

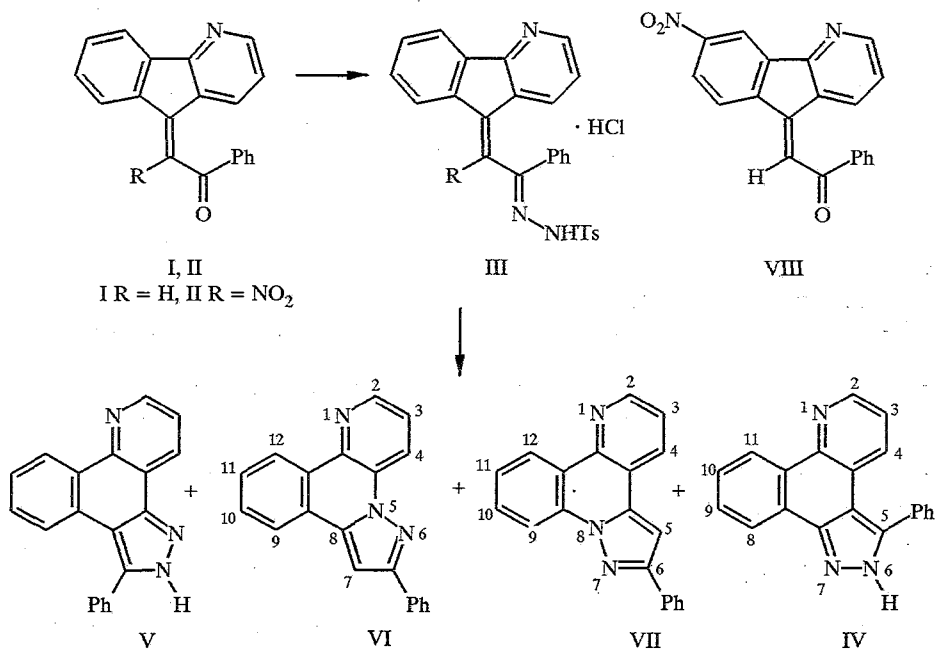
А. В. Варламов, С. В. Гозун, Н. М. Михайлова,
А. И. Чернышев, Н. И. Головцов

ПИРАЗОЛО-4-АЗАФЕНАНТРЕНЫ

Щелочным расщеплением тозилгидразона 9-фенацилиден-4-азафлуорена получена смесь фенилзамещенных пиразоло-4-азафенантронов с различным сочленением гетероциклических фрагментов. Показано, что при конденсации с тозилгидразином происходит элиминирование нитрогруппы 9-(α -нитрофенацилиден)-4-азафлуорена.

1,3-Диполярное циклоприсоединение диазосоединений к алкенам и алкинам широко используется для синтеза пиразолинов и пиразолов [1]. Обычно первоначальные аддукты циклоприсоединения подвергаются перегруппировкам, давая, чаще всего, 1-Н пиразолы [2]. Такого рода перегруппировки наиболее характерны для аддуктов, имеющих спиростроение [3, 4]. Однако 4'- и 5'-фенил(4',5'-диметоксикарбонил)спиро[4-азафлуорен-9,3'-пиразолины], полученные из 9-диазо-4-азафлуорена и фенил-ацетилен или ацетилендикарбонного эфира [5], оказались устойчивыми соединениями. Их термическая перегруппировка в изомеры пиразоло[3,4-] и -[4,3-]4-азафенантроны протекает лишь при 140...150 °С. Устойчивым оказался и 5'-фенилспиро(10,10-диметил-9,10-дигидро-10-сила-2-аза-антрацен-9,3'-пиразолинин), синтезированный расщеплением тозилгидразона 9-фенацилиден-10,10-диметил-9,10-дигидро-10-сила-2-аза-антрацена изопронатом натрия в кипящем бензоле [6].

С целью определения синтетических границ этого метода для получения соответствующих тозилгидразонов и их превращений мы использовали в качестве исходных соединений 9-фенацилиден- и 9-(α -нитрофенацилиден)-4-азафлуорены (I и II).



Соединения I и II конденсировали с тозилгидразином в кислой среде. Тозилгидразоны выделяли из реакционной смеси в виде гидрохлоридов с выходами 84 и 57% соответственно.

При взаимодействии кетона II с тозилгидразином происходит отщепление нитрогруппы, на что указывает отсутствие интенсивных полос поглощения при 1555...1510 и 1365...1335 см^{-1} в ИК спектре продукта конденсации. По-видимому, выделенное соединение является гидрохлоридом индивидуального изомера тозилгидразона соединения I (III). В его ИК спектре в области 2700...2450 см^{-1} наблюдается группа полос поглощения, обусловленная колебаниями связей NH^+ , а в спектре ПМР (ДМСО- D_6) присутствуют синглетный сигнал протона 10-Н при 7,49 м. д. и один дублет-дублетный от протона 3-Н с химическим сдвигом 8,56 м. д. и КССВ $J_{23} = 5,2$, $J_{13} = 1,2$ Гц. В спектре гидрохлорида тозилгидразона III, полученного из соединения I, наблюдаются два дублет-дублетных сигнала протонов 3-Н при 8,60 и 8,78 ($J_{23} = 5,2$; $J_{13} = 1,2$ Гц), соотношение площадей сигналов $\sim 2 : 1$.

Действием соды из гидрохлорида III выделено свободное основание. Оба полученных гидрохлорида тозилгидразонов были подвергнуты щелочному расщеплению изопропилатом натрия в кипящем абсолютном бензоле. В обоих случаях образовалась сложная реакционная смесь, в которой ожидаемые продукты циклоприсоединения — спиро(4-азафлуоренпиразолин) отсутствуют. Хроматографически из реакционных смесей были выделены 5-фенилпиразоло[3,4-*l*]- (IV) и 7-фенилпиразоло[4,3-*l*]-4-азафенантрены (V), а также 7-фенилпиразоло[5,1-*l*]- (VI) и 6-фенилпиразоло[1,5-*l*]-4-азафенантрены (VII).

Соединения IV и V по физико-химическим и спектральным характеристикам аналогичны описанным ранее [7]. Взаимное расположение сигналов в спектрах ПМР соединений IV и V (табл.) полностью совпадает с опубликованными ранее. Систематические различия значений химических сдвигов, достигающие 0,1 м. д., могут быть связаны с концентрационными эффектами и разными температурными условиями регистрации спектров.

Пиразолоазафенантрены VI и VII выделены впервые. Отметим, что при расщеплении тозилгидразона, полученного из α -нитрофенацилиден-4-азафлуорена, выделить пиразолоазафенантрен VII не удалось. Однако в этом случае из реакционной смеси выделен *E*-изомер 6-нитро-9-фенацилиден-4-азафлуорена (VIII) (выход 1,3%). По-видимому, последний образуется в качестве побочного продукта при нитровании 9-фенацилиден-4-азафлуорена и из-за малых количеств в спектре ПМР продуктов нитрования не проявляется.

Строение пиразолоазафенантронов VI и VII было установлено с помощью спектров ПМР (табл.) попарным сопоставлением значений химических сдвигов протонов 4-Н и 9-Н азафенантrenoвых фрагментов молекул [5]. При близком к ним расположении $\text{N}_{(6)}$ или $\text{N}_{(7)}$ под влиянием неподеленных пар электронов атомов азота пиразольных колец сигналы протонов 4-Н и 9-Н должны смещаться в слабое поле. На этом основании для соединения VI, имеющего более слабopольный сигнал протона 4-Н при 8,90 м. д. (в спектре VII — 8,35 м. д.), была предложена структура пиразоло[5,1-*l*]-4-азафенантрена, а для соединения VII с более слабopольным сигналом 9-Н при 8,65 м. д. (в спектре VI — 8,11 м. д.) — структура пиразоло[5,1-*l*]-4-азафенантрена.

В спектре ПМР соединения VIII регистрируются шесть четких сигналов, три из которых с химическими сдвигами 7,52; 7,23 и 8,67 м. д. и характерными КССВ ($J_{12} = 7,9$, $J_{23} = 4,9$, $J_{13} = 1,5$ Гц) относятся к протонам 1-Н, 2-Н и 3-Н пиридинового фрагмента молекулы (подтверждено двойным резонансом {3-Н}). Синглет протона 10-Н регистрируется при 7,49 м. д. Сравнение значений химических сдвигов протона 1-Н и 10-Н со сдвигами аналогичных протонов для *E*- (7,99 и 7,55 м. д.) и *Z*-изомеров (8,72 и 7,77 м. д.) 9-фенацилиден-4-азафлуоренов позволяет

Спектры ПМР пиразоло-4-азафенантронов IV—VII и 6-нитро-9-фенацилиден-4-азафлуорена VIII

Соединение	Химические сдвиги, м. д., КССВ, Гц									
	2-Н, д. д	3-Н, д. д	4-Н, д. д	5-Н, с	8-Н	9-Н	10-Н	11-Н	12-Н	Р h, м
IV	8,82 $J_{23} = 4,6$ $J_{24} = 1,8$	7,29 $J_{23} = 4,6$ $J_{34} = 8,2$	8,31 $J_{34} = 8,2$ $J_{24} = 1,8$	—	8,25 (м)	7,65...7,80 (м)		9,27 (м)	—	7,50...7,65
V	8,90 $J_{23} = 4,6$ $J_{24} = 1,8$	7,38 $J_{23} = 4,6$ $J_{34} = 8,2$	8,52 $J_{34} = 8,2$ $J_{24} = 1,8$	—	7,94 (д. д) $J_{89} = 8,2$ $J_{810} = 1,2$	7,40...7,60 (м)		9,18 (д. д) $J_{1011} = 7,9$ $J_{911} = 1,2$	—	7,40...7,60
VI	8,78 $J_{23} = 4,6$ $J_{24} = 1,5$	7,57 $J_{23} = 4,6$ $J_{34} = 8,5$	8,90 $J_{34} = 8,5$ $J_{24} = 1,5$	—	7,30 (с)	8,11 (м)	7,65...7,75 (м)		8,98 (м)	8,07 (o-Ph); 7,30...7,60 (m-, p-Ph)
VII	8,89 $J_{23} = 4,6$ $J_{24} = 1,8$	7,50 $J_{23} = 4,6$ $J_{34} = 7,9$	8,35 $J_{34} = 7,9$ $J_{24} = 1,8$	7,31	—	8,65 (д. д) $J_{910} = 8,5$ $J_{911} = 1,2$	7,75 (м) $J_{910} = 8,5$ $J_{1011} = 7,6$ $J_{1012} = 1,5$	7,56 (м) $J_{1011} = 7,6$ $J_{1112} = 8,2$ $J_{911} = 1,2$	8,98 (д. д) $J_{1112} = 8,2$ $J_{1012} = 1,5$	8,07 (o-Ph); 7,35...7,50 (m-, p-Ph)
	1-Н, д. д	2-Н, д. д	3-Н, д. д	5-Н, д	7-Н, д. д	8-Н, м	10-Н, с	—	—	Р h, м
VIII	7,52 $J_{12} = 7,9$ $J_{13} = 1,5$	7,23 $J_{12} = 7,9$ $J_{23} = 4,9$	8,67 $J_{23} = 4,9$ $J_{13} = 1,5$	9,05 $J_{57} = 2,1$	8,23 $J_{78} = 8,5$ $J_{57} = 2,1$	7,30...7,40	7,49			7,25...7,40

полагать, что соединение VIII имеет *E*-конфигурацию. Наличие в спектре соединения VIII дублетного сигнала с КССВ ${}^4J = 2,1$ Гц (9,05 м. д.) и дублетного с ${}^3J = 8,5$ и ${}^4J = 2,1$ Гц (8,23 м. д.) показывает, что нитрогруппа находится либо при C(6), либо при C(7). Учитывая инкремент химических сдвигов нитрогруппы для *орто*-протонов ароматических систем $\Delta(\text{орто}) = 0,95$ м. д. [8], можно полагать, что в соединении VIII нитрогруппа находится при атоме C(6). Так, вычисленные исходя из значений химических сдвигов протонов 5-Н (7,98 м. д.) и 7-Н (7,33 м. д.) *E*-изомера 9-фенацилиден-4-азафлуорена и $\Delta(\text{орто})$ сдвиги указанных протонов $\delta_5 = 8,93$ и $\delta_7 = 8,28$ м. д. близки к измеренным (табл.). В случае положения нитрогруппы при атоме C(7) дублетный сигнал протона 8-Н и дублет-дублетный 6-Н имели бы сдвиги 9,24 и 8,43 м. д. соответственно, т. е. в большей степени отличались бы от измеренных в спектре соединения VIII. Заметим, что попытка вычисления по инкременту нитрогруппы величины химического сдвига *мета*-протона $\Delta(\text{мета}) = 0,26$ м. д. [8] 8-Н приводит к значению 8,55 м. д., тогда как в спектре соединения VIII этот протон регистрируется в более сильном поле, в области 7,3...7,4 м. д. Отмеченное несоответствие может быть связано с магнитно-анизотропным влиянием фенильного заместителя в случае расположения протона 8-Н над плоскостью этого кольца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре UR-20 в таблетках КВг, масс-спектры — на приборе Varian MAT-112 с прямым вводом образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ. Спектры ПМР 1...2% растворов веществ в CDCl_3 регистрировали на спектрометре Bruker WP-200 с рабочей частотой 200 МГц при 30 °С (внутренний эталон ТМС). Отнесение сигналов к конкретным протонам молекул I—VII подтверждено спектрами двойного резонанса. Для хроматографии на колонке использован силикагель марки L 100/400. Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Alufol и Silufol UV-254 в системе растворителей гексан—этилацетат, 2 : 1. Проявление парами иода. Экстракты сушили сульфатом магния.

Гидрохлорид тозилгидраzone-9-фенацилиден-4-азафлуорена (III). А. К раствору 2,4 г (8,48 ммоль) соединения I в 70 мл этанола добавляют 4,24 г (22,8 ммоль) тозилгидразина и 5 мл концентрированной HCl. Раствор перемешивают 2 ч при 60 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сначала спиртом, затем водным спиртом. Получают 3,5 г (84%) гидрохлорида тозилгидраzone III, светло-желтые кристаллы, $T_{\text{пл}} 184...188$ °С (этанол). ИК спектр: 1560 (C=N) и 3150...3300 см^{-1} (NH). Найдено, %: C 66,3; H 4,8; N 8,5. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$. Вычислено, %: C 66,5; H 4,5; N 8,6.

При обработке 1,15 г (2,36 ммоль) гидрохлорида тозилгидраzone 20% водным раствором соды образующееся свободное основание экстрагируют хлороформом. Экстракт сушат. Выделяют 0,59 г (56%) тозилгидраzone III, $T_{\text{пл}} 168...170$ °С, светло-желтые кристаллы (гексан—этилацетат, 1 : 1, с разложением). ИК спектр: 1570 (C=N), 3150...3350 см^{-1} (NH). Найдено, %: C 71,8; H 4,7; N 9,2. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 71,8; H 4,7; N 9,3.

Б. Раствор 2,5 г (7,62 ммоль) соединения II, 3,97 г (21,3 ммоль) тозилгидразина и 5 мл концентрированной соляной кислоты в 90 мл этанола нагревают 4 ч при 60 °С (контроль ТСХ). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сначала спиртом, затем водным спиртом. Получают 2,3 г (62%) гидрохлорида тозилгидраzone III. В пробе смешения образцов (методы А и Б) депрессии температуры плавления не наблюдается.

5-Фенилпиразоло[3,4-*l*]- и 7-фенилпиразоло[4,3-*l*]-4-азафенантрены (IV и V), 7-фенилпиразоло[5,1-*l*]- и 6-фенилпиразоло[1,5-*l*]-4-азафенантрены (VI и VII). А. Раствор 2,4 г (4,9 ммоль) гидрохлорида тозилгидраzone III и 2,09 г (26 ммоль) изопропилата натрия в 150 мл абсолютного бензола нагревают 6 ч при 60 °С (контроль ТСХ). Реакционную смесь выливают в воду, бензольный слой отделяют, водный экстрагируют хлороформом (2 × 20 мл). Объединенный экстракт сушат. Остаток после отгонки растворителя хроматографируют на колонке (40 × 1,5 см) с силикагелем L 40/100, элюент гексан—этилацетат, 2 : 1. Последовательно элюируют: соединения VI, 0,01 г (0,7%), розовые кристаллы, $T_{\text{пл}} 99...102$ °С, гексан—этилацетат, 2 : 1, $R_f 0,67$

(этилацетат—гексан, 1 : 2). ИК спектр: 1691 см^{-1} (C=N). М 295. Найдено, %: С 81,6; Н 4,2; N 14,3. М⁺ 295. С₂₀Н₁₃Н₃. Вычислено, %: С 81,4; Н 4,4; N 14,2;

соединение VII, 0,027 г (1,9%), розоватые кристаллы, T_{пл} 155...159 °С (гексан—этилацетат, 2 : 1), R_f 0,58 (этилацетат—гексан, 1 : 2). ИК спектр: $1545\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ (C=N). Найдено, %: С 81,3; Н 4,6; N 14,1. М⁺ 295. С₂₀Н₁₃Н₃. Вычислено, %: С 81,4; Н 4,4; N 14,2. М 295;

соединение IV, 0,2 г (13,8%), бесцветные кристаллы, T_{пл} 226...228 °С (гексан—этилацетат, 2 : 1), R_f 0,25 (этилацетат—гексан, 1 : 2). (Лит. данные [6]: T_{пл} 232...234 °С). ИК спектр: $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ (NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 295 (M⁺ 18), 267(55). Найдено, %: С 81,1; Н 4,5; N 14,0. С₂₀Н₁₃Н₃. Вычислено, %: С 81,4; Н 4,4; N 14,2;

соединение V, 0,16 г (11,1%), светло-желтые кристаллы, T_{пл} 188...191 °С (гексан—этилацетат, 2 : 1), R_f 0,15 (этилацетат—гексан, 1 : 2). (Лит. данные [6]: T_{пл} 188...190 °С). ИК спектр: $3100\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ (NH). Найдено, %: С 81,7; Н 4,2; N 14,3. С₂₀Н₁₃Н₃. Вычислено, %: С 81,7; Н 4,4; N 14,2.

Б. К раствору 2,3 г (4,72 ммоль) гидрохлорида тозилгидразона, полученного из соединения II, в 150 мл абсолютного бензола добавляют 1,9 г (23,6 ммоль) изопропилата натрия и нагревают 1,5 ч при 60 °С (контроль ТСХ). Выливают в воду, бензольный слой отделяют, водный экстрагируют хлороформом (3 × 20 мл). Объединенный экстракт сушат. Остаток после отгонки растворителя хроматографируют на колонке (40 × 1,5 см) с силикагелем L 40/100, элюент гексан—этилацетат, 2 : 1. Последовательно элюируют: соединение VI, 0,063 г (0,9%), розоватые кристаллы, T_{пл} 106...109 °С (гексан—этилацетат, 2 : 1); R_f 0,63 (этилацетат—гексан, 1 : 2). ИК спектр: 1560 см^{-1} (C=N). М⁺ 295. Найдено, %: С 81,7; Н 4,5; N 14,4. С₂₀Н₁₃Н₃. Вычислено, %: С 81,4; Н 4,4; N 14,2. М 295;

соединение VII, 0,009 г (1,3%), бесцветные кристаллы, T_{пл} 152...155 °С (с разложением), R_f 0,5 (этилацетат—гексан, 1 : 2). ИК спектр: 1751 (C=O) и 1517 см^{-1} (NO₂). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 328(58), 311(5), 282(9), 281(7), 254(21), 226(25), 226(25), 180(15), 152(20), 122(31), 105(96), 77(100);

соединение IV, 0,04 г (3,1%), белые кристаллы, T_{пл} 230...232 °С (гексан—этилацетат, 2 : 1) (Лит. данные [6]: T_{пл} 232...234 °С). ИК спектр: $3100\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ (NH). Найдено, %: С 81,4; Н 4,2; N 14,4. С₂₀Н₁₃Н₃. Вычислено, %: С 81,4; Н 4,4; N 14,2;

соединение V, 0,055 г (4,3%), бледно-желтые кристаллы, T_{пл} 192...194 °С (гексан—этилацетат, 2 : 1), R_f 0,2 (этилацетат—гексан, 1 : 2). (Лит. данные [6]: T_{пл} 188...190 °С). ИК спектр: $3100\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ (NH). Найдено, %: С 81,6; Н 4,1; N 14,4. С₂₀Н₁₃Н₃. Вычислено, %: С 81,4; Н 4,4; N 14,2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, В. Д. Оллиса. — М.: Химия, 1982. — Т. 3. — С. 306.
2. Корибицына И. К., Булушева В. В., Родина Л. Л. // ХГС. — 1978. — № 5. — С. 579.
3. Kirmse V. W, Horner L. // Lieb. Ann. Chem. — 1958. — Bd 614. — S. 1.
4. Dürr H., Sergio R. // Chem. Ber. — 1974. — Bd 107. — S. 2027.
5. Простаков Н. С., Варламов А. В., Хусейн Аннан, Фомичев А. А., Алиев А. Э., Головцов Н. И., Рябова Н. А. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1522.
6. Назрул И. Дис... канд. хим. наук. — М., 1981.
7. Простаков Н. С., Михалис Макули, Михайлова Н. М., Сергеева Н. Д. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 212.
8. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. // ЯМР-спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, 1983. — С. 167.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: avarlatov@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 23.04.98

Замеченные опечатки. ХГС. — 1998. — № 12.

А. В. Варламов, Т. Н. Борисова, С. Б. Барге и др. Необычное [3+4]циклоприсоединение...
с. 1670, 3-я строка снизу и на схеме,
с. 1674, 5-я строка снизу
следует читать **тригон Б**