтиловым эфиром. Полученную реакционную смесь подвергают колоночной хроматографии, элюент петролейный эфир-ацетон, 2:1.

Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Varian Mercury-200 (200 МГц), внутренний стандарт ГМДС, и обработаны с помощью программы NUTS. Для соединения **3** спектры ¹H и ¹³C, а также двумерные спектры ¹H-¹H-NOESY, ¹H-¹³C-HSQC и ¹H-¹³C-HMBC регистрировались на спектрометре Varian-Inova (600 МГц), оснащенном криодатчиком, в растворе ацетонитрила при температуре 25 °С с привлечением техники импульсных градиентов. Для 2D-NOESY продолжительность времени смешивания составляла 1с. ¹H-¹³C-HMBC спектры регистрировались с временем эволюции взаимодействия для генерации дальних корреляций 62.5 мс. При регистрации всех двумерных спектров использовалась матрица

данных размером 4098×1024 , что обеспечивало $\tau_{2\max} = 250$ мс для ^1H при регистрации по оси F2 и $\tau_{1\max} = 100$ мс для ^1H или $\tau_{1\max} = 50$ мс для ^{13}C при регистрации по оси F2. Для улучшения отношения сигнал–шум матрица данных перед Фурье преобразованием дополнялась нулями дважды и умножалась на косинус-функцию. Химические сдвиги атомов водорода и углерода приведены относительно остаточных сигналов растворителя (2.01 и 116.53 м. д. соответственно).

Для PCA дифракционная картина монокристаллов соединений **1**, **2**, **4–6** снята при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре Nonius KappaCCD до $2\theta_{\max} = 55^\circ$ ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$). Основные кристаллографические характеристики соединений **1**, **2**, **4–6** а также параметры уточнения кристаллических структур приведены в табл. 3.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе EA 1106. Температуры плавления определены на приборе Voetius. Анализ методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием проведен на хроматографе 655A-11 Liquid Chromatograph, колонка – Alltima C18 (4.6×250 мм), подвижная фаза: MeCN – 0.1% раствор H_3PO_4 в воде. Линейный градиент (20 мин) от 5 до 95% MeCN. Расход подвижной фазы 0.8 мл/мин, длина волны 300 нм. Для препаративной колоночной хроматографии (колонна 3.5×29 см) использован силикагель марки Acros (0.060–0.200 мм), элюент хлороформ–гексан–ацетон, 9:7:1. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄, Merck в системе хлороформ–гексан–ацетон, 9:7:1.

1,2,6-Триметил-3,4,5-триметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (1) синтезируют по методике [10]. Выход 55%, желтые кристаллы, т. пл. 132–133 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.46 (6H, с, CH_3); 3.16 (3H, с, NCH_3); 3.58 (3H, с, COOCH_3); 3.73 (6H, с, COOCH_3); 4.94 (1H, с, CH). Найдено, %: C 56.86; H 6.49; N 4.60. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 56.56; H 6.44; N 4.71.

Перхлорат 1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонилпиридиния (2). Выход 49%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 219–220 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.84 (6H, с, CH_3); 3.93 (9H, с, COOCH_3); 4.13 (3H, с, N^+CH_3). Найдено, %: C 42.32; H 4.44; N 3.60. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 42.49; H 4.58; N 3.54.

Перхлорат 1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонил-3,4-дигидропиридиния (3). Спектр ЯМР ^1H (CH_3CN), δ , м. д.: 2.43 (3H, с, CH_3); 2.88 (3H, с, CH_3); 3.70 (3H, с, COOCH_3); 3.71 (3H, с, COOCH_3); 3.74 (3H, с, N^+CH_3); 3.88 (3H, с, COOCH_3); 4.59 (1H, с, $J = 0$, CH); 4.77 (1H, с, $J = 0$, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CH_3CN), δ , м. д.: 17.0 (6- CH_3); 27.0 (2- CH_3); 39.1 (4-C); 41.6 (1- CH_3); 50.0 (3-C); 53.9 (5- COOCH_3); 54.0 (4- COOCH_3); 55.0 (3- COOCH_3); 122.3 (5-C); 145.3 (6-C); 165.2 (3.5- COOCH_3); 168.9 (4- COOCH_3); 188.8 (2-C).

1,2,4,6-Тетраметил-3,4,5-триметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (4). Выход 30%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 122–126 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.34 (3H, с, CH_3); 2.25 (6H, с, CH_3); 3.16 (3H, с, NCH_3); 3.64 (9H, с, COOCH_3).

4-Изопропил-1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (5). Выход 32%, желтое кристаллическое вещество, т. пл. 122–123 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 (6H, д, $J = 7.0$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.26 (6H, с, CH_3); 2.38 (1H, септет, $J = 7.0$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.09 (3H, с, NCH_3); 3.64 (9H, с, COOCH_3).

1,2,6-Триметил-4-(2,6-диметил-3,4,5-триметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин-1-ил-метил)-3,4,5-триметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (6). Выход 20%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.56 (6H, с, CH_3); 2.59 (6H, с, CH_3); 3.59 (6H, с, COOCH_3); 3.61 (3H, с, NCH_3); 3.68 (2H, с, NCH_2); 3.78 (6H, с, COOCH_3); 3.81 (6H, с, COOCH_3); 4.90 (1H, с, CH).

1,6-Диметил-3,4,5-триметоксикарбонил-2-пропил-4-этил-1,4-дигидропиридин (7). Выход 20%, желтое вещество, т. пл. 123–125 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.79 (3H, т, $J = 7.0$, CH_2CH_3); 0.98 (3H, т, $J = 7.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.55 (2H, септет, $J = 7.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.81 (2H, септет, $J = 7.0$, CH_2CH_3); 2.23 (3H, с, CH_3); 2.45 (1H, м, $J = 7.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.68 (1H, м, $J = 7.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.09 (3H, с, NCH_3); 3.62 (3H, с, COOCH_3); 3.63 (3H, с, COOCH_3); 3.65 (3H, с, COOCH_3).

Работа выполнена при поддержке Латвийского совета по науке (грант 05.1787).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Ludvik, J. Volke, J. Klima, *Electrochim. Acta*, **32**, 1063 (1987).
2. J. Ludvik, J. Klima, J. Volke, A. Kurfürst, J. Kuthan, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 131 (1982).
3. S. J. Garden, C. R. W. Guimaraes, M. B. Correa, C. A. F. de Oliveira, A. da Cunha Pinto, R. B. de Alencastro, *J. Org. Chem.*, **68**, 8815 (2003).
4. G. Abou-Elenien, J. Reiser, N. Ismail, K. Wallenfels, *Z. Naturforsch.*, **86B**, 386 (1981).
5. J. Stradins, J. Ogle, V. Kadysh, L. Baumane, R. Gavars, G. Duburs, *J. Electroanal. Chem.*, **226**, 103 (1987).
6. Я. Страдынь, Л. Баумане, А. Калныньш, Я. Улдрикис, Э. Бисениекс, Я. Пойканс, Г. Дубурс, *ХГС*, 1360 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 1177 (2000)].
7. C. Lopez-Alarcon, L. J. Nunez-Vergara, J. A. Squella, *Electrochim. Acta*, **48**, 2505 (2003).
8. H. Lund, L. H. Kristensen, *Acta Chem. Scand.*, **B33**, 495 (1975).
9. Б. Туровска, Д. Муцениеце, В. Лусис, И. Туровскис, Э. Лиепиныш, Я. Страдынь, *ХГС*, 1819 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 1600 (2003)].
10. Г. Я. Дубур, Я. Р. Улдрикис, *ХГС*, 354 (1972). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **8**, 321 (1972)].
11. А. Э. Саусинь, В. К. Лусис, Г. Я. Дубур, Ю. И. Бейлис, *ХГС*, 1508 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 1226 (1978)].
12. E. S. Huysen, J. A. K. Harmony, F. L. McMillian, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3176 (1972).
13. Д. Х. Муцениеце, В. К. Лусис, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1225 (1982). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 942 (1982)].
14. Б. Туровска, Я. Страдынь, И. Туровскис, А. Плотниче, А. Шмидлерс, Г. Дубурс, *ХГС*, 880 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 753 (2004)].
15. A. Altomare, M. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 115 (1999).
16. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, *maXus* Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. Bruker Nonius, The Netherlands, MacScience, Japan & The Univ. of Glasgow (1999).
17. G. M. Sheldrick, *SHELXL 97*, Program for Crystal Structure Solution, Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany.
18. А. Ф. Мишнев, С. В. Беляков, *Кристаллография*, **33**, 835 (1988).

Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006, Латвия
e-mail: turovska@osi.lv

Поступило 08.09.2006