

2,5-disubstituted thiazolin-4-ones thus obtained exist in keto-enolic tautomer forms. The synthesized compounds exhibit slightly expressed borms antibacterial activity.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Reeve W., Barron E. R.* — *J. Org. Chem.*, 1975, vol. 40, № 13, p. 1917.
2. *Reeve W., Mc Kee J. R., Brown R., Lakshmanan S., Mc Kee G. A.* — *Can. J. Chem.*, 1980, vol. 58, № 5, p. 485.
3. *Chabrier P., Renard H., Smarzewska K.* — *Bull. soc. chim. France*, 1949, № 45, p. 237.
4. *Степанов Ф. Н., Мусеева З. З.* — *ЖОХ*, 1955, т. 25, № 6, с. 1170.
5. *Jensen K. A., Grossland S.* — *Acta Chem. Scand.*, 1963, vol. 17, № 1, p. 144.
6. *Oae S., Tagaki W., Ohno A.* — *Tetrah.*, 1964, vol. 20, № 2, p. 417.
7. *Dinesmann A.* — *C. R.*, 1905, vol. 141, p. 201.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 688—693 (1986 г.)*

УДК 548.737

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРИГАЛОИДМЕТИЛ-КАРБИНОЛОВ

#### II. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 2-МЕТИЛ-5-ФЕНИЛТИАЗОЛИНОНА-4

Л. Х. ГАЛСТЯН, А. А. КАРАПЕТЯН, А. О. ГУКАСЯН,  
А. А. АВETИСЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

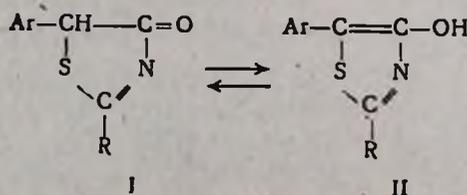
Ереванский государственный университет  
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1986

Проведено рентгенструктурное исследование 2-метил-5-фенилтиазолинона-4 и установлена геометрия и конфигурация его молекулы. Показано, что в кристалле соединение существует в ОН-форме и молекулы расположены в виде centrosymmetric димеров с водородными связями N...HO длиной 2,70 Å, а ароматическое кольцо повернуто в отношении гетероцикла на 10°.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что в растворах 2,5-дизамещенных тиазолинонов-4, полученных реакцией арилтрихлорметилкарбинолов с тиоамидами кислот, существует keto-enolic таутомерия, и сдвиг в сторону той или иной формы можно осуществить, используя стабилизирующие свойства растворителей [1].



С целью получения сведений о геометрии и конформации молекул, а также определения преобладающей таутомерной формы в 2,5-дизамещенных тиазолинонах-4 нами проведено рентгеноструктурное исследование модельного 2-метил-5-фенилтиазолинона-4 ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ).

Геометрия молекулы с нумерацией атомов\* и длинами связей показана на рис. 1. Валентные углы приведены в табл. 2.

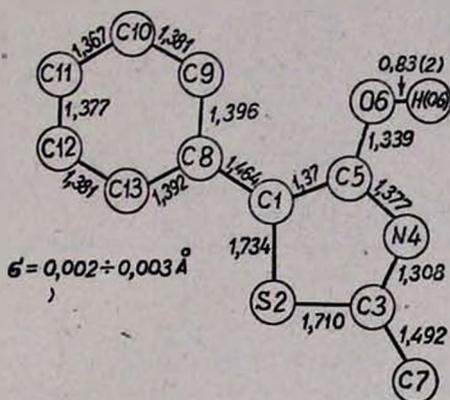


Рис. 1. Геометрия молекулы с нумерацией атомов и длинами связей.

Локализация атома водорода на валентном расстоянии от атома O(6) и отсутствие дополнительного максимума в разностном синтезе электронной плотности вблизи атома C(1), наличие которого свидетельствовало бы о реализации таутомерной формы I, показывают, что в твердом состоянии соединение существует в ОН-форме (таутомерная форма II). Об этом, в частности, свидетельствуют также геометрические параметры молекулы. Так, в обеих возможных таутомерных структурах атом C(5) имеет  $sp^2$ -гибридизацию, а сумма валентных углов атома C(1) равна  $360^\circ$ , что подтверждает его  $sp^2$ -гибридизацию. Следовательно, связь C(1)—C(5) имеет двойной характер, и ее длина 1,370 (2) Å находится в интервале аналогичных значений, найденных для тиазоловых фрагментов [2].

Длины связей с участием атома N(4), а именно, C(3)=N(4) 1,308(2) и N(4)—C(5) 1,377(2) Å также находятся в хорошем согласии как с анализируемыми в работе [2] аналогичными значениями, так и со стандартными величинами для третичного атома азота [3]. Остальные геометрические параметры 5-членного гетероцикла также в пределах  $3\sigma$  сопоставимы с аналогичными значениями, найденными ранее для тиазолов [2]. Длина связи C(5)—O(6) 1,339(2) Å близка к типичному для группы C( $sp^2$ )—ОН значению 1,345 Å [4]. Остальные геометрические параметры структуры имеют ожидаемые значения.

В исследованной структуре тиазоловый фрагмент и бензольное кольцо плоские (максимальное индивидуальное отклонение атомов от соответствующих среднеквадратичных плоскостей циклов не превышает 0,012 Å) и образуют друг с другом двугранный угол  $10^\circ$ .

\* Принятая при описании структуры нумерация атомов отличается от химической.

В кристалле активный атом водорода Н(О6) участвует в образовании межмолекулярной Н-связи О(6) — Н(О6)... N(4) (2 — x, — y, 1 — z) (О... N 2,705(2), О — Н 0,83(2), Н... N 1,88(2) Å, О — Н — N 171(2)°); за счет пары таких связей молекулы образуют димеры вокруг центров симметрии в 1, 0, 1/2 (рис. 2). Судя по ее длине, эта Н-связь имеет нормальную прочность [5].

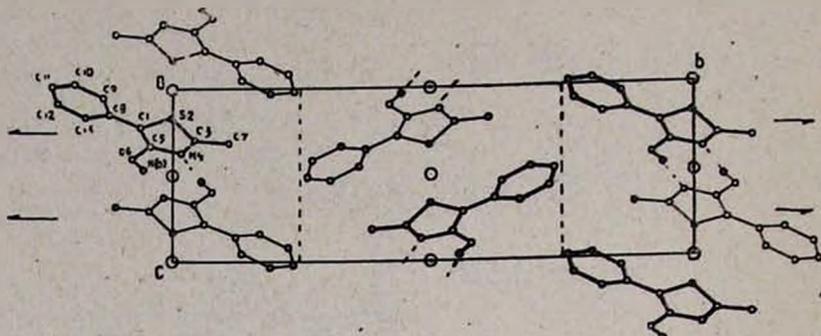


Рис. 2. Проекция bc структуры. Нумерованы только базисные атомы. Пунктирными линиями показаны Н-связи.

Таким образом, настоящее исследование доказывает, что в кристалле 2,5-дизамещенные тиазолиноны-4 существуют в ОН-форме.

Рентгеновский эксперимент проведен на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор).

Бледно-желтые кристаллы 2-метил-5-фенилтиазолинона-4, полученные из раствора в смеси хлороформ-ацетон [1], моноклинные:  $a = 5,6962(3)$ ,  $b = 22,0111(2)$ ,  $c = 7,6455(6)$  Å,  $\beta = 105,096(4)^\circ$ ,  $V = 925,6(1)$ , Å<sup>3</sup>.  $M = 191,3$ ,  $d_{\text{плотн.}} = 1,37$  г/см<sup>3</sup>,  $z = 4$ , пространственная группа P2<sub>1</sub>/c.

Интенсивности 2029 независимых отражений в области  $1^\circ \leq \theta \leq 34^\circ$  измерены методом  $\theta/2\theta$ -сканирования. В структурных расчетах, выполненных на ЭВМ „ECLIPSE S/200“ по программам INEXIL [6] использовано 1837 отражений с  $F^2 \geq 5\delta$ , поглощение не учитывали. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, положения которых локализованы в разностном синтезе электронной плотности, включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0,035$  и  $R = 0,042$ . Координаты и параметры температурных факторов приведены в табл. 1.

Координаты атомов ( $\times 10^5$  для неводородных атомов и  $\times 10^3$  для атомов H) и их температурные параметры

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
C (1)	49832 (27)	-6356 (19)	21968 (19)	2,86 (6)	3,24 (6)	3,09 (6)	0,09 (5)	0,56 (5)	-0,06 (5)
C (2)	30535 (7)	-149 (2)	16752 (5)	3,18 (1)	3,54 (2)	3,58 (1)	-0,15 (1)	-0,13 (1)	-0,04 (1)
C (3)	52300 (30)	4517 (7)	29632 (19)	3,59 (7)	3,25 (6)	3,09 (6)	0,19 (5)	0,55 (5)	-0,22 (5)
N (4)	72628 (24)	1738 (6)	37403 (17)	2,99 (5)	3,22 (5)	3,59 (5)	0,34 (4)	0,38 (4)	0,13 (4)
C (5)	71289 (27)	-4355 (7)	33169 (20)	2,78 (6)	3,23 (6)	3,44 (6)	0,16 (5)	0,49 (5)	-0,05 (5)
O (6)	90495 (20)	-7914 (5)	40209 (17)	2,82 (5)	3,64 (5)	6,08 (7)	-0,09 (4)	-0,42 (4)	0,84 (4)
C (7)	48137 (36)	11135 (8)	31781 (24)	5,40 (9)	3,09 (7)	4,50 (8)	-0,30 (7)	0,67 (7)	-0,28 (6)
C (8)	42737 (28)	-12390 (7)	14382 (20)	2,98 (6)	3,42 (6)	3,04 (6)	0,40 (5)	0,70 (5)	0,11 (5)
C (9)	18821 (32)	-13602 (8)	4707 (27)	3,06 (7)	4,26 (8)	5,84 (9)	0,06 (6)	0,12 (7)	1,11 (7)
C (10)	12376 (34)	-19192 (9)	-3317 (30)	3,68 (8)	4,83 (9)	6,3 (1)	0,64 (7)	-0,20 (7)	1,33 (8)
C (11)	29143 (38)	-23728 (8)	-1921 (25)	5,34 (9)	3,46 (7)	4,67 (9)	0,82 (7)	0,55 (7)	0,66 (6)
C (12)	52700 (34)	-22664 (8)	7916 (27)	4,55 (9)	3,27 (7)	5,32 (9)	-0,26 (6)	0,62 (7)	-0,06 (7)
C (13)	59453 (32)	-17105 (8)	16064 (24)	3,45 (7)	3,61 (7)	4,41 (7)	0,18 (6)	0,18 (6)	-0,03 (6)
Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{изо}$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{изо}$
H (06)	988 (5)	57 (1)	534 (3)	8,1 (6)	H (7A)	561 (5)	125 (1)	428 (4)	10,4 (7)
H (7B)	491 (5)	134 (1)	225 (3)	7,8 (6)	H (7C)	331 (5)	121 (1)	337 (3)	9,2 (7)
H (9)	78 (4)	-108 (1)	36 (3)	6,7 (5)	H (10)	-48 (4)	-198 (1)	-98 (3)	6,6 (5)
H (11)	247 (3)	-275 (1)	-79 (2)	4,5 (4)	H (12)	637 (4)	-257 (1)	87 (3)	5,6 (5)
H (13)	754 (3)	-164 (1)	224 (2)	4,1 (4)					

Валентные углы  $\omega$  ( $^\circ$ ) (градус)

Угол	$\omega$ ( $^\circ$ )	Угол	$\omega$ ( $^\circ$ )
S (2) C (1) C (5)	107,4 (1)	N (4) C (5) O (6)	119,1 (1)
S (2) C (1) C (8)	122,1 (1)	C (1) C (8) C (9)	120,9 (1)
C (5) C (1) C (8)	130,5 (1)	C (1) C (8) C (13)	121,9 (1)
C (1) S (2) C (3)	91,1 (1)	C (9) C (8) C (13)	117,1 (2)
S (2) C (3) N (4)	113,8 (1)	C (8) C (9) C (10)	121,0 (2)
S (2) C (3) C (7)	122,5 (1)	C (9) C (10) C (11)	121,1 (2)
N (4) C (3) C (7)	123,6 (1)	C (10) C (11) C (12)	118,7 (2)
C (3) N (4) C (5)	111,1 (1)	C (11) C (12) C (13)	120,9 (2)
C (1) C (5) N (4)	116,5 (1)	C (8) C (13) C (12)	121,0 (2)
C (1) C (5) O (6)	124,5 (1)	C (5) O (6) H (06)	106 (1)

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՖԵՆԻԼԹԻԱԶՈՒՆՈՆ-4-Ի ԲՅՈՒՐԵՂԱԿՄԵ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Լ. Խ. ԳԱԼՍՏԻԱՆ, Հ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ, Ա. Հ. ՉՈՒԿԱՍԻԱՆ,  
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ և ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Մոլեկուլի երկրաչափության և կոնֆիգուրացիայի որոշման նպատակով իրականացված է 2-մեթիլ-5-ֆենիլթիազոլինոն-4-ի ռենտգենկառուցվածքային հետազոտությունը: Ցույց է տրված, որ բյուրեղում, ի տարբերություն լուծույթ-նեթի, միացությունը գոյություն ունի OH-ձևով:

## THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 2-METHYL-5-PHENYLTHIAZOLINONE-4

L. Kh. GALSTIAN, H. A. KARAPETIAN, A. H. CHOUKASSIAN,  
A. A. AVETISSIAN and Yu. T. STRUCHKOV

A complete X-ray structure study of 2-methyl-5-phenylthiazolinone-4 has been carried out and the geometry and conformation of its molecule have been established.

It has been demonstrated that in crystals the compound exists in the OH-form and the molecules are situated in the form of centrosymmetrical dimers with hydrogen bonds N...HO of 2.70 Å length, while the aromatic ring is turned over by an angle of 10° as regards to the heterocycle.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 685.
2. Caranoni P. C., Reboul I. P. — Acta Crystallogr., 1982, vol. 38, № 4, p. 1255.
3. Bayer E., Hafellinger G. — Chem. Ber., 1966, vol. 99, № 5, p. 1689.

4. Tables of Interatomic distances and configurations in molecules and ions. Ed. L. E. Sutton, London, 1965, p. 288.
5. Hamilton W. C., Ibers I. A. — Hydrogen bonding in solids. New York, 1968, p. 324.
6. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 698—700 (1986 г.)

УДК 548.737

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-АНИЛИНО (*n*-ИЗО-ПРОПОКСИФЕНИЛ)СУКЦИНИМИДА

А. А. КАРАПЕТЯН, Н. С. БУЮКЯН, С. А. АВЕТИСЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 25 VI 1985

Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование N-анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимида. Кристаллы моноклинные:  $a = 11,790(1)$ ,  $b = 8,587(1)$ ,  $c = 17,907(1)$ ,  $\beta = 108,247(6)$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК. Сукцинимидный фрагмент плоский и образует двугранные углы  $92,4$  и  $96,6^\circ$ , соответственно, с плоскостями Ph-колец *изо*-пропоксифенильного и анилинового фрагментов. В кристалле образуются спирали молекул вдоль  $b$  за счет слабых H-связей.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.

В ИТОХ АН АрмССР проводится систематический поиск эффективных противосудорожных препаратов в ряду производных сукцинимидов [1, 2]. Так, в частности, один из представителей этого ряда — пуфемид (*n*-изо-пропоксифенилсукцинимид) [3] уже применяется в медицинской практике как эффективный противоэпилептический препарат. С целью установления молекулярной геометрии ключевых соединений этого ряда и связи строения-биоактивность, в которой, по-видимому, немаловажную роль играют пространственные параметры молекул, нами продолжают исследования строения этих соединений методом рентгеноструктурного анализа [4]. В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного исследования N-анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимида (III), полученного взаимодействием *n*-изо-пропоксифенилэтантарного ангидрида (I) с фенилгидразином (II). По литературным данным [5], при взаимодействии 5-членных циклических ангидридов с производными гидразина, в зависимости от характера заместителей в них, образуются либо соответствующие имиды, либо пипридазиндионы-3,6. Электроноакцепторное действие фенильного кольца, понижающее нуклеофильность  $\alpha$ -атома азота в гидразине, приводят к образованию соединения III, а не IV.