

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

Угол $C\alpha-N-C\alpha'$ у соединений группы В несколько увеличен (122°), 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.

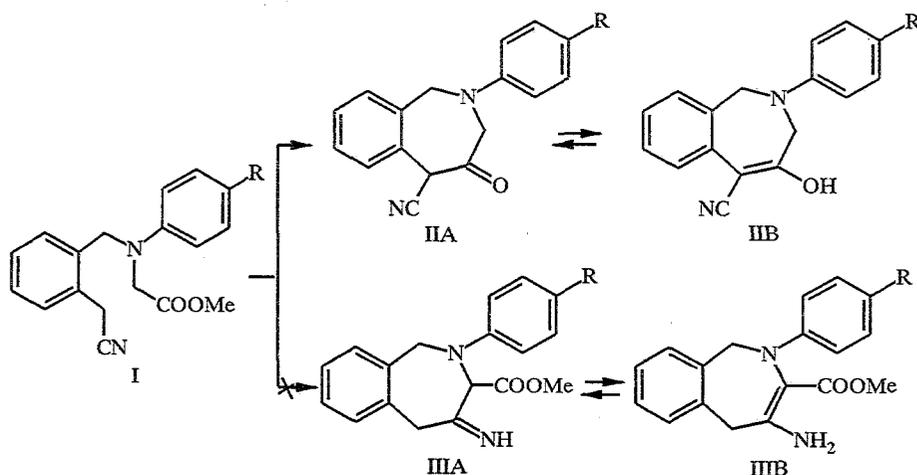
Б. М. Гуцуляк, М. В. Мельник, А. Д. Качковский

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.

Соединение Ia. $T_{пл}$ 107 °C (из пропанола-2). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,1...7,6 (6H, м, Ar—H); 6,6...7,0 (3H, м, Ar—H); 4,60 (2H, с, $COCH_2N$); 3,98 (2H, с, Ar— CH_2 —N); 3,76 (2H, с, CH_2CN); 3,68 м. д. (3H, с, OCH_3). Найдено, %: C 73,26; H 6,04; N 9,72. $C_{18}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 73,45; H 6,16; N 9,52.

Соединение Ib. $T_{пл}$ 112 °C (из пропанола-2). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,25...7,50 (4H, м, Ar—H); 7,07 (2H, д, Ar—H); 6,69 (2H, д, Ar—H); 4,56 (2H, с, $COCH_2N$); 3,93 (2H, с, Ar— CH_2 —N); 3,77 (2H, с, CH_2CN); 3,66 (3H, с, OCH_3); 2,25 м. д. (3H, с, Ar— CH_3). Найдено, %: C 73,87; H 6,39; N 9,31. $C_{19}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: C 74,00; H 6,54; N 9,08.

Соединение Iv. $T_{пл}$ 96 °C (из пропанола-2). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,2...7,6 (6H, м, Ar—H); 6,62 (2H, д, Ar—H); 4,57 (2H, с, $COCH_2N$); 3,96 (2H, с, Ar— CH_2 —N); 3,72 (2H, с, CH_2CN); 3,69 м. д. (3H, с, OCH_3). Найдено, %: C 57,79; H 4,52; N 7,62; Br 21,67. $C_{18}H_{17}BrN_2O_2$. Вычислено, %: C 57,92; H 4,59; N 7,51; Br 21,41. ИК спектры соединений Ia—v (KBr): 2240 (C \equiv N), 1745 (C=O), 1200 cm^{-1} (C—O).

Циклизация эфиров I осуществлена их нагреванием в метанольном растворе метилата натрия в течение 1...1,5 ч с последующим разбавлением водой и подкислением реакционной смеси уксусной кислотой. Продукты циклизации могут существовать в двух таутомерных формах: кетонной (A) и енольной (B). В их ИК спектрах обнаружены интенсивные полосы в области 2200 (C \equiv N), 3160 (уширенная, O—H) и 1610 cm^{-1} (C=C). Это свидетельствует о том, что данные вещества в твердом состоянии представляют собой 2-арил-4-гидрокси-2,3-дигидро-1H-2-бензазепин-5-карбонитрилы (IIb). Очевидно, что в этой форме они существуют также в растворах в ДМСО- D_6 . Так, в спектрах ПМР, зарегистрированных в этом растворителе, помимо сложных мультиплетов ароматических протонов (и синглета в области 2,10 м. д. в случае соединения IIб) обнаружены по два дупротонных синглета в области 4,47...4,52 и 4,56...4,60 м. д. (CH_2 —N— CH_2), а также однопротонный уширенный синглет при 11,56...11,63 м. д. (O—H), исчезающий в присутствии D_2O .

Соединение IIa. $T_{пл}$ 163 °C (из пропанола-2). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 11,6 (1H, с, OH); 6,5...7,5 (9H, м, Ar—H); 4,60 (2H, с, N— CH_2); 4,51 (2H, с, N— CH_2). Найдено, %: C 78,09; H 5,51; N 10,86. $C_{17}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: C 77,84; H 5,38; N 10,68.

Соединение IIб. $T_{пл}$ 145 °C (из пропанола-2). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 11,6 (1H, с, OH); 7,0...7,5 (4H, м, $C_{(6-9)}$ —H); 6,91 (2H, д, $C_{(3')}$ —H, $C_{(5')}$ —H); 6,64 (2H, д, $C_{(2')}$ —H, $C_{(6')}$ —H); 4,57 (2H, с, N— CH_2); 4,47 (2H, с, N— CH_2); 2,10 (3H, с, Ar— CH_3). Найдено, %: C 78,11; H 5,76; N 10,24. $C_{18}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: C 78,24; H 5,84; N 10,14.

Соединение IIв. $T_{пл}$ 163 °C (из пропанола-2). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 11,6 (1H, с, OH); 7,0...7,5 (6H, м, Ar—H); 6,72 (2H, д, $C_{(2')}$ —H, $C_{(6')}$ —H); 4,59 (2H, с, N— CH_2); 4,52 (2H, с, N— CH_2). Найдено, %: C 59,72; H 3,81; N 8,35; Br 23,54. $C_{17}H_{13}BrN_2O$. Вычислено, %: C 59,84; H 3,84; N 8,21; Br 23,42.

Спектральные данные синтезированных соединений исключают также их строение как альтернативных продуктов III циклизации с участием нитрильной группы цианметильного и метиленовой группы глицинового фрагментов, в какой бы из двух теоретически возможных таутомерных форм, иминной A или енаминной B, они ни существовали.

Работа подготовлена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasparek S. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1974. — Vol. 17. — P. 45.

В. М. Кисель, Е. О. Костырко, В. А. Ковтуненко

Киевский университет им.Тараса Шевченко,
Киев 252033, Украина
e-mail: kvmt@sbet.com

Поступило в редакцию 23.02.99
После переработки 27.04.99