

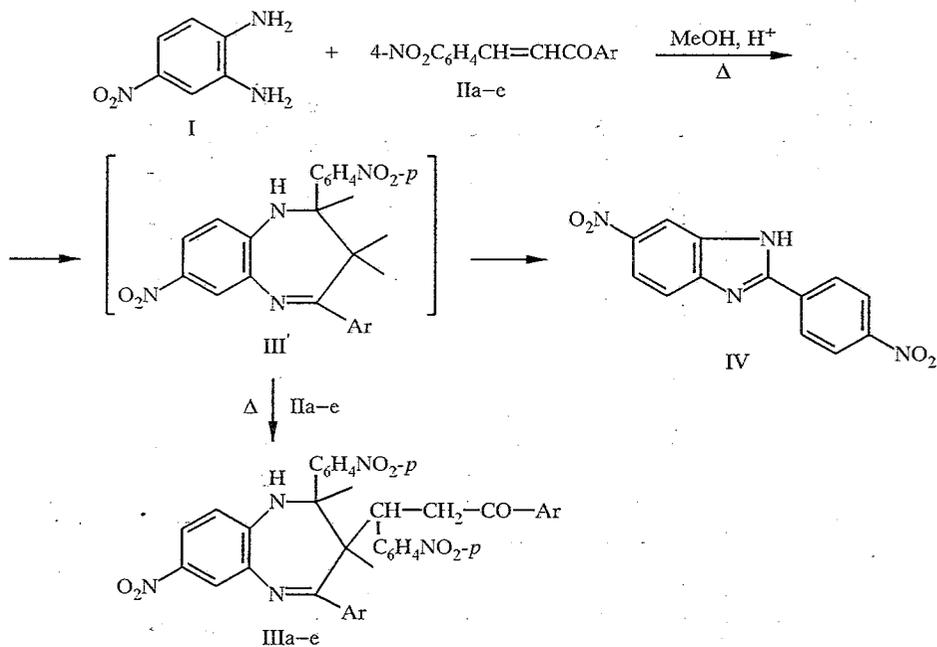
Н. Н. Колос, В. Д. Орлов, Д. Ариса, О. В. Шишкин,
 Ю. Т. Стручков, Н. П. Воробьева

**РЕАКЦИЯ 4-НИТРО-1,2-ФЕНИЛЕНДИАМИНА
 С 1-(4-R-ФЕНИЛ)-3-(4-НИТРОФЕНИЛ)ПРОПЕНОНАМИ**

Реакцией 4-нитро-1,2-фенилендиаминa с 1-(*p*-R-фенил)-3-(4-нитрофенил)пропенонами получены аддукты Михаэля состава 1 : 2. Предложена постадийная схема образования этих соединений. Строение одного из продуктов установлено методом РСА.

В продолжение наших работ по исследованию реакционной способности азотсодержащих 1,4-динуклеофилов изучена реакция 4-нитро-1,2-фенилендиаминa (I) с 4-нитрохалконами (IIa—e). Известно [1], что замещенные 1,2-фенилендиаминa, содержащие электроноакцепторные группы, проявляют низкую реакционную способность по отношению к халконам. Напротив, 1,2-фенилендиаминa с электронодонорными заместителями в реакции с α,β -непредельными кетонами легко образуют производные 1,5-бензодиазепина [2].

Нами показано, что взаимодействие диаминa I с халконами IIa—e приводит к образованию аддуктов IIIa—e (табл. 1). Оптимальным вариантом синтеза диазепинов IIIa—e являются: растворитель — метанол, кипячение реакционной смеси 12...20 ч, избыток диаминa I относительно халкона IIa—e, катализатор — 8...10 капель уксусной или соляной кислоты. Предпочтительность использования уксусной кислоты вызвана тем, что в ряде экспериментов с добавками соляной кислоты основным продуктом оказался 5-(6)-нитро-2-(4-нитрофенил)бензимидазол (IV), идентифицированный путем сравнения с известным продуктом [3]. Выделение соединения IV свидетельствует в пользу интермедиата III', претерпевающего кислотно-катализируемую бензимидазольную перегруппировку, направлен-



Характеристики синтезированных соединений Ша—е, VIe—з

Соединение	T _{пл.} °C	Найдено, %, N	Брутто- формула	Вычислено, %: N	УФ спектры, λ_{\max} ($\text{E} \cdot 10^{-3}$)	ИК спектры, cm^{-1}				Выход, %
						$\nu_{\text{NO}_2^{\text{S}}}$	$\nu_{\text{NO}_2^{\text{AS}}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{NH}	
Ша	205...206	10,6	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_7$	10,9	265 (45,3) 305 пер. 381 (19,0)	1302 1335 1348	1522 1529 1535	1655	3323	20
Шб	240...241	10,4	$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_7$	10,5	265 (50,2) 308 пер. 385 (18,1)	1320 1347	1513 1545	1668	3356	30
Шв	204...205	9,8	$\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_7$	10,0	309 (50,4) 386 пл.	1315 1342	1515 1528	1662	3376	20
Шг	179...180	8,7	$\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_7$	8,8	315 (52,0) 386 пл.	1335 1328 1349	1519 1522	1662	3388	68
Шд	217...218	14,3	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_7\text{O}_7$	14,6	306 (56,2) 400 пл.	1315 1342	1515 1522	1642	3236* 3390 3473	35
Ше	185...186	8,6	$\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{N}_5\text{O}_7$	8,8	317 (53,5) 387 пл.	1315 1340	1522	1662		38
VIe	193...194	8,2	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2$	8,1	271 (19,4) 384 (19,0)	1322	1522	1629* ²	3390	25
VIж	194...195	9,6	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$	9,8	270 (19,7) 382 (20,1)	1315	1502	1625* ²	3390	40
VIз	228	15,3	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_6$	15,6	277 (24,2) 383 (17,8)	1325	1512	1628* ²	3369	62

* ν_{NH} , $\nu_{\text{NH}_2^{\text{S,AS}}}$
² $\nu_{\text{C=N}}$ вместо $\nu_{\text{C=O}}$.

ность которой хорошо согласуется с литературными данными [4]. Основной катализ (триэтиламин, этилат натрия), а также реакции между диамином I и халконом IIa в среде триэтиламина не приводят к каким-либо продуктам взаимодействия (контроль по ТСХ).

Идентификация бензодиазепинов IIIa—e была осуществлена с помощью ИК, УФ и частично ПМР спектроскопии, а для соединения IIIб был выполнен рентгеноструктурный анализ.

В ИК спектрах (табл. 1) наблюдается сложная спектральная картина в области симметричных ($1312...1349\text{ см}^{-1}$) и асимметричных ($1512...1548\text{ см}^{-1}$) колебаний нитрогрупп, проявляются полосы валентных колебаний C=N связи ($1602...1612\text{ см}^{-1}$), а также полосы $\nu_{\text{C=O}}$ при $1642...1668\text{ см}^{-1}$. Полосы ν_{NH} находятся в области $3323...3388\text{ см}^{-1}$, имеют среднюю интенсивность и несколько уширены.

Для диазепинов IIIa—e наблюдаются два вида УФ спектров. На спектрограммах соединений IIIa,б проявляется высокоинтенсивная полоса в области 265 нм, плечо в области 305 нм, а также интенсивное длинноволновое поглощение (см. табл. 1). В аддуктах IIIв—e происходит перераспределение полос: наблюдается интенсивная полоса в интервале 309...317 нм и перегиб в области 389...400 нм.

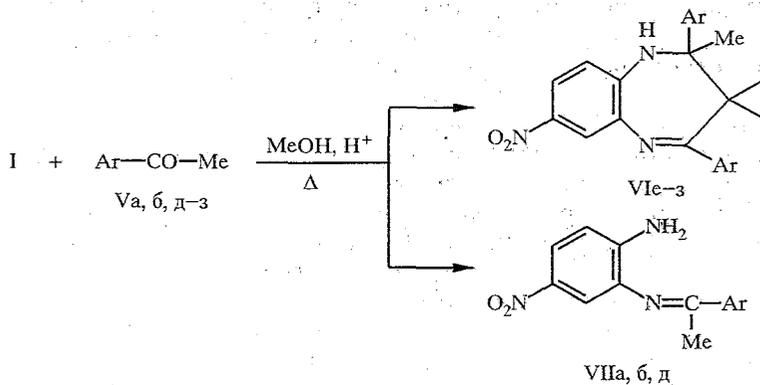
Спектры ПМР диазепинов IIIa,б,г, измеренные в ДМСО-D₆, хорошо согласуются с приведенной структурой (см. экспериментальную часть).

Пониженная нуклеофильность аминогрупп диамина I, а также большая вероятность бензимидазольной перегруппировки объясняют невысокие выходы соединений IIIa—e. Стабилизация интермедиатов типа III' возможна только в результате их нуклеофильного присоединения к активированной C=C связи кетонов IIa—e. Как следует из экспериментальных данных, двойная связь α,β -непредельного кетона достаточно активирована только при наличии нитрогруппы. Халкон, его 4-метил-, 4-метокси-, 4-хлор-, а также 3-нитро- и 2-нитрозамещенные не реагируют с диамином I. Не вступает во взаимодействие и 4,4'-динитрохалкон.

Известно, что реакционная способность СН-кислот определяется легкостью депротонирования и увеличивается при накоплении в молекуле электроноакцепторных групп [5]. Реакционная способность заметно снижена в случае 2-(*n*-нитрофенил)-4-(*n*-метилфенил)-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепина, который в реакции с халконом IIб (кипячение эквимолярных количеств исходных компонент в метаноле с каталитическими количествами соляной кислоты) претерпевают гидролитическое расщепление с образованием *o*-фенилендиамина. Замена нитрогруппы на группу C \equiv N в молекуле диамина I также понижает реакционную способность: 4-циано-1,2-фенилендиамин в реакциях с халконами IIa—e не образуют аддукты Михаэля. Стерическая нагруженность СН-кислоты в то же время способствует протеканию орбитально-контролируемого процесса нуклеофильного присоединения, чем можно объяснить удовлетворительные выходы соединений IIIг,е.

Образование аддуктов Михаэля описывается в реакции 4,5-диамино-1,6-дигидропиримидин-6-она с халконами (мольное соотношение исходных компонентов 1 : 2) [6]. В наших экспериментах такое соотношение диамина I и халконов IIa—e затрудняло взаимодействие и соответствующие диазепины IIIa—e не были выделены.

Для определения постадийности формирования аддуктов IIIa—e на основе диамина I и ацетофенонов Ve—з были получены бензодиазепины VIe—з, содержащие метильную группу в положении 2 семичленного цикла, что существенно повышает их стабильность [7]. По данным спектров ПМР, соединения VIe—з являются 7-нитроизомерами, о чем свидетельствуют положение и мультиплетность сигналов 6H- и 9H-протонов фениленового ядра (см. экспериментальную часть). Ацетофеноны Va,б,д в реакции с диамином I образовывали соответствующие моноазометины VIIa,б,д. Факт

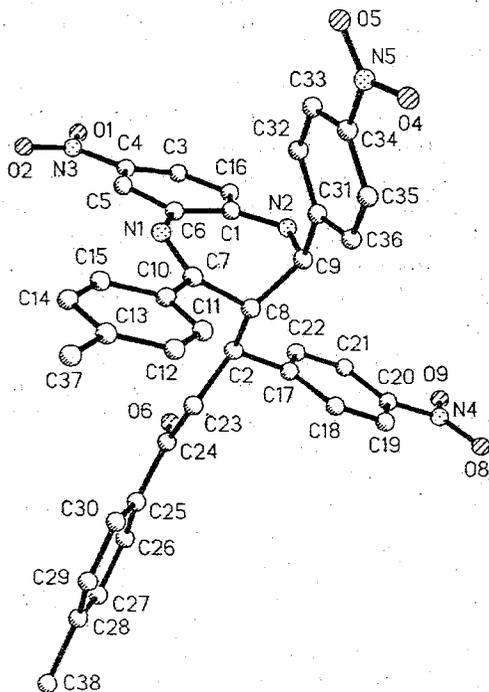


II-VII a-з Ar = C₆H₄R-p; a R = H, б R = Me, в R = Et, г R = Ph, д R = NH₂,
 е R = Br, ж R = Cl, з R = NO₂

образования диазепинов VIe-з, содержащих в 4-арильном фрагменте электроноакцепторные группировки, мы связываем с проявлением конъюгационных эффектов в системе, благоприятствующих повышению термодинамической стабильности целевых продуктов.

Мы провели реакцию соединений VIe-з с халконом IIa в метаноле в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. В результате длительного кипячения из реакционной смеси были выделены только исходные компоненты.

Вопрос направленности формирования диазепинового цикла для соединений IIIa-е однозначно решен на основе рентгеноструктурного анализа соединения IIIб (см ниже), согласно которому в образовании азометиновой группы участвует более основная 2-аминогруппа диамина I. Полученный результат не позволяет интерпретировать процесс образования диазепинового цикла через стадию β-присоединения, как это наблюдалось в реакции диамина I с 4-нитрохалкондибромидами в условиях основного катализа [8].



Строение соединения IIIб

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) в структуре IIIб

АТОМ	x	y	z	АТОМ	x	y	z
N(1)	1680(4)	7115(3)	2755(3)	C(17)	4280(5)	8076(3)	4807(4)
N(2)	2636(5)	8591(3)	3181(3)	C(18)	4087(6)	8301(4)	5502(4)
N(3)	3727(6)	7068(4)	801(4)	C(19)	4693(7)	8841(4)	5914(4)
N(4)	6147(6)	9765(3)	6043(5)	C(20)	5511(6)	9173(3)	5622(4)
N(5)	-2929(6)	8864(4)	2717(5)	C(21)	5710(6)	8970(4)	4924(4)
O(1)	4398(7)	7322(4)	477(4)	C(22)	5096(6)	8426(3)	4520(4)
O(2)	3300(5)	6492(3)	629(3)	C(23)	3740(6)	6816(3)	4790(4)
O(4)	-3448(5)	9004(4)	3214(4)	C(24)	4965(6)	6538(3)	4978(4)
O(5)	-3426(5)	8849(4)	2024(4)	C(25)	5283(6)	5942(3)	5532(4)
O(6)	5673(4)	6788(3)	4685(3)	C(26)	6422(6)	5777(4)	5831(4)
O(8)	5934(6)	9958(3)	6656(4)	C(27)	6767(7)	5236(4)	6356(5)
O(9)	6848(6)	10048(3)	5776(4)	C(28)	5941(7)	4841(4)	6565(4)
C(1)	2884(5)	8169(3)	2630(4)	C(29)	4797(6)	4994(4)	6249(4)
C(2)	3685(5)	8430(4)	2254(4)	C(30)	4457(6)	5530(4)	5723(4)
C(3)	3974(6)	8071(4)	1659(4)	C(31)	686(6)	8539(3)	3455(4)
C(4)	3446(7)	7449(4)	1424(4)	C(32)	129(6)	8606(4)	2672(4)
C(5)	2653(6)	7176(4)	1794(4)	C(33)	-1071(6)	8702(4)	2434(5)
C(6)	2405(6)	7503(3)	2425(4)	C(34)	-1673(6)	8744(4)	2985(5)
C(7)	1592(5)	7157(3)	3472(4)	C(35)	-1129(6)	8685(4)	3766(5)
C(8)	2246(5)	7666(3)	4064(4)	C(36)	72(6)	8575(4)	4009(4)
C(9)	2000(6)	8419(3)	3748(4)	C(37)	-1542(8)	5157(5)	4262(6)
C(10)	819(6)	6657(3)	3703(4)	C(38)	6300(7)	4251(4)	7150(5)
C(11)	369(7)	6739(4)	4330(5)	O(11)	1780(11)	8461(9)	6052(8)
C(12)	-388(8)	6263(4)	4501(5)	O(12)	1381(10)	8699(5)	7139(6)
C(13)	-710(7)	5684(4)	4066(5)	C(40)	1462(14)	8859(10)	6514(11)
C(14)	-249(6)	5580(4)	3438(5)	C(41)	808(15)	9430(8)	6094(9)
C(15)	476(6)	6067(4)	3250(4)	C(42)	1913(13)	8134(8)	7465(8)
C(16)	3575(6)	7498(3)	4335(4)	C(43)	1752(12)	7940(7)	8136(8)

Следовательно, в условиях кислотно-катализируемого процесса первой стадией в реакции диамина I с халконами IIa—e является 1,2-присоединение по карбонильной группе α,β -ненасыщенного кетона.

По данным РСА, соединение IIIб представляет кристаллосольват продукта присоединения 2-(*n*-нитрофенил)-4-(*n*-метилфенил)-7-нитро-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепина к 1-(*n*-метилфенил)-3-(*n*-нитрофенил)пропенону с одной молекулой этилацетата (см. рисунок и табл. 2—5).

Диазепиновый цикл существует в конформации твист-ванна. Атомы N(1), N(2), C(1), C(6), C(9) с точностью 0,03 Å лежат в одной плоскости, а атомы C(7) и C(8) отклоняются от нее на 0,45(1) и 1,04(1) Å соответственно.

Заместители при атомах C(8) и C(9) занимают аксиальное и псевдоаксиальное положения соответственно (торсионные углы N(1)—C(7)—C(8)—C(16) $-70,0(7)^\circ$, C(1)—N(2)—C(9)—C(31) $-89,9(7)^\circ$). Нитрофенильная группа при C(9) повернута практически параллельно связи N(2)—C(9) (торсионный угол N(2)—C(9)—C(31)—C(32) $18,0(8)^\circ$), что обусловлено, по-видимому, невалентными взаимодействиями между атомами H(8) и H(36), H(8) и C(36), N(2) и H(32), расстояния между которыми (2,28(1), 2,71(1), 2,54(1) Å соответственно) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (2,32, 2,87 и 2,66 Å соответственно).

В заместителе при атоме C(8) бензоильная и нитрофенильная группы находятся в синклиальной конформации по связи C(16)—C(23) (торсионный

Длины связей (Å) в структуре ПБ

Связь	<i>l</i>	Связь	<i>l</i>
N(1)—C(6)	1,391(9)	N(1)—C(7)	1,302(9)
N(2)—H _N (2)	1,23(4)	N(2)—C(1)	1,367(9)
N(2)—C(9)	1,452(9)	N(3)—O(1)	1,21(1)
N(3)—O(2)	1,23(1)	N(3)—C(4)	1,44(1)
N(4)—O(8)	1,24(1)	N(4)—O(9)	1,20(1)
N(4)—C(20)	1,466(9)	N(5)—O(4)	1,24(1)
N(5)—O(5)	1,21(1)	N(5)—C(34)	1,46(1)
O(6)—C(24)	1,21(1)	C(1)—C(6)	1,423(9)
C(1)—C(2)	1,40(1)	C(16)—C(8)	1,562(9)
C(16)—C(17)	1,511(9)	C(16)—C(23)	1,536(9)
C(3)—C(4)	1,38(1)	C(3)—C(2)	1,38(1)
C(4)—C(5)	1,39(1)	C(5)—C(6)	1,38(1)
C(7)—C(8)	1,498(8)	C(7)—C(10)	1,47(1)
C(8)—C(9)	1,567(9)	C(9)—C(31)	1,531(9)
C(10)—C(11)	1,37(1)	C(10)—C(15)	1,395(9)
C(11)—C(12)	1,38(1)	C(12)—C(13)	1,36(1)
C(13)—C(14)	1,38(1)	C(13)—C(37)	1,53(1)
C(14)—C(15)	1,38(1)	C(17)—C(18)	1,38(1)
C(17)—C(22)	1,39(1)	C(18)—C(19)	1,37(1)
C(19)—C(20)	1,38(1)	C(20)—C(21)	1,38(1)
C(21)—C(22)	1,373(9)	C(23)—C(24)	1,510(9)
C(24)—C(25)	1,497(9)	C(25)—C(26)	1,36(1)
C(25)—C(30)	1,38(1)	C(26)—C(27)	1,39(1)
C(27)—C(28)	1,38(1)	C(28)—C(29)	1,36(1)
C(28)—C(38)	1,53(1)	C(29)—C(30)	1,38(1)
C(31)—C(32)	1,368(9)	C(31)—C(36)	1,38(1)
C(32)—C(33)	1,39(1)	C(33)—C(34)	1,36(1)
C(34)—C(35)	1,36(1)	C(35)—C(36)	1,40(1)
O(11)—C(40)	1,26(3)	O(12)—C(40)	1,18(2)
O(12)—C(42)	1,32(2)	C(40)—C(41)	1,44(2)
C(42)—C(43)	1,31(2)		

угол C(17)—C(16)—C(23)—C(24) $-64,1(8)^\circ$. В свою очередь связь C(16)—C(23) ориентирована синперипланарно по отношению к карбонильной группе (двугранный угол C(16)—C(23)—C(24)—O(6) $-10,5(9)^\circ$). Последняя и связанная с ней толильная группа с точностью до 0,05 Å лежат в одной плоскости.

Система бензодиазепинового цикла неплоская (диэдральные углы C(1)—C(6)—N(1)—C(7) $-26,1(1)^\circ$, N(1)—C(7)—C(10)—C(15) $17,1(8)^\circ$).

Поворот ароматического кольца при атоме C(7) вокруг связи C(7)—C(10) обусловлен, вероятно, невалентными взаимодействиями между атомами H(8)...H(11) и H(8)...C(11), расстояние между которыми (1,98(1) и 2,62(1) Å) существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (2,32 и 2,87 Å соответственно). Нитрогруппы практически копланарны плоскостям бензольных колец (торсионный угол C(5)—C(4)—N(3)—O(2) $-3(1)^\circ$, C(33)—C(34)—N(5)—O(5) $8(1)^\circ$).

В кристаллах молекулы образуют centrosymmetric димеры за счет межмолекулярных водородных связей между атомом H_N(2) и кислородным атомом одной из нитрогрупп (расстояние H_N(2)...O(8) 2,07(1) Å, угол N(2)—H_N(2)...O(8) $164,1(8)^\circ$). Обнаружены также укороченные межмолекулярные контакты, представленные в табл. 5.

Валентные углы (град.) в структуре ШБ

Валентные углы	ω	Валентные углы	ω
C(6)—N(1)—C(7)	126,9(5)	HN(2)—N(2)—C(1)	112,6(21)
HN(2)—N(2)—C(9)	116,6(21)	C(1)—N(2)—C(9)	127,6(5)
C(1)—N(3)—O(2)	122,5(8)	O(1)—N(3)—C(4)	118,3(7)
O(2)—N(3)—C(4)	119,2(7)	O(8)—N(4)—O(9)	122,5(7)
O(8)—N(4)—C(20)	118,7(7)	O(9)—N(4)—C(20)	118,7(8)
O(4)—N(5)—O(5)	121,5(7)	O(4)—N(5)—C(34)	118,3(7)
O(5)—N(5)—C(34)	120,1(9)	N(2)—C(1)—C(6)	125,3(6)
N(2)—C(1)—C(2)	115,4(6)	C(6)—C(1)—C(2)	119,2(6)
C(8)—C(16)—C(17)	112,4(5)	C(8)—C(16)—C(23)	108,4(6)
C(17)—C(16)—C(23)	112,4(5)	C(4)—C(3)—C(2)	119,0(7)
N(3)—C(4)—C(3)	120,0(7)	N(3)—C(4)—C(5)	119,5(6)
C(3)—C(4)—C(5)	120,5(7)	C(4)—C(5)—C(6)	121,6(6)
N(1)—C(6)—C(1)	129,7(6)	N(1)—C(6)—C(5)	112,6(6)
C(1)—C(6)—C(5)	117,7(6)	N(1)—C(7)—C(8)	123,8(6)
N(1)—C(7)—C(10)	116,8(5)	C(8)—C(7)—C(10)	119,3(6)
C(16)—C(8)—C(7)	111,7(5)	C(16)—C(8)—C(9)	112,4(5)
C(7)—C(8)—C(9)	110,9(5)	N(2)—C(9)—C(8)	112,2(5)
N(2)—C(9)—C(31)	114,4(5)	C(8)—C(9)—C(31)	109,8(5)
C(7)—C(10)—C(11)	124,3(6)	C(7)—C(10)—C(15)	119,4(6)
C(11)—C(10)—C(15)	116,3(7)	C(10)—C(11)—C(12)	121,7(7)
C(11)—C(12)—C(13)	122,1(9)	C(12)—C(13)—C(14)	117,6(8)
C(12)—C(13)—C(37)	121,8(9)	C(14)—C(13)—C(37)	120,6(7)
C(13)—C(14)—C(15)	120,3(7)	C(10)—C(15)—C(14)	122,0(7)
C(1)—C(2)—C(3)	121,5(6)	C(16)—C(17)—C(18)	121,6(6)
C(2)—C(17)—C(22)	120,1(6)	C(18)—C(17)—C(22)	118,2(6)
C(17)—C(18)—C(19)	121,6(7)	C(18)—C(19)—C(20)	119,1(7)
N(4)—C(20)—C(19)	119,9(7)	N(4)—C(20)—C(21)	119,2(7)
C(19)—C(20)—C(21)	120,8(6)	C(20)—C(21)—C(22)	119,2(7)
C(17)—C(22)—C(21)	121,0(7)	C(2)—C(23)—C(24)	113,8(6)
O(6)—C(24)—C(23)	120,7(6)	O(6)—C(24)—C(25)	120,7(6)
C(23)—C(24)—C(25)	118,6(6)	C(24)—C(25)—C(26)	119,1(6)
C(24)—C(25)—C(30)	122,5(6)	C(26)—C(25)—C(30)	118,3(6)
C(25)—C(26)—C(27)	121,5(7)	C(26)—C(27)—C(28)	119,9(7)
C(27)—C(28)—C(29)	118,7(6)	C(27)—C(28)—C(38)	120,8(7)
C(29)—C(28)—C(38)	120,5(7)	C(28)—C(29)—C(30)	121,3(7)
C(25)—C(30)—C(29)	120,2(6)	C(9)—C(31)—C(32)	121,9(7)
C(9)—C(31)—C(36)	117,5(6)	C(32)—C(31)—C(36)	120,5(6)
C(31)—C(32)—C(33)	119,7(7)	C(32)—C(33)—C(34)	119,6(7)
N(5)—C(34)—C(33)	118,3(7)	N(5)—C(34)—C(35)	120,3(8)
C(33)—C(34)—C(35)	121,4(7)	C(34)—C(35)—C(36)	119,4(8)
C(31)—C(36)—C(35)	119,4(6)	C(40)—O(12)—C(42)	118,6(15)
O(11)—C(40)—O(12)	124,3(18)	O(11)—C(40)—C(41)	110,9(16)
O(12)—C(40)—C(41)	121,1(18)	O(12)—C(42)—C(43)	117,7(15)

Таблица 5

Укороченные межмолекулярные контакты в кристалле соединения ШБ

Контакт	Элементы симметрии	Расстояние между атомами, Å	Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, Å
H(372)...H(29)'	-x, 1-y, 1-z	2,23(1)	2,32
H(373)...C(13)'	-x, 1-y, 1-z	2,72(1)	2,87
C(20)...H(5)'	0,5+x, 1,5-y, 0,5+z	2,80(1)	2,87

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре IR-75 в таблетках KBr, электронные спектры поглощения — на приборе Spesord UV-vis в метаноле при концентрации веществ $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, спектры ПМР — на приборе Varian VXR-200 Gemini ДМСО- D_6 , внутренний стандарт ТМС.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на азот соответствуют вычисленным.

Рентгеноструктурное исследование соединения IIIб. Кристаллы моноклинные. При 20°C $a = 11,947(6)$, $b = 19,445(5)$, $c = 17,673(4)$ Å, $\beta = 105,79(2)^\circ$, $V = 3951(4)$ Å³, $d_{\text{вкл}} = 1,264$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/п. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2378 отражений с $F > 6\sigma(F)$ измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC MoK α излучение, графитовый монокроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$.

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и в дальнейшем не уточнялись. Уточнение блок-диагональным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов проведено до $R = 0,095$ ($R_w = 0,097$, $S = 2,64$).

7-Нитро-2-(*n*-нитрофенил)-4-фенил-3- [β -(*n*-нитрофенил)фепилпропанон-1]-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепин (IIIa). Смесь 0,51 г (2,00 ммоль) халкона IIIa и 0,42 г (2,76 ммоль) диамина I в 50 мл метанола с добавкой 10 капель уксусной кислоты кипятят 12 ч. Раствор охлаждают, отфильтровывают непрореагировавшие диамин I и халкон IIIa, а фильтрат упаривают на 3/4 (по объему). Выпавшие кристаллы IIIa кристаллизуют из этилацетата.

Аналогично синтезируют соединения IIIб—ж, варьируя время кипячения реакционной смеси.

Спектры ПМР, (ДМСО- D_6): IIIa: 3,02^в (1H, д, 3-CH), 3,27 (2H, с, CH₂), 3,42...3,52 (1H, д, д, β -CH), 4,40 (1H, с. уш., NH), 4,45 (1H, кв, 2-H), 7,00...8,30 м. д. (21H, м. аром, CH). IIIб: 2,25 (3H, с, —N=C—C₆H₄CH₃), 2,49 (3H, с, СОС₆H₄CH₃), 3,01^в (1H, д, 3-CH), 3,27 (2H, с, CH₂), 3,46...3,55 (1H, д, д, β -CH), 4,41 (1H, с. уш., NH), 4,48 (1H, т, 2-H), 7,00...8,30 м. д. (19H, м. аром, CH). IIIг: 3,21 (1H, д, 3-H), 3,28 (2H, с, CH₂), 3,67...3,79 (1H, д, д, β -CH), 4,59 (1H, с. уш., NH), 5,47 (1H, т, 2-H), 7,03...8,30 м. д. (29H, м. аром, CH).

7-Нитро-2-метил-2,4-ди-(*n*-бромфенил)-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепин (VIe). Смесь 2,08 г (10,45 ммоль) ацетофенона Ve, 0,8 г (5,23 ммоль) диамина I, 8 капель соляной кислоты кипятят в 80 мл метанола в течение 10 ч. При охлаждении получают 0,8 г (33%) диазепина VIe (из метанола).

Аналогично получают диазепины VIж,з. Спектры ПМР, (ДМСО- D_6): VIe: 1,78 (3H, с, CH₃), 2,91 (1H, д, H_A, CH₂), 3,94 (1H, д, H_B, CH₂), 7,13 (1H, д, 9-H), 7,18...7,71 (8H, м), 7,78 (1H, с, NH), 7,89 (1H, кв, 8-H), 8,02 м. д. (1H, д, 6-H). VIз: 1,83 (3H, с, CH₃), 3,05 (1H, д, H_A, CH₂), 4,25 (1H, д, H_B, CH₂), 7,22 (1H, кв, 9-H), 7,25...7,82 (8H, м), 7,90 (1H, с, NH), 8,03 (1H, кв, 8-H), 8,18 м. д. (1H, д, 6-H).

Азометины VIIa,б,д получены по вышеприведенной методике. Соединение VIIa (C₁₄H₁₃N₃O₂). Выход 47%, $T_{\text{пл}} 239...240^\circ\text{C}$. УФ спектр (изопропанол), $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \cdot 10^{-3})$: 406 (19,3). ИК спектр (KBr): 1315, 1522, 1618, 3349, 3433 см⁻¹. VIIб (C₁₅H₁₅N₃O₂). Выход 46%, $T_{\text{пл}} 250...252^\circ\text{C}$. УФ спектр (изопропанол), $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \cdot 10^{-3})$: 408 (21,3). ИК спектр (KBr): 1322, 1529, 1622, 3363, 3443 см⁻¹. VIIд (C₁₄H₁₄N₄O₂). Выход 43%, $T_{\text{пл}} 283^\circ\text{C}$. УФ спектр (изопропанол), $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \cdot 10^{-3})$: 381 (28,0). ИК спектр (KBr): 1342, 1502, 1635, 3303, 3363, 3540 см⁻¹. Спектр ПМР, (ДМСО- D_6): 3,16 (3H, с, CH₃), 6,12 (2H, с. уш., NH₂), ароматические протоны: 6,82 (2H, д, $J = 8,0$ Гц), 7,83 (1H, д, $J = 8,0$ Гц), 8,10 (2H, д), 8,25 (1H, д), 8,42 м. д. (1H, с).

5-(6)-Нитро-2-(*n*-нитрофенил)бензимидазол (IV). Смесь 0,35 г (1,24 ммоль) халкона IIб, 0,2 г (1,3 ммоль) диамина I, 6 капель соляной кислоты в 40 мл метанола кипятят 10 ч. Раствор упаривают до 1/2 (по объему) и при охлаждении выделяют соединение IV (55%). $T_{\text{пл}} 275^\circ\text{C}$. Лит. $T_{\text{пл}} 276...277^\circ\text{C}$ [3].

Настоящее исследование выполнено при содействии Международной Соровской программы в области точных наук (ISSEP), Международного фонда «Видрождения», грант SPU 043046, грант K2T100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колос Н. Н. // Дисс... канд. хим. наук. — Харьков, 1982. — с. 46.
2. *Insuasty B. O., Abonia R. G., Quiroga J. P.* // An. Quim. de la Real Soc. Espanola de Quimica. — 1994. — Vol. 88, N 7—8. — P. 718.
3. *Varat D. G., Shirsat N. V.* // Indian J. Chem. — 1965. — Vol. 3. — P. 81.
4. Орлов В. Д., Колос Н. Н., Золотарев Б. М. // ХГС. — 1983. — № 3. — С. 390.
5. Яновская Л. А., Крышталь Г. В., Кульганек В. В. // Усп. химии. — 1984. — Т. 53. — С. 1280.
6. *Insuasty B. O., Ramos M., Moreno R., Quiroga J. P.* // J. Heterocycl. Chem. — in press.
7. Орлов В. Д., Десенко С. М. // ХГС. — 1985. — № 12. — С. 1673.
8. Колос Н. Н., Орлов В. Д., Юзефовская Е. Я. // ХГС. — 1996 (в печати)

Харьковский государственный университет,
Харьков 310077

Поступило в редакцию 26.08.95

Институт элементоорганической химии
РАН, Москва 117813