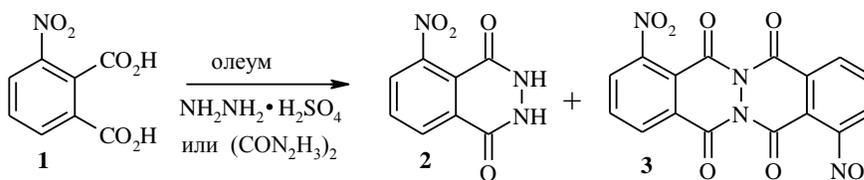


СИНТЕЗ 5-НИТРО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-1,4-ФТАЛАЗИНДИОНА И 1,8-ДИНИТРО-5,7,12,14-ТЕТРАГИДРОФТАЛАЗИНО[2,3-*b*]ФТАЛАЗИН-5,7,12,14-ТЕТРАОНА

Ключевые слова: гидразинсульфат, дигидразид щавелевой кислоты, 3-нитрофталева кислота, производные 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазиндиона.

Мы обнаружили, что при взаимодействии 3-нитрофталева кислоты (**1**) с гидразинсульфатом или дигидразидом щавелевой кислоты в олеуме при температуре 85–90 °С образуется смесь 5-нитро-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазин-диона (**2**) и 1,8-динитро-5,7,12,14-тетрагидрофталазино[2,3-*b*]фталазин-5,7,12,14-тетраона (**3**) в процентном соотношении 80 : 20 (данные ВЭЖХ), а при температуре 75–80 °С – 30 : 70.



В публикациях [1–3], посвященных получению производных фталазина, данные аспекты не отражены. Очевидно, первоначальным этапом реакции является образование соединения **3**, которое в дальнейшем под влиянием условий реакции превращается во фталазин **2**. Это предположение подтверждается тем, что при выдерживании соединения **3** в олеуме при температуре 90 °С оно превращается в соединение **2**.

Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре Bruker AC-300 SF (300 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.), ИК спектры – на приборе Spesord M-80 (ГДР) в вазелиновом масле. Элементный состав определяли на элементном анализаторе CHN-1 (ЧССР). Масс-спектры получали на приборе MX-1310. Высокоэффективную жидкостную хроматографию проводили на хроматографе фирмы Hitachi, модель насоса L-7100, модель детектора L-7400 УФ 190–600 нм (254 нм), колонка (l × d) 250 × 4 мм, носитель NUCLEOSIL – 100-5 C18, подвижная фаза ацетонитрил–вода, 80 : 20 (скорость 1 мл/мин), P = 115 бар, растворитель пробы – ацетонитрил. В качестве внутреннего стандарта использовали 1-хлор-4-нитробензол.

Синтез соединений 2 и 3. К смеси 20 мл олеума и 4.7 ммоль гидразинсульфата (или дигидразида щавелевой кислоты) при комнатной температуре добавляют 4.7 ммоль 3-нитрофталева кислоты, перемешивают 8 ч при 85–90 °С (80 °С в случае использования дигидразида щавелевой кислоты), охлаждают до комнатной температуры, выливают на лед, осадок отфильтровывают, обрабатывают кипящим 2-пропанолом, нерастворимую часть отделяют горячей фильтрацией и сушат. При использовании гидразинсульфата получают 0.17 г (19%) соединения **3** ярко-оранжевого цвета. Выпавший после охлаждения филь-трата осадок сушат на воздухе, получают 0.73 г (75%) фталазина **2** ярко-желтого цвета.

5-Нитро-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазин (2). Т. пл. 297–300 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3334 (N–H), 1655 (C=O), 1510, 1350 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 8.18 (1H, д, J = 10, H-8); 8.08 (1H, д, J = 9, H-6); 8.06 (1H, т, J_{7,8} = 10, J_{7,6} = 9, H-7); 11.95 (2H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 207 [M]⁺ (73), 178 (38), 161 [M⁺–NO₂] (10), 148 (77), 104 (74), 75 (100). Найдено, %: C 46.09; H 2.23; N 20.18. C₈H₅N₃O₄. Вычислено, %: C 46.39; H 2.43; N 20.28.

1,8-Динитро-5,7,12,14-тетрагидрофталазино[2,3-*b*]фталазин-5,7,12,14-тетраон (3). Т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1648 (C=O), 1510, 1350 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 8.52 (2H, д, J = 10, H-4,11); 8.42 (2H, д, J = 9, H-2,9); 8.24 (2H, т, J_{3,4} = 10, J_{3,2} = 9, H-3,10). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 382 [M]⁺ (9), 352 (5), 294 (6), 177 (10), 161 (12), 103 (55), 75 (100). Найдено, %: C 50.37; H 1.48; N 14.84. C₁₆H₆N₄O₈. Вычислено, %: C 50.27; H 1.58; N 14.66.

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации № МК-2573.2005.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. C. Cardia, S. Distinto, E. Maccioni, L. Bonsignore, A. DeLogu, *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 1011 (2003).
2. T. J. Kealy, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 966 (1962).
3. E. H. Huntress, L. N. Stainly, A. S. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 241 (1934).

В. В. Ганжа, А. Д. Котов, Т. В. Кесарева, В. Ю. Орлов

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова, Ярославль 150000, Россия
e-mail: kot@bio.uni Yar.ac.ru
ХГС. – 2006. – № 7. – С. 1110

Поступило 13.04.2006