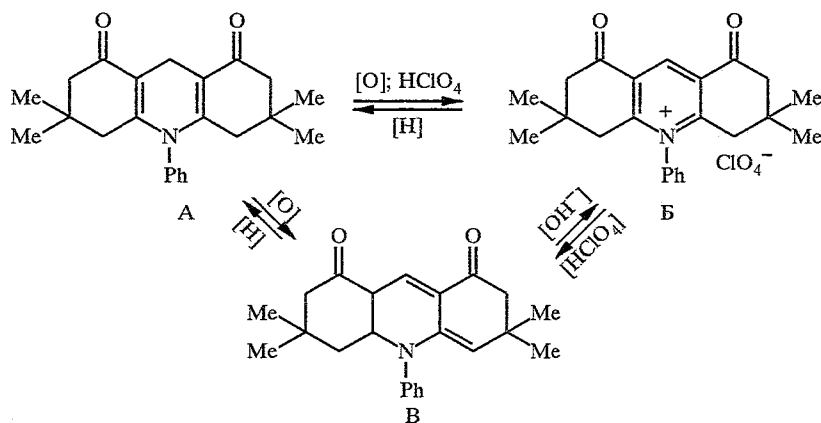


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

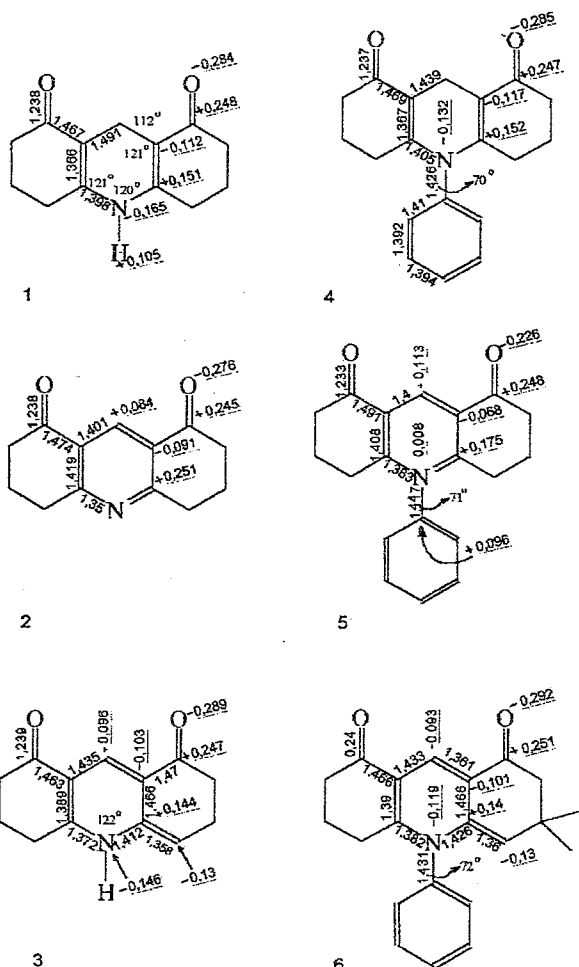
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ДИОКСОПОЛИГИДРОАКРИДИНОВ

При гетероциклизации первичных ароматических аминов с формальдегидом и димедоном в присутствии минеральной кислоты образуется смесь 1,8-диоксодекагидроакридинов (А) и четвертичных солей 1,8-диоксооктагидроакридиния (Б) [1]. Известно также образование симметричных декагидроакридиндионов, без заместителей возле атома азота, при взаимодействии имина димедона с альдегидами в уксусной кислоте [2]. Дополнительные исследования показали, что соединения А являются интермедиатами в этой реакции и при более длительном нагревании превращаются в соединения Б.

Четвертичные соли Б под действием оснований образуют ярко окрашенные в малиновый цвет ангидрооснования (В), которые также образуются из А при окислении их спиртовых растворов. Превращение происходило по следующей схеме:



Строение полученных соединений было изучено с помощью ИК, УФ и спектров ПМР [1], поэтому представляло интерес исследовать электронное и пространственное строение соединений А, Б, В с помощью квантово-химического метода. Эффективные заряды вычислены с использованием метода CNDO/2, пространственное строение — методом AM1 из пакета Nurgchem [3]. Для выяснения влияния на строение соединений N-фенильного заместителя были рассчитаны модели без N-фенильного заместителя (1,2,3) и содержащие N-фенильные заместители (4,5,6). Как видно из приведенных диаграмм, соединения 1,2,4,5 в отличие от 3,6 характеризуются симметричной структурой.



Экспериментальные диаграммы электронного и пространственного строения

**Эффективные заряды.** Гетероатом N характеризуется значительным отрицательным зарядом, причем N-фенильный заместитель вызывает его уменьшение и наиболее значительный эффект наблюдается у группы Б. Влияние N-фенильной группы на заряды атомов углерода пиридинового кольца проявляется только в группе Б, вызывая понижение отрицательных зарядов (электроноакцепторное действие). N-фенильный заместитель понижает эффективный заряд и на атоме кислорода карбонильной группы (в группе Б, в других группах влияние N-фенильного заместителя незаметное).

**Оптимизированная геометрия.** Расчеты соединений А подтверждают дигидропиридиновую структуру: удлиненные N—C $\alpha$  и C $\beta$ —C $\gamma$  связи и укороченная C $\alpha$ —C $\beta$  связь. Причем влияние N-фенильного заместителя практически незаметно. У соединений Б связи являются ароматичными, за исключением связи N—C $\alpha$ , причем наличие N-фенильного заместителя оказывает выравнивающее влияние на длины связей пиридинового кольца.

Более сложным является строение пиридинового кольца у соединений группы В, у которых справа присоединена группировка C $\alpha$ =CH. Здесь наблюдается чередование укороченных и более длинных связей в соответствии со структурой, представляющей ангидрооснование В. N-фенильный заместитель не оказывает заметного влияния на порядки связей в данной системе.

Дигидропиридиновое кольцо в группе А характеризуется уменьшенным валентным углом  $C\beta-C\gamma-C\beta'$  ( $112^\circ$ ) по сравнению с типовым углом для  $sp^2$ -гибридизации и несколькими увеличенными другими углами. Пиридиновое кольцо в соединениях группы В имеет плоскостное строение.

Угол  $C\alpha-N-C\alpha'$  у соединений группы В несколько увеличен ( $122^\circ$ ), что говорит о наличии внутреннего напряжения в данном кольце. Плоскость N-фенильного заместителя у соединений всех трех групп (А, Б, В) повернута по отношению пиридинового кольца на  $70...72^\circ$ .

В целом расчеты электронного и геометрического строения подтверждают структуры, которые им ранее приписывались.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельник М. В., Корнилов М. Ю., Туров А. В., Гуцуляк Б. М. // ЖОрХ. — 1982. — Т. 18. — Вып. 7. — С. 1460.
2. Дреймане А. Я., Гринштейн Э. Э., Станкевич Э. И. // ХГС. — 1980. — № 6. — С. 791.
3. Пакет программ HYPERCHEM. — Hypercube. Inc., 1994.

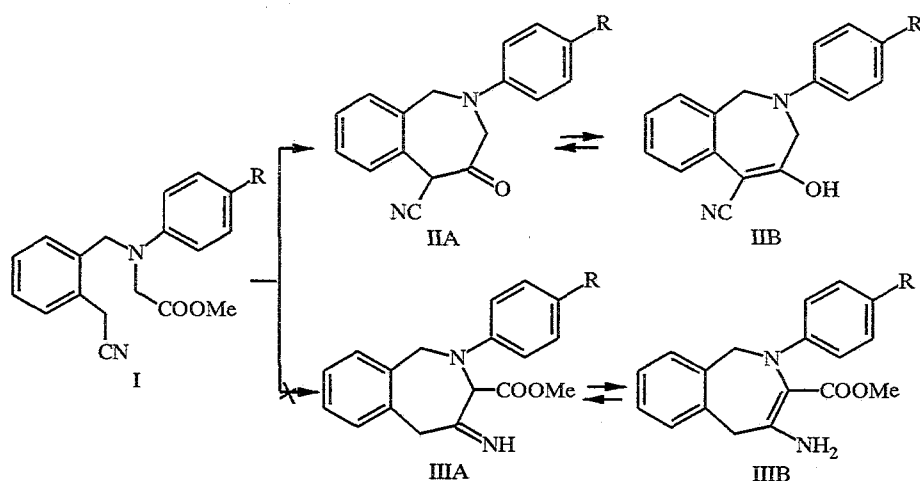
Б. М. Гуцуляк, М. В. Мельник, А. Д. Качковский

Ивано-Франковский государственный  
технический университет нефти и газа,  
Ивано-Франковск 284018, Украина

Поступило в редакцию 09.03.99

### НОВЫЙ ВАРИАНТ СИНТЕЗА 2-БЕНЗАЗЕПИНОВОЙ СИСТЕМЫ

2-Бензазепины привлекают внимание благодаря наличию среди них веществ с полезными свойствами [1], поэтому представляется перспективной разработка новых подходов к синтезу функционально замещенных 2-бензазепинов. В настоящей работе предлагается новый способ построения 2-бензазепинового бицикла, в основу которого положено внутримолекулярное ацилирование по метиленовой группе ацетонитрильного фрагмента метиловых эфиров N-(2-цианометилбензил)-N-арилглицинов (I).



I, II, III R = H (а), Me (б), Br (в)

Эти соединения с высоким выходом получены алкилированием о-бромметилфенилацетонитрилом метиловых эфиров N-арилглицинов при нагревании в течение 8...10 ч их растворов в *i*-PrOH в присутствии AcONa.