

Н. Н. Колос, А. А. Тищенко, В. Д. Орлов,
Т. В. Березкина, С. В. Шишкина, О. В. Шишкин

БЕНЗОИЛАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА В РЕАКЦИИ С ЗАМЕЩЕННЫМИ *орто*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

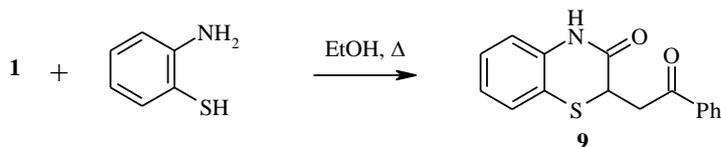
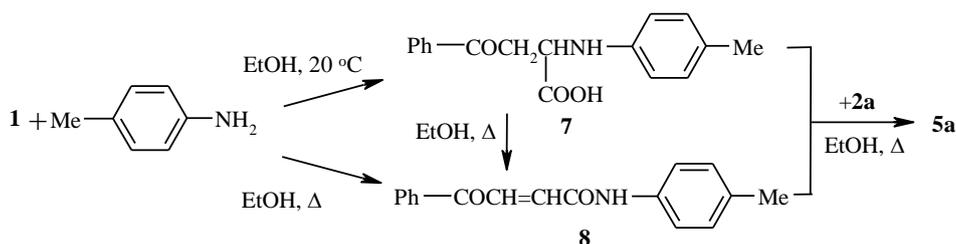
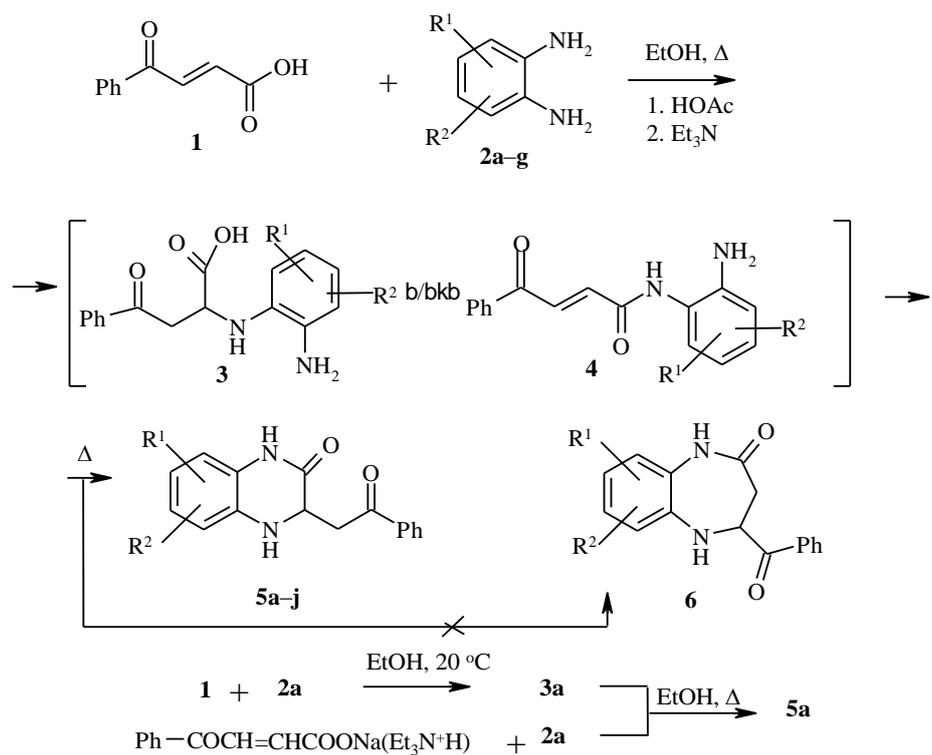
При взаимодействии β -бензоилакриловой кислоты с замещенными *о*-фенилендиаминами образуются замещенные хиноксалоны-2. Структура одного из продуктов установлена методом РСА.

Ключевые слова: бензоилакриловая кислота, 3-фенацилхиноксалоны-2, *о*-фенилендиамины, циклоконденсация.

Продолжая исследование реакционной способности еноновых систем по отношению к азотсодержащим бинуклеофилам [1, 2], мы изучили взаимодействие β -бензоилакриловой кислоты (**1**) с замещенными *о*-фенилендиаминами **2a–g**. Наличие в молекуле **1** электрофильных центров различной природы позволяет предположить возможность образования через промежуточные продукты присоединения **3** и/или амидирования **4** шести- либо семичленных аннелированных азотсодержащих гетероциклов типа **5** или **6** соответственно. Заместители в исходном диамине создают предпосылки для образования изомерных продуктов.

При кипячении кислоты **1** с диаминами **2a–g** в спирте с удовлетворительными выходами (57–75%) (табл. 1) получены хиноксалоны **5a–j**. Как правило, аналогичные реакции других непредельных карбонильных соединений требуют участия катализатора кислотной (НОАс) либо основной (триэтиламин) природы [3]. Нами установлено, что ни направленность взаимодействия, ни выход продукта данной реакции не зависят от присутствия катализатора. Активность карбоксильной группы кислоты **1** не снижается при переводе ее в солевую форму: в реакции натриевой соли (либо соли триэтиламина) кислоты **1** с диамином **2a** выделен исключительно продукт **5a**.

Строение продуктов **5** согласуется с их спектральными характеристиками. Так, в ИК спектрах, снятых для таблеток КВг, наблюдаются две полосы в области $1660\text{--}1690\text{ см}^{-1}$, отнесенные к колебаниям карбонильных групп, а также полоса валентных колебаний вторичной аминогруппы в области $3336\text{--}3383\text{ см}^{-1}$. В спектрах растворов в CCl_4 наряду с закономерным смещением обсуждаемых полос в область больших частот появляется новая полоса в области $3398\text{--}3415\text{ см}^{-1}$. Для соединения **5e** был снят масс-спектр, в котором наблюдается пик молекулярного иона с m/z 311.



2–4 a–f $R^2 = \text{H}$, **a** $R^1 = \text{H}$, **b** $R^1 = 4\text{-CN}$, **c** $R^1 = 4\text{-Br}$, **d** $R^1 = 4\text{-Me}$, **e** $R^1 = 4\text{-NO}_2$,
f $R^1 = 3\text{-NO}_2$, **g** $R^1 = 4\text{-Me}$, $R^2 = 5\text{-Me}$; **5 a–f** $R^2 = \text{H}$, **a** $R^1 = \text{H}$, **b** $R^1 = 6\text{-CN}$,
c $R^1 = 6\text{-Br}$, **d** $R^1 = 6\text{-Me}$, **e** $R^1 = 6\text{-NO}_2$, **f** $R^1 = 8\text{-NO}_2$, **g** $R^1 = 6\text{-Me}$, $R^2 = 7\text{-Me}$,
h–j $R^2 = \text{H}$, **h** $R^1 = 7\text{-CN}$, **i** $R^1 = 7\text{-Me}$, **j** $R^1 = 7\text{-NO}_2$

В спектрах ЯМР ^1H (см. табл. 2) наряду с мультиплетами ароматических протонов имеется дублет дублетов протонов метиленовой группы, дублет дублетов метинового протона ($J_{\text{AB}} = 17.1\text{--}17.4$, $J_{\text{AX}} = 6.9$, $J_{\text{BX}} = 4.3$ Гц), уширенный сигнал аминогруппы ($\delta = 5.9\text{--}6.65$ м. д.), а также синглет в слабом поле ($\delta \geq 10$ м. д.), отнесенный к протону группы NH амидного типа.

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	Т. пл., °С	ИК спектр, см ⁻¹ *		Выход, %
				ν _{C=O}	ν _{N-H}	
3a	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	<u>9.9</u> 9.8	160	1660, 1700 ^{a)}	3280, 3380 ^{a)}	69
5a	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	<u>10.3</u> 10.5	171	1678, 1685 ^{a)} 1680, 1702 ^{b)}	3383 ^{a)} 3413, 3373 ^{b)}	61 ^{*2}
5b+5h	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>14.3</u> 14.4	225–226	1662, 1674 ^{a)} 1667, 1677 ^{b)}	3368 ^{a)} 3353 ^{b)}	64
5c	C ₁₆ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	<u>8.0</u> 8.1	194	1672, 1682 ^{a)} 1680, 1700 ^{b)}	3362 ^{a)} 3407, 3371 ^{b)}	72
5d+5i	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	<u>10.0</u> 9.9	222–224	1667, 1682 ^{a)} 1681, 1697 ^{b)}	3376 ^{a)} 3413, 3378 ^{b)}	61 ^{*2}
5g	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂	<u>9.5</u> 9.5	218–220	1667, 1680 ^{a)} 1682, 1697 ^{b)}	3369 ^{a)} 3415, 3388 ^{b)}	63
5e+5j	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₄	<u>13.3</u> 13.5	225	1662, 1672 ^{a)} 1679, 1712 ^{b)}	3383 ^{a)} 3403, 3378 ^{b)}	71
5f	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₄	<u>13.4</u> 13.5	175	1677, 1692 ^{a)} 1687, 1717 ^{b)}	3336 ^{a)} 3398, 3350 ^{b)}	75
7	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	<u>4.6</u> 4.9	138	1680, 1730 ^{a)}	3360 ^{a)}	80
8	C ₁₇ H ₁₅ NO ₂	<u>5.1</u> 5.3	153	1660 ^{a)}	3220 ^{a)}	53 ^{*3}
9	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ S	<u>4.7</u> 4.9	171	1677, 1695 ^{b)}	3376 ^{b)}	76

* a) для таблетки с КВг; b) для раствора в CCl₄.

*² Выход по методике А. Выходы по методикам Б–Д составляют 59, 57, 58 и 53% соответственно.

*³ Выход по методике А. Выход по методике Б составляет 52%.

Отметим, что в спектрах ЯМР ¹H продуктов, полученных из диаминов **2b,d,e**, наблюдаются удвоенные сигналы метинового протона и протона вторичной аминогруппы, что подтверждает образование смесей **6-(5b,d,e)** и 7-замещенных (**5h,i,j**) 3-фенацилхиноксалон-2.

Оценка интегральной интенсивности сигналов указанных групп позволила определить соотношение изомеров. При идентификации изомеров учитывалось электронное влияние заместителя на протоны обеих групп NH, а также тот факт, что сигнал протона амидной группы проявляется в более слабых полях по сравнению с протоном иминогруппы. Доля 6-изомера растет с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя R (см. табл. 1). Так, если изомеры **5d** и **5i** образуются в приблизительно равных количествах (45:55, см. табл. 2), то соотношение изомеров **5e** и **5j** составляет 85:15. Разделить изомерные хиноксалон **5b,d,e** и **5h,i,j** методом тонкослойной хроматографии не удалось. Соединение **5c** по тем же

причинам, вероятно, следует отнести к 6-Br-изомеру. В реакции диамина **2f** с кислотой **1** выделен 8-нитроизомер **5f**, в молекуле которого реализуется ВМВС, что объясняет значительный диамагнитный сдвиг сигнала протона амидной группы.

Однако приведенные спектральные характеристики в той же мере соответствуют и производным 4-бензоилтетрагидродиазепинона-2 (**6**). Поэтому для получения однозначного ответа о строении продуктов был проведен рентгеноструктурный анализ соединения **5a** (табл. 2–5), который подтвердил, что оно является 3-фенацилхиноксаломом-2.

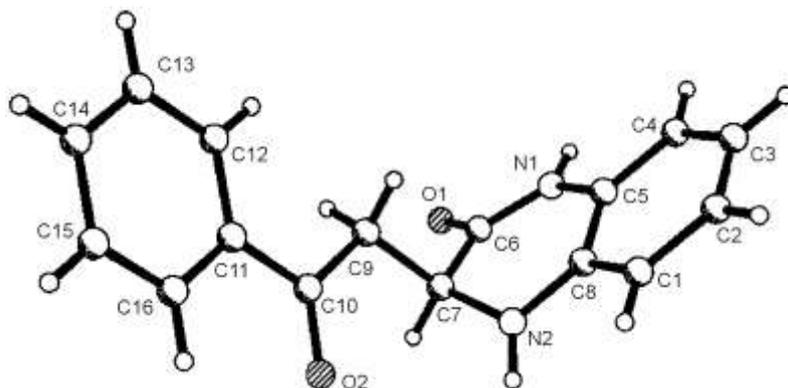
Таблица 2

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений (ДМСО- d_6), δ , м. д

Соединение	CH ₂ д. д		CH д. д X	NH уш. с	NHCO с	H _{аром}	Содержание изомера, %	
	A	B					6-	7-
5a	3.60	3.30	4.36	5.90	10.30	8.10–6.60	–	–
5b+5h	3.60	3.53	4.58 4.44	6.45 уш.	10.78 10.61	8.00–6.40	60	40
5c	3.56	3.35	4.40	6.28	10.48	8.00–6.69	100	–
5d+5i*	3.58	3.28	4.32 4.28	5.92 5.81	10.32 10.28	8.10–6.40	45	55
5e+5j	3.60	3.40	4.50 4.62	6.52 6.75	10.85 10.63	8.10–6.80	85	15
5f	3.58	3.43	4.55	6.65	9.99	8.10–6.88	–	–
5g*	3.80	3.27	4.30	5.74	10.28	8.10–6.50	–	–
7*	3.53	3.48	4.45	3.39	–	8.00–6.70	–	–
8*	–	–	6.40 6.10	–	10.00	7.80–7.00	–	–
9	4.10	3.70	4.45	–	10.65	8.00–7.00	–	–

* Сигналы протонов группы CH₃: 2.16 (**5d+5j**), 2.10 (**5g**), 2.10 (**7**), 2.30 (**8**).

Пиразиновый цикл продукта **5a** находится в конформации "искаженная софа" (рисунок). Атомы C₍₆₎ и C₍₇₎ отклоняются от плоскости остальных атомов кольца на 0.23 и 0.59 Å соответственно. Заместитель при атоме C₍₇₎ планарен (среднее отклонение от плоскости не превышает 0,01 Å) и имеет аксиальную ориентацию (торсионный угол N₍₁₎–C₍₆₎–C₍₇₎–C₍₉₎ 95.7(2)°). В кристалле молекулы **5a** образуют бесконечные цепочки за счет межмолекулярных водородных связей N₍₁₎–H_(1N)...O₍₁₎ (–x, –y, 1–z) (расстояние Н...О 2.02 Å, угол N–H...N 179°) и N₍₁₎–H_(2N)...O₍₁₎ (1–x, –y, –z) (Н...О 2.34 Å, N–H...О 145°).



Общий вид молекулы соединения **5a**

Образование изомерных производных хиноксалона-2 можно объяснить тем, что наиболее основная аминогруппа участвует в реакциях как α -присоединения (образование соединений типа **3**), так и амидирования (соединения типа **4**), либо тем, что в молекулах некоторых диаминов **2** различия в основности аминогрупп невелики и уже на первой стадии образуются изомерные интермедиаты типа **3** или **4**. Первое направление подтверждается экспериментом с диамином **2a**: в его реакции с кислотой **1** в этаноле при 20 °С выделен α -аддукт **3a**.

На возможность реализации второго пути указывают следующие данные. В реакции кислоты **1** с *n*-толуидином, основность которого близка к основности *o*-фенилендиамина ($pK_{a0-ФДА} = 4.47$, $pK_{ap-толуид} = 4.39$ [4]), но исключена возможность циклизации, при комнатной температуре образуется 2-(*n*-метиланилино)-3-бензоилпропионовая кислота (**7**).

Т а б л и ц а 3

Длины связей (*d*) в структуре **5a**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
N ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.343(3)	N ₍₁₎ -C ₍₅₎	1.411(3)
N ₍₂₎ -C ₍₈₎	1.389(3)	N ₍₂₎ -C ₍₇₎	1.465(3)
O ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.239(3)	O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎	1.218(3)
C ₍₁₎ -C ₍₈₎	1.384(3)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.385(3)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.385(4)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.386(3)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.386(3)	C ₍₅₎ -C ₍₈₎	1.402(3)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.524(3)	C ₍₇₎ -C ₍₉₎	1.534(3)
C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	1.515(3)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.507(3)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1.386(3)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₆₎	1.390(3)
C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	1.384(4)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	1.394(4)
C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎	1.361(5)	C ₍₁₅₎ -C ₍₁₆₎	1.376(4)

Т а б л и ц а 4

Валентные углы (ω) в структуре 5a

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C ₍₆₎ -N ₍₁₎ -C ₍₅₎	124.3(2)	C ₍₈₎ -N ₍₂₎ -C ₍₇₎	118.9(2)
C ₍₈₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	120.7(2)	C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	120.5(2)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	119.6(3)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	120.0 (2)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₈₎	120.6(2)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -N ₍₁₎	120.9(2)
C ₍₈₎ -C ₍₅₎ -N ₍₁₎	118.5(2)	O ₍₁₎ -C ₍₆₎ -N ₍₁₎	122.7(2)
O ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	120.3(2)	N ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	116.9(2)
N ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₆₎	110.8(2)	N ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₉₎	113.3(2)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₉₎	107.6(2)	C ₍₁₎ -C ₍₈₎ -N ₍₂₎	123.1(2)
C ₍₁₎ -C ₍₈₎ -C ₍₅₎	118.6(2)	N ₍₂₎ -C ₍₈₎ -C ₍₅₎	118.2(2)
C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎ -C ₍₇₎	113.4(2)	O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	120.6(2)
O ₍₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎	120.7(2)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎	118.6(2)
C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	118.8(2)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	122.3(2)
C ₍₁₆₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	118.9(2)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎	120.8(3)
C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	118.9(3)	C ₍₁₅₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₃₎	120.6(3)
C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎ -C ₍₁₆₎	120.3(3)	C ₍₁₅₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₁₁₎	120.5(3)

Т а б л и ц а 5

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры неводородных атомов в структуре 5a

Атом	x	y	z	$U_{(eq)}$
N ₍₁₎	2257(3)	620(2)	3922(1)	45(1)
N ₍₂₎	3430(4)	717(2)	1742(2)	50(1)
O ₍₁₎	-329(3)	-862(2)	3927(1)	53(1)
O ₍₂₎	4830(4)	-1411(2)	692(1)	65(1)
C ₍₁₎	6608(5)	2121(2)	1821(2)	55(1)
C ₍₂₎	7769(5)	2829(2)	2411(2)	61(1)
C ₍₃₎	7119(5)	2811(2)	3506(2)	62(1)
C ₍₄₎	5288(5)	2080(2)	4011(2)	54(1)
C ₍₅₎	4123(4)	1371(2)	3422(2)	41(1)
C ₍₆₎	1299(4)	-211(2)	3462 (2)	44(1)
C ₍₇₎	2470(4)	-405(2)	2366(2)	45(1)
C ₍₈₎	4756(4)	1395(2)	2310(2)	44(1)
C ₍₉₎	4577(4)	-1511(2)	2637(2)	45(1)
C ₍₁₀₎	5713(5)	-1901(2)	1615(2)	45(1)
C ₍₁₁₎	7990(5)	-2892(2)	1762(2)	51(1)
C ₍₁₂₎	9008(5)	-3489(2)	2801(2)	67(1)
C ₍₁₃₎	11103(6)	-4394(3)	2907(3)	82(1)
C ₍₁₄₎	12215(6)	-4682(3)	1949(4)	87(1)
C ₍₁₅₎	11237(6)	-4094(3)	926(3)	88(1)
C ₍₁₆₎	9130(5)	-3207(2)	824(3)	70(1)

Кипячение в спирте указанных соединений приводит к амиду **8**.

Последний с выходом 53% получается также нагреванием кислоты **7** в спирте. Следовательно, кислота **7** является кинетически контролируемым, а соединение **8** – термодинамически контролируемым продуктом реакции. Продукты **7** и **8** при кипячении с диамином **2a** испытывают переаминирование с последующей циклизацией в термодинамически стабильный хиноксалонный цикл. По нашему мнению, эти результаты позволяют предположить, что образование 6-изомера идет через стадию присоединения, тогда как образование 7-изомера может включать и первичную стадию амидирования.

Наши данные хорошо согласуются с результатами исследования реакций ариламидов и эфиров бензоилпировиноградных кислот с *o*-фенилендиамином [5, 6], в которых образуются производные 3-фенацилиденхиноксалона-2, а не бензодиазепинов. В этом случае реакции протекают через первичную стадию аминирования α -кетогруппы, что согласуется с предложенной нами последовательностью стадий в условиях кинетического контроля.

Нами также изучена реакция кислоты **1** с *o*-аминотиофенолом в условиях, идентичных синтезу соединений **5**; полученный продукт **9** по спектральным характеристикам (см. табл. 1) является 2-фенацилбензо-1,4-тиазином-3, а не производным бензотиазепина, как утверждалось в работе [7]. Первичность стадии нуклеофильного α -присоединения меркаптогруппы в этом случае является очевидной [8], что служит косвенным подтверждением предложенной схемы реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в растворах DMCO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получены на спектрометре Specord IR-75 для таблеток КВг и растворов в CCl_4 . Масс-спектр записан на приборе Finnigan MAT INCOS 50 (70 эВ). Контроль за ходом реакций и степенью чистоты продуктов осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе этилацетат–хлороформ, 1 : 4

2-(*o*-Аминофениламино)-3-бензоилпропионовая кислота (3a). Раствор 0.44 г (2.5 ммоль) кислоты **1**, 0.3 г (2.5 ммоль) диамина **2a** в 10 мл этанола перемешивают при комнатной температуре 30–40 мин и получают 0.49 г кислоты **3a**.

3-Фенацилхиноксалон-2 (5a). А. Раствор 1 г (5.6 ммоль) кислоты **1**, 0.61 г (5.6 ммоль) диамина **2a** в 20 мл этанола кипятят 1 ч. Выпавший осадок кристаллизуют из этилацетата. Получают 0.92 г продукта **5a**.

Соединения **5b–j** получают аналогично из соответствующих аминов **2b–j**.

Б. Раствор 1 г (5.6 ммоль) кислоты **1**, 0.61 г (5.6 ммоль) диамина **2a** и 0.5 мл уксусной кислоты в 20 мл этанола кипятят 1 ч. Выпавший осадок кристаллизуют из этилацетата. Получают 0.88 г продукта **5a**.

В. Раствор 1 г (5.6 ммоль) кислоты **1** в 10 мл этанола добавляют к раствору 0.2 г гидроксида натрия в 2 мл этанола и 0.61 г (5.6 ммоль) диамина **2a** в 2 мл этанола. Смесь кипятят 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат разбавляют водой, подкисляют уксусной кислотой, выделяя дополнительное количество продукта. Всего получают 0.85 г продукта **5a**.

Г. Раствор 1 г кислоты **3a** в 10 мл этанола кипятят 1 ч. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из этилацетата. Получают 0.55 г хиноксалона **5a**.

Д. Раствор 1.2 г (4.6 ммоль) кислоты **7** (см. ниже) и 0.5 г (4.6 ммоль) диамина **2a** в 10 мл этанола кипятят 1 ч. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из этилацетата. Получают 0.6 г хиноксалона **5a**.

Аналогично синтезируют продукт **5a** из амида **8**. Смешанные пробы образцов

соединения **5a**, полученных по разным методикам, не дают депрессии температуры плавления.

2-(*n*-Метилфениламино)-3-бензоилпропионовая кислота (7). Смесь 1.5 г (8.4 ммоль) кислоты **1**, 0.9 г (8.4 ммоль) *n*-толуидина в 15 мл этанола перемешивают 30–40 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из хлороформа. Выход 1.9 г.

N-(4-Метилфенил)амид бензоилакриловой кислоты (8). А. Смесь 1.5 г (8.4 ммоль) кислоты **1**, 0.9 г (8.4 ммоль) *n*-толуидина и 1.2 мл триэтиламина в 11 мл этанола кипятят 30 мин. Образовавшийся амид **8** отфильтровывают и кристаллизуют из этанола. Получают 1.18 г продукта **8**.

Б. При кипячении 1 г (3.5 ммоль) продукта **7** в 10 мл этанола в течение 1–1.5 ч получают 0.49 г амида **8** (из этанола), не дающего депрессии т. пл. с образцом, полученным по методике А.

2-Фенацилбензо-1,4-тиазиин-3 (9). Раствор 1.5 г (8.5 ммоль) кислоты **1**, 1.06 г (8.5 ммоль) *o*-тиоаминофенола и 0.5 мл уксусной кислоты в 10 мл этанола перемешивают при комнатной температуре 15–20 мин. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из этанола. Получают 1.8 г продукта **9**.

Рентгеноструктурное исследование соединения 5a. Кристаллы **5a** (C₁₆H₁₄N₂O₂) триклинные. При 20 °С $a = 5.201(1)$, $b = 11.255(4)$, $c = 12.337(4)$ Å, $\alpha = 77.11(3)^\circ$, $\beta = 89.26(2)^\circ$, $\gamma = 82.98(2)^\circ$, $V = 698.6(4)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.266$ г/см³, пространственная группа *P*1, $Z = 2$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2451 независимых отражений ($R_{\text{ind}} = 0.004$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PS (λ MoK $_{\alpha}$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS [9]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника» с фиксированным $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ неводородного атома, связанного с данным атомом водорода. Уточнение по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов проведено до $\omega R_2 = 0.1486$ ($R_1 = 0.051$ по 1242 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.908$). Координаты неводородных атомов приведены в табл. 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Н. Колос, В. Д. Орлов, Д. Ариса, О. В. Шишкин, Ю. Т. Стручков, Н. П. Воробьева, *ХТС*, 87 (1996).
2. Н. Н. Колос, В. Д. Орлов, В. А. Чебанов, О. В. Шишкин, В. П. Кузнецов, А. Ю. Куликов, *ХТС*, 978 (1996).
3. С. М. Десенко, В. Д. Орлов, *Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов*, Фолио, Харьков, 1998.
4. D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in aqueous solution*, Plenum Press, New York, 1965, 473.
5. Ю. С. Андрейчиков, А. П. Козлов, Л. Н. Курдина, *ЖОрХ*, **20**, 826 (1984).
6. Ю. С. Андрейчиков, С. Г. Питиримова, С. П. Тендрякова, Р. Ф. Сараева, Т. Н. Токмакова, *ЖОрХ*, **14**, 169 (1978).
7. U. C. Pant, V. S. Craug, M. Chugh, *Indian J. Chem. Sec. B.*, **28**, 947 (1989).
8. Ф. Кери, Р. Сандберг, *Углубленный курс органической химии*, пер. с англ. под ред. проф. В. М. Потапова, Химия, Москва, 1981, **1**, 188.
9. 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. 02. 1994.

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина,
Харьков 61077, Украина
e-mail: desenko@univer.kharkov.ua

Поступило в редакцию 14.07.99
После переработки 23.03.2000