

Н. Н. Колос, Е. Н. Юрченко, В. Д. Орлов, С. В. Шишкина,
О. В. Шишкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИКЕТОНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ
1,4-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

Взаимодействием арилбис(5,5-диметилциклогександион-1,3-ил-2)метанов с *o*-фенилендиамином и *o*-аминофенолом получены 3,3-диметил-11-арил-2,3,4,5,10,11-гексагидробензо[*b,e*]-1,4-дiazепин-1-оны и 3,3,6,6-тетраметил-9-арил-10-(2-оксифенил)-2,4,5,7,9-декагидроакридин-1,8-дионы соответственно. Предложен однореакторный метод синтеза производных гексагидробензо[*b,e*]-1,4-дiazепин-1-онов; структура первого члена этого ряда доказана с помощью РСА.

Ключевые слова: *o*-аминофенол, арилбис(5,5-диметилциклогександион-1,3-ил-2)метаны, гексагидробензо[*b,e*]-1,4-дiazепин-1-оны, декагидроакридин-1,8-дионы, димедон, *o*-фенилендиамин, циклоконденсация.

В циклических 1,5-дикетонах положение карбонильных групп определяет исключительно легкую их циклизацию и делает удобной основой для синтеза азот-, кислород- и серосодержащих гетероциклов [1, 2].

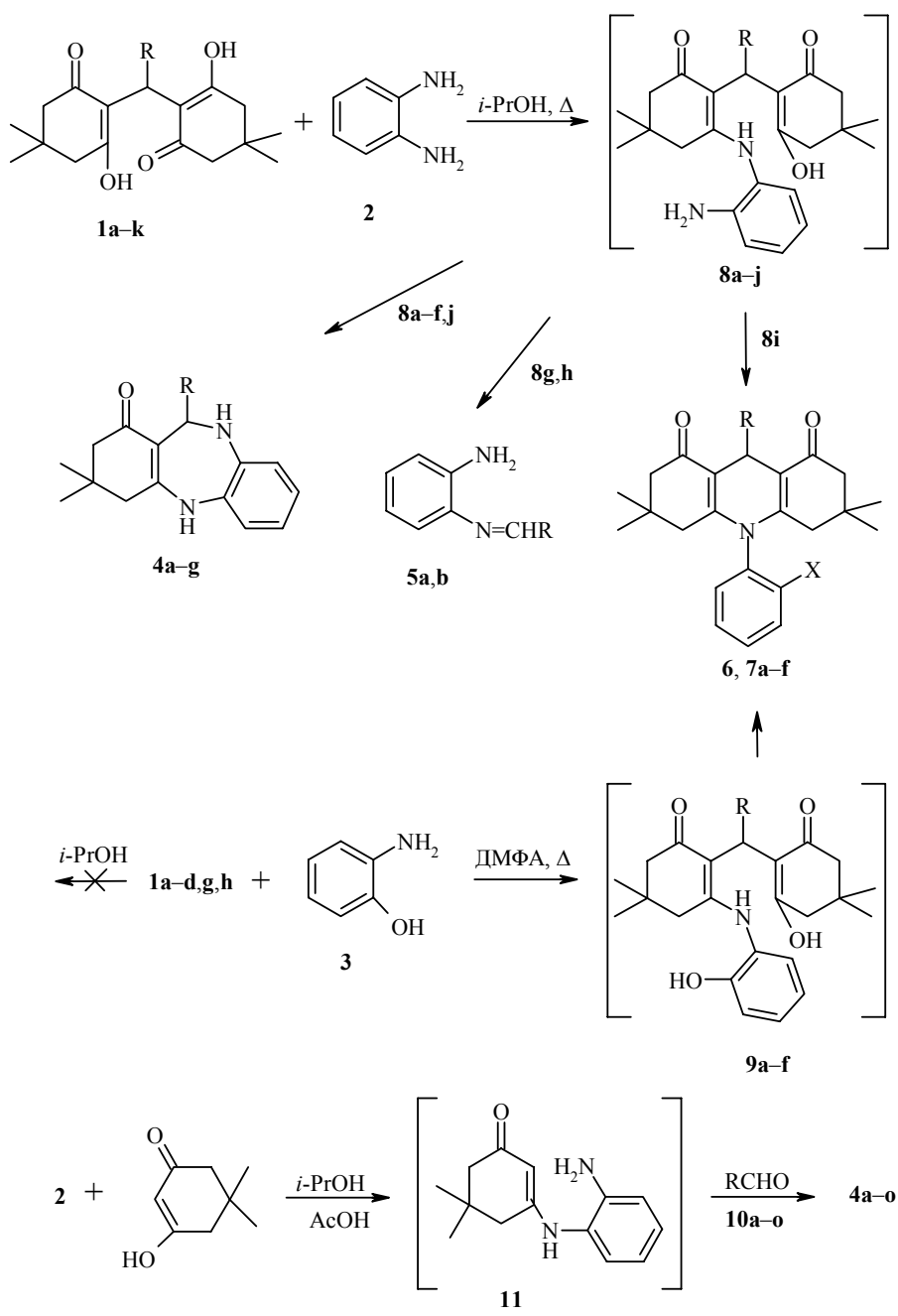
Цель настоящей работы – изучение реакционной способности аддуктов Михаэля **1a–j** [3, 4], полученных из димедона и ароматических альдегидов или фурфурола (аддукт **1j**), по отношению к бидентатным нуклеофилам – *o*-фенилендиамину **2** и *o*-аминофенолу **3**. Циклические тетракетоны **1a–j** существуют в енольных формах, что делает их структурно-близкими α,β -ненасыщенным кетонам, реакционная способность которых по отношению к 1,4-динуклеофилам была изучена ранее [5, 6].

На направленность взаимодействия соединений **1a–i** с *o*-фенилендиамином **2** при кипячении этих реагентов в 2-пропанол (методика А) влияет электронный характер заместителей в R. Так, из тетракетонов **1a** (R = Ph) и **1b–f** (электроноакцепторные заместители в R: 4-F, 4-Cl, 4-Br, 4-NO₂) получены соответствующие гексагидробензодиазепиноны **4a–f**.

При наличии в R электронодонорных заместителей (4-OMe, 4-NMe₂, 2-OH) у соединений **1g–i** имеет место либо распад последних (в случае тетракетонов **1g,h**) с образованием соответствующих азометиннов **5a,b**, либо превращение в декагидроакридиндион **6** (из тетракетона **1i**). Из гетарилзамещенного тетракетона **1j** (R = фурил-2) получен гексагидробензодиазепинон **4j**.

В указанных выше условиях (методика А) тетракетоны **1a–d,g,h** не реагировали с *o*-аминофенолом **3**. Лишь при кипячении этих реагентов в ДМФА были получены с хорошими выходами продукты взаимодействия – декагидроакридиндионы **7a–f**.

Полученные результаты позволяют представить взаимодействие соединений **1** с бинуклеофилами **2, 3** следующим образом.



1, 4, 7-10 a R = Ph, **b** R = 4-FC₆H₄, **c** R = 4-ClC₆H₄, **d** R = 4-BrC₆H₄;
1, 4, 8, 10 e R = 4-O₂NC₆H₄, **f** R = 3-O₂NC₆H₄, **g** R = 4-MeOC₆H₄, **h** R = 4-Me₂NC₆H₄,
i R = 2-HOC₆H₄, **j** R = фурил-2; **4, 10 k** R = 2-HO-3-MeOC₆H₃, **l** R = тиенил-2,
m R = 5-нитротенил-2, **n** R = PhCO, **o** R = 4-O₂NC₆H₄CO; **5a, 7e, 9e** R = 4-MeOC₆H₄;
5b, 7f, 9f R = 4-Me₂NC₆H₄; **6** X = NH₂; **7a-f** X = OH

Образование продуктов типа **4**, **6**, **7** включает стадию нуклеофильного присоединения по β -положению еноновой системы, в которой принимает участие аминогруппа соединений **2**, **3**. Дальнейшее превращение промежуточных енаминов **8**, **9** может проходить двумя путями. Первый включает нуклеофильную атаку sp^3 -гибридного центра первичной аминогруппой с элиминированием молекулы димедона, тогда как второй – атаку по активированной виниленовой связи электронной парой енаминного атома азота с формированием акридинового ядра. Наличие заместителей, увеличивающих частичный положительный заряд на sp^3 -гибридном центре, способствует формированию diazepинового цикла. Образование акридинов является следствием уменьшения заряда на sp^3 -гибридном атоме углерода (синтез продукта **6**) либо низкой нуклеофильности соседнего нуклеофильного центра (синтез продуктов **7a–f**).

В условиях однореакторного синтеза с участием *o*-фенилендиамина, димедона и альдегидов **10a–o** единственными продуктами были гексагидробензодиазепиноны **4**. Так, при кипячении димедона с диамином **2** в 2-пропанол в течение 30–40 мин в присутствии каталитических количеств $AsOH$ с последующим добавлением в реакционную смесь ароматического альдегида **10a–o** (методика Б) были синтезированы соединения **4a–o**. Этим же методом получены diaзепины **4g–i**, содержащие электронодонорные группы в R, а также продукты **4n, o** с заместителем $AgCO$ в положении 11 (в реакционную смесь вместо альдегидов вводили соответствующие глиоксали). Соединения **4a–o** в условиях однореакторного синтеза получают с лучшими выходами (табл. 1), а время реакции существенно сокращается (см. экспериментальную часть). Промежуточный енамин **11** в этих условиях нами не выделялся, но факт его присутствия подтвержден в работе [7]. Образование енамина определяет направленность всего процесса, так как в экспериментах с одновременным участием диамина **2**, димедона и ароматического альдегида **10** были получены исключительно 2-арилбензимидазолы, т. е. скорость взаимодействия диамина с альдегидом выше скорости образования енамина, что хорошо согласуется с нашими данными [8]. Состав и строение соединений **4a–o**, **6**, **7a–f** подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР 1H спектров (табл. 1 и 2); в случае соединения **4a** – также данными РСА (рисунок и табл. 3–5).

Согласно данным РСА, продукт **4a** является 3,3-диметил-11-фенил-2,3,4,5,10,11-гексагидродибензо[*b,e*]-1,4-дiazепин-1-оном. В независимой части элементарной ячейки кристалла соединения **4a** находятся две молекулы (I и II), которые различаются конформацией циклогексенового фрагмента. Шестичленное кольцо в молекуле I имеет форму искаженного *кресла*. Отклонение атомов C(8) и C(9) от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляет 0.52 и 0.13 Å соответственно.

В молекуле II циклогексеновый фрагмент находится в конформации *софа*. Отклонение атома C(8') от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляет 0.65 Å.

Характеристики соединений 4, 6, 7

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, % N	Т. пл., °C	ИК спектр, ν , cm^{-1}		Выход, % (метод)
				C=O	NH	
4a	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	<u>8.29</u> 8.81	251–252	1628	3318, 3292	65 (А), 70 (Б)
4b	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{FN}_2\text{O}$	<u>8.30</u> 8.33	237–239	1608	3245, 3303	55 (А), 63 (Б)
4c	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$	<u>8.18</u> 7.94	239–240	1620	3288, 3233	71 (А), 74 (Б)
4d	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$	<u>7.35</u> 7.05	241–242	1638	3235, 3303	60 (А), 64 (Б)
4e	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>12.00</u> 11.57	274–275	1627	3353, 3280	80 (А), 86 (Б)
4f	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>11.44</u> 11.57	144–146	1635	3235, 3315	70 (А), 73 (Б)
4g	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>8.12</u> 8.04	203–205	1615	3246, 3315	60 (Б)
4h	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$	<u>11.01</u> 11.63	228–230	1640	3240, 3310	64 (Б)
4i	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>8.20</u> 8.38	164–166	1650	3250, 3305	70 (Б)
4j	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>7.99</u> 7.69	216–218	1630	3236, 3303	68 (Б)
4k	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>9.19</u> 9.09	269–270	1622	3350, 3285	52 (А), 60 (Б)
4l	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$	<u>8.69</u> 8.64	227–229	1635	3265, 3303	62 (Б)
4m	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	<u>11.76</u> 11.38	243–245	1635	3285, 3347	68 (Б)
4n	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>8.34</u> 8.09	233–234	1678	3360, 3303	75 (Б)
4o	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$	<u>10.84</u> 10.74	210–212	1675	3370, 3320	65 (Б)
6	$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>5.96</u> 6.14	205–206	1620, 1648	3465, 3370	60 (А)
7a	$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_3$	<u>3.00</u> 3.17	244–246	1622, 1649	3610	64
7b	$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{FNO}_3$	<u>2.95</u> 3.05	298–300	1620, 1642	3610	65
7c	$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3$	<u>3.15</u> 2.94	286–288	1622, 1643	3610	67
7d	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3$	<u>2.89</u> 2.69	283–284	1625, 1640	3610	65
7e	$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NO}_4$	<u>2.91</u> 2.97	260–262	1620, 1645	3610	72
7f	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>5.54</u> 5.78	290–291	1624, 1650	3612	68

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (КССВ, J , Гц)								
	CH_3 , с (ΣH)	CH_3 , с (ΣH)	$\text{C}_{(4)}\text{H}_2$ (1H_A , д, 1H_B , д, $J = 16.0$)	$\text{C}_{(2)}\text{H}_2$ (2H , д, $J = 16.2$)	$\text{N}_{(10)}\text{H}$ (1H , с)	$\text{N}_{(5)}\text{H}$ (1H , с)	$\text{C}_{(11)}\text{H}$ (с или $\text{C}_{(9)}\text{H}$) (ΣH)	OH , NH_2 , OCH_3 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, с (OCH_3)	$\text{H}_{\text{аром}}$, м (ΣH)
4a	1.08 (3)	1.14 (3)	2.10, 2.18	2.56	6.17	8.75	5.65 (1)		6.55–7.25 (9)
4b	1.03 (3)	1.07 (3)	2.03, 2.20	2.60	6.07	8.70	5.65 (1)		6.49–7.16 (8)
4c*	1.07 (3)	1.15 (3)	2.10, 2.20	2.55	4.39	6.72	5.90 (1)		6.40–7.10
4d	1.03 (3)	1.08 (3)	2.04, 2.22	2.50	6.03	8.63	5.63 (1)		6.42–7.25 (8)
4e	1.08 (3)	1.15 (3)	2.10, 2.20	2.58	6.36	8.96	5.77 (1)		6.52–8.00 (8)
4f	1.05 (3)	1.17 (3)	2.03, 2.24	2.60	6.21	8.75	5.80 (1)		6.45–8.00 (8)
4g	1.05 (3)	1.11 (3)	2.05, 2.20	2.56	5.90	8.55	5.65 (1)	3.66 (3)	6.49–7.39 (8)
4h	1.01 (3)	1.05 (3)	2.05, 2.15	2.54	5.98	8.61	5.55 (1)	2.52 (6)	6.40–6.93 (8)
4i	1.05 (3)	1.10 (3)	2.04, 2.19	2.55	5.85	8.75	5.30 (1)	9.63 (1)	6.39–6.91 (8)
4k	1.05 (3)	1.11 (3)	2.03, 2.20	2.70	5.85	8.70	5.50	8.95 (1), 3.62 (3)	6.16–6.93 (7)
4j*	1.09 (3)	1.17 (3)	2.02, 2.16	2.62	4.43	6.75	5.10 (1)		6.20–7.15 (7)

4l	1.01 (3)	1.04 (3)	2.05, 2.21	2.50	6.10	8.70	5.90 (1)		6.60–7.09 (7)
4m	1.02 (3)	1.05 (3)	2.04, 2.24	2.58	6.40	8.92	5.91 (1)		6.68–7.05 (6)
4n	0.88 (3)	1.35 (3)	2.02, 2.18	2.50	6.17	8.84	6.17 (1)		6.40–7.95 (9)
4o	0.84 (3)	1.05 (3)	2.00, 2.19	2.55	6.22	8.90	6.17 (1)		6.49–8.37 (8)
6	0.88 (6)	0.98 (6)	–**	2.24 (4H, c)			5.28 (1)	3.93 (2), 9.42 (1)	6.77–7.26 (8)
7a	0.68 (3), 0.87 (3)	0.72 (6)	1.60–2.20 (8H, m)				5.03 (0.5), 4.93 (0.5)	10.45 (0.5), 10.34 (0.5)	7.00–7.54 (9)
7b	0.70 (6)	0.87 (6)	1.70–2.20 (8H, m)				4.99 (1)	9.99 (1)	6.93–7.27 (8)
7c	0.68 (3), 0.87 (3)	0.73 (6)	1.70–2.20 (8H, m)				5.01 (0.5), 4.91 (0.5)	10.45 (0.5), 10.34 (0.5)	6.95–7.52 (8)
7d	0.70 (3), 0.87 (3)	0.73 (6)	1.70–2.20 (8H, m)				5.01 (0.5), 4.91 (0.5)	10.43 (0.5), 10.33 (0.5)	7.00–7.45 (8)
7e	0.68 (3), 0.87 (3)	0.72 (6)	1.65–2.20 (8H, m)				4.88 (1)	10.40 (1), 3.69 (3)	6.95–7.45 (8)
7f	0.69 (3), 0.87 (3)	0.72 (6)	1.60–2.10 (8H, m)				4.85 (0.5), 4.95 (0.5)	10.20 (0.5), 10.27 (0.5), 2.80 (6)	6.50–7.38 (8)

* Спектры измерены в CDCl₃ (соединение **4c,j** и **6**) и ДМСО-d₆ (остальные соединения).

** δ, м. д.: 1.83 (2H, д, *J* = 18), 2.19 (2H, д, *J* = 18).

Диазепиновый цикл в обеих молекулах имеет форму, промежуточную между *твист-креслом* и *твист-ванной*. Отклонения атомов N(2) и C(13) от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла 0.84 и 0.33 Å для молекулы I, 1.01 и 0.55 Å для молекулы II соответственно.

Фенильный заместитель при атоме C(12) (рисунок) имеет аксиальную ориентацию (в молекуле I торсионный угол C(6)–C(11)–C(12)–C(16) 96.2(2)°, в молекуле II – 84.1(2)°) и развернут относительно связи C(11)–C(12) (в молекуле I торсионный угол C(11)–C(12)–C(16)–C(21) 44.9(3)° и в молекуле II – 29.4(3)°).

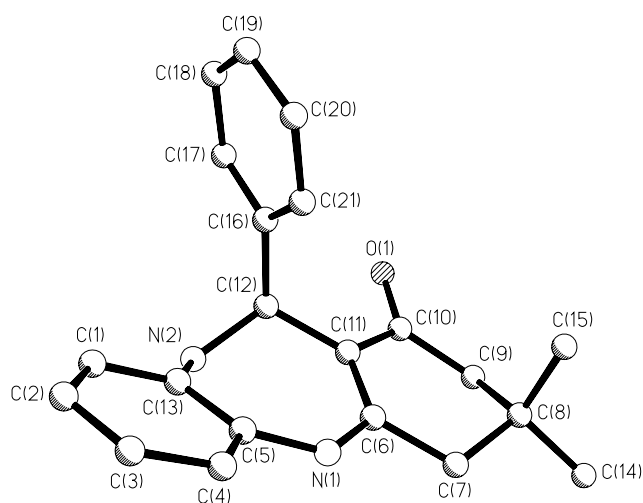
Образование межмолекулярной водородной связи N(1')–H(1N')...O(1) (1–*x*, *y*–0.5, 0.5–*z*) (H'...O 2.11 Å, N'–H'...O 169°) приводит к удлинению связей O(1)–C(10) 1.253(2) (I), 1.254(2) (II), C(6)–C(11) 1.384(3) (I), 1.394(3) Å (II) и укорочению связи C(10)–C(11) 1.448(3) Å (I), 1.439(3) Å (II) по сравнению со средними значениями 1.210, 1.340 и 1.464 Å соответственно. В структуре обнаружены укороченные контакты O(1)...H(12) 2.36 (I) и 2.33 Å (II), H(15B)...C(10) 2.83 (I) и 2.81 (II) и H(15B')...C(6') 2.77 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов O...H 2.45 и H...C 2.87 Å.

Близость спектральных характеристик соединений **4a** и **4b-o** (см. табл. 1, 2) позволяет отнести их к одному изомерному ряду. Так, в их ИК спектрах имеются полосы валентных колебаний енаминной карбонильной группы низкой интенсивности в области 1615–1650 см⁻¹, а также две полосы в области 3230–3350 см⁻¹, отнесенные к валентным колебаниям вторичных аминогрупп.

Более информативны спектры ЯМР ¹H соединений **4**. Положение, форма и интенсивность зарегистрированных сигналов протонов соответствуют указанному на схеме строению гексагидродибензодиазепинонов (табл. 2). Синглеты в области 6.0 и 8.50 м. д., исчезающие в условиях дейтерообмена, отнесены к иминному и енаминному протонам соответственно.

Продукт **6** заметно отличается по спектральным характеристикам от рассмотренных выше соединений типа **4**. В его спектре ЯМР ¹H (табл. 2) сигналы протонов метиленовых и метильных групп имеют вдвое большую интенсивность, дейтерообмену подвергаются не два протона, как в **4** (δ 6.00 и 8.50 м. д.), а три, причем двухпротонный сигнал находится в сильном поле (δ 3.93 м. д.), а однопротонный – в слабом (9.42 м. д.). Первый сигнал отнесен к группе NH₂, а второй – к OH (енольной формы). Имеются существенные отличия и в ИК спектре соединения **6**: в нем наблюдаются две интенсивные полосы поглощения карбонильных групп в области 1620–1650 см⁻¹, а также полосы первичной аминогруппы в интервале 3350–3470 см⁻¹. Все это подтверждает строение продукта **6** как 3,3,6,6-тетраметил-9-(2-оксифенил)-10-(2-аминофенил)-2,4,5,7,9-декагидро-акридин-1,8-диона.

Рассмотренные спектры имеют много общего с аналогичными спектрами продуктов **7a-f**, полученных при кипячении амина фенола **3** с соединениями **1a-d,g,h** в ДМФА. Кроме того, в ИК спектрах продуктов **7a-f** имеются полосы поглощения гидроксильных групп при 3610 см⁻¹. На основании сказанного соединениям **7a-f** приписана структура декагидроакридин-1,8-диононов, содержащих в положении 10 *o*-оксифенильный радикал.



Строение молекулы соединения **4a**

Т а б л и ц а 3

Длины связей (*l*) в молекуле соединения **4a**

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
O(1)–C(10)	1.253(2)	C(4')–C(5')	1.397(3)	C(11)–C(12)	1.513(3)
N(1)–C(5)	1.413(3)	C(6')–C(11')	1.394(3)	C(16)–C(17)	1.390(3)
N(2)–C(12)	1.487(3)	C(7')–C(8')	1.537(3)	C(17)–C(18)	1.389(4)
C(1)–C(13)	1.395(3)	C(8')–C(9')	1.534(3)	C(19)–C(20)	1.380(4)
C(3)–C(4)	1.386(3)	C(9')–C(10')	1.520(3)	O(1')–C(10')	1.254(2)
C(5)–C(13)	1.401(3)	C(11')–C(12')	1.511(3)	N(1')–C(5')	1.419(2)
C(6)–C(7)	1.513(3)	C(16')–C(21')	1.386(3)	N(2')–C(12')	1.487(3)
C(8)–C(9)	1.524(3)	C(17')–C(18')	1.389(4)	C(1')–C(13')	1.393(3)
C(8)–C(14)	1.541(3)	C(19')–C(20')	1.372(4)	C(3')–C(4')	1.383(3)
C(10)–C(11)	1.448(3)	N(1)–C(6)	1.368(2)	C(5')–C(13')	1.404(3)
C(12)–C(16)	1.531(3)	N(2)–C(13)	1.411(3)	C(6')–C(7')	1.512(3)
C(16)–C(21)	1.390(3)	C(1)–C(2)	1.386(3)	C(8')–C(15')	1.529(4)
C(18)–C(19)	1.378(4)	C(2)–C(3)	1.384(3)	C(8')–C(14')	1.534(3)
C(20)–C(21)	1.386(3)	C(4)–C(5)	1.393(3)	C(10')–C(11')	1.439(3)
N(1')–C(6')	1.365(2)	C(6)–C(11)	1.384(3)	C(12')–C(16')	1.531(3)
N(2')–C(13')	1.402(2)	C(7)–C(8)	1.535(3)	C(16')–C(17')	1.395(3)
C(1')–C(2')	1.384(3)	C(8)–C(15)	1.528(3)	C(18')–C(19')	1.375(4)
C(2')–C(3')	1.381(3)	C(9)–C(10)	1.514(3)	C(20')–C(21')	1.399(3)

Т а б л и ц а 4

Валентные углы (ω) в структуре 4a

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(6)–N(1)–C(5)	133.4(2)	C(13)–N(2)–C(12)	119.6(2)
C(2)–C(1)–C(13)	122.0(2)	C(3)–C(2)–C(1)	119.9(2)
C(2)–C(3)–C(4)	118.7(2)	C(3)–C(4)–C(5)	122.0(2)
C(4)–C(5)–C(13)	119.4(2)	C(4)–C(5)–N(1)	116.4(2)
C(13)–C(5)–N(1)	124.2(2)	N(1)–C(6)–C(11)	126.9(2)
N(1)–C(6)–C(7)	111.3(2)	C(11)–C(6)–C(7)	121.8(2)
C(6)–C(7)–C(8)	115.7(2)	C(9)–C(8)–C(15)	110.7(2)
C(9)–C(8)–C(7)	107.5(2)	C(15)–C(8)–C(7)	110.4(2)
C(9)–C(8)–C(14)	110.0(2)	C(15)–C(8)–C(14)	109.4(2)
C(7)–C(8)–C(14)	108.8(2)	C(10)–C(9)–C(8)	114.4(2)
O(1)–C(10)–C(11)	121.4(2)	O(1)–C(10)–C(9)	119.1(2)
C(11)–C(10)–C(9)	119.4(2)	C(6)–C(11)–C(10)	119.3(2)
C(6)–C(11)–C(12)	126.1(2)	C(10)–C(11)–C(12)	114.6(2)
N(2)–C(12)–C(11)	113.0(2)	N(2)–C(12)–C(16)	110.8(2)
C(11)–C(12)–C(16)	115.5(2)	C(1)–C(13)–C(5)	118.0(2)
C(1)–C(13)–N(2)	120.7(2)	C(5)–C(13)–N(2)	121.2(2)
C(17)–C(16)–C(21)	118.0(2)	C(17)–C(16)–C(12)	118.8(2)
C(21)–C(16)–C(12)	123.1(2)	C(18)–C(17)–C(16)	120.9(3)
C(19)–C(18)–C(17)	120.4(2)	C(18)–C(19)–C(20)	119.2(2)
C(19)–C(20)–C(21)	120.6(3)	C(20)–C(21)–C(16)	120.8(2)
C(6')–N(1')–C(5')	132.9(2)	C(13')–N(2')–C(12')	115.3(2)
C(2')–C(1')–C(13')	121.6(2)	C(3')–C(2')–C(1')	119.7(2)
C(2')–C(3')–C(4')	119.7(2)	C(3')–C(4')–C(5')	121.2(2)
C(4')–C(5')–C(13')	119.2(2)	C(4')–C(5')–N(1')	117.1(2)
C(13')–C(5')–N(1')	123.6(2)	N(1')–C(6')–C(11')	125.9(2)
N(1')–C(6')–C(7')	113.4(2)	C(11')–C(6')–C(7')	120.7(2)
C(6')–C(7')–C(8')	113.7(2)	C(15')–C(8')–C(9')	110.3(2)
C(15')–C(8')–C(14')	110.5(2)	C(9')–C(8')–C(14')	109.7(2)
C(15')–C(8')–C(7')	110.3(2)	C(9')–C(8')–C(7')	106.9(2)
C(14')–C(8')–C(7')	109.0(2)	C(9')–C(8')–C(7')	114.9(2)
O(1')–C(10')–C(11')	121.9(2)	C(10')–C(9')–C(8')	118.2(2)
C(11')–C(10')–C(9')	119.9(2)	O(1')–C(10')–C(9')	119.8(2)
C(6')–C(11')–C(12')	122.6(2)	C(10')–C(11')–C(12')	117.3(2)
N(2')–C(12')–C(11')	111.2(2)	N(2')–C(12')–C(16')	110.9(2)
C(11')–C(12')–C(16')	115.9(2)	C(1')–C(13')–N(2')	121.0(2)
C(1')–C(13')–C(5')	118.6(2)	N(2')–C(13')–C(5')	120.4(2)
C(21')–C(16')–C(17')	117.6(2)	C(21')–C(16')–C(12')	123.2(2)
C(17')–C(16')–C(12')	119.0(2)	C(18')–C(17')–C(16')	121.4(2)
C(19')–C(18')–C(17')	119.7(2)	C(20')–C(19')–C(18')	120.3(3)
C(19')–C(20')–C(21')	119.8(3)	C(16')–C(21')–C(20')	121.1(2)

В спектрах ЯМР ^1H соединений **7a,c,e,f** при комнатной температуре

наблюдается удвоение сигналов метинового протона Н-9 и гидроксильной группы, связанное, очевидно, с проявлением атропоизомерии, обусловленной заторможенностью вращения вокруг связи N–Ar и наличием в ароматическом ядре *орто*-заместителя. Соотношение ротамеров **7** оказывается близким 1:1. Удвоение сигналов не фиксируется в спектре соединения **7b**, содержащего в положении 9 *n*-фторфенильный заместитель, а также соединения **6**, имеющего в положениях 9, 10 *орто*-замещенные арильные радикалы.

Т а б л и ц а 5

Координаты ($x-10^4$, $y-10^4$, $z-10^4$) неводородных атомов в структуре **4a**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O(1)	5588(2)	5387(1)	2097(1)	C(7')	5712(2)	-1249(2)	1951(1)
N(1)	4202(2)	4022(1)	393(1)	C(8')	7004(2)	-1515(2)	1744(1)
N(2)	3707(2)	6126(1)	680(1)	C(9')	6766(2)	-2141(2)	1235(1)
C(1)	1864(2)	6052(2)	67(1)	C(10')	5824(2)	-1682(2)	829(1)
C(2)	1136(2)	5576(2)	-331(1)	C(11')	4883(2)	-992(2)	1001(1)
C(3)	1417(2)	4596(2)	-479(1)	C(12')	4056(2)	-487(2)	574(1)
C(4)	2430(2)	4113(2)	-223(1)	C(13')	3098(2)	956(1)	1005(1)
C(5)	3176(2)	4587(2)	174(1)	C(14')	7734(3)	-2151(2)	2166(1)
C(6)	4931(2)	4100(2)	855(1)	C(15')	7728(2)	-550(2)	1623(1)
C(7)	5912(2)	3272(2)	894(1)	C(16')	2735(2)	-930(2)	484(1)
C(8)	6429(2)	3018(2)	1460(1)	C(17')	2098(2)	-793(2)	-9(1)
C(9)	6743(2)	4016(2)	1741(1)	C(18')	854(3)	-1087(2)	-95(1)
C(10)	5687(2)	4783(2)	1717(1)	C(19')	233(3)	-1531(2)	312(1)
C(11)	4846(2)	4830(2)	1247(1)	C(20')	841(2)	-1696(2)	799(1)
C(12)	3965(2)	5728(2)	1229(1)	C(21')	2092(2)	-1394(2)	884(1)
C(13)	2906(2)	5584(2)	319(1)	C(1')	2201(2)	1674(2)	845(1)
C(14)	7627(2)	2377(2)	1420(1)	C(2')	1285(2)	1988(2)	1180(1)
C(15)	5460(2)	2424(2)	1761(1)	C(3')	1238(2)	1572(2)	1684(1)
C(16)	2741(2)	5582(2)	1514(1)	C(4')	2135(2)	873(2)	1855(1)
C(17)	2292(2)	6376(2)	1814(1)	C(5')	3083(2)	569(2)	1526(1)
C(18)	1136(3)	6311(2)	2044(1)	C(6')	4839(2)	-744(2)	1504(1)
C(19)	410(3)	5453(3)	1978(1)	O(1')	5910(2)	-1913(1)	348(1)
C(20)	859(2)	4651(2)	1692(1)	N(1')	4033(2)	-71(1)	1754(1)
C(21)	2011(2)	4713(2)	1461(1)	N(2')	4001(2)	626(1)	657(1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе Specord IR-75 для таблеток КВг и растворов в CHCl_3 (ν_{OH} для соединений **7a–f**). Спектры ЯМР ^1H получали на приборе Varian VXR-200 (200 МГц) в DMSO-d_6 и CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

Чистоту соединений контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент хлороформ.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4a. Кристаллы **4a** моноклинные, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, при 20 °С: $a = 10.666(4)$, $b = 13.214(6)$, $c = 25.098(10)$ Å, $\beta = 92.82^\circ$, $V = 3533(3)$ Å³, $M_r = 318.41$, $Z = 8$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.197$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.074$ мм⁻¹, $F(000) = 1360$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6531 отражения измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре Siemens P3/PC (MoK_α , графитовый монохроматор, $2\theta/\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXL-97 [10]. Положение атомов водорода рассчитано геометрически и уточнено по модели "наездника" с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{эв}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным ($n = 1.5$ для метильных групп и 1.2 для остальных атомов). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении до $wR_2 = 0.139$ по 6183 отражениям ($R_1 = 0.050$ по 3608 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.976$).

3,3-Диметил-11-фенил-2,3,4,5,10,11-гексагидродибензо[b,e]-1,4-дiazепин-1-он (4a). А. Кипятят 1.84 г (5 ммоль) тетракетона **1a** и 0.54 г (5 ммоль) *o*-фенилендиамина в 20 мл 2-пропанола в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, кристаллизуют из 50% водного этанола.

Аналогично при кипячении в течение 1–10 ч (контроль ТСХ) из тетракетонов **1b–f,j** получают diaзепины **4b–f,j**, из соединения **1i** – акридиндион **6**, из соединений **1g,h** – азометины **5a** (выход 40%) и **5b** (выход 45%). Соединение **5a** имеет т. пл. 101 °С (101–102 °С [9]), соединение **5b** имеет т. пл. 146 °С (147 °С [9]).

3,3-Диметил-11-(4-метоксифенил)-2,3,4,5,10,11-гексагидродибензо[b,e]-1,4-дiazепин-1-он (4g). Б. Кипятят 0.54 г (5 ммоль) соединения **2** и 0.7 г (5 ммоль) димедона в 10 мл этанола с 2–3 каплями уксусной кислоты 40 мин, затем добавляют 5 ммоль анисового альдегида (**10g**) и кипятят еще 1 ч. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывают и кристаллизуют из 50% водного этанола.

Соединения 4a–f,h–o получают аналогично из альдегидов **10a–f,h–o**. Время кипячения после прибавления альдегида составляет от 20 мин до 1 ч (контроль ТСХ).

10-(2-Гидроксифенил)-3,3,6,6-тетраметил-9-фенил-2,4,5,7,9-декагидроакридин-1,8-дион (7a). Раствор, содержащий 0.74 г (2 ммоль) соединения **1a** и 0.22 г (2 ммоль) амина **3** в 10 мл ДМФА кипятят в течение 1 ч. После охлаждения в реакционную смесь добавляют 5 мл воды, осадок продукта отфильтровывают и получают 0.56 г соединения **7a**.

Соединения 7b–f получают аналогично из тетракетонов **1b–d,g,h**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. М. Щекотихин, Т. Т. Николаева, Г. М. Шуб, А. П. Кривенько, *Хим.-фарм. журн.*, **35**, № 4, 29 (2001).
2. В. Е. Харченко, С. Н. Чала, *1,5-Дикетоны*, Изд-во Сарат. гос. ун-та, 1977.
3. P. Margareta, O. Polansky, *Monatsh. Chem.*, **101**, 824 (1970).
4. Я. К. Лемба, И. Э. Лиелбриедис, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 598 (1973).
5. В. Д. Орлов, Н. Н. Колос, М. Туэни, Е. Ю. Юрьева, С. М. Ивков, *ХГС*, 947 (1992).
6. В. Д. Орлов, Н. Н. Колос, Е. В. Жидкова, И. З. Папиашвили, *ХГС*, 250 (1991).
7. E. Cortes, A. Hernandez, O. Mellando, *J. Heterocycl. Chem.*, **39**, 55 (2002).
8. В. Д. Орлов, Н. Н. Колос, Б. М. Золотарев, *ХГС*, 390 (1983).
9. A. G. Shering, Belg. Pat. 66733; *Chem. Abstr.*, **65**, 7185 (1965).
10. G. M. Sheldrick, *SHELXL PLUS PC Version. A System of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data*. Rev. 5.02, 1998.

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

Поступило в редакцию 05.11.2002
После доработки 05.02.2004