

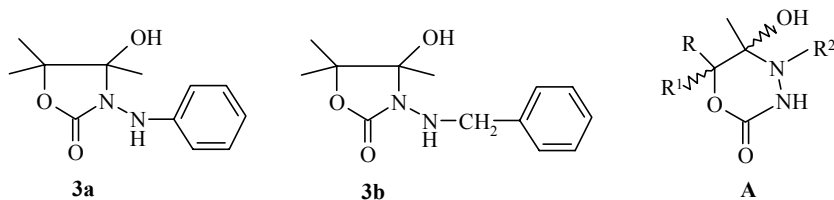
А. А. Боголюбов, Н. Б. Чернышева, В. В. Нестеров^а,
М. Ю. Антипин^а, В. В. Семенов

СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ
4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ОНОВ С ГИДРАЗИНАМИ

Методом РСА доказано строение одного из двух продуктов реакции бензилгидразина с 4,4-диметил-5-метил-1,3-диоксолан-2-оном и единственного продукта из фенилгидразина с тем же диоксоланоном; оба вещества являются производными 3-амино-4-гидроксиоксазолидин-2-она.

Ключевые слова: 3-амино-4-гидроксиоксазолидин-2-оны, гидразины, 5-гидрокси-1,3,4-оксадиазин-2-оны, 4-метил-1,3-диоксолан-2-оны, РСА.

Реакция 4-метил-1,3-диоксолан-2-онов с гидразинами была рассмотрена нами ранее [1]. Однако вызывало некоторые сомнения: являются ли продукты реакции производными оксазолидин-2-она **3** или 1,2,3-оксадиазин-2-она **А**. Ни данные спектра ЯМР ¹H, ни данные комбинации ИК, ЯМР ¹H и масс-спектрометрии не дают однозначного ответа. Этот вопрос был решен методом РСА*. В качестве примера были взяты вещества **3а** и **3б** [1]. Оказалось, что как фенилпроизводное **3а** (рис. 1, табл. 1 и 2), так и бензилпроизводное **3б** – суть пятичленные оксазолидин-2-оны.



Пятичленный гетероцикл O(1)–C(2)–N(3)–C(4)–C(5) находится в конформации *конверта*, отклонение атома C(4) от плоскости N(3)–C(2)–O(1)–C(5) (плоскость выполняется с точностью $\pm 0.003 \text{ \AA}$) составляет -0.555 \AA , а двугранный угол между рассматриваемой плоскостью и плоскостью, проведенной через атомы N(3)–C(4)–C(5) равен 34.1° . Двугранный угол C(10)–C(15) между плоской частью пятичленного гетероцикла и фенильным заместителем составляет 89.9° , а торсионные углы C(2)–N(3)–N(9)–C(10) и N(3)–N(9)–C(10)–C(11) равны -76.2 и -29.1° , соответственно, что свидетельствует о значительном развороте данных фрагментов молекулы друг относительно друга. Обнаружено удлинение валентной связи C(4)–C(5) до $1.552(5) \text{ \AA}$, что, вероятно, связано с наличием у этих атомов заместителей, между которыми наблюдаются стерические взаимодействия. Согласно данным [3, 4], в родственных соединениях при отсутствии стерических

* См. также наше сообщение [2].

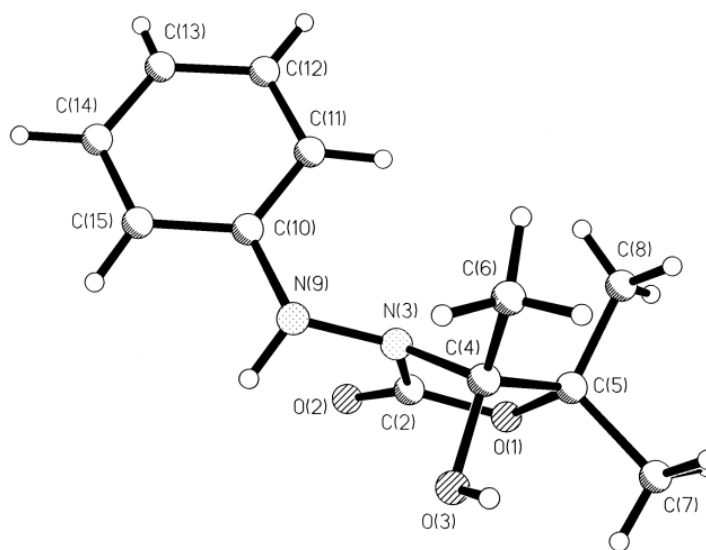


Рис. 1. Строение оксазолидинона **3a**

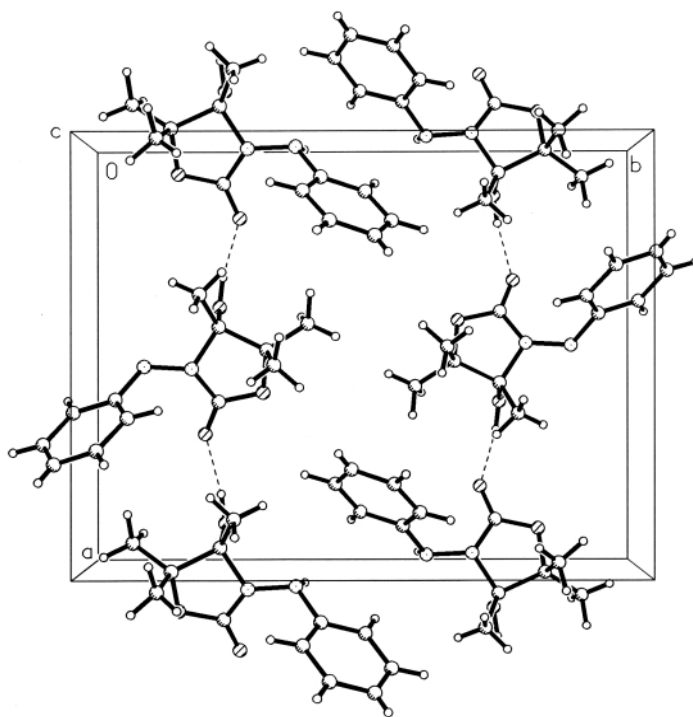


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле оксазолидинона **3a**, проекция *ab*, штриховые линии – межмолекулярные водородные связи O–H...N

Длины связей в оксазолидиноне **3a**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O(1)–C(2)	1.334(4)	C(5)–C(8)	1.500(7)	N(9)–C(10)	1.421(5)
O(1)–C(5)	1.492(5)	C(5)–C(7)	1.515(6)	C(4)–C(6)	1.494(6)
O(2)–C(2)	1.206(4)	C(10)–C(11)	1.374(5)	C(11)–C(12)	1.384(6)
O(3)–C(4)	1.395(5)	C(10)–C(15)	1.398(5)	C(12)–C(13)	1.384(6)
N(3)–C(2)	1.367(5)	N(3)–N(9)	1.392(4)	C(13)–C(14)	1.360(7)
C(4)–C(5)	1.552(5)	N(3)–C(4)	1.459(4)	C(14)–C(15)	1.384(6)

факторов длина подобной валентной связи не превышает 1.536 Å. Остальные геометрические параметры (длины связей *d* и валентные углы ω) в исследованной молекуле обычны и имеют стандартные значения [5]. В кристалле наблюдается довольно прочная межмолекулярная водородная связь O(3)–H(3O)...O(2) ($\frac{1}{2} + x$; $1\frac{1}{2} - y$; z) с параметрами: O(3)...O(2) 2.706(4), O(3)–H(3O) 0.90(4), H(3O)...O(2) 1.84(4) Å, угол O(3)–H(3O)...O(2) 138(3)°, которая объединяет молекулы в бесконечные цепочки вдоль оси *a* (рис. 2). Следует отметить, что атом водорода при N(9) (рис. 1) не образует водородных связей и сокращенных внутри- и межмолекулярных невалентных контактов. Координаты и изотропные (для неводородных атомов – эквивалентные) температурные параметры атомов приведены в табл. 3.

В молекуле оксазолидинона **3b** (рис. 3, табл. 4 и 5) пятичленный гетероцикл O(1)–C(2)–N(3)–C(4)–C(5) находится в конформации *полукресла*, отклонения атомов C(4) и C(5) от плоскости O(1)–C(2)–N(3) составляют 0.276 и –0.203 Å, соответственно, в то время как в молекуле фенилпроизводного подобный гетероцикл находится в конформации *конверта*. Двугранный угол C(11)...C(16) между плоской частью пятичленного гетероцикла и плоскостью фенильного заместителя равен 62.2°, а торсионные углы C(2)–N(3)–N(9)–C(10) – 68.1°, N(3)–N(9)–C(10)–C(11) – 62.6°, N(9)–C(10)–C(11)–C(12) – 78.8°, что указывает на взаимную скрученность данных фрагментов молекулы. Как и в молекуле фенилпроизводного **3a**, в исследованной структуре наблюдается удлинение валентной связи C(4)–C(5) до 1.545(5) Å, что связано с наличием у этих атомов заместителей, между которыми наблюдаются стерические взаимодействия. Остальные геометрические параметры (длины связей *d* и валентные углы ω) в исследованной молекуле имеют стандартные значения [5].

Углы в оксазолидиноне **3a**

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(2)–O(1)–C(5)	108.6(3)	O(1)–C(5)–C(4)	101.9(3)	N(3)–C(4)–C(5)	97.5(3)
C(2)–N(3)–N(9)	121.4(3)	C(8)–C(5)–C(4)	114.4(4)	C(6)–C(4)–C(5)	116.2(4)
C(2)–N(3)–C(4)	109.7(3)	C(7)–C(5)–C(4)	114.2(4)	C(11)–C(10)–N(9)	121.3(3)
N(9)–N(3)–C(4)	120.4(3)	C(11)–C(10)–C(15)	120.0(3)	C(15)–C(10)–N(9)	118.7(3)
N(3)–N(9)–C(10)	115.2(3)	O(1)–C(2)–N(3)	109.3(3)	C(10)–C(11)–C(12)	119.9(3)
O(2)–C(2)–O(1)	124.2(3)	O(3)–C(4)–N(3)	105.4(3)	C(11)–C(12)–C(13)	119.9(4)
O(2)–C(2)–N(3)	126.4(3)	O(3)–C(4)–C(6)	112.7(3)	C(14)–C(13)–C(12)	120.3(4)
O(1)–C(5)–C(8)	106.3(3)	N(3)–C(4)–C(6)	112.9(3)	C(13)–C(14)–C(15)	120.5(4)
O(1)–C(5)–C(7)	107.1(3)	O(3)–C(4)–C(5)	110.7(3)	C(14)–C(15)–C(10)	119.3(4)
C(8)–C(5)–C(7)	111.9(4)				

Т а б л и ц а 3

Координаты ($\times 10^4$) и изотропные (для неводородных атомов – эквивалентные) температурные параметры атомов в оксазолидиноне 3а

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
O(1)	9154(2)	8244(1)	2225(5)	34(1)
O(2)	8179(2)	7191(2)	1016(6)	45(1)
O(3)	11121(2)	7449(2)	1044(6)	35(1)
N(3)	9703(2)	7009(2)	3067(6)	30(1)
N(9)	9756(2)	6169(2)	2817(7)	34(1)
C(2)	8944(3)	7454(2)	1979(7)	30(1)
C(4)	10655(3)	7491(2)	3253(7)	29(1)
C(5)	10130(3)	8330(2)	3626(7)	35(1)
C(6)	11359(3)	7207(3)	5173(8)	38(1)
C(7)	10731(4)	9037(3)	2594(9)	49(1)
C(8)	9795(4)	8493(3)	6105(9)	49(1)
C(10)	9011(2)	5723(2)	4140(7)	28(1)
C(11)	8626(3)	6016(2)	6226(7)	31(1)
C(12)	7935(3)	5552(2)	7521(8)	36(1)
C(13)	7624(3)	4798(2)	6702(9)	40(1)
C(14)	8012(3)	4503(2)	4650(8)	37(1)
C(15)	8711(3)	4955(2)	3342(8)	33(1)
H(3O)	11803(35)	7517(22)	1367(75)	28(10)
H(9N)	9757(31)	6032(24)	1252(89)	35(11)
H(61)	11645(39)	6729(32)	4430(106)	63(15)
H(62)	11850(43)	7599(29)	5464(100)	58(15)
H(63)	11029(27)	7156(21)	6766(72)	21(9)
H(71)	11415(37)	9091(28)	3523(99)	57(14)
H(72)	10437(42)	9525(39)	3095(131)	89(19)
H(73)	10901(37)	8912(28)	1049(107)	51(14)
H(81)	9300(47)	8928(36)	6124(112)	79(17)
H(82)	9430(33)	8124(29)	6935(89)	41(12)
H(83)	10401(33)	8600(23)	6956(78)	34(11)
H(11)	8794(29)	6551(26)	6700(77)	39(11)
H(12)	7676(28)	5746(21)	8930(72)	24(10)
H(13)	7247(34)	4574(28)	7418(93)	44(14)
H(14)	7818(32)	3948(27)	4072(88)	50(13)
H(15)	8953(26)	4786(22)	1832(77)	24(9)

Т а б л и ц а 4

Длины связей в оксазолидиноне 3б

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O(1)–C(2)	1.352(4)	N(3)–N(9)	1.402(4)
O(1)–C(5)	1.483(4)	N(3)–C(4)	1.475(4)
O(2)–C(2)	1.220(4)	N(9)–C(10)	1.479(5)
O(3)–C(4)	1.421(4)	C(4)–C(8)	1.506(5)
N(3)–C(2)	1.336(5)	C(4)–C(5)	1.545(5)
C(5)–C(7)	1.508(5)	C(12)–C(13)	1.397(6)
C(5)–C(6)	1.538(5)	C(13)–C(14)	1.355(6)
C(10)–C(11)	1.517(5)	C(14)–C(15)	1.373(7)
C(11)–C(16)	1.375(5)	C(15)–C(16)	1.396(6)
C(11)–C(12)	1.389(6)		

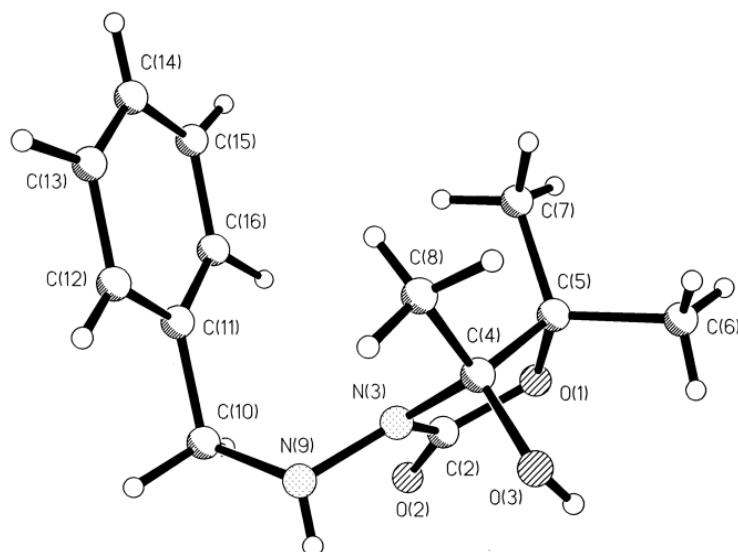


Рис. 3. Строение оксазолидинона **3b**

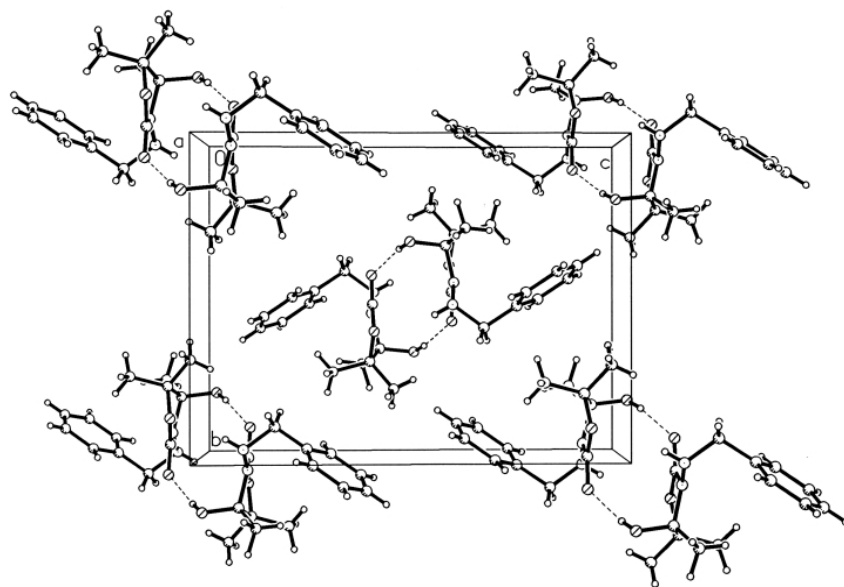


Рис. 4. Упаковка молекул в кристалле оксазолидинона **3b**, проекция *bc*, штриховые линии – межмолекулярные водородные связи O–H...H

В кристалле соединения **3b** атом водорода гидроксильной группы участвует в образовании межмолекулярной водородной связи O(3)–H(3O)...O(2) ($-x, 1-y, 1-z$) [O(3)...O(2) 2.799(2), O(3)–H(3O) 0.99(2), H(3O)...O(2) 1.82(2) Å, угол O(3)–H(3O)...O(2) 166(2)°]. Связи H объединяют молекулы в centrosymmetric димеры (рис. 4). Следует отметить, что атом водорода при N(9) (рис. 3) водородных связей и сокращенных внутри- и межмолекулярных невалентных контактов не образует (табл. 6).

Т а б л и ц а 5

Углы в оксазолидиноне 3b

Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
C(2)–O(1)–C(5)	108.0 (3)	O(1)–C(5)–C(4)	103.4 (3)	O(3)–C(4)–C(5)	114.0 (3)
C(2)–N(3)–N(9)	124.9 (3)	C(7)–C(5)–C(4)	114.6 (3)	N(3)–C(4)–C(5)	97.9 (3)
C(2)–N(3)–C(4)	112.5 (3)	C(6)–C(5)–C(4)	113.5 (3)	C(8)–C(4)–C(5)	116.5 (3)
N(9)–N(3)–C(4)	119.5 (3)	N(9)–C(10)–C(11)	110.4 (3)	O(1)–C(5)–C(7)	106.5 (3)
N(3)–N(9)–C(10)	112.7 (3)	C(16)–C(11)–C(12)	119.3 (4)	C(12)–C(11)–C(10)	120.0 (4)
O(2)–C(2)–N(3)	127.6 (4)	C(16)–C(11)–C(10)	120.7 (4)	C(11)–C(12)–C(13)	120.1 (4)
O(2)–C(2)–O(1)	122.5 (4)	O(3)–C(4)–N(3)	110.0 (3)	C(14)–C(13)–C(12)	119.7 (5)
N(3)–C(2)–O(1)	109.9 (3)	O(3)–C(4)–C(8)	105.8 (3)	C(13)–C(14)–C(15)	121.3 (5)
O(1)–C(5)–C(6)	106.6 (3)	N(3)–C(4)–C(8)	112.5 (3)	C(14)–C(15)–C(16)	119.4 (5)
C(7)–C(5)–C(6)	111.4 (3)			C(11)–C(16)–C(15)	120.3 (4)

Т а б л и ц а 6

Координаты ($\times 10^4$) и изотропные (для неводородных атомов – эквивалентные) температурные параметры атомов в оксазолидиноне 3b

Атом	x	y	z	U
O(1)	608(4)	6090(2)	4072(2)	37(1)
O(2)	49(4)	4239(2)	4003(2)	41(1)
O(3)	-3076(4)	6824(2)	5051(2)	33(1)
N(3)	-2477(4)	5513(2)	3978(2)	27(1)
N(9)	-4103(5)	4796(3)	4022(2)	33(1)
C(2)	-588(6)	5189(4)	4014(2)	31(1)
C(4)	-2706(5)	6702(3)	4184(2)	28(1)
C(5)	-634(5)	7098(3)	3947(2)	30(1)
C(6)	252(8)	7994(4)	4542(3)	43(1)
C(7)	-485(7)	7430(4)	3039(3)	39(1)
C(8)	-4442(7)	7228(3)	3713(3)	35(1)
C(10)	-4356(7)	4068(3)	3276(2)	39(1)
C(11)	-4763(6)	4760(3)	2490(2)	32(1)
C(12)	-6640(6)	5187(4)	2314(3)	40(1)
C(13)	-7012(7)	5832(4)	1594(3)	49(1)
C(14)	-5538(8)	6026(4)	1065(3)	54(1)
C(15)	-3667(8)	5619(4)	1229(3)	49(1)
C(16)	-3288(7)	4968(3)	1945(3)	40(1)
H(30)	-1889(70)	6528(40)	5363(32)	82(17)
H(9N)	-3874(50)	4466(29)	4474(24)	26(11)
H(61)	235(56)	7751(32)	5077(26)	43(12)
H(62)	1596(53)	8160(28)	4414(21)	28(10)
H(63)	-845(79)	8614(46)	4555(34)	95(18)
H(71)	-1145(60)	6856(37)	2641(28)	61(13)
H(72)	979(52)	7480(26)	2925(21)	27(10)
H(73)	-1270(56)	8124(36)	2875(25)	53(12)
H(81)	-5799(52)	6943(27)	3920(21)	29(9)
H(82)	-4277(49)	7171(28)	3094(25)	33(10)
H(83)	-4482(57)	7963(37)	3857(27)	55(13)
H(101)	-5749(55)	3592(30)	3380(24)	46(11)
H(102)	-3156(55)	3653(30)	3186(23)	42(12)
H(12)	-7603(54)	5008(30)	2674(23)	37(11)
H(13)	-8409(55)	6029(29)	1381(25)	40(11)
H(14)	-5652(59)	6402(32)	628(28)	43(13)
H(15)	-2614(53)	5764(29)	895(24)	36(11)
H(16)	-1976(60)	4720(33)	2120(26)	49(12)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты проводили на ЭВМ IBM PC/AT-586 по программам SHELXTL PLUS и SHELXL-93 [6].

Бесцветные кристаллы фенилпроизводного **3a** получали из ацетонитрила медленной кристаллизацией в течение трех дней. Кристаллы ($C_{12}H_{16}N_2O_3$) ромбические, при -80 °C: $a = 12.830(6)$, $b = 16.461(10)$, $c = 5.697(4)$ Å, $V = 1203(1)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.304$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $Pna2_1$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1459 отражений измеряли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2(1) (λ MoK α), графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структуру расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализовали объективно в разностном Фурье-синтезе и уточняли в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости $wR_2 = 0.1408$ по 1407 независимым отражениям ($R_1 = 0.049$ по 980 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$).

Бесцветные кристаллы бензилпроизводного **3b** получали из ацетонитрила медленной кристаллизацией в течение трех дней. Кристаллы ($C_{13}H_{18}N_2O_3$) моноклинные, при -60 °C: $a = 6.775(4)$, $b = 12.013(5)$, $c = 15.923(8)$ Å, $\beta = 92.53(4)^\circ$, $V = 1295(1)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.284$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2892 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2(1) (λ MoK α), графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структуру расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализовали объективно в разностном Фурье-синтезе и уточняли в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости $wR_2 = 0.156$ по 2573 независимым отражениям ($R_1 = 0.076$ по 1126 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 97-03-33783, 96-15-97367, 96-07-89187.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов, *XTC*, 1212 (2003).
2. В. В. Нестеров, М. Ю. Антипин, Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов, *Тезисы II Национальной кристаллохимической конференции*, Черноголовка, 2000, 59.
3. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7077 (1982).
4. D. A. Claremon, P. K. Lumma, B. T. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8265 (1986).
5. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, No. 12, S1 (1987).
6. G. M. Sheldrick, *SHELXTL Version 5, Software Reference Manual*, Siemens Industrial Automation, Madison, WI, 1994.

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: vs@sacr.ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 19.01.2001

^a*Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813
e-mail: mishan@xray.ineos.ac.ru*