

А. Ю. Ершов*, Б. В. Черница, В. А. Дорошенко, С. И. Якимович^а,
В. В. Алексеев^б, И. В. Лагода^в, В. В. Пакальнис^а, И. В. Зерова^а,
В. В. Шаманин

**N-(2-АМИНОБЕНЗОИЛ)-N-МЕТИЛГИДРАЗОНЫ
АЛЬДЕГИДОВ И АЛЬДОЗ И ИХ ЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРОИЗВОДНЫЕ
БЕНЗО-1,3,4-ТРИАЗЕПИНА**

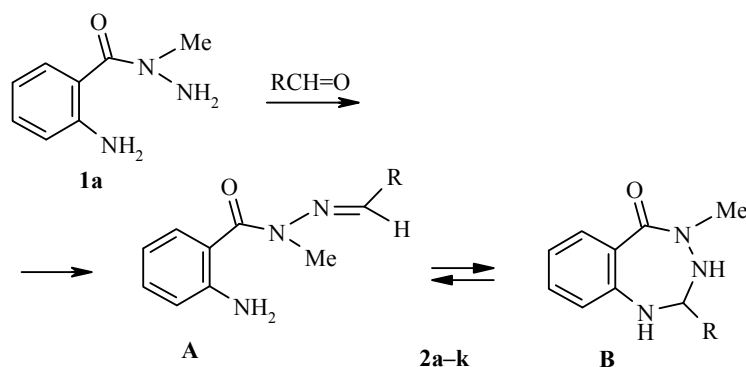
Продукты конденсации алифатических альдегидов с N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразином существуют в растворе ДМСО-d₆ в виде таутомерных смесей линейной альдогидразонной и циклической бензо-1,3,4-триазепиновой форм. В ряду 2-аминобензоил-N-метилгидразонов ароматических альдегидов доминирующим является линейный таутомер. Для продуктов конденсации гидразида 2-аминобензойной кислоты с серией альдоз в растворах ДМСО-d₆ наблюдается таутомерное равновесие между α,β-изомерными пиранозными формами и открытой альдозогидразонной формой, а для продуктов конденсации альдоз с N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразином – изомерный переход в семичленную бензо-1,3,4-триазепиновую форму.

Ключевые слова: 2-аминобензоилгидразоны, бензо-1,3,4-триазепины, кольчато-цепная таутомерия.

Продукты конденсации карбонильных соединений с N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразином склонны к внутримолекулярной циклизации за счет нуклеофильного присоединения группы NH₂ по связи C=N с образованием семичленного бензо-1,3,4-триазепинового цикла [1–4]. В ряде случаев такой процесс является обратимым, что приводит к сосуществованию линейной N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразонной и циклической бензотриазепиновой форм в растворе в виде их равновесной смеси.

Целью данной работы, являющейся продолжением предыдущих исследований, было изучение строения продуктов конденсации N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразина с серией алифатических и ароматических альдегидов, а также альдоз (табл. 1) и их склонности к обратимой внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию семичленного 1,3,4-триазепинового цикла.

Первыми объектами наших исследований были N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразоны алифатических альдегидов – соединения **2a–g**. Они были получены с выходами 50–90% после выдерживания при комнатной температуре эквимольных количеств N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразина **1a** и соответствующего алифатического альдегида в метаноле (см. экспериментальную часть).



2 a R = Me, **b** R = Et, **c** R = Pr, **d** R = Bu, **e** R = CH₂Ph, **f** R = *i*-Pr, **g** R = *i*-Bu;
h-k R = XC₆H₄, **h** X = 4-NO₂, **i** X = 3-NO₂, **j** X = H, **k** X = 4-MeO

Судя по изменению спектров ЯМР ¹H во времени, в кристаллическом состоянии соединения **2a-g** находятся в циклической триазепиновой форме **B**. В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a-g**, зарегистрированных сразу после растворения в ДМСО-d₆, наблюдается один набор резонансных сигналов, отвечающих этой форме. На это указывает дублетный сигнал группы протонов NH в области 5.70–5.90 м. д. и сигнал соответствующей мультиплетности при 4.00–4.50 м. д. (H-2). В спектрах ЯМР ¹³C триазепиновой форме **B** соответствует сигнал *sp*³-гибридного атома углерода при 70–75 м. д. [C(2)] (табл. 2 и 3) [2, 3].

Через 1 сут после растворения соединений **2a-g** в ДМСО-d₆ в спектрах ЯМР ¹H появляются сигналы, отвечающие линейной 2-аминобензоилгидразонной форме **A**. Типичным признаком этой формы, содержание которой для исследуемых соединений не превышает 12%, является слабополярный сигнал протонов азометиновой группы в области 7.10–7.40 в спектрах ЯМР ¹H и сигналы атомов углерода групп C=N и C=O при 147 и 171 м. д. в спектрах ЯМР ¹³C (табл. 2). Впоследствии спектры соединений **2a-g** не претерпевают изменений, что указывает на установление в растворе кольчато-цепного равновесия.

Положение равновесия зависит от длины и разветвлённости алкильного заместителя, при этом доля линейной формы **A** возрастает при переходе к соединениям **2f,g**, содержащим объёмистые изопропильную и изобутильную группировки. Между тем, проследить чёткую корреляцию положения таутомерного равновесия со стерическими константами алкильных заместителей не удаётся из-за низкого содержания линейной формы **A**. При переходе от полярных сильноосновных апротонных растворителей типа ДМСО-d₆ или ДМФА-d₇ к малополярному CDCl₃ существенно стабилизируется циклическая триазепиновая форма **B**, которая становится единственной в этом растворителе для всех исследуемых соединений **2a-g**.

Таким образом, продукты конденсации алифатических альдегидов с N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразином в кристаллическом состоянии имеют бензо-1,3,4-триазепиновое строение, только в растворах в сильно-полярных растворителях происходит частичный переход в линейную форму; соответственно, термин "N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразон" для подобных соединений может применяться как условный.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики соединений 2а–к и 4а–h

Соединение	Форма в кристаллическом состоянии	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
			С	Н	N		
2a	B	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O	<u>62.78</u>	<u>6.91</u>	<u>22.04</u>	153–155 (157–159 [2])	55
			62.81	6.85	21.97		
2b	B	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O	<u>64.30</u>	<u>7.44</u>	<u>20.51</u>	140–142	50
			64.37	7.37	20.47		
2c	B	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O	<u>65.77</u>	<u>5.76</u>	<u>19.09</u>	154–156	60
			65.73	5.81	19.16		
2d	B	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O	<u>66.87</u>	<u>8.26</u>	<u>17.96</u>	142–144	50
			66.92	8.21	18.01		
2e	B	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	<u>71.95</u>	<u>6.36</u>	<u>15.63</u>	130–132	65
			71.89	6.41	15.72		
2f	B	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O	<u>65.67</u>	<u>5.88</u>	<u>19.07</u>	102–104	60
			65.73	5.81	19.16		
2g	B	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O	<u>66.98</u>	<u>8.17</u>	<u>18.08</u>	132–134	60
			66.92	8.21	18.01		
2h	A	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃	<u>60.34</u>	<u>4.79</u>	<u>18.70</u>	200–202 (204–206 [7])	90
			60.40	4.73	18.78		
2i	A	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃	<u>60.46</u>	<u>4.65</u>	<u>18.84</u>	152–154	70
			60.40	4.73	18.78		
2j	A	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O	<u>71.07</u>	<u>6.04</u>	<u>16.63</u>	127–130 (131–133 [2])	60
			71.13	5.97	16.59		
2k	A	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂	<u>67.75</u>	<u>5.97</u>	<u>14.88</u>	134–136 (134–140 [7])	70
			67.83	6.05	14.83		
4a	A	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	<u>57.71</u>	<u>5.76</u>	<u>13.39</u>	159–160	55
			57.67	5.81	13.45		
4b	C	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	<u>57.71</u>	<u>5.76</u>	<u>13.39</u>	189–190	50
			57.67	5.81	13.45		
4c	C	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₆	<u>49.80</u>	<u>6.06</u>	<u>13.37</u>	160–164	45
			49.84	6.11	13.41		
4d	C	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₆	<u>49.89</u>	<u>6.19</u>	<u>13.47</u>	190–193	50
			49.84	6.11	13.41		
4e	B	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₅	<u>52.47</u>	<u>6.39</u>	<u>14.08</u>	112–114	45
			52.52	6.44	14.13		
4f	B	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₅	<u>52.59</u>	<u>6.50</u>	<u>14.06</u>	168–171	50
			52.52	6.44	14.13		
4g	B	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₆	<u>51.29</u>	<u>6.40</u>	<u>12.93</u>	130–132	40
			51.37	6.47	12.84		
4h	B	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₆	<u>51.41</u>	<u>6.55</u>	<u>12.79</u>	116–118	45
			51.37	6.47	12.84		

Спектры ЯМР ^1H соединений 2a–g

Соединение	Химические сдвиги (ДМСO-d ₆), δ , м. д. (J , Гц)
2a	Форма A (1%): 1.39 (3H, д, $J = 6.0$, CH ₃); 3.25 (3H, с, CH ₃ N); 5.15 (2H, уш. с, NH ₂); 7.39 (1H, к, $J = 6.0$, HC=N)
	Форма B (99%): 1.24 (3H, д, $J = 6.2$, CH ₃); 3.08 (3H, с, CH ₃ N); 4.45 (1H, д, к, $J_1 = 6.8$, $J_2 = 6.2$, H-2); 5.87 (1H, д, $J = 6.8$, NH); 6.23 (1H, уш. с, NH); 6.65–7.63 (4H, м, Ar)
2b	Форма A (2%): 0.94 (3H, т, $J = 7.4$, CH ₃); 3.27 (3H, с, CH ₃ N); 5.17 (2H, уш. с, NH ₂); 7.28 (1H, т, $J = 4.8$, HC=N)
	Форма B (98%): 0.98 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₃); 1.55 (2H, м, CH ₂); 3.07 (3H, с, CH ₃ N); 4.09 (1H, д, т, $J_1 = 6.6$, $J_2 = 6.0$, H-2); 5.87 (1H, д, $J = 6.6$, NH); 6.27 (1H, уш. с, NH); 6.65–7.64 (4H, м, Ar)
2c	Форма A (2%): 0.91 (3H, т, $J = 7.0$, CH ₃); 3.23 (3H, с, CH ₃ N); 5.17 (2H, уш. с, NH ₂); 7.37 (1H, т, $J = 6.2$, HC=N)
	Форма B (98%): 0.93 (3H, т, $J = 6.8$, CH ₃); 1.53 (4H, м, 2CH ₂); 3.06 (3H, с, CH ₃ N); 4.27 (1H, д, т, $J_1 = 6.6$, $J_2 = 6.0$, H-2); 5.87 (1H, д, $J = 6.6$, NH); 6.26 (1H, уш. с, NH); 6.67–7.63 (4H, м, Ar)
2d	Форма A (2%): 0.90 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₃); 3.23 (3H, с, CH ₃ N); 5.19 (2H, уш. с, NH ₂); 7.36 (1H, т, $J = 6.0$, HC=N)
	Форма B (98%): 0.91 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₃); 1.34 (2H, м, CH ₂); 1.48 (4H, м, CH ₂); 3.06 (3H, с, CH ₃ N); 4.16 (1H, д, т, $J_1 = 6.6$, $J_2 = 5.5$, H-2); 5.87 (1H, д, $J = 6.6$, NH); 6.26 (1H, уш. с, NH); 6.65–7.64 (4H, м, Ar)
2e	Форма A (3%): 3.29 (3H, с, CH ₃ N); 3.48 (2H, д, $J = 5.2$, CH ₂); 5.24 (2H, уш. с, NH ₂); 7.40 (1H, т, $J = 5.2$, HC=N)
	Форма B (97%): 2.79, 2.91 (2H, система ABX, $J_{AB} = 12.5$, CH ₂); 2.93 (3H, с, CH ₃ N); 4.46 (1H, д, д, система ABX, $J_{AX} = 6.0$, $J_{BX} = 4.5$, H-2); 5.98 (1H, уш. с, NH); 6.31 (1H, уш. с, NH); 6.60–7.65 (9H, м, Ar)
2f	Форма A (7%): 0.96 (6H, д, $J = 7.0$, 2CH ₃); 2.67 (1H, м, CH); 3.21 (3H, с, CH ₃ N); 5.19 (2H, уш. с, NH ₂); 7.10 (1H, д, $J = 7.6$, HC=N)
	Форма B (93%): 0.93 (3H, д, $J = 6.8$, CH ₃); 1.01 (3H, д, $J = 6.8$, CH ₃); 1.83 (1H, м, CH); 3.04 (3H, с, CH ₃ N); 3.93 (1H, д, д, $J_1 = 7.6$, $J_2 = 5.2$, H-2); 5.70 (1H, д, $J = 7.6$, NH); 6.32 (1H, уш. с, NH); 6.62–7.68 (4H, м, Ar)
2g	Форма A (12%): 0.87 (6H, д, $J = 6.6$, 2CH ₃); 2.03 (1H, м, CH); 3.29 (3H, с, CH ₃ N); 5.18 (1H, уш. с, NH ₂); 7.23 (1H, т, $J = 5.6$, HC=N)
	Форма B (88%): 0.93 (6H, д, $J = 6.6$, 2CH ₃); 1.41 (2H, м, CH ₂); 1.88 (1H, м, CH); 3.07 (3H, с, CH ₃ N); 4.24 (1H, д, т, $J_1 = 6.6$, $J_2 = 6.2$, H-2); 5.88 (1H, д, $J = 6.6$, NH); 6.20 (1H, уш. с, NH); 6.65–7.65 (4H, м, Ar)

Спектры ЯМР ^{13}C соединений **2a–c,e,f,g,j**

Соединение	Форма	Химические сдвиги (ДМСO-d ₆), δ, м. д.			
		CH ₃ N	C(2) или C=N	C=O	R
2a	B	38.55	70.14	171.74	21.46 (CH ₃)
2b	B	38.51	75.82	171.79	9.93 (CH ₃); 27.62 (CH ₂)
2c	B	38.55	74.09	171.79	13.97 (CH ₃); 18.29, 36.81 (2CH ₂)
2e	B	38.35	75.91	172.01	40.73 (CH ₂); 126.23–139.39 (Ar)
2f	B	38.34	78.62	171.65	16.84, 18.94 (2CH ₃); 31.80 (CH)
2g	A	28.32	147.00	170.07	22.25 (2CH ₃); 26.10 (CH); 41.07 (CH ₂)
	B	38.53	72.57	171.70	22.14 (CH); 23.20, 23.98 (2CH ₃); 43.57 (CH ₂)
2j	A	28.63	147.28	170.54	128.70–135.08 (Ar)

Следовало ожидать, что N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразоны ароматических альдегидов будут в большей степени находиться в линейной форме **A** благодаря ее стабилизации, связанной с включением ароматического ядра в систему π–p–π-сопряжения ацилгидразонного фрагмента [5–7]. Это полностью подтверждается при изучении строения соединений **2h–k** методом спектроскопии ЯМР.

В спектре ЯМР ^1H N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразона бензальдегида **2j** в ДМСO-d₆, снятого как непосредственно после приготовления, так и через несколько суток после растворения, наблюдается один набор резонансных сигналов, соответствующий линейной форме **A**: сигнал азометинового протона при 8.15 и уширенный синглет протонов группы NH₂ при 5.35 м. д. (табл. 4). Существование линейной формы **A** соединения **2j** подтверждается также и спектром ЯМР ^{13}C (табл. 3).

Таблица 4

Спектры ЯМР ^1H соединений **2h–k**

Соединение	Химические сдвиги (ДМСO-d ₆), δ, м. д.			
	CH ₃ N, с, 3H	HC=N, с, 1H	NH ₂ , уш. с, 2H	Ar, м
2h	3.48	8.11	5.35	6.56–8.22 (8H)
2i	3.33	8.14	5.34	6.58–8.36 (8H)
2j	3.36	7.99	5.30	6.57–7.52 (9H)
2k	3.36	7.94	5.28	3.75 (3H, с, OCH ₃); 6.57–7.45 (8H)

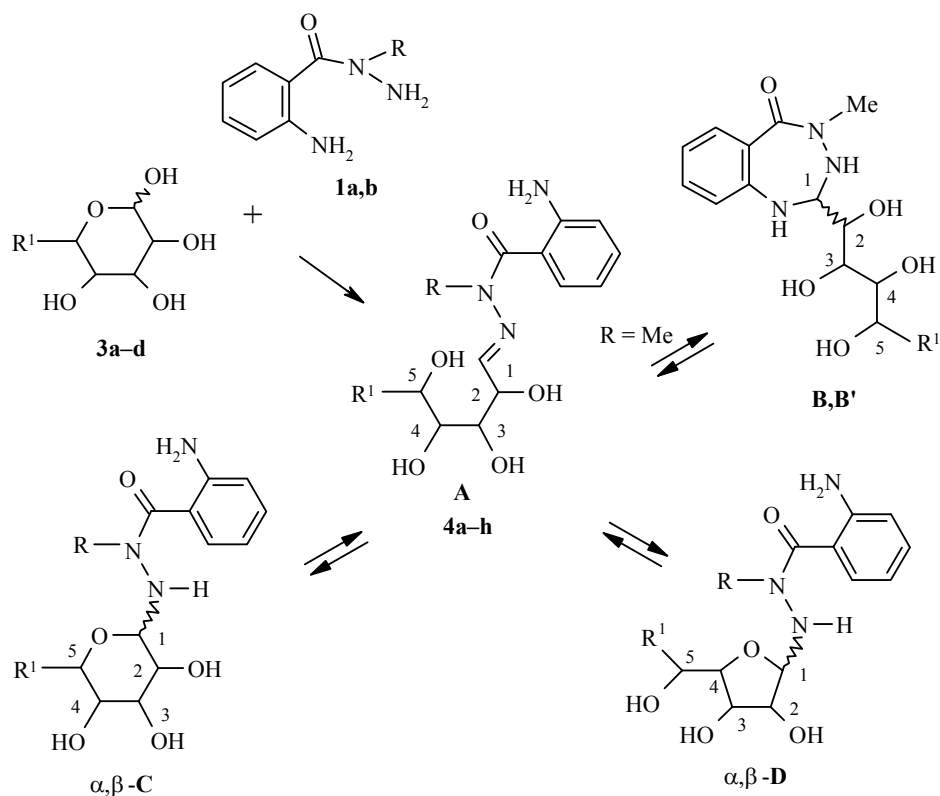
Для ацилгидразонов карбонильных соединений возможны четыре пространственных построения, отличающихся друг от друга расположением заместителей относительно связи C=N (геометрическая (*Z,E*)-изомерия) и связи C–N амидного фрагмента (конформационная (*Z,E'*)-изомерия) [5, 6]. При этом производные ароматических альдегидов существуют преимущественно или полностью в (*E*)-конфигурации относительно связи C=N. Поэтому сигналы линейной формы **A** в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразона бензальдегида **2j** следует приписать одному из (*E'*)- или (*Z'*)-конформеров этого пространственного изомера.

Не вдаваясь в детальное обсуждение спектральных различий между (*E,E'*)- и (*E,Z'*)-формами, укажем лишь на положение химических сдвигов атомов углерода групп C=N и C=O в спектрах ЯМР ^{13}C : сигналы (*E'*)-изомера этих групп находятся в области 145 и 170 м. д., тогда как эти сигналы (*Z'*)-изомера лежат при 150 и 160 м. д. соответственно [8, 9]. Следовательно, приведенные в табл. 3 химические сдвиги атомов углерода групп C=N и C=O формы **A** соединения **2j** отвечают (*E,E'*)-пространственному расположению N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразонного фрагмента в молекуле.

Для продуктов конденсации N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразина с другими ароматическими альдегидами **2h–k** в ДМСО- d_6 образования циклической 1,3,4-триазепиновой формы **B** также не зафиксировано; в кристаллическом состоянии и в растворах они находятся в линейной форме **A**, представленной единственным пространственным (*E,E'*)-изомером. Линейное строение соединений **2h–k** полностью соответствует данным работы [7] по изучению строения 2-аминобензоилгидразонов ароматических альдегидов методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Создается впечатление, что условием появления циклического 1,3,4-триазепинового таутомера **B** для N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразонов карбонильных соединений является определённая стерическая доступность связи C=N для внутримолекулярной нуклеофильной атаки группой NH_2 гидразонного фрагмента. Это может быть достигнуто в случае продуктов конденсации N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразина с алифатическими альдегидами или альдозами, являющимися латентной формой алифатической альдегидной функции. Изучение строения 2-аминобензоил- и N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразонов альдоз полностью подтвердили наши предположения.

2-Аминобензоилгидразоны и N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразоны **4a–h** – продукты конденсации альдоз **3a–d** (L-арабиноза, D-рибоза, D-глюкоза, D-манноза) с N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразином **1a** и 2-аминобензоилгидразином **1b** – сложные в таутомерном плане системы, способные к циклизации как в пяти- и шестичленные формы **C** и **D**, так и в семичленную 1,3,4-триазепиновую форму **B**.



4a–d R = H, **e–h** R = Me; **1b** R = H; **3a,b** R¹ = H, **a** D-рибоза, **b** L-арабиноза;
c,d R¹ = CH₂OH, **c** D-глюкоза, **d** D-манноза, **a,b,e,f** R¹ = H, **a,e** D-рибоза,
b,f L-арабиноза; **c,d,g,h** R¹ = CH₂OH, **c,g** D-глюкоза, **d,h** D-манноза

При этом необходимо учитывать, что каждая из этих форм способна существовать в виде двух пространственных изомеров (α,β -изомеры формы **C** и **D**, (*Z,E'*)-конформеры формы **A** и 2*R*-, 2*S*-стереоизомеры формы **B**). Для 2-аминобензоилгидразонов **4a–d** образование циклической бензо-1,3,4-триазепиновой формы за счёт атаки функции NH₂ по связи C=N следует считать маловероятным. Известно, что продукты конденсации гидразида 2-аминобензойной кислоты с альдегидами не склонны к такой циклизации [7, 10].

Во всех экспериментах мы использовали регистрацию спектров ЯМР ¹H и ¹³C во времени, прослеживая изменения спектров ЯМР продуктов реакций непосредственно с момента растворения и до окончательного завершения каких-либо химических превращений. Основным критерием при идентификации той или иной формы в растворе соединений **4a–h** служат данные спектроскопии ЯМР ¹³C. Так, для пиранозной формы **C** следует ожидать появления сигнала аномерного атома C(1) при 85–90; аналогичный сигнал для пятичленной фуранозной формы **D** располагается при 95–100 м. д. В случае появления семичленной триазепиновой формы **B** сигнал атома C(1) должен располагаться в более сильных полях – при 70–75 м. д., что характерно для *sp*³-гибридного атома углерода

семичленного цикла, имеющего N,N-окружение [2, 3, 11]. Для альдозогидразонной формы **A** нужно считаться с возможностью появления в спектре ЯМР ^{13}C слабополюсного сигнала при 150 м. д. ($\text{C}=\text{N}$).

В спектре ЯМР ^{13}C в ДМСО- d_6 продукта конденсации гидразида 2-аминобензойной кислоты с D-рибозой **4a**, снятого непосредственно после растворения, наблюдается один набор резонансных сигналов, принадлежащий линейной форме **A**. Это позволяет предположить, что в кристаллическом состоянии соединение **4a** имеет аналогичное строение. Через 2 сут в спектре ЯМР ^{13}C раствора соединения **4a** в ДМСО- d_6 появляются наборы сигналов, отвечающие циклическим пиранозной **C** и фуранозной **D** формам. Характерным для формы **C** в спектре ЯМР ^{13}C является сигнал атома C(1) при 88.13; о присутствии пятичленной фуранозной формы **B** можно судить по сигналам C(4) и C(1) при 83.32 и 95.89 м. д. соответственно. Через некоторое время спектр соединения **4a** перестаёт изменяться, что указывает на установление кольчато-линейно-кольчатого равновесия, в котором линейной форме **A** (60%) противостоят пиранозная **C** (25%) и фуранозная **D** (15%) формы (табл. 5).

Для продукта конденсации гидразида 2-аминобензойной кислоты с L-арабинозой **4b**, зарегистрированной непосредственно после растворения, наблюдается один набор резонансных сигналов, отвечающий циклической пиранозной форме **C**. Как и в случае соединения **4a**, можно полагать, что спектральные характеристики отражают строение соединения **4b** в кристаллическом состоянии. Постепенно в спектре ЯМР ^{13}C раствора соединения **4b** в ДМСО- d_6 появляются наборы сигналов, отвечающие как пятичленной фуранозной форме **D**, так и линейной альдозогидразонной форме **A**. Характерным для линейной формы **A** в спектре ЯМР ^{13}C является сигнал при 151.35 м. д. ($\text{C}=\text{N}$) (табл. 5).

Переход от производных рибозы и арабинозы **4a,b** к продуктам конденсации с гексозами – соединения **4c,d** – сопровождается исчезновением из равновесия циклической фуранозной **D** и линейной альдозогидразонной **A** форм. В кристаллическом состоянии соединения **4c,d** имеют пиранозное строение **C**, а в растворах в ДМСО- d_6 , судя по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C , они представлены пространственными α,β -изомерами этой формы.

Таким образом, в отличие от данных работы [12] по изучению строения серии 3,5-дизамещённых 2-аминобензоилгидразонов альдоз, в которой авторы для исследуемых соединений принимают единственное линейное альдозогидразонное строение, нами на примере 2-аминобензоилгидразонов альдоз **4a–d** показана возможность их перехода в альтернативные циклические пиранозные и фуранозные формы и реализации кольчато-цепных и кольчато-линейно-кольчатых таутомерных равновесий.

Таблица 5

Спектры ЯМР ^{13}C соединений 4a–h

Соединение	Форма (%)	Химические сдвиги (DMCO-d ₆), δ, м. д. *									
		CH ₃ N	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	Ar	C=O	
4a	A (60)	–	151.73	74.55	72.25	72.20	63.46	–	113.34–150.15	165.76	
	β-C (25)	–	88.13	70.20	69.13	67.64	64.33	–		168.91	
	β-D (15)	–	95.89	72.84	70.12	83.32	61.58	–		168.50	
4b	A (25)	–	151.35	68.98	70.80	71.17	63.78	–	114.67–147.22	165.69	
	β-C (65)	–	89.13	73.65	72.75	69.05	65.08	–		168.74	
	β-D (10)	–	95.94	78.81	76.89	85.53	61.82	–		168.01	
4c	α-C (30)	–	88.41	72.19	73.99	70.65	71.49	60.46	114.89–149.73	168.19	
	β-C (70)	–	91.38	71.71	78.14	70.76	77.05	61.81		168.94	
	α-C (40)	–	89.48	71.89	70.92	67.85	73.31	61.75	113.32–150.18	168.98	
4d	β-C (60)	–	88.11	71.75	74.51	67.36	78.50	62.13		168.65	
	B (55)	37.98	74.85	72.70	73.14	72.70	62.79	–	116.51–145.60	171.68	
	B'(45)	38.38	75.10	73.00	73.51	71.52	63.43	–		171.58	
4f	B (65)	38.35	75.37	65.35	70.21	71.52	63.96	–	117.65–145.39	172.33	
	B'(35)	38.60	76.88	65.35	70.30	71.52	63.75	–		172.15	
	B (70)	37.86	75.11	70.69	73.22	72.03	72.49	64.53	117.70–146.74	170.20	
4g	B'(30)	38.09	76.38	70.78	73.40	71.60	72.35	63.91		170.10	
	B (60)	38.48	75.10	71.52	69.53	69.76	71.64	64.20	117.54–146.02	171.89	
	B'(40)	38.72	75.48	70.37	69.66	69.92	73.30	63.85		170.88	

* Нумерация атомов углерода идёт по углеводному фрагменту.

Иная ситуация складывается в отношении строения соединений **4e–h** – продуктов конденсации альдоз с N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразином. Все они, судя по изменению сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C (табл. 5), имеют в кристаллическом состоянии циклическое бензо-1,3,4-триазепиновое строение **B**. Типичным признаком бензо-1,3,4-триазепиновой формы **B** в спектре ЯМР ^{13}C является сигнал атома C(1) в области 75–80 м. д., характерный для sp^3 -гибридного атома углерода семичленного цикла, имеющего N,N-окружение [2, 3, 11]. Постепенно в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **4e–h** в ДМСО- d_6 появляются сигналы, отвечающие второму конфигурационному изомеру бензо-1,3,4-триазепиновой формы **B'**, определить 2*R*- или 2*S*-конфигурацию которых не представляется возможным. Для растворов продуктов конденсации альдоз с N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразином вид спектров ЯМР ^1H и ^{13}C перестаёт изменяться через 4–7 сут, свидетельствуя о том, что не происходит перехода в возможные линейную **A** и циклическую пиранозную **C** формы.

Склонность к циклизации в семичленный бензо-1,3,4-триазепиновый цикл объединяет соединения **4e–h** с исследованными нами ранее продуктами конденсации альдоз с гидразидом 2-меркаптобензойной кислоты. Для этих соединений внутримолекулярная атака атомом серы по связи C=N гидразонного фрагмента первоначально образующейся линейной формы приводит к сосуществованию в растворе наряду с циклическим пиранозным таутомером дополнительного семичленного бензо-1,3,4-триазепинового таутомера [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker AV-400 (400 МГц) и AT-500 (125 МГц) соответственно, внутренний стандарт ГМДС. Количественный состав таутомерных форм определялся интегрированием соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^1H . Контроль протекания реакций и чистоты полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках марки Silufol UV-254 в системах бензол–ацетон, 4:1, и этилацетат–пиридин–вода, 12:5:4, для соединений **2a–k** и **4a–h** соответственно. Гидразиды **1a,b** получены по известным методикам [2, 10].

N-(2-Аминобензоил)-N-метилгидразоны альдегидов 2a–k. Смесь 15 ммоль соответствующего альдегида и 1.65 г (10 ммоль) N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразина **1a** в 50 мл метанола выдерживают 2 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром, сушат и перекристаллизовывают из смеси бензол–петролейный эфир, 1:4.

2-Аминобензоил- и N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразоны альдоз 4a–h. Смесь 10 ммоль соответствующего моносахарида **3a–d** и 10 ммоль N-(2-аминобензоил)-N-метилгидразина **1a** или 2-аминобензоилгидразина **1b** в 25 мл метанола кипятят 2–6 ч. После удаления растворителя выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром, сушат и перекристаллизовывают из метанола или смеси метанол–ацетонитрил, 1:8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. Hromatka, M. Knollmüller, F. Krenmüller, *Monatsh. Chem.*, **100**, 941 (1968).
2. M. Gál, E. Tihanyi, P. Dvortsák, *Acta Chim. Hung.*, **123**, 55 (1986).
3. K. Pihlaja, M. F. Simeonov, F. Fülöp, *J. Org. Chem.*, **62**, 5080 (1997).
4. Б. В. Черница, А. Ю. Ершов, Д. А. Комарова, С. И. Якимович, В. В. Пакальнис, И. В. Зерова, И. В. Лагода, В. В. Шаманин, *XTC*, 1725 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, (2010)].
5. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974, с. 381.
6. Н. А. Парпиев, В. Г. Юсупов, С. И. Якимович, Х. Т. Шарипов, *Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами*, Фан, Ташкент, 1988, с. 163.
7. K. Neuvonen, F. Fülöp, H. Neuvonen, M. Simeonov, K. Pihlaja, *J. Phys. Org. Chem.*, **10**, 55 (1997).
8. А. Ю. Ершов, И. В. Лагода, С. И. Якимович, В. В. Пакальнис, И. В. Зерова, А. В. Добродумов, В. В. Шаманин, *ЖОрХ*, **45**, 678 (2009).
9. А. Ю. Ершов, И. В. Лагода, С. И. Якимович, И. В. Зерова, В. В. Пакальнис, В. В. Шаманин, *ЖОрХ*, **45**, 1503 (2009).
10. P. S. N. Reddy, P. P. Reddy, *Indian J. Chem.* **27B**, 135 (1988).
11. В. В. Алексеев, А. Ю. Ершов, Б. В. Черница, В. А. Дорошенко, И. В. Лагода, С. И. Якимович, И. В. Зерова, В. В. Пакальнис, В. В. Шаманин, *ЖОрХ*, **46**, 865 (2010).
12. A. El-Barbary, A. Z. A. El-Ezz, A. M. Sharaf, C. Nielsen, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **181**, 1895 (2006).

Институт высокомолекулярных
соединений РАН,
Санкт-Петербург 199004, Россия
e-mail: ershov305@mail.ru

Поступило 12.02.2010

^aСанкт-Петербургский
государственный университет,
Санкт-Петербург 198504, Россия
e-mail: viktoriarakalnis@mail.ru

^bВоенно-медицинская академия
им С. М. Кирова,
Санкт-Петербург 194044, Россия
e-mail: alekseyevv.v@mail.ru

^вНаучно-исследовательский
испытательный центр
(медико-биологической защиты)
Государственного
научно-исследовательского
испытательного института
военной медицины МО РФ,
Санкт-Петербург 195043, Россия
e-mail: lagodai@peterstar.ru