

А. Я. Страков, М. В. Петрова, Н. Н. Тонких, А. И. Гурковский,  
Ю. Попелис, Г. П. Крейшман, С. В. Беляков

## ДИБЕНЗОДИАЗЕПИНЫ В РЕАКЦИЯХ 2-АЦЕТИЛДИМЕДОНА С 3,4-ДИАМИНОБЕНЗОФЕНОМ

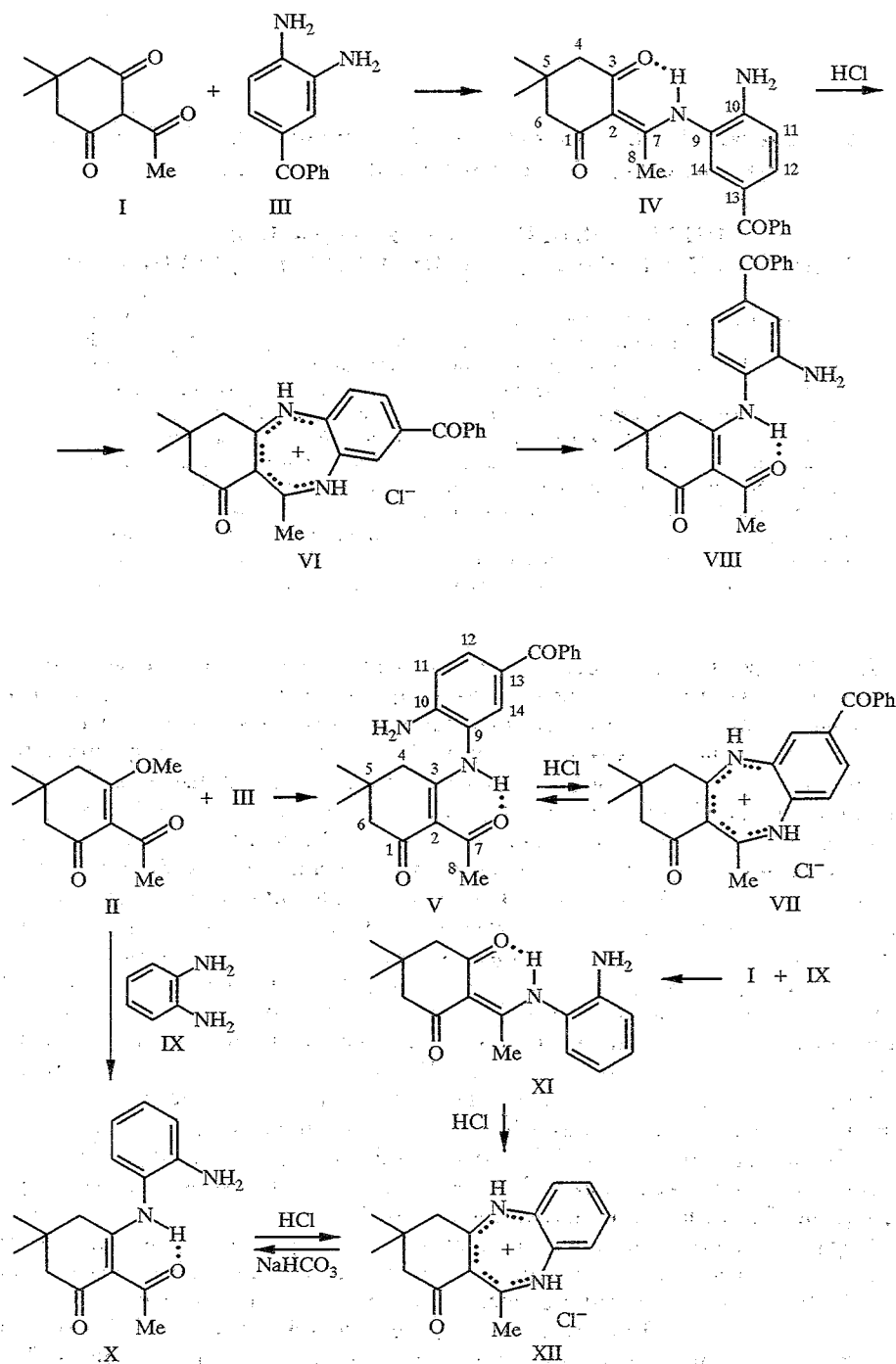
В реакциях 2-ацетилдимедона и 2-ацетил-3-метокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она с 3,4-диаминобензофеноном получены 2-[1-(2-амино-5-бензоилфенил)амино]этилиден-5,5-диметил-1,3-циклогександион и 2-ацетил-3-(2-амино-5-бензоилфенил)амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он, которые при действии соляной кислоты циклизуются соответственно в гидрохлориды 8-бензоил- и 7-бензоил-3,3,11-триметил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-дibenzo[b,e][1,4]дiazепин-1-онов. Гидролитическое расщепление 8-бензоилпроизводного приводит к 2-ацетил-3-(2-амино-4-бензоилфенил)амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-ону. Подобное расщепление в 2-ацетил-3-(2-аминофенил)амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он претерпевает и известный гидрохлорид 3,3,11-триметил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-дibenzo[b,e][1,4]diazепин-1-она. Строение полученных продуктов подтверждено данными спектров ПМР и рентгеноструктурного анализа.

Конденсированные системы, включающие 1,4-дiazепиновый цикл, привлекают внимание своими разнохарактерными и неожиданными превращениями [1—4]. Продолжая наши систематические исследования по синтезу diaзепинов в реакциях 2-ацетил-1,3-цикландионов с *o*-фенилендиамином [5—10], мы изучили взаимодействие 2-ацетилдимедона I и его енольного эфира II, полученного по [11], с 3,4-диаминобензофеноном III.

Ранее [12—16] было показано, что реакции 2-ацетил-1,3-цикландионов и их енольных эфиров — 2-ацетил-3-метоксициклогекс-2-ен-1-онов с азотистыми нуклеофилами являются региоспецифичными и осуществляют-ся, в первом случае, по ацетильному карбонилу, а во втором — по тригональному атому C(3). Наличие в несимметричном диамине III двух потенциально реакционных центров предполагает возможность образования в реакциях как с 2-ацетилдимедоном I, так и с его енольным эфиром II двух изомерных продуктов конденсации. Согласно упрощенной оценке реакционной способности аминогрупп диамина III, ход реакции по 3-аминогруппе представляется все же более предпочтительным. Действительно, в результате обеих реакций нами было получено лишь по одному продукту. Ими были соответственно 2-[(2-амино-5-бензоилфенил)амино]этилиден-5,5-диметилциклогександион (IV) и 2-ацетил-3-(2-амино-5-бензоилфенил)амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (V) (схема).

Обработка енаминов IV и V соляной кислотой приводит к diaзепиновым солям VI и VII соответственно. Нами обнаружено, что эти diaзепиновые соли при обработке основаниями в относительно мягких условиях расщепляются по связи N—C(7). При этом из diaзепиновой соли VI образуется 2-ацетил-3-(2-амино-4-бензоилфениламино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (VIII), а из соли VII — снова енамин V. Подобное расщепление имеет место и в случае diaзепиновой соли XII, полученной как из енамина XI по методике [9], так при действии соляной кислоты на ацетил-3-(2-аминофенил)амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (X), который был синтезирован нами из енольного эфира II и *o*-фенилендиамина. Обработка diaзепиновой соли XII NaHCO<sub>3</sub> также сопровождается разрывом связи N—C(7) и образованием енамина X.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено совокупностью спектральных данных и элементного анализа.



В ИК спектрах всех полученных енаминов (IV, V, VIII, X, XI) наблюдают две достаточно интенсивные полосы поглощения при  $3478...3426$  и  $3370...3338$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям NH первичной аминогруппы. В области меньших частот проявляется уширенная и менее интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентными NH колебаниями вторичной аминогруппы Н-хелатного цикла. Более высокочастотное положение этой полосы ( $\nu_{\text{NH}} 3240..3245$   $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах, также как и

Таблица 1

Химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  (м. д.) и величины прямых КССВ  $^{15}\text{N}-^1\text{H}$  (Гц) соединений IV, V, VIII, X, XI в растворах дейтерохлороформа

Соединение	C(1)	C(3)	C(2)	C(4,6)	C(5)	C(2Me)	C(7)	C(8)	C(COP H)	C(11)*	$^1J(^{15}\text{N}_{(\text{NH}_2)\text{H}})$	$^1J(^{15}\text{N}_{\text{NH}\text{H}})$
IV	196,8	200,2	109,0	52,2, 53,6	30,1	28,3	174,5	19,7	194,4	115,0	86,1	85,7
V	172,7	194,8	109,2	51,2, 41,1	30,8	27,9	201,5	32,5	194,3	114,9	86,6	87,6
VIII	172,4	194,9	109,1	52,3, 41,2	30,9	27,9	201,7	32,6	195,8	117,2	82,9	87,5
X	173,0	194,9	108,9	52,3, 40,9	32,6	27,9	201,4	30,8		116,1	81,4	88,1
XI	196,6	199,8	108,6	52,1, 53,4	30,0	28,2	174,4	19,6		116,1	82,0	86,1
XII	182,7	194,3	108,7	50,3, 45,3	29,4	27,2	185,4	25,3				

\* Сигналы остальных ароматических атомов углерода C(9), C(10), C(12)C(23) наблюдаются в диапазоне 118,3...146,9 м. д.

Длины связей в молекулах соединений X и VIII

Связь	Молекула X	Молекула VIII	Связь	Молекула X	Молекула VIII
C(3)—N(1)	1,319(4)	1,338(3)	C(10)—C(9)	1,394(4)	1,400(4)
C(3)—C(2)	1,412(4)	1,411(4)	C(11)—C(12)	1,374(5)	1,371(4)
C(3)—C(4)	1,498(5)	1,502(4)	C(11)—C(10)	1,373(5)	1,395(4)
C(2)—C(7)	1,444(4)	1,458(4)	C(13)—C(14)	1,386(5)	1,375(4)
C(2)—C(1)	1,454(4)	1,448(4)	C(7)—O(2)	1,247(4)	1,231(4)
C(1)—O(1)	1,239(4)	1,221(4)	C(7)—C(8)	1,516(5)	1,504(4)
C(6)—C(1)	1,494(5)	1,503(5)	C(12)—C(17)	—	1,490(4)
C(6)—C(5)	1,519(5)	1,521(5)	C(17)—O(3)	—	1,225(3)
C(5)—C(4)	1,519(5)	1,522(4)	C(17)—C(18)	—	1,486(4)
C(5)—C(16)	1,531(6)	1,529(5)	C(18)—C(23)	—	1,383(4)
C(5)—C(15)	1,537(6)	1,515(5)	C(18)—C(19)	—	1,386(4)
C(9)—C(10)	1,372(4)	1,402(4)	C(19)—C(20)	—	1,388(6)
C(9)—C(14)	1,382(4)	1,384(4)	C(20)—C(21)	—	1,361(6)
C(9)—N(1)	1,438(4)	1,430(3)	C(21)—C(22)	—	1,356(6)
C(10)—N(2)	1,388(4)	1,361(4)	C(22)—C(23)	—	1,384(5)

слабополюсный сдвиг NH-хелатного протона ( $\delta_{\text{NH}}$  13,6..13,8 см<sup>-1</sup>) в спектрах ПМР енаминов (V, VIII, X) по сравнению с 2-(1-аминоэтилиден)производными (IV, XI) ( $\nu_{\text{NH}}$  3234...3225 см<sup>-1</sup> и  $\delta_{\text{H}}$  14,6..14,5 м. д.) позволяют считать, что последние характеризуются более прочной ВМВС.

В ИК спектрах солей поглощение в области 3400..3200 см<sup>-1</sup> отсутствует, но вместо него наблюдается широкая интенсивная полоса в районе 2700..3000 см<sup>-1</sup>, соответствующая поглощению <sup>+</sup>NH.

Все синтезированные соединения сильно поглощают в области 1650..1500 см<sup>-1</sup>, что характеризует их как системы с протяженной цепью p- $\pi$ -сопряжения.

В результате проведенных реакций в нашем распоряжении оказалось три изомерных енамина (IV, V, VIII), полученных на базе 2-ацетилдимедона и 3,4-диаминобензофенона, и два изомерных енамина (X, XI), синтезированных на основе 2-ацетилдимедона и о-фенилендиамина. Соединения подобного типа являются потенциально таутомерными и могут существовать в растворе в нескольких таутомерных формах [17, 18]. В то же время, проведенные нами измерения КССВ <sup>1</sup>J<sub>(15N,1H)</sub> показывают, что, как и в 3-амино-2-ацетилциклогексен-2-онах [17] и N-монозамещенных 2-аминометилениндандионах [19], величина константы спин-спинового взаимодействия в полученных нами енаминах наблюдается в диапазонах значений (<sup>1</sup>J<sub>(15N,1H)</sub> 85,7..88,1 Гц), близких к их максимальным [20]. Это позволяет считать доказанной локализацию H-хелатного протона у атома азота N(7) (как это и изображено на схеме), тем самым исключая необходимость рассмотрения других возможных таутомерных форм.

Особенностью спектров ПМР полученных енаминов является то, что химические сдвиги метиленовых протонов C(6) и C(4) как 2-(1-аминоалкилиден)-, так и 3-амино-2-ацилпроизводных очень близки, и их различие не превышает 0,05 м. д. В то же время резонансное поглощение протонов первичной аминогруппы ( $\delta_{\text{NH}_2}$  3,85...4,44 м. д.) в значительной степени

определяется наличием и местоположением бензоильной группы в ароматическом кольце. При этом слабopольное смещение  $\delta_{\text{NH}_2}$  сигнала происходит в следующем порядке: X, XI ( $\delta_{\text{NH}_2}$  3,85 и 3,87 м. д.)  $\rightarrow$  VIII ( $\delta_{\text{NH}_2}$  4,06 м. д.)  $\rightarrow$  IV, V ( $\delta_{\text{NH}_2}$  4,35 и 4,44 м. д.). Сигналы протонов метильных групп C(8) ( $\delta_{\text{CH}_3}$  2,48 и 2,46 м. д.) в 2-(1-аминоалкилиден)производных (IV, XI) расположены в более сильных полях, чем в енаминах V, VIII, X ( $\delta_{\text{CH}_3}$  2,59 и 2,62 м. д.).

Еще одной отличительной особенностью спектров ПМР соединений IV и V, имеющих бензоильную группу в положении C(13), является дублет ( $^3J$  8,72 и 8,40 Гц), принадлежащий протону C(11)H и существенно отстоящий от остальных ароматических сигналов ( $\delta$  6,84 и 6,86 м. д.). В спектре соединения VIII, имеющего заместитель в положении C(12), сигнал этого протона смещен в сторону слабого поля ( $\delta$  7,27 м. д.) и представляет собой дублет с КССВ 1,3 Гц.

Наиболее структурно информативным, по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , является резонансный сигнал атома углерода C(11), который в режиме регистрации без развязки от протонов имеет вид мультиплета, характер расщепления которого также позволяет надежно установить местоположение заместителя в ароматическом кольце. Так, в соединении X (в отсутствие замещения) сигнал углерода C(11) представляет собой дублет кватрето с константами спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^1J_{(13\text{C},1\text{H})} = 157,2$  и  $^3J_{(13\text{C},1\text{H})} = 6,6$  Гц. Известно [21], что в ароматических соединениях вицинальные КССВ ( $^3J_{(13\text{C},1\text{H})}$  5...10 Гц), как правило, существенно превышают геминальные и поэтому можно считать, что последний мультиплет обусловлен главным образом спин-спиновым взаимодействием с протонами первичной аминогруппы и протоном, расположенным у атома углерода C(13). Подобный характер расщепления наблюдается и в соединении VIII, доказывая наличие заместителя у атома C(12). В соединениях IV и V, где имеет место замещение у атома C(13), сигнал углерода C(11) представлен двойным триплетом ( $^1J_{(13\text{C},1\text{H})} = 159,1$  и  $^3J_{(13\text{C},1\text{H})} = 4,4$  Гц), переходящим при дейтерозамещении протонов первичной аминогруппы в дублет с  $^1J_{(13\text{C},1\text{H})} \sim 159,1$  Гц с полушириной сигналов порядка 2,5 Гц.

Сравнительный анализ данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 1) 2-(1-аминоэтилиден)производных IV, X и енаминов V, VIII, XI показывает, что введение аминофункции в положение C(3) сопровождается существенным сильнопольным смещением сигналов C(3), C(4) и таким же слабopольным сдвигом сигналов C(7) и C(8); при этом химические сдвиги указанных атомов углерода достаточно характеристичны и также служат для идентификации указанных соединений.

Для окончательного подтверждения строения соединений VIII и X был проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов этих веществ. На рис. 1 и 2 приведены пространственные модели молекул VIII и X с обозначениями атомов. В табл. 2 и 3 даны значения длин связей и величины валентных углов в структурах молекул VIII и X. В обеих структурах обнаружена сильная внутримолекулярная водородная связь N(1)—H(N1)...O(2). Длина этой связи составляет 2,594(4) Å (H(N1)...O(2) = 1,88(3) Å, N(1)—H(N1)...O(2) = 137(3)°) в молекуле X и 2,572(3) Å (H(N1)...O(2) = 1,78(3) Å, N(1)—H(N1)...O(2) = 142(3)°) в молекуле VIII. Благодаря этой связи в молекулах образуется еще один шестичленный H-хелатный цикл O(2), C(7), C(3), C(1), N(1), H(N1), который практически копланарен с плоскостью димедонового фрагмента C(1), C(2), C(3), C(4), C(6). Атом C(5) выходит из этой плоскости на 0,691(4) и 0,687(4) Å в молекулах VIII и X соответственно. Относительно данной плоскости плоскость кольца C(9), C(10), C(11), C(12), C(13), C(14) развернута вокруг связи N(1)—C(9) на угол 70,0(1)° в X. В молекуле VIII величина данного угла составляет 108,3(1)°. Высокие значения углов обусловлены наличием в о-положении цикла аминогруппы, которая препятствует

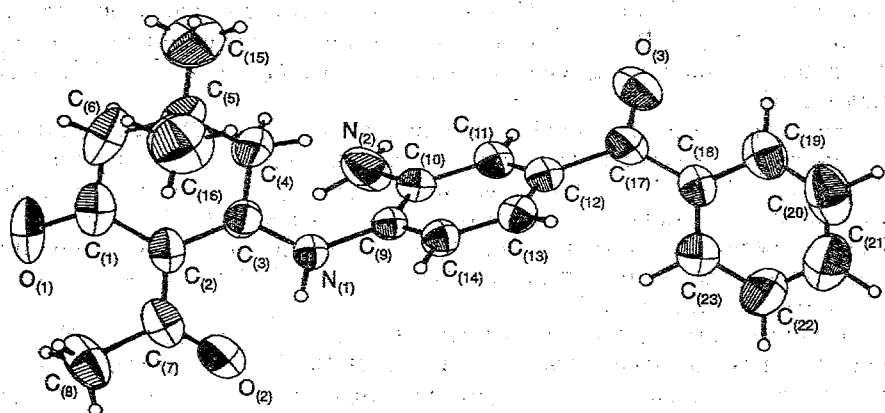


Рис. 1. Пространственная модель молекулы VIII  
с обозначениями атомов и эллипсоидов тепловых колебаний

копланарности данных фрагментов. Большие углы разворота плоскостей способствуют разрушению сопряжения в системе. В связи с этим длина связи  $C(9)-N(1)$  (табл. 2) существенно выше длины связи  $C(3)-N(1)$ . В молекуле VIII величина двугранного угла между ароматическим циклом  $C(9), C(10), C(11), C(12), C(13), C(14)$  и плоским фрагментом  $O(3), C(17), C(12), C(18)$  равна  $39,0(1)^\circ$ , а между последней плоскостью и фенильным кольцом  $C(18), C(19), C(20), C(21), C(22), C(23)$  двугранный угол составляет  $24,9(2)^\circ$ . Относительно невысокие значения последних частично сохраняют сопряжение, и связи  $C(12)-C(17), C(17)-C(18)$  можно рассматривать как полуторные.

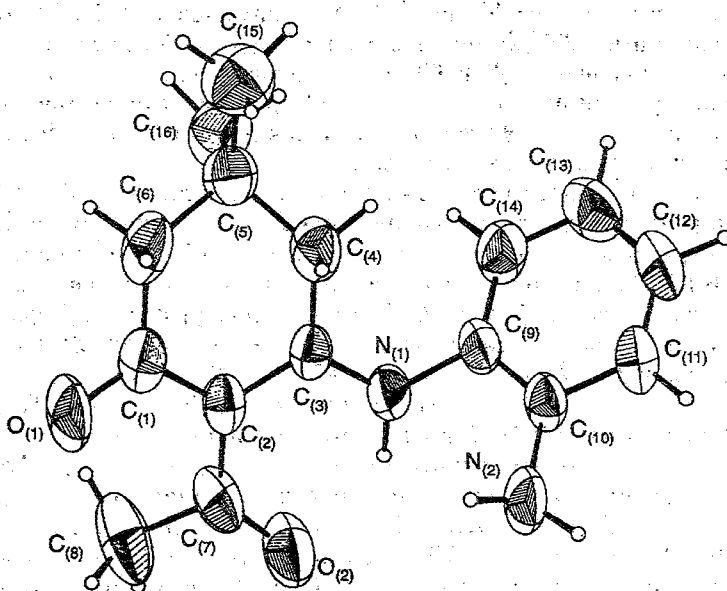


Рис. 2. Пространственная модель молекулы X  
с обозначениями атомов и эллипсоидов тепловых колебаний

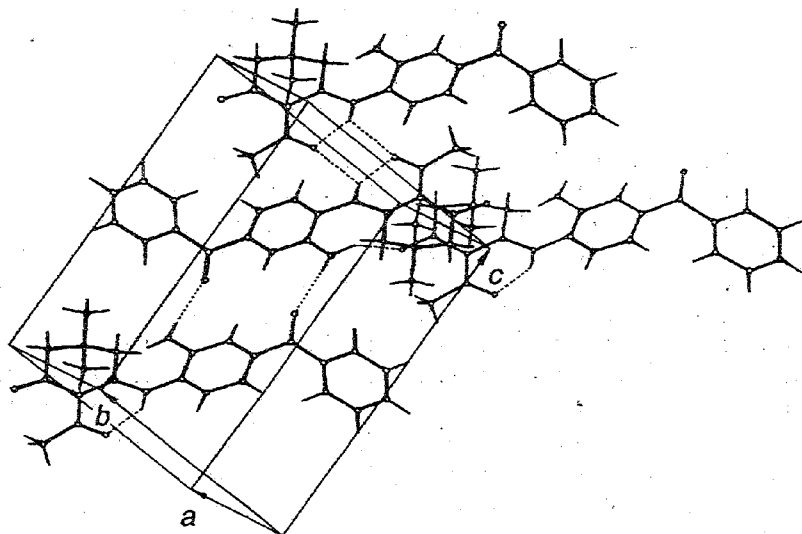


Рис. 3. Элементарная ячейка кристалла и система водородных связей соединения VIII

В молекуле VIII наблюдаются существенные вибрационные тепловые колебания атомов  $C_{(15)}$  и  $C_{(16)}$  (компоненты тензоров тепловых параметров для VIII и X могут быть получены от авторов), чем обусловлено некоторое занижение длин связей  $C_{(5)}-C_{(15)}$  и  $C_{(5)}-C_{(16)}$  [22]. Остальные значения длин связей близки к стандартным [23].

Кроме рассмотренной выше внутримолекулярной водородной связи в кристаллической структуре соединений VIII и X имеется система межмолекулярных водородных связей. Характеристики этих связей даны в табл. 4. В кристалле соединения X посредством водородных связей  $N_{(2)}-H_{(1,N2)}...O_{(1)}$  и  $N_{(2)}-H_{(2,N2)}...O_{(2)}$  образуются цепи, параллельные кристаллографическому направлению [221].

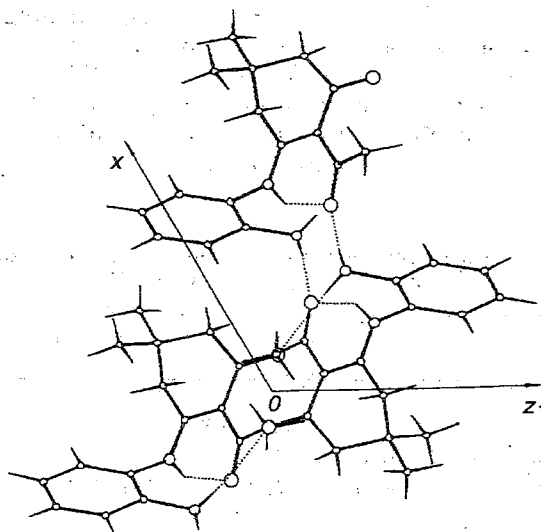


Рис. 4. Фрагмент проекции кристаллической структуры соединения X на плоскость (010) с указанием водородных связей

Величины валентных углов в молекулах соединений X и VIII

Угол	Молекула X	Молекула VIII	Угол	Молекула X	Молекула VIII
N(1)—C(3)—C(2)	121,9(3)	122,0(3)	N(2)—C(10)—C(11)	120,7(3)	121,4(3)
N(1)—C(3)—C(4)	118,1(3)	115,9(2)	C(12)—C(11)—C(10)	121,4(3)	122,4(3)
C(2)—C(3)—C(4)	120,0(3)	122,1(3)	C(13)—C(12)—C(11)	120,2(3)	119,6(3)
C(3)—C(2)—C(7)	120,6(3)	119,1(3)	C(11)—C(12)—C(17)	—	119,4(3)
C(3)—C(2)—C(1)	118,2(3)	118,3(3)	C(13)—C(12)—C(17)	—	121,0(3)
C(7)—C(2)—C(1)	121,2(3)	122,0(3)	C(12)—C(13)—C(14)	118,9(3)	119,4(3)
O(1)—C(1)—C(2)	122,7(3)	123,8(4)	C(9)—C(14)—C(13)	120,8(4)	120,7(3)
O(1)—C(1)—C(6)	118,0(3)	117,5(3)	O(2)—C(7)—C(2)	122,0(3)	121,5(3)
C(2)—C(1)—C(6)	119,4(3)	118,7(3)	O(2)—C(7)—C(8)	117,1(4)	117,0(4)
C(1)—C(6)—C(5)	116,8(3)	114,5(3)	C(2)—C(7)—C(8)	120,8(4)	121,4(4)
C(4)—C(5)—C(6)	106,4(3)	106,1(3)	O(3)—C(17)—C(18)	—	120,4(3)
C(4)—C(5)—C(16)	108,7(4)	108,4(3)	O(3)—C(17)—C(2)	—	119,7(3)
C(6)—C(5)—C(16)	110,3(3)	110,6(3)	C(18)—C(17)—C(2)	—	119,9(3)
C(4)—C(5)—C(15)	110,6(3)	111,9(3)	C(23)—C(18)—C(19)	—	118,2(3)
C(6)—C(5)—C(15)	110,3(4)	110,7(3)	C(23)—C(18)—C(17)	—	122,5(3)
C(16)—C(5)—C(15)	110,4(4)	109,0(4)	C(19)—C(18)—C(17)	—	119,3(3)
C(3)—C(4)—C(5)	113,3(3)	114,7(3)	C(18)—C(19)—C(20)	—	120,0(4)
C(10)—C(9)—C(14)	120,7(3)	121,1(2)	C(21)—C(20)—C(19)	—	120,7(4)
C(10)—C(9)—N(1)	118,9(3)	119,6(3)	C(22)—C(21)—C(20)	—	120,0(4)
C(14)—C(9)—N(1)	120,2(3)	119,2(2)	C(21)—C(22)—C(23)	—	120,1(4)
C(9)—C(10)—N(2)	121,2(3)	121,8(3)	C(22)—C(23)—C(18)	—	120,9(3)
C(9)—C(10)—C(11)	118,0(3)	116,7(3)	C(3)—N(1)—C(9)	128,2(3)	125,0(3)

В кристаллах VIII система Н-связей более разветвленная. Наряду с внутримолекулярной N(1)—H(N<sub>1</sub>)...O(2) связью обнаружена межмолекулярная N(1)—H(N<sub>1</sub>)...O(2) связь. Таким образом, атом водорода H(N<sub>1</sub>) участвует в вилочных Н-связях, одна из которых является межмолекулярной, а другая — внутримолекулярной. Кроме того, в структуре VIII имеются другие Н-связи N(2)—H(1,N<sub>2</sub>)...O(1) и N(2)—H(2,N<sub>2</sub>)...O(3). Благодаря межмолекулярным Н-связям молекулы в кристалле объединяются в сети, которые в кристаллической решетке параллельны плоскости (100). Длины этих связей несколько превышают среднестатистическое значение 2,89 Å [24] для Н-связей NH...O типа. Фрагменты кристаллических структур VIII и X с системами Н-связей показаны на рис. 3 и 4.

Таблица 4

Геометрические характеристики межмолекулярных водородных связей в структурах X и VIII

Связь	Длина N...O, Å	Длина H...O, Å	Угол NH...O, °	Симметрия атома O
Соединение X				
N(2)—H(1,N <sub>1</sub> )...O(2)	3,096(4)	2,12(3)	175(3)	3 - x, -1/2 + y, 5/2 - z
N(2)—H(2,N <sub>2</sub> )...O(1)	3,054(4)	2,21(4)	162(3)	2 - x, -y, 2 - z
Соединение VIII				
N(1)—H(N <sub>1</sub> )...O(2)	3,029(3)	2,37(3)	128(3)	1 - x, 1 - y, 2 - z
N(2)—H(1,N <sub>2</sub> )...O(3)	3,054(4)	2,25(3)	169(3)	1 - x, 1 - y, 1 - z



## Координаты атомов в молекуле соединения VIII

Атом	x	y	z
C(3)	0,3009(4)	0,3218(3)	0,9141(2)
C(2)	0,3234(4)	0,2284(3)	1,0088(2)
C(1)	0,2677(4)	0,0959(4)	1,0302(2)
C(6)	0,1846(5)	0,0675(4)	0,9514(3)
C(5)	0,0816(4)	0,2269(4)	0,8766(2)
C(4)	0,2023(5)	0,3030(5)	0,8388(2)
C(9)	0,3426(4)	0,5363(3)	0,7922(2)
C(10)	0,4428(4)	0,4662(3)	0,7210(2)
C(11)	0,4171(4)	0,5743(4)	0,6311(2)
C(12)	0,3048(4)	0,7423(4)	0,6133(2)
C(13)	0,2087(4)	0,8092(4)	0,6860(2)
C(14)	0,2282(4)	0,7055(4)	0,7745(2)
C(7)	0,4055(4)	0,2634(4)	1,0811(2)
C(8)	0,4005(7)	0,1933(7)	1,1851(3)
C(15)	-0,0688(6)	0,3482(6)	0,9190(4)
C(16)	0,0184(7)	0,1830(7)	0,7944(4)
C(17)	0,2822(4)	0,8491(4)	0,5155(2)
C(18)	0,2559(4)	1,0272(4)	0,5019(2)
C(19)	0,1758(5)	1,1421(4)	0,4179(3)
C(20)	0,1515(6)	1,3085(5)	0,4037(3)
C(21)	0,2083(6)	1,3602(5)	0,4708(3)
C(22)	0,2907(5)	1,2484(5)	0,5523(3)
C(23)	0,3132(5)	1,0826(4)	0,5687(2)
N(1)	0,3647(3)	0,4337(3)	0,8861(2)
N(2)	0,5541(4)	0,2995(4)	0,7369(2)
O(2)	0,4757(3)	0,3573(3)	1,0601(1)
O(1)	0,2904(4)	0,0002(3)	1,1080(2)
O(3)	0,2863(3)	0,7891(3)	0,4468(1)
H(N1)	0,425(4)	0,438(4)	0,936(2)
H(2,N2)	0,608(4)	0,267(4)	0,693(2)
H(1,N2)	0,597(4)	0,231(4)	0,799(2)
H(C11)	0,486(4)	0,530(3)	0,583(2)
H(C13)	0,122(4)	0,925(4)	0,673(2)
H(C14)	0,154(3)	0,756(3)	0,831(2)
H(C19)	0,134(4)	1,095(4)	0,376(2)
H(C20)	0,089(6)	1,379(6)	0,345(3)
H(C21)	0,185(5)	1,481(6)	0,462(3)
H(C22)	0,340(5)	1,272(5)	0,600(3)
H(C23)	0,383(5)	1,007(4)	0,623(3)
H(1,C6)	0,260(5)	-0,002(5)	0,910(3)
H(2,C6)	0,117(5)	0,020(5)	0,977(3)
H(1,C4)	0,148(4)	0,410(5)	0,792(3)
H(2,C4)	0,279(5)	0,239(5)	0,793(3)
H(1,C8)	0,294(5)	0,192(4)	1,201(3)
H(2,C8)	0,475(6)	0,071(6)	1,204(3)
H(3,C8)	0,439(6)	0,248(5)	1,223(3)
H(1,C15)	-0,031(6)	0,368(6)	0,978(4)
H(2,C15)	-0,129(6)	0,448(6)	0,869(4)
H(3,C15)	-0,168(7)	0,294(7)	0,948(4)
H(1,C16)	-0,049(5)	0,281(6)	0,745(3)
H(2,C16)	0,123(6)	0,098(6)	0,764(3)
H(3,C16)	-0,060(5)	0,138(5)	0,814(3)

Координаты атомов в молекуле соединения X

Атом	x	y	z
C(3)	1,1045(3)	0,0298(2)	1,1981(2)
C(2)	1,0608(3)	0,1077(2)	1,1154(2)
C(1)	0,8991(4)	0,1114(3)	1,0313(3)
C(6)	0,7783(4)	0,0534(4)	1,0492(3)
C(5)	0,8266(4)	0,0128(3)	1,1646(3)
C(4)	0,9833(4)	-0,0411(3)	1,2022(3)
C(9)	1,3121(3)	-0,0565(2)	1,3631(2)
C(10)	1,4052(3)	-0,1389(2)	1,3640(2)
C(11)	1,4734(4)	-0,2021(3)	1,4577(3)
C(12)	1,4473(4)	-0,1839(3)	1,5464(3)
C(13)	1,3537(5)	-0,1016(3)	1,5447(3)
C(14)	1,2876(4)	-0,0371(3)	1,4528(3)
C(7)	1,1750(4)	0,1800(3)	1,1135(2)
C(8)	1,1252(7)	0,2797(3)	1,0443(4)
C(15)	0,8401(6)	0,1052(5)	1,2413(4)
C(16)	0,7090(6)	-0,0690(6)	1,1632(5)
N(1)	1,2511(3)	0,0148(2)	1,2711(2)
N(2)	1,4381(4)	-0,1554(3)	1,2770(2)
O(2)	1,3176(3)	0,1671(2)	1,1731(2)
O(1)	0,8564(3)	0,1600(2)	0,9438(2)
H(1,C6)	0,679(4)	0,091(3)	1,020(3)
H(2,C6)	0,749(4)	-0,011(3)	1,005(3)
H(1,C4)	1,023(4)	-0,068(2)	1,273(3)
H(2,C4)	0,974(4)	-0,099(3)	1,154(3)
H(N1)	1,319(4)	0,051(2)	1,260(2)
H(1,N2)	1,511(4)	-0,213(3)	1,289(3)
H(2,N2)	1,358(4)	-0,142(3)	1,214(3)
H(C11)	1,540(3)	-0,258(2)	1,459(2)
H(C12)	1,508(4)	-0,236(3)	1,611(3)
H(C13)	1,331(4)	-0,078(3)	1,606(3)
H(C14)	1,226(3)	0,019(2)	1,448(2)
H(1,C8)	1,212(5)	0,326(3)	1,073(3)
H(2,C8)	1,027(6)	0,311(4)	1,043(4)
H(3,C8)	1,107(6)	0,258(4)	0,974(4)
H(1,C15)	0,734(5)	0,135(3)	1,221(3)
H(2,C15)	0,884(5)	0,071(4)	1,315(4)
H(3,C15)	0,919(5)	0,159(3)	1,245(3)
H(1,C16)	0,609(6)	-0,037(3)	1,131(3)
H(1,C16)	0,728(6)	-0,092(4)	1,230(4)
H(1,C16)	0,701(6)	-0,128(4)	1,110(4)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе Specord-75 в вазелиновом масле. Запись спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проводили для растворов полученных соединений в дейтерохлороформе, дейтеродиметилсульфоксиде или смеси указанных растворителей на спектрометре Bruker AM-360 на частотах 360 и 90,52 МГц, соответственно, при температуре 303 К. Химические сдвиги приведены в шкале по отношению к ТМС. Отнесение сигналов атомов углерода сделано с учетом характера расщепления в спектрах мнорезонанса, интенсивности сигналов и значений КССВ ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ).

Регистрация констант  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$  осуществлена на упомянутом выше спектрометре по инверсионной методике, предложенной в работе [25].

Монокристаллы соединения X, состава  $C_{16}H_{20}N_2O_2$ , выращенные из этанола, моноклинные; пространственная группа —  $P 2_1/c$ . Параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 9,682(3)$ ,  $b = 12,682(3)$ ,  $c = 13,743(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117,58(2)^\circ$ ,  $V = 1489,4(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 548$ ,  $\mu = 0,08 \text{ мм}^{-1}$ ,  $D_x = 1,215(1) \text{ г см}^{-3}$ .

Монокристаллы соединения VIII, состава  $C_{23}H_{24}N_2O_3$ , выращенные из метанола, принадлежат к триклинной сингонии и характеризуются следующими кристаллографическими параметрами:  $a = 8,798(3)$ ,  $b = 9,013(2)$ ,  $c = 14,473(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77,16(2)$ ,  $\beta = 87,59(3)$ ,  $\gamma = 64,18(2)^\circ$ ,  $V = 1005,3(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 400$ ,  $\mu = 0,08 \text{ мм}^{-1}$ ,  $D_x = 1,244(1) \text{ г см}^{-3}$ ; пр. гр.  $P-1$ .

Интенсивности 1964 (для X) и 2648 (для VIII) независимых отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2<sub>1</sub> (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ). В расчетах использовано 1255 (X) и 1765 (VIII) отражений с  $|F| > 4,0\sigma(F)$ . Структуры расшифрованы по методике [26] и уточнены полноматричным МНК с анизотропными температурными факторами. Все атомы водорода локализованы разностным синтезом и уточнены изотропно. Окончательные значения фактора расходимости равны 0,0546 для X и 0,0547 для VIII. При проведении расчетов использован комплекс программ AREN [27]. Координаты атомов в структурах X и VIII даны в табл. 5 и 6.

2-[1-(2-Амино-5-бензоилфенил)амино]этилиден-5,5-диметил-1,3-циклогексантион (IV). Кипятят 0,46 г (2,5 ммоль) 2-ацетилдимедона и 0,54 г (2,5 ммоль) 3,4-диаминобензофенона в 20 мл этанола 0,5 часа. Осадок вещества IV, образующийся во время кипячения реакционной смеси, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,70 г (74%).  $T_{\text{пл}} 168...169^\circ\text{C}$ . ИК спектр: 1635, 1622, 1590, 1580, 1560, 1515, 3478, 3370, 3234  $\text{см}^{-1}$ . Спектр ПМР в  $\text{CDCl}_3$ : 1,07 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 2,41 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2,47 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2,48 (2H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4,35 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6,84 (1H, д,  $J = 8,72 \text{ Гц}$ ;  $=\text{CH}$ ); 7,44...7,51 (3H, м, аром.); 7,69...7,74 (2H, м, аром.); 14,61 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 73,20; H 6,31; N 7,30.  $C_{23}H_{24}N_2O_3$ . Вычислено, %: C 73,38; H 6,43; N 7,44.

3-(2-Амино-5-бензоилфениламино)-2-ацетил-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (V). А. К раствору 0,49 г (2,5 ммоль) 2-ацетил-3-метокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она, полученного по [16], в 2 мл безводного метанола прибавляют раствор 0,54 г (2,5 ммоль) 3,4-диаминобензофенона в 5 мл безводного метанола и смесь оставляют на 48 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, кипятят 5 мин в 30 мл метанола с активированным углем. К горячему фильтрату добавляют несколько капель воды и охлаждают. Получают 0,69 г (73%).  $T_{\text{пл}} 199...202^\circ\text{C}$ . Дает депрессию температуры плавления с соединением IV.

Б. К раствору 0,20 г (0,5 ммоль) диазепиновой соли VII в 10 мл этанола доливают 10 мл 5% водного раствора  $\text{NaHCO}_3$ . Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного этанола. Выход 0,12 г (63%).  $T_{\text{пл}} 194...196^\circ\text{C}$ . Не дает депрессии температуры плавления с образцом вещества, полученным по методу А. ИК спектр: 1652, 1635, 1602, 1560, 3425, 3342, 3242  $\text{см}^{-1}$ . Спектр ПМР в  $\text{CDCl}_3$ : 1,03 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 2,31 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2,36 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2,59 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4,44 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6,86 (1H, д,  $J = 8,4 \text{ Гц}$ , аром.); 7,45...7,58 (5H, м, аром.); 7,69...7,73 (2H, м, аром.); 13,64 (1H, NH). Найдено, %: C 73,30; H 6,28; N 7,25.  $C_{23}H_{24}N_2O_3$ . Вычислено, %: C 73,38; H 6,43; N 7,44.

Гидрохлорид 3,3,11-триметил-8-бензоил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-добензо[b,e][1,4]дiazepин-1-она (VI). Растворяют 0,38 г (1 ммоль) енамина IV в 40 мл этанола, нагревают до  $50...60^\circ\text{C}$ , добавляют 4 мл конц. HCl и оставляют на сутки в холодильнике. Отфильтровывают и на фильтре ярко-красные кристаллы промывают диэтиловым эфиром. Выход 0,32 г (81%).  $T_{\text{пл}} 247...249^\circ\text{C}$ . ИК спектр: 1600, 1645, 1615, 1605, 1580, 1550, 1520, 2750...2880  $\text{см}^{-1}$ . Спектр ПМР в  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}$ : 1,03 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 2,29 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2,54 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2,78 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7,44 (1H, д,  $J = 7,9 \text{ Гц}$ , аром.); 7,51...7,66 (5H, м, аром.); 7,64 (1H, д,  $J = 7,7, 1,2 \text{ Гц}$ , аром.); 7,72 (2H, м, аром.); 11,73 (1H, уш. с, NH); 12,68 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 69,75; H 5,70; N 7,20; Cl 9,10.  $C_{23}H_{23}ClN_2O_3$ . Вычислено, %: C 69,95; H 5,87; Cl 8,98; N 7,09.

Гидрохлорид 3,3,11-триметил-7-бензоил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-добензо[b,e][1,4]diazepин-1-она (VII). Растворяют 0,38 г (1 ммоль) енамина V в 20 мл этанола при  $20^\circ\text{C}$ , добавляют 2 мл конц. HCl и оставляют на сутки. Отфильтровывают выпавшие красные кристаллы diazepиновой соли VII и промывают на фильтре диэтиловым эфиром. Фильтрат упаривают на ротонном испарителе при  $20^\circ\text{C}$  до 5...7 мл, оставляют еще на сутки. Образовавшиеся дополнительно кристаллы VII отфильтровывают и промывают диэтиловым эфиром. Общий выход 0,24 г (61%).  $T_{\text{пл}} 232...234^\circ\text{C}$ . Дает депрессию температуры плавления с diazepиновой солью VI. ИК спектр: 1685, 1665, 1645, 1620, 1590, 1575, 1540, 1520, 2980...2500  $\text{см}^{-1}$ . Спектр ПМР в  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}$ ,

1,06 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,28 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2,64 (5H, с, CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>); 7,44...7,53 (5H, м, аром.); 7,64 (1H, д, т, J=7,4 и 1,2 Гц, аром.); 7,72...7,76 (2H, м, аром.); 11,17 (1H, уш. с, NH); 13,32 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 69,75; Н 5,70; Cl 9,10; N 7,20. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 69,95; Н 5,87; Cl 8,98; N 7,09.

**2-Ацетил-3-(2-амино-4-бензоилфенил)амино-5,5-диметил-1,3-циклогександион (VIII).** Взвесь 0,20 г (0,50 ммоль) диазепиновой соли VI в 10 мл воды при перемешивании нагревают до 60...70 °С и продолжают перемешивание при этой температуре до полного обесцвечивания реакционной смеси. Осадок VIII отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,15 г (80%). T<sub>пл</sub> 181...183 °С. ИК спектр: 1660, 1635, 1605, 1580, 1555, 1510, 3450, 3362, 3245 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР в CDCl<sub>3</sub>: 1,02 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,33 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2,39 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2,62 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4,06 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7,06 (1H, д, д, J=1,3 и 7,9 Гц, аром.); 7,16 (1H, д, д, J=7,9 и 1,3 Гц, аром.); 7,27 (1H, д, J=1,3 Гц, аром.); 7,49 (2H, т, J=7,3 Гц, аром.); 7,60 (1H, т, J=7,3 Гц, аром.); 7,81 (2H, д, J=7,3 Гц, аром.); 13,79 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 73,5; Н 6,30; N 7,26. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 73,38; Н 6,43; N 7,44.

**3-(2-Аминофенил)амино-2-ацетил-5,5-диметил-1,3-циклогександион (X).** А. К раствору 0,49 г (2,5 ммоль) 2-ацетил-3-метокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она в 2 мл безводного метанола прибавляют раствор 0,27 г (2,5 ммоль) о-фенилендиамина в 6 мл безводного метанола и оставляют на 48 ч при 20 °С. Растворитель удаляют на роторном испарителе, осадок перекристаллизовывают из сухого бензола. Выход 0,59 г (77%). T<sub>пл</sub> 119...120 °С.

Б. Растворяют при 20 °С 0,58 г (2 ммоль) диазепиновой соли X в 50 мл воды и при той же температуре в течение 10 мин медленно прикапывают 10 мл 5% водного раствора NaHCO<sub>3</sub>. Бесцветный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,45 г (83%). T<sub>пл</sub> 118...120 °С. Образцы, полученные по обоим методам, депрессии температуры плавления не дают. ИК спектр: 1660, 1640, 1600, 1578, 1560, 1510, 3420, 3370, 3240 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР в CDCl<sub>3</sub>: 0,99 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,31 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2,34 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2,62 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3,85 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6,77 (1H, д, т, J=7,4 и 1,3 Гц, аром.); 6,81 (1H, д, т, J=8,1 и 1,3 Гц, аром.); 6,95 (1H, д, д, J=7,4 и 1,3 Гц, аром.); 7,17 (1H, д, т, J=1,3 и 8,1 Гц, аром.); 13,59 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 70,43; Н 7,45; N 10,17. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70,56; Н 7,40; N 10,29.

**2-[1-(2-Аминофенил)амино]этилиден-5,5-диметил-1,3-циклогександион (XI)** получен по методике работы [10]. ИК спектр: 1645, 1638, 1605, 1572, 1555, 1510, 3445, 3362, 3225 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР в CDCl<sub>3</sub>: 1,07 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,43 (4H, с, 2CH<sub>2</sub>); 2,46 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3,87 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6,74 (1H, д, т, J=7,4 и 1,3 Гц, аром.); 6,77 (1H, д, д, J=8,1 и 1,3 Гц, аром.); 6,94 (1H, д, д, J=8,1 и 1,3 Гц, аром.); 7,11 (1H, д, т, J=8,1 и 1,3 Гц, аром.); 14,47 (1H, уш. с, NH).

Гидрохлорид 3,3,11-триметил-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-дibenzo[*b,e*][1,4]дiazepин-1-она (XII). К раствору 0,30 г (1,1 ммоль) 3-(2-аминофенил)амино-2-ацетил-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-она в 5 мл этанола добавляют 1 мл конц. HCl и оставляют на сутки в холодильнике. Гидрохлорид отфильтровывают и промывают на фильтре диэтиловым эфиром. Выход темно-красных кристаллов XII 0,20 г (63%). T<sub>пл</sub> 263...265 °С. Депрессию температуры плавления с гидрохлоридом, полученным из 2-[1-(2-аминофенил)амино]этилиден-5,5-диметил-1,3-циклогександиона XI по [9] не дает. ИК спектр: 1700, 1655, 1620, 1600, 1580, 1540, 1510, 3000...2800 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР в DMSO: 0,97 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,23 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2,43 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2,65 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7,07 (1H, д, д, J=7,8 и 1,7 Гц, аром.); 7,09 (1H, д, д, J=7,8 и 1,7 Гц, аром.); 7,21 (1H, д, т, J=1,7 и 7,8 Гц, аром.); 7,27 (1H, д, т, J=7,8 и 1,7 Гц, аром.); 11,17 (1H, уш. с, NH).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колос Н. Н., Орлов В. Д., Ариса Д., Шишкин О. В., Стручков Ю. Т., Воробьева Н. П. // ХГС. — 1996. — № 1. — С. 87.
2. Колос Н. Н., Шишкин О. В., Орлов В. Д., Стручков Ю. Т. // ХГС. — 1995. — № 4. — С. 551.
3. Орлов В. Д., Колос Н. Н., Кирогоа Х., Калуски З., Фигас Э., Потехин К. А. // ХГС. — 1992. — № 4. — С. 506.
4. Okamoto Y., Takagi K. // J. Heterocycl. Chem. — 1987. — Vol. 24. — P. 885
5. Страков А. Я., Петрова М. В., Душс А., Стракова И. А., Лахвич О. Ф. // ХГС. — 1995. — № 3. — С. 336.
6. Страков А. Я., Стракова И. А., Петрова М. В. // Latv. ķīm. žurn. — 1991. — N 1. — С. 95.
7. Страков А. Я., Стракова И. А., Петрова М. В. // Latv. ķīm. žurn. — 1990. — N 6. — С. 747.
8. Страков А. Я., Шульца М. Т. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1972. — № 3. — С. 355.

9. Страков А. Я., Линаберг Я. Я., Страутзеле М. Т., Лауцениеце Д. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1968. — № 6. — С. 722.
10. Страков А. Я., Страутзеле М. Т., Лауцениеце Д. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1968. — № 6. — С. 704.
11. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Лахвич Ф. А., Криворучко В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1969. — № 9. — С. 2013.
12. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Андабурская М. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — № 3. — С. 594.
13. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Лахвич Ф. А., Поселенов А. И., Иванова Т. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — № 2. — С. 371.
14. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Андабурская М. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1969. — № 12. — С. 2848.
15. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Лахвич Ф. А., Андабурская М. Б., Мхитарян А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1969. — № 5. — С. 1196.
16. Страков А. Я., Брутане Д. В., Моисеенков А. М., Ахрем А. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1970. — № 5. — С. 610.
17. Богданов В. С., Негребецкий В. В., Корневский В. А., Моисеенков А. М., Лахвич Ф. А., Ахрем А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — № 3. — С. 550.
18. Петрова М. В., Негребецкий В. В.; Рекис А. Х., Страков А. Я., Паулиньш Я. Я., Гудринице Э. Ю. // Latv. ķīm. žurn. — 1992. — N 5. — С. 608.
19. Лиепиньш Э. Э., Петрова М. В., Паулиньш Я. Я., Гуделе И. Я., Гудринице Э. Ю. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1987. — № 4. — С. 495.
20. Dudek G. O., Dudek E. P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1965. — N 19. — P. 464.
21. Marshall J. L. // Methods in Stereochemical Analysis. — Vol. 2. — P. 44; Verlag Chemie International Inc., 1983.
22. Busing W. P., Levy H. A. // Acta crystallogr. — 1964. — Vol. 17. — P. 142.
23. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Bremmer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1.
24. Kuleshova L. N., Zorkii P. M. // Acta crystallogr. — 1981. — Vol. B37. — P. 1363.
25. Liepins E., Birgele I., Tomsons P., Lukevics E. // Magn. Res. Chem. — 1985. — Vol. 23. — P. 485.
26. Мишнев А. Ф., Беляков С. В. // Кристаллография. — 1988. — Т. 23. — С. 835.
27. Адрианов В. И. // Кристаллография. — 1987. — Т. 32. — С. 228.

Рижский технический университет,  
Рига LV-1658

Поступило в редакцию 30.10.96

Латвийский институт органической химии,  
Рига LV-1006

Университет Цинциннати, Огайо, США