

Н. Н. Колос, В. Д. Орлов, Е. Я. Юзefовская, Ф. Г. Яременко,
Н. П. Воробьева, О. В. Шишкин, Ю. Т. Стручков, С. М. Ивков

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-БЕНЗОДИАЗЕПИНА В РЕАКЦИИ 4-НИТРО-*o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА С ХАЛКОНДИБРОМИДАМИ

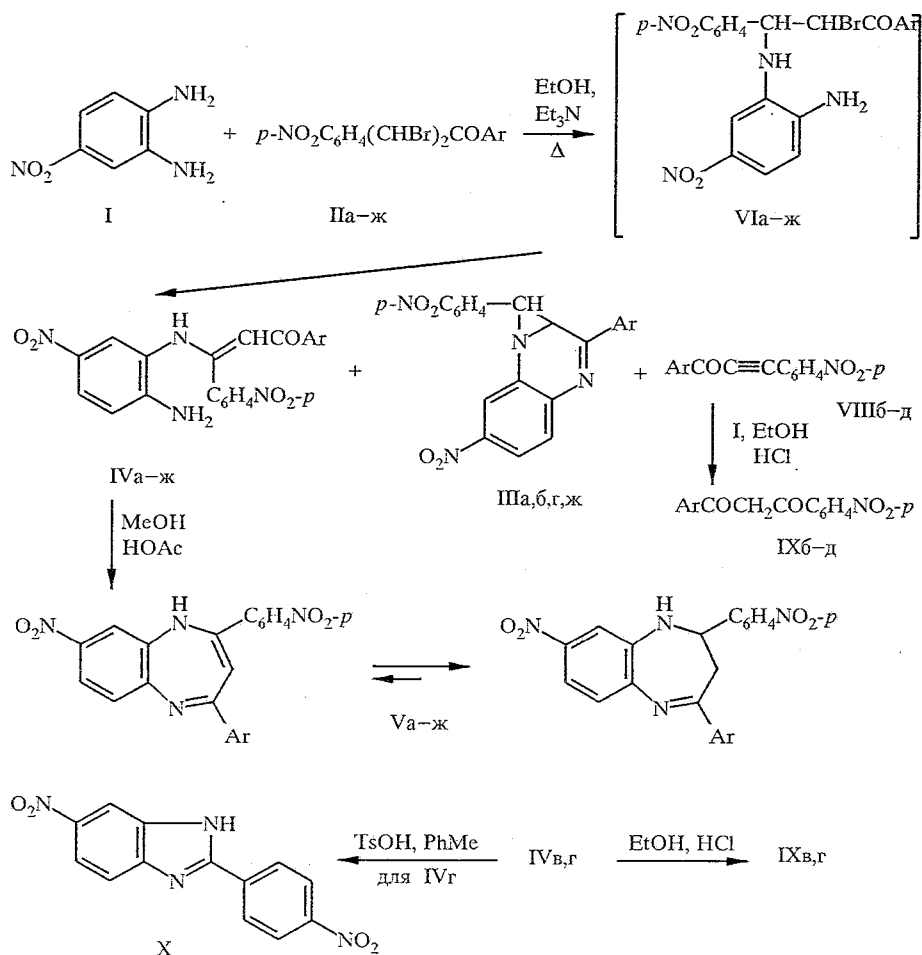
Реакцией 4-нитро-*o*-фенилендиаминa с 4-нитро-4'-*R*-халкондибромидами получены соответствующие β -(2-амино-4-нитроанилино)халконы, которые, по данным РСА, являются *Z*-изомерами. Изучены условия их циклизации в 2,4-диарил-7(8)-нитро-1,5-бензодиазепины. Показано, что последние в твердой фазе и растворах в этаноле существуют преимущественно в 3*H*-, а в ДМСО — 1*H*-таутомерной форме.

Ранее [1] было показано, что взаимодействие 4-нитро-*o*-фенилендиаминa (I) с 3-(*n*-нитрофенил)-1-фенил-2,3-дибромпропаном (IIa) в присутствии основного катализатора приводит к образованию фотохромного 1,1*a*-дигидроазирино[1,2-*a*]хиноксалина (IIIa) и β -(2-амино-4-нитроанилино)-4-нитрохалкона (IVa). Соотношение указанных продуктов реакции существенно зависит от используемого растворителя, продолжительности кипячения реакционной смеси и содержания в ней катализатора. Наилучшие выходы соединения IIIa получены при кипячении смеси 1 ч в метаноле с последующим ее выдерживанием при комнатной температуре в течение суток и использовании *N,N*-диметилбензиламина в качестве катализатора [2].

Задача настоящей работы заключалась в поиске оптимальных условий образования β -аминохалконов (IVa—ж) с тем, чтобы на этой основе осуществить синтез соответствующих бензодиазепинов (Va—ж). Установлено, что образованию соединений IVa—ж благоприятствуют: наличие нитрогруппы в бензилиденном фрагменте галогенкетонoв IIa—ж, 2...3-кратный мольный избыток триэтиламина по отношению к исходным халкондибромидам, кипячение реакционной смеси в течение 4...4,5 ч.

Продолжительное нагревание и избыток триэтиламина ускоряют дегидробромирование промежуточных бромкетонoв (VIa—ж), что приводит к γ -элиминированию *HBr*, в результате чего получают продукты III, содержащие трехчленный азиридиновый цикл. Возможно, что исходные дибромиды II сначала дегидробромируются, превращаясь в непредельные бромиды 4-NO₂C₆H₄CH=CHCOAr (VII). Присоединение к последним соединения I также приводит к образованию указанных интермедиатов VI. Образование бромолефинов VII подтверждает тот факт, что соотношение продуктов реакции IIIa и IVa практически не зависит от использования в реакции дибромидa IIa или полученных из него заранее изомерных *цис*(*транс*)-бромолефинов VIIa (см. эксперим. часть). Последние синтезированы дегидробромированием дибромидa IIa по известной методике [3].

В описанных выше условиях дигидроазиринохиноксалины III были выделены только в случае дибромидов IIa, б, г, ж, причем их выход в большинстве случаев не превышал 10%. Соединения IIIa, б, г, ж представляют собой желто-зеленые кристаллические вещества, изменяющие свою окраску при облучении. Наличие обратимого фотохромизма можно считать аналитическим признаком указанных продуктов. Кроме того, для их идентификации были использованы ИК и УФ спектры (см. табл. 1).



IIa—ж, IIIa,б,г,ж, IV—Va—ж, VIII—IXб—д, Xa—e Ar = C₆H₄R-*p*; а R = H, б R = CH₃,
в R = Cl, г R = Br, д R = C₆H₅, е R = NO₂, ж Ar = 2-тиенил

Синтезированные β-аминохалконы IVa—ж были идентифицированы с помощью спектральных данных. Так, в ИК спектрах этих соединений в области 1625...1641 см⁻¹ наблюдаются полосы валентных колебаний связанной карбонильной группы. В области 3338...3473 см⁻¹ имеются две полосы; низкочастотная имеет высокую интенсивность и, по-видимому, является суперпозицией полос иминогруппы и симметричных колебаний первичной аминогруппы.

В спектре ПМР соединения IVa (ДМСО-D₆) имеются сигналы протонов группы NH₂ при 7,0 (2H, с), фрагмента =CHC(=O) — при 6,4 (1H, с), арильных заместителей — при 8,20...8,22 (2H, д), 7,99...8,02 (2H, д), 7,71...7,74 (6H, м), 7,31...7,32 (1H, д) и 6,73...6,76 (1H, д), а также сигнал протона хелатного цикла при 11,92 м. д. (1H, с). Во всех случаях наблюдалось образование только одной формы халконов IVa—ж, которая по данным РСА для IVa, является Z-изомером.

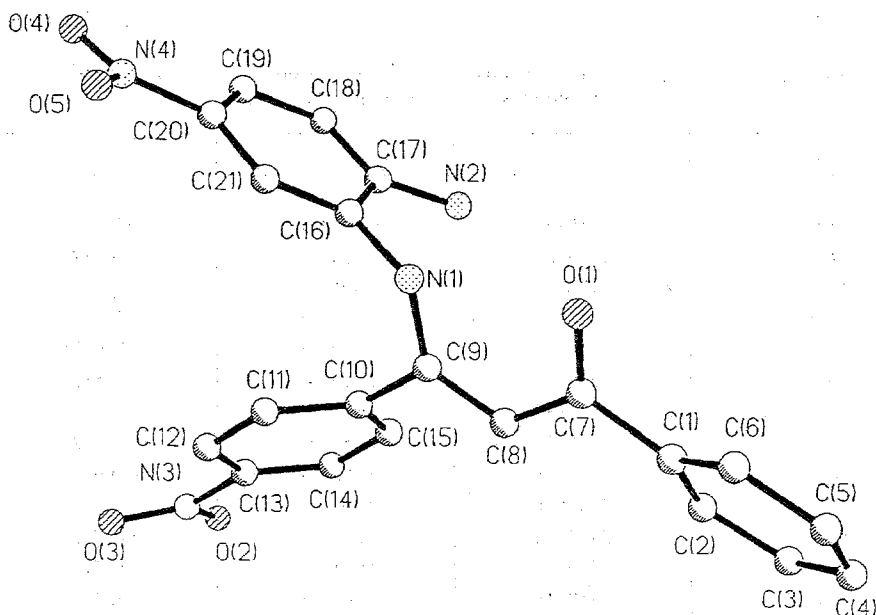
Строение соединений IVa,ж подтверждено также масс-спектрами (см. эксперим. часть), а в случае халкона IVa — и методом РСА (см. ниже).

Наряду с дигидроазириноксалинами IIIa,б,г,ж и β-аминохалконами IVa—ж в ряде экспериментов наблюдалось образование ацетиленовых кетонов (VIIIб—д). Замечено, что выход последних возрастает с увеличением количества добавляемого триэтиламина. Так, при пятикратном

Характеристики синтезированных соединений Шб,г,ж, IVа—ж, Va—ж

Соединение	T _{пл.} , °C	Брутто-формула	N, %		УФ спектр, λ _{max} (ε · 10 ⁻³)	ИК спектр*	Выход, %
			Найдено	Вычислено			
Шб	187	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₄	13,8	14,0	253 (24,7), 350 (14,8)	1610, 1510, 1343	< 10
Шг	241...243	C ₂₁ H ₁₃ BrN ₄ O ₄	11,5	12,0	257 (28,0), 347 (17,2)	1602, 1520, 1347	< 10
Шж	203...204	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₄ S	14,0	14,3	255 (27,2), 352 (15,3)	1608, 1517, 1340	25
IVа	220...221	C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₅	14,1	13,5	274 (20,1), 367 (22,3)	1635, 3364, 3473	45
IVб	202...203	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₅	13,0	13,4	272 (23,3), 364 (20,8)	1641, 3345, 3440	39
IVв	237	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ O ₅	12,9	12,8	271 (18,9), 365 (23,4)	1639, 3339, 3452	35
IVг	238...240	C ₂₁ H ₁₅ BrN ₄ O ₅	11,2	11,6	273 (19,8), 367 (22,7)	1640, 3340, 3460	32
IVд	240...241	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₅	11,8	11,7	286 пл., 341 (24,0)	1627, 3347, 3448	50
IVе	243...244	C ₂₁ H ₁₅ N ₅ O ₇	15,9	15,6	271 (23,1), 367 (21,5)	1625, 3370, 3467	40
IVж	230...231	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₅ S	13,6	13,7	275 (17,3), 368 (22,2)	1640, 3338, 3435	25
Vа	256...257	C ₂₁ H ₁₄ N ₄ O ₄	14,1	14,5	225 пл., 263 пл., 297 (28,0)	1600, 1507, 1342	95
Vб	265...266	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₄	14,2	14,0	228 пл., 265 пл., 295 (30,2)	1608, 1513, 1347	70
Vв	290...291	C ₂₁ H ₁₃ ClN ₄ O ₄	13,1	13,3	223 пл., 266 пл., 297 (30,4)	1602, 1512, 1340	95
Vг	297...299	C ₂₁ H ₁₃ BrN ₄ O ₄	12,2	12,0	223 пл., 267 пл., 297 (36,9)	1598, 1514, 1341	81
Vд	229...230	C ₂₇ H ₁₈ N ₄ O ₄	11,8	12,1	230 пл., 248 пл., 320 (29,8)	1596, 1506, 1343	49
Vе	295...296	C ₂₁ H ₁₃ N ₅ O ₆	16,0	16,2	230 пл., 277 пл., 300 (32,2)	1601, 1518, 1340	90
Vж	261...262	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₄ S	14,0	14,3	228 пл., 265 пл., 296 (30,7)	1605, 1513, 1349	72

* ν_{C=N}, ν^sNO₂, ν^{as}NO₂ (Шб,г,ж, Va—ж) или ν_{C=O}, ν_{N-H} (или ν^sNH), ν^{as}NH (IVа—ж).



Строение молекулы 3-(2-амино-4-нитроанилино)-3-(*n*-нитрофенил)-1-фенилпропена

его избытке относительно кетона IIб выход соединения VIIIб составил 58% против 18% в обычных условиях. По своим характеристикам ($T_{пл}$, ИК спектры) кетоны VIIIб—д идентичны описанным ранее [4].

Конечными продуктами взаимодействия соединений VIIIб—д с диамином I в этаноле в присутствии каталитических количеств HCl оказались соответствующие β -дикетоны (IXб—д). Они были идентифицированы с помощью УФ спектров (см. эксперим. часть). Очевидно, их образование происходит в результате гидролиза промежуточных β -аминохалконов IVб—д. В пользу такой последовательности стадий свидетельствуют следующие экспериментальные факты: соединения IVв,г при нагревании в этаноле с добавкой каталитических количеств HCl превращаются в дикетоны IXв,г. В более жестких условиях, при кипячении соединения IVг в толуоле в присутствии *n*-TsOH, образуется 6-нитро-2-(*n*-нитрофенил)бензимидазол X, который идентифицирован с помощью масс-спектра (см. эксперим. часть).

Целевые 2,4-диарил-1,5-бензодиазепины Va—ж были получены циклизацией α -аминокетонов IVа—ж в смеси (4 : 1) уксусной кислоты и метанола. Качественным признаком образования Diazepинового цикла служила проба на образование диазатропилиевого катиона [5]. В ИК спектрах соединений Va—ж (см. табл. 1) имеются полосы валентных колебаний азометиновой группы в области 1595...1608, а также уширенные полосы симметричных и асимметричных колебаний нитрогрупп в области 1340...1349 и 1506...1518 cm^{-1} соответственно. Полосы валентных колебаний вторичной аминогруппы в области 3200...3500 cm^{-1} не проявляются.

В электронных спектрах поглощения бензодиазепинов Va—ж, измеренных в этаноле (см. табл. 1), наблюдаются широкая бесструктурная полоса в области 295...297 нм и несколько перегибов в коротковолновой области. Положение полос поглощения, а также высокая интенсивность длинноволнового поглощения свидетельствуют о том, что соединения Va—ж в метаноле существуют преимущественно в дианильной форме [6].

В то же время спектры ПМР Diazepинов Va,в (измеренные в DMSO-D_6) свидетельствуют скорее в пользу 1H-таутомерной формы, так как в них отсутствуют сигналы протонов метиленовой группы. Отнесение сигналов в указанных спектрах сделано на основании данных спектра ПМР 2-(4-нитрофенил)-8-окси-4-фенил-1H-пиримидо[4,5-*d*]-1,5-дiazепина, в

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и атомов водорода ($\times 10^3$)
в молекуле соединения IVa

Атом	x	y	z
O(1)	-5010(3)	-4814(2)	3723(2)
O(2)	3828(3)	982(2)	400(2)
O(3)	998(3)	1995(2)	568(2)
O(4)	-3157(3)	-442(2)	6826(2)
O(5)	-5986(3)	-784(2)	6130(2)
N(1)	-3200(3)	-3114(2)	3996(2)
N(2)	1103(3)	-3812(2)	4793(2)
N(3)	1976(3)	1081(2)	719(2)
N(4)	-4026(4)	-893(2)	6296(2)
C(1)	-4204(4)	-5200(2)	2104(2)
C(2)	-2472(4)	-5310(2)	1422(2)
C(3)	-2550(4)	-6011(2)	857(2)
C(4)	-4359(4)	-6581(2)	927(2)
C(5)	-6076(4)	-6462(2)	1580(2)
C(6)	-6001(4)	-5792(2)	2186(2)
C(7)	-4099(4)	-4503(2)	2783(2)
C(8)	-2940(4)	-3514(2)	2338(2)
C(9)	-2517(4)	-2875(2)	2912(2)
C(10)	-1291(4)	-1853(2)	2373(2)
C(11)	-2221(4)	-806(2)	2304(2)
C(12)	-1153(4)	149(2)	1767(2)
C(13)	845(4)	52(2)	1302(2)
C(14)	1839(4)	-967(2)	1358(2)
C(15)	750(4)	-1926(2)	1897(2)
C(16)	-2284(4)	-2687(2)	4728(2)
C(17)	-119(4)	-3040(2)	5106(2)
C(18)	730(4)	-2615(2)	5823(2)
C(19)	-511(4)	-1887(2)	6183(2)
C(20)	-2653(4)	-1596(2)	5847(2)
C(21)	-3541(4)	-1976(2)	5116(2)
H(1n1)	-394(1)	-377(1)	428(1)
H(1n2)	63(1)	-383(1)	421(1)
H(2n2)	246(1)	-403(1)	511(1)
H(3)	-132(1)	-609(1)	46(1)
H(4)	-418(1)	-705(1)	48(1)
H(5)	-745(1)	-689(1)	169(1)
H(6)	-721(1)	-570(1)	265(1)
H(8)	-250(1)	-325(1)	158(1)
H(11)	-369(1)	-79(1)	266(1)
H(12)	-182(1)	88(1)	169(1)
H(14)	330(1)	-94(1)	100(1)
H(15)	133(1)	-263(1)	193(1)
H(17)	-117(1)	-491(1)	141(1)
H(18)	228(1)	-288(1)	612(1)
H(19)	5(1)	-160(1)	666(1)
H(21)	-504(1)	-177(1)	487(1)

Длины связей (Å) в молекуле соединения IVa

Связь	<i>l</i>	Связь	<i>l</i>	Связь	<i>l</i>
O(1)—C(7)	1,250(3)	C(1)—C(6)	1,383(4)	C(11)—C(12)	1,371(3)
O(2)—N(3)	1,213(3)	C(1)—C(7)	1,490(4)	C(12)—C(13)	1,368(3)
O(3)—N(3)	1,221(3)	C(2)—C(3)	1,374(5)	C(13)—C(14)	1,375(4)
O(4)—N(4)	1,225(4)	C(3)—C(4)	1,375(4)	C(14)—C(15)	1,382(3)
O(5)—N(4)	1,221(3)	C(4)—C(5)	1,366(4)	C(16)—C(17)	1,411(3)
N(1)—C(9)	1,358(4)	C(5)—C(6)	1,382(5)	C(16)—C(21)	1,377(4)
N(1)—C(16)	1,426(4)	C(7)—C(8)	1,426(4)	C(17)—C(18)	1,388(5)
N(2)—C(17)	1,372(4)	C(8)—C(9)	1,367(5)	C(18)—C(19)	1,369(4)
N(3)—C(13)	1,471(3)	C(9)—C(10)	1,492(3)	C(19)—C(20)	1,377(3)
N(4)—C(20)	1,452(4)	C(10)—C(11)	1,390(4)	C(20)—C(21)	1,376(4)
C(1)—C(2)	1,393(4)	C(10)—C(15)	1,392(3)		

котором область ароматических протонов существенно упрощена [7]. Так, в спектрах соединений Va, в в слабом поле (8,38...8,41 м. д.) присутствует мультиплетный сигнал протонов 8-нитро-*o*-фенилендиаминового фрагмента (3H), сигналы *o*-протонов *n*-нитрофенильного заместителя находятся в области 8,29...8,33 (2H, м), а сигналы *m*-протонов и фрагмента =CH диазепинового цикла — в области 8,17...8,20 м. д. (3H, м). Протоны фенильного заместителя в диазепине Va представлены дублетом (2H) и мультиплетом (3H) при 7,80 и 7,52...7,54 м. д., два дублета протонов хлорфенильного радикала диазепина Vb проявляются в области 7,78 и 7,56

Таблица 4

Валентные углы (град.) в молекуле соединения IVa

Угол	ω	Угол	ω
C(9)—N(1)—C(16)	123,6(2)	C(9)—C(10)—C(11)	119,7(2)
O(2)—N(3)—O(3)	123,0(2)	C(9)—C(10)—C(15)	120,9(2)
O(2)—N(3)—C(13)	118,5(2)	C(11)—C(10)—C(15)	119,3(2)
O(3)—N(3)—C(13)	118,5(2)	C(10)—C(11)—C(12)	120,6(2)
O(4)—N(4)—O(5)	123,0(3)	C(11)—C(12)—C(13)	118,8(2)
O(4)—N(4)—C(20)	118,2(2)	N(3)—C(13)—C(12)	118,5(2)
O(5)—N(4)—C(20)	118,8(3)	N(3)—C(13)—C(14)	118,7(2)
C(2)—C(1)—C(6)	118,8(3)	C(12)—C(13)—C(14)	122,7(2)
C(2)—C(1)—C(7)	121,2(2)	C(13)—C(14)—C(15)	118,2(2)
C(6)—C(1)—C(7)	120,0(2)	C(10)—C(15)—C(14)	120,4(2)
C(1)—C(2)—C(3)	120,2(2)	N(1)—C(16)—C(17)	119,9(2)
C(2)—C(3)—C(4)	120,6(3)	N(1)—C(16)—C(21)	120,2(2)
C(3)—C(4)—C(5)	119,5(3)	C(17)—C(16)—C(21)	119,7(3)
C(4)—C(5)—C(6)	120,8(3)	N(2)—C(17)—C(16)	120,5(3)
C(1)—C(6)—C(5)	120,1(2)	N(2)—C(17)—C(18)	120,7(2)
O(1)—C(7)—C(1)	118,8(2)	C(16)—C(17)—C(18)	118,8(3)
O(1)—C(7)—C(8)	122,5(3)	C(17)—C(18)—C(19)	121,1(2)
C(1)—C(7)—C(8)	118,7(2)	C(18)—C(19)—C(20)	119,1(3)
C(7)—C(8)—C(9)	124,5(2)	N(4)—C(20)—C(19)	119,5(3)
N(1)—C(9)—C(8)	122,7(2)	N(4)—C(20)—C(21)	119,0(2)
N(1)—C(9)—C(10)	117,2(3)	C(19)—C(20)—C(21)	121,5(3)
C(8)—C(9)—C(10)	120,0(2)	C(16)—C(21)—C(20)	119,6(2)

м. д. соответственно. В спектрах соединений Va,в, измеренных в ДМСО-D₆, не удалось выявить сигналы протонов группы NH.

Диазепиновую структуру соединения Vb подтверждает также его масс-спектр (см. эксперим. часть), в котором отчетливо проявляются пики молекулярного иона с m/z 420(422). Каналы фрагментации включают последовательное отщепление радикалов, связанных с ароматическим ядром, а также отрыв ацетиленового и хлорацетиленового фрагментов.

Таким образом, приведенные данные однозначно подтверждают циклическую структуру соединений Va—ж.

Вопрос о направленности взаимодействия 4-нитро-*o*-фенилендиамин с халкондибромидами решается на примере соединения IVa методом РСА (см. рисунок, табл. 2—4). Согласно полученным данным, в реакцию нуклеофильного присоединения по двойной связи бромолефина VIa вступает более основная аминогруппа соединения I. Это также подтверждается приведенными выше для диазепинов Va,в величинами химических сдвигов протонов 7(8)-нитро-*o*-фенилендиаминового фрагмента [8].

В работе [2], где описаны производные азиринохиноксалина, на основании данных расчета дипольных моментов постулируется альтернативная направленность взаимодействия диамина I с халкондибромидами. Так как процесс формирования азиридинового цикла и образования енаминов протекает через интермедиат VI, структура продуктов, полученных в работе [2], требует уточнения.

По данным РСА, в молекуле аминохалкона IVa еноновый фрагмент имеет (*S*)-*цис*-конформацию (торсионный угол $O_{(1)}-C_{(7)}-C_{(8)}-C_{(9)}$ 6,7(4)°). Фенильный и нитрофенильный заместители повернуты относительно среднеквадратичной плоскости $O_{(1)}$, $C_{(7)}$, $C_{(8)}$, $C_{(9)}$, $N_{(1)}$ на 33,7(3)° и 55,2(3)° соответственно. Такая конформация этих ароматических колец обусловлена внутримолекулярными укороченными контактами $C_{(11)}...N_{(1)}$ 3,02(1) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов равна 3,21(1) Å [9], $C_{(11)}...C_{(16)}$ 3,13(1) Å (3,42 Å), $C_{(8)}...C_{(15)}$ 3,09(1) Å, $H_{(2)}...C_{(8)}$ 2,67(1) Å (2,87 Å), $C_{(6)}...O_{(1)}$ 2,85(1) Å (3,00 Å). Нитрофенильный фрагмент повернут практически перпендикулярно связи $N_{(1)}-C_{(9)}$ (торсионный угол $C_{(9)}-N_{(1)}-C_{(16)}-C_{(2)}$ равен 116,4(2) Å вследствие неблагоприятных невалентных взаимодействий между атомами $N_{(1)}-H_{(1N2)}$ (расстояние 2,44(1) Å) и $C_{(9)}...H_{(1N2)}$ (2,50(1) Å). Атомы азота $N_{(1)}$ и $N_{(2)}$ имеют плоскотригональную конфигурацию (сумма валентных углов 360° — 3,2°, 360° — 2,6°). Укороченные внутримолекулярные контакты $C_{(8)}...H_{(1N1)}$ 2,47(1) Å, $C_{(7)}...H_{(1N1)}$ 2,48(1) Å, $N_{(1)}...O_{(1)}$ 2,76(1) Å, $C_{(7)}...N_{(1)}$ 2,91(1) Å, $C_{(9)}...O_{(1)}$ 2,88(1) Å обуславливают, вероятно, увеличение валентных углов $C_{(7)}-C_{(8)}-C_{(9)}$ и $N_{(1)}-C_{(9)}-C_{(8)}$ до 124,5(2)° и 122,7(2)° соответственно. Нитрогруппы практически копланарны бензольным кольцам (торсионные углы $O_{(2)}-N_{(3)}-C_{(13)}-C_{(14)}$ равны 9,7(3)°, $O_{(4)}-N_{(4)}-C_{(20)}-C_{(19)}$ 6,6(4)°).

В кристалле молекулы образуют centrosимметричные димеры за счет межмолекулярных водородных связей $H_{(2N2)}...O_{(1')}$, ($O...H$ 2,22(1) Å, $N...O$ 129,6°). Обнаружен также укороченный межмолекулярный контакт 2,79(1) Å между атомом $C_{(7)}$ и атомом $H_{(2N2)}$ молекулы, связанной с базовой симметричным преобразованием $-x, -1 - y, 1 - z$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование соединения IVa. Кристаллы триклинные; при 20°C $a = 6,169(2)$, $b = 12,922(3)$, $c = 12,930(4)$ Å, $\alpha = 6,75(2)^\circ$, $\beta = 87,86(2)^\circ$, $\gamma = 84,65(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 942,9(6)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,259$ г/см³, пространственная группа P1. Параметры ячейки и интенсивности 1562 независимых отражений с $F > 6\sigma(F)$ измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -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. Уточнение в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении проведено до $R = 0,039$ ($R_w = 0,037$, $S = 1,67$).

ИК спектры сняты на спектрометре IR-75 в таблетках KBr, электронные спектры поглощения — на приборе Spesord UV-vis в этаноле при концентрации веществ $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектры ПМР записаны на приборе AC-200 Bruker и Varian VXR-200 Gemini в $DMCO-D_6$, внутренний стандарт TMS. Масс-спектры получены на приборе Finnigan MAT 4615P в стандартных условиях. Контроль за чистотой полученных продуктов проводили с помощью ТСХ на пластинах Silufol UV-254, растворитель — хлороформ.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на азот соответствуют вычисленным (см. табл. 1).

β -(2-Амино-4-нитроанилино)-4-нитро-4'-R-халконы (IVa—ж), 4-нитро-1-(*n*-нитрофенил)-8-(*n*-R-фенил)-1,8 α -дигидроазирино[1,2-*a*]хиноксалины (IIIa,б,г,ж), 1-(*n*-R-фенил)-3-(*n*-нитрофенил)пропан-2-оны-1 (VIIIб—д).

А. Смесь 0,41 г (2,7 ммоль) диамина I, 1,2 г (2,9 ммоль) халкондибромиды IIa и 2,0 мл Et_3N в 60 мл этанола кипятят 4 ч. Растворитель упаривают на ротормном испарителе, кристаллизацией остатка из смеси хлороформ—метанол, 1 : 3, получают соединение IVa. Через сутки из маточника выделяют 0,06 г известного фотохромного продукта IIIa [2]. Аналогично, исходя из дибромидов IIб—ж, получают продукты IVб—ж и IIIб,г,ж. При упаривании маточника на 1/3 (по объему) выделяют кетоны VIIIб—д.

Соединение IVa. Масс-спектр, m/z (I , %): 404(33), 403(12), 386(74), 385(28), 339(10), 299(22), 282(32), 193(9), 164(10), 120(8), 105(100), 77(55).

Соединение IVж. Масс-спектр, m/z (I , %): 410(10), 352(58), 299(19), 285(14), 284(27), 254(8), 238(9), 208(7), 192(13), 180(5), 164(20), 126(25), 110(100), 102(6), 90(7), 76(5).

Соединение VIIIб. Выход 18%. $T_{пл}$ 165 °С. Лит. [4] $T_{пл}$ 165 °С. ИК спектр: 1630, 2215 cm^{-1} .

Соединение VIIIв. Выход 25%. $T_{пл}$ 172...173 °С. Лит. [4] $T_{пл}$ 172 °С. ИК спектр: 1627, 2215 cm^{-1} .

Соединение VIIIг. Выход 20%. $T_{пл}$ 177...178 °С. Лит. [4] $T_{пл}$ 177...178 °С. ИК спектр: 1628, 2218 cm^{-1} .

Соединение VIIIд. Выход 20%. $T_{пл}$ 196...197 °С. Лит. [4] $T_{пл}$ 197...198 °С. ИК спектр: 1635, 2210 cm^{-1} .

Б. Смесь 0,3 г (2,0 ммоль) диамина I, 0,66 г (2,0 ммоль) *цис*-бромолефина VIIa в 40 мл этанола кипятят 3,5...4 ч. Растворитель упаривают на ротормном испарителе, кристаллизацией остатка из смеси, 1 : 3, хлороформ—метанол получают 0,32 г (40%) халкона IVa. Из маточника выделяют 0,04 г соединения IIIa.

Те же соединения получают в случае *транс*-изомера VIIa; реакция заканчивается за 3 ч (контроль ТСХ).

В. Кипятят 2 ч 0,69 г (4,5 ммоль) диамина I, 2,0 г (4,5 ммоль) дибромиды IIб и 3,5 мл Et_3N в 40 мл этанола. Реакционную смесь оставляют на сутки, выпавший осадок кристаллизуют из метанола. Получают 0,74 г (58%) соединения VIIIб, идентичного описанному выше образцу VIIIб ($T_{пл}$, ИК спектр).

1-(*n*-R-фенил)-3-(*n*-нитрофенил)пропандионы-1,3 (IXб—д).

Г. Раствор 0,6 г (1,4 ммоль) енаминокетона IVв в 40 мл этанола, содержащий 3 капли конц. HCl, кипятят 30 мин. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают и получают 0,2 г (42%) соединения IXв. $T_{пл}$ 170 °С (из этанола). Лит. [10] $T_{пл}$ 170 °С.

Аналогично из 0,1 г (0,2 ммоль) енаминокетона IVг в 15 мл этанола получают 0,04 г (57%) соединения IXг. $T_{пл}$ 170...171 °С (из этанола).

Д. Раствор 0,1 г (0,3 ммоль) кетона VIIг, 0,05 г (0,3 ммоль) диамина I в 20 мл этанола, содержащий 2 капли конц. HCl, кипятят 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и получают 0,04 г (38%) diketона IXг, идентичного описанному выше образцу IXг.

Аналогично, исходя из кетонов VIIIб,в,д, получают соединения IXб,в,д.

Соединение IXб. Выход 45%. $T_{пл}$ 162...163 °С. Лит. [10] $T_{пл}$ 161...162 °С. УФ спектр: 265, 355 нм ($EtOH$).

Соединение IXв. Выход 40%. $T_{пл}$ 170 °С. Лит. [10] $T_{пл}$ 170 °С.

Соединение IXг. Выход 38%. $T_{пл}$ 170...171 °С. УФ спектр: 265, 358 нм ($EtOH$).

Соединение IXд. Выход 50%. $T_{пл}$ 180...182 °С. УФ спектр: 279, 365 нм ($EtOH$).

5(6)-Нитро-2-(*n*-нитрофенил)бензимидазол (X). Раствор 0,48 г (1,0 ммоль) енаминокетона IVг и 10 мг *n*-толуолсульфо кислоты кипятят в 20 мл толуола в течение 2 ч. Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из метанола. Получают 0,16 г (55%) соединения X. $T_{пл}$ 275...276 °С. Лит. [11] $T_{пл}$ 276...277 °С. Масс-спектр, m/z (*I*, %): 284(12), 283(97), 282(100), 268(43), 236(14), 192(18), 161(25), 150(11), 119(63), 91(43), 69(54).

7-Нитро-4-(*n*-нитрофенил)-2-фенилбензо[*b*]-1,5-дiazепин (VIa). Смесь 0,81 г (2,0 ммоль) соединения IVа, 60 мл уксусной кислоты и 15 мл метанола кипятят 20 мин. Во время кипячения раствор осветляется и выпадает светло-желтый кристаллический осадок соединения Va. Масс-спектр, m/z (*I*, %): 422(27), 420(80), 346(12), 345(68), 373(22), 339(32), 327(13), 292(8), 227(8), 210(15), 190(22), 139(32), 137(100), 111(8), 102(71).

Аналогично из кетонов IVв—ж получают соединения Vв—ж (см. табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колос Н. Н., Орлов В. Д., Воробьева Н. П. // XIII Укр. конф. по орг. химии: Тез. докл. — Тернополь, 1992. — С. 152.
2. Орлов В. Д., Воробьева Н. П., Деменкова Н. Н. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 328.
3. Southwick L., Shorda R. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1959. — Vol. 81. — P. 3298.
4. Kabra A., Saharia G. S. // Def. Sci. J. — 1975. — Vol. 25. — P. 28; C. A. — 1975. — Vol. 83. — 173129.
5. Общая органическая химия / Под ред. Кочеткова Н. К. — М.: Химия, 1988. — Т. 8. — С. 730.
6. Lloyd D., Clechorne H. P. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1974. — Vol. 17. — P. 27.
7. Колос Н. Н., Орлов В. Д., Юрьева Е. Ю. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1409.
8. Браун Д., Флорид А., Сайзбери М. Спектроскопия органических веществ. — М.: Мир, 1992. — С. 163.
9. Зефирова Ю. В., Зоркий П. М. // Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — С. 713.
10. Ikeda K. // Nippon Kagaku Zasshi. — 1957. — Vol. 78. — P. 284; C. A. — 1954. — Vol. 53. — 5173.
11. Vapat D. G., Shirsat M. V. // Indian J. Chem. — 1965. — Vol. 3. — P. 81.

Харьковский государственный университет,
Харьков 310077

Институт элементоорганической химии
РАН, Москва 117813

Поступило в редакцию 30.06.94
После переработки 03.04.95