

Л. И. Крывенко, О. В. Зволинский, А. Т. Солдатенков,
А. И. Курбатова, Г. И. Дорофеева, Л. Н. Кулешова^а, В. Н. Хрусталева^а

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ [2.2]ПАРАЦИКЛОФАНА

8*. α -ПИРИДИЛ([2.2]ПАРАЦИКЛОФАН-4-ИЛ)ФЕНИЛМЕТАНОЛ: СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА С ХЛОРИДОМ МЕДИ(II) И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ

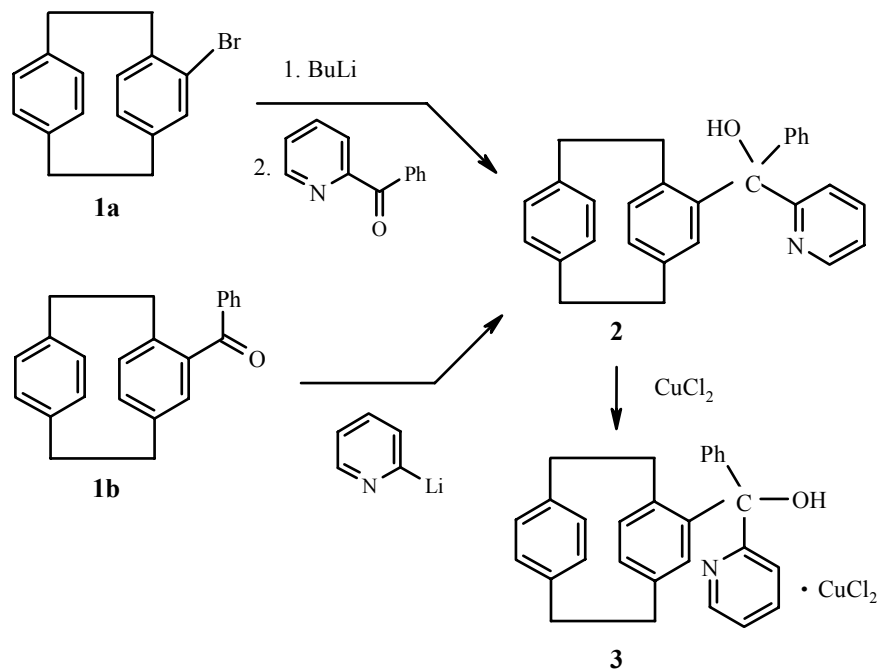
Взаимодействием 2-бензоилпиридина и 4-([2.2]парацикофанил)лития или 4-бензоил-[2.2]парацикофана и 2-пиридиллития получен α -пиридил-([2.2]парацикофан-4-ил)-фенилметанол. Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структура его комплекса с хлоридом меди(II). Установлено, что в кипящей муравьиной кислоте этот триарилзамещенный метанол претерпевает внутримолекулярную циклоконденсацию, в которой участвуют пиридиновое ядро и циклофановый заместитель. При гетероциклизации по *орто*-положению последнего образуется 10-фенил[2.2]парацикофано[4,5-*b*]-индолизин, а при циклизации по *псевдо-гем*-положению – 1-фенил-1,1*a*-дегидро-6-аза-[3.2.2](1,2,5)-6Н-циклофано[1,2-*a*]пиридин. Полученные соединения обладают люминесцентными свойствами.

Ключевые слова: α -пиридил([2.2]парацикофан-4-ил)фенилметанол, [2.2]парацикофано[4,5-*b*]индолизин, 1-фенил-1,1*a*-дегидро-6-аза[3.2.2](1,2,5)-6Н-циклофано[1,2-*a*]пиридин, комплекс с хлоридом меди(II), гетероциклизация, люминесцентные свойства.

Известно, что основным кислотнo-катализируемым превращением 1-(парацикофан-4-ил)-1-(α -пиридил)этанола являются дегидратация, приводящая к соответствующему 1,1-диарилэтилену, и циклоконденсация по *орто*-положению парацикофана с образованием парацикофано[4,5-*b*]индолизина [2]. Продукт гетероциклизации трансаннулярного типа (по *псевдо-гем*-положению парацикофана) выделить в индивидуальном виде не удалось из-за малой степени хемиселективности этой сложной реакции.

В случае перехода от изученного дизамещенного этанола к триарилзамещенному метанолу один из указанных маршрутов превращений не реализуется, а именно дегидратация с образованием алкена. Это позволяет ожидать увеличения выхода продукта трансаннулярной циклизации, достаточно значительного для его успешного выделения из реакционной смеси. С этой целью был синтезирован α -пиридил([2.2]парацикофан-4-ил)фенилметанол (**2**), исходя из 2-бензоилпиридина и 4-([2.2]парацикофанил)лития (полученного из 4-бромпроизводного (**1a**) или из 2-пиридиллития и 4-бензоил[2.2]парацикофана (**1b**), с выходом, соответственно, 8 и 62%.

* Сообщение 7 см. [1].



Строение этого триарилзамещенного метанола **2** было подтверждено спектральными данными (см. экспериментальную часть) и PCA его комплекса **3** с хлоридом меди(II).

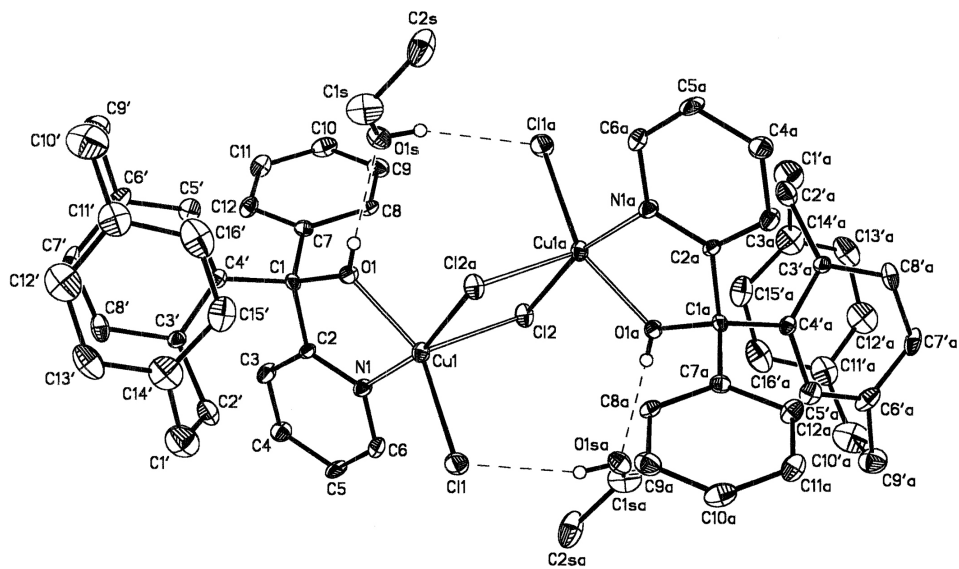


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **3** с 30% вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений (штриховыми линиями показаны водородные связи)

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные температурные параметры ($\times 10^3$)
неводородных атомов соединения **3**

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Cu(1)	874(1)	764(1)	-3(1)	21(1)
Cl(1)	1642(1)	238(1)	729(1)	32(1)
Cl(2)	-660(1)	729(1)	378(1)	25(1)
O(1)	761(3)	1333(3)	-761(2)	22(1)
N(1)	1028(3)	2190(3)	151(3)	21(2)
C(1)	886(3)	2362(4)	-859(3)	17(2)
C(2)	1046(3)	2791(4)	-283(3)	17(2)
C(3)	1190(4)	3789(4)	-212(3)	27(2)
C(4)	1325(4)	4152(4)	309(3)	28(2)
C(5)	1304(4)	3531(4)	763(3)	26(2)
C(6)	1156(4)	2555(5)	671(4)	28(2)
C(7)	54(3)	2829(4)	-1061(3)	19(2)
C(8)	-720(4)	2482(4)	-874(3)	24(2)
C(9)	-1467(4)	2937(5)	-1018(3)	31(2)
C(10)	-1452(4)	3757(5)	-1348(3)	32(2)
C(11)	-689(4)	4131(4)	-1531(3)	28(2)
C(12)	71(4)	3671(4)	-1388(3)	25(2)
C(1')	3643(5)	1676(6)	-624(4)	55(3)
C(2')	2845(4)	2369(5)	-538(3)	34(2)
C(3')	2465(4)	2685(4)	-1084(3)	19(2)
C(4')	1629(3)	2514(4)	-1257(3)	18(2)
C(5')	1481(4)	2376(4)	-1830(3)	26(2)
C(6')	2110(4)	2498(5)	-2218(3)	32(2)
C(7')	2849(4)	2963(4)	-2050(4)	30(2)
C(8')	3020(4)	3036(4)	-1498(4)	29(2)
C(9')	2073(5)	1988(6)	-2788(4)	45(2)
C(10')	2708(6)	1084(7)	-2818(4)	66(3)
C(11')	3105(5)	846(5)	-2291(4)	44(2)
C(12')	3901(5)	1160(5)	-2143(4)	52(3)
C(13')	4148(4)	1301(5)	-1577(4)	46(3)
C(14')	3571(5)	1113(5)	-1174(4)	46(2)
C(15')	2852(5)	566(4)	-1305(4)	40(2)
C(16')	2619(5)	451(5)	-1856(5)	52(3)
O(1s)	-185(3)	513(3)	-1533(2)	30(1)
C(1s)	218(5)	-205(6)	-1862(4)	53(2)
C(2s)	-372(6)	-1017(5)	-2037(4)	57(3)

На рис. 1 представлена структура комплекса в виде димера, реализующегося в кристалле за счет пентакоординированности ионов меди(II). Рентгеноструктурным исследованием установлено, что соединение **3** представляет centrosymmetric димер, связанный двумя несимметричными [длины связей Cu(1)–Cl(2) 2.585(2) и Cu(1)–Cl(2a) 2.261(2) Å] μ^2 -мостиковыми атомами хлора. Атом меди имеет пентакоординацию, которую можно описать либо как искаженную тригонально-бипирамидальную (3+2) с атомами Cl(1), Cl(2) и O(1) в экваториальном положении и атомами Cl(2a) и N(1) в аксиальном положении, либо как искаженную тетрагонально-пирамидальную (4+1) с атомами Cl(1), Cl(2a), O(1) и N(1) в основании пирамиды и атомом Cl(2) в ее вершине.

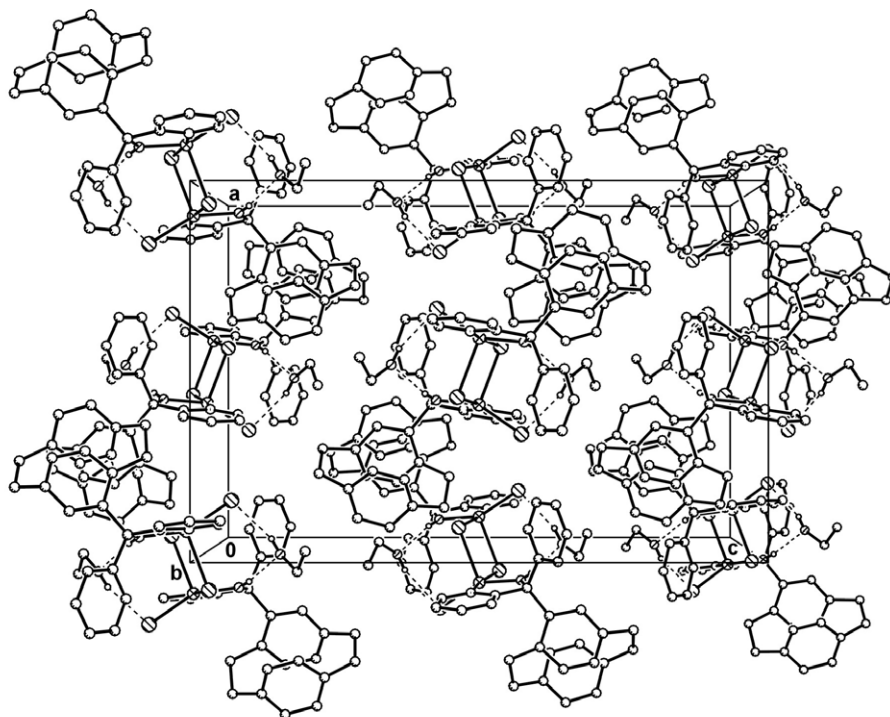


Рис. 2. Кристаллическая упаковка Н-связанных ассоциатов **3** вдоль оси Y
(штриховыми линиями показаны водородные связи)

Т а б л и ц а 2

Длины связей (*d*) в соединении **3**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cu(1)–O(1)	1.980(6)	C(11)–C(12)	1.397(8)
Cu(1)–N(1)	2.005(5)	C(1')–C(14')	1.529(12)
Cu(1)–Cl(1)	2.2489(19)	C(1')–C(2')	1.589(9)
Cu(1)–Cl(2)#1	2.2613(15)	C(2')–C(3')	1.502(9)
Cu(1)–Cl(2)	2.5851(16)	C(3')–C(4')	1.401(8)
Cl(2)–Cu(1)#1	2.2613(15)	C(3')–C(8')	1.406(9)
O(1)–C(1)	1.445(6)	C(4')–C(5')	1.402(9)
N(1)–C(2)	1.327(8)	C(5')–C(6')	1.369(9)
N(1)–C(6)	1.357(8)	C(6')–C(7')	1.387(9)
C(1)–C(2)	1.520(9)	C(6')–C(9')	1.534(11)
C(1)–C(4')	1.524(8)	C(7')–C(8')	1.353(10)
C(1)–C(7)	1.537(7)	C(9')–C(10')	1.594(10)
C(2)–C(3)	1.398(7)	C(10')–C(11')	1.445(12)
C(3)–C(4)	1.359(9)	C(11')–C(12')	1.372(11)
C(4)–C(5)	1.381(9)	C(11')–C(16')	1.402(11)
C(5)–C(6)	1.376(8)	C(12')–C(13')	1.422(12)
C(7)–C(8)	1.384(8)	C(13')–C(14')	1.352(11)
C(7)–C(12)	1.396(8)	C(14')–C(15')	1.395(10)
C(8)–C(9)	1.375(8)	C(15')–C(16')	1.376(11)
C(9)–C(10)	1.376(9)	O(1s)–C(1s)	1.410(9)
C(10)–C(11)	1.378(9)	C(1s)–C(2s)	1.511(11)

Валентные углы (ω) в соединении 3

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
O(1)–Cu(1)–N(1)	78.2(2)	Cl(2)#1–Cu(1)–Cl(2)	89.05(5)
O(1)–Cu(1)–Cl(1)	152.62(15)	Cu(1)#1–Cl(2)–Cu(1)	90.95(5)
N(1)–Cu(1)–Cl(1)	95.95(17)	C(1)–O(1)–Cu(1)	121.4(4)
O(1)–Cu(1)–Cl(2)#1	88.91(14)	C(2)–N(1)–C(6)	119.0(5)
N(1)–Cu(1)–Cl(2)#1	167.11(18)	C(2)–N(1)–Cu(1)	117.7(5)
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)#1	95.65(6)	C(6)–N(1)–Cu(1)	123.2(4)
O(1)–Cu(1)–Cl(2)	104.23(14)	O(1)–C(1)–C(2)	104.7(5)
N(1)–Cu(1)–Cl(2)	93.82(14)	O(1)–C(1)–C(4')	109.9(5)
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	102.84(7)	C(2)–C(1)–C(4')	112.7(5)
O(1)–C(1)–C(7)	110.0(4)	C(3')–C(4')–C(5')	117.9(6)
C(2)–C(1)–C(7)	105.4(5)	C(3')–C(4')–C(1)	124.1(6)
C(4')–C(1)–C(7)	113.7(5)	C(5')–C(4')–C(1)	117.7(5)
N(1)–C(2)–C(3)	121.2(6)	C(6')–C(5')–C(4')	121.8(6)
N(1)–C(2)–C(1)	117.8(5)	C(5')–C(6')–C(7')	117.9(7)
C(3)–C(2)–C(1)	121.0(6)	C(5')–C(6')–C(9')	121.3(7)
C(4)–C(3)–C(2)	119.7(6)	C(7')–C(6')–C(9')	120.0(6)
C(3)–C(4)–C(5)	119.5(6)	C(8')–C(7')–C(6')	119.0(6)
C(6)–C(5)–C(4)	118.6(7)	C(7')–C(8')–C(3')	122.5(6)
N(1)–C(6)–C(5)	122.1(7)	C(6')–C(9')–C(10')	111.7(7)
C(8)–C(7)–C(12)	118.8(5)	C(11')–C(10')–C(9')	114.2(7)
C(8)–C(7)–C(1)	120.5(5)	C(12')–C(11')–C(16')	115.5(9)
C(12)–C(7)–C(1)	120.3(5)	C(12')–C(11')–C(10')	123.3(9)
C(9)–C(8)–C(7)	121.2(6)	C(16')–C(11')–C(10')	119.9(8)
C(8)–C(9)–C(10)	120.0(6)	C(11')–C(12')–C(13')	122.5(8)
C(9)–C(10)–C(11)	120.2(6)	C(14')–C(13')–C(12')	118.0(8)
C(10)–C(11)–C(12)	120.1(6)	C(13')–C(14')–C(15')	119.2(9)
C(7)–C(12)–C(11)	119.7(5)	C(13')–C(14')–C(1')	117.9(8)
C(14')–C(1')–C(2')	110.8(6)	C(15')–C(14')–C(1')	121.7(8)
C(3')–C(2')–C(1')	112.0(6)	C(16')–C(15')–C(14')	119.7(8)
C(4')–C(3')–C(8')	115.8(6)	C(15')–C(16')–C(11')	121.3(8)
C(4')–C(3')–C(2')	125.8(6)	O(1s)–C(1s)–C(2s)	113.1(7)
C(8')–C(3')–C(2')	117.6(6)		

Тетраэдрическая геометрия центрального атома C(1) слегка искажена [диапазон значений валентных углов 104.7(5)–113.7(5) $^\circ$], вероятно, вследствие стерических эффектов. Парацикофановый заместитель имеет обычное строение [3]. Димеры образуют устойчивые ассоциаты (рис. 1) с двумя молекулами этилового спирта за счет прочных водородных связей (O(1)–H(1o)...O(1s) – O(1)...O(1s) 2.627(7), H(1o)...O(1s) 2.01(6) Å, угол O(1)–H(1o)...O(1s) 169(5) $^\circ$ и O(1s)–H(1os)...Cl(1a) – O(1s)...Cl(1a) 3.168(6), H(1os)...Cl(1a) 2.39(5) Å, угол O(1)–H(1o)...O(1s) 163(5) $^\circ$), из которых и состоит кристалл соединения 3 (рис. 2). Ассоциаты в кристалле расположены на ван-дер-ваальсовых расстояниях.

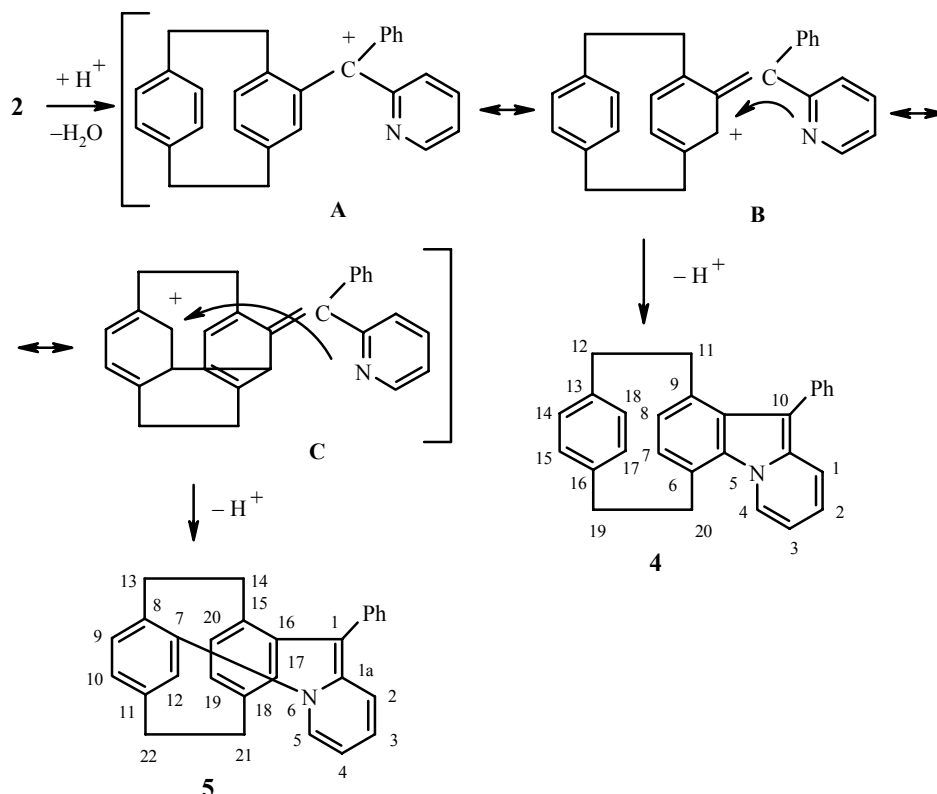
Согласно данным спектра ЯМР ^1H метанола 2, он выделен в виде смеси двух диастереомеров (т. пл. 123–126 $^\circ\text{C}$) в соотношении 1:1. На это указывает наличие двух сигналов Н- α пиридинового ядра (при 8.7 и 8.5 м. д.), а также двух сигналов группы ОН (при 8.5 и 5.5 м. д.) с интегральной интенсивностью по 0.5 Н каждый.

Торсионные углы (τ) в соединении 3

Угол	τ , град.	Угол	τ , град.
O(1)–Cu(1)–Cl(2)–Cu(1)#1	88.63(15)	C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	–0.7(11)
N(1)–Cu(1)–Cl(2)–Cu(1)#1	167.42(18)	C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	0.8(11)
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)–Cu(1)#1	–95.58(7)	C(8)–C(7)–C(12)–C(11)	–1.6(10)
Cl(2)#1–Cu(1)–Cl(2)–Cu(1)#1	0.0	C(1)–C(7)–C(12)–C(11)	–174.9(6)
N(1)–Cu(1)–O(1)–C(1)	4.2(4)	C(10)–C(11)–C(12)–C(7)	0.4(10)
Cl(1)–Cu(1)–O(1)–C(1)	–75.8(5)	C(14')–C(1')–C(2')–C(3')	–28.0(8)
Cl(2)#1–Cu(1)–O(1)–C(1)	–176.0(4)	C(1')–C(2')–C(3')–C(4')	120.9(7)
Cl(2)–Cu(1)–O(1)–C(1)	95.2(4)	C(1')–C(2')–C(3')–C(8')	–47.7(7)
O(1)–Cu(1)–N(1)–C(2)	–4.5(4)	C(8')–C(3')–C(4')–C(5')	21.4(7)
Cl(1)–Cu(1)–N(1)–C(2)	148.4(4)	C(2')–C(3')–C(4')–C(5')	–147.3(6)
Cl(2)#1–Cu(1)–N(1)–C(2)	–5.7(9)	C(8')–C(3')–C(4')–C(1)	–165.3(5)
Cl(2)–Cu(1)–N(1)–C(2)	–108.3(4)	C(2')–C(3')–C(4')–C(1)	25.9(9)
O(1)–Cu(1)–N(1)–C(6)	178.9(5)	O(1)–C(1)–C(4')–C(3')	–93.9(6)
Cl(1)–Cu(1)–N(1)–C(6)	–28.2(5)	C(2)–C(1)–C(4')–C(3')	22.4(7)
Cl(2)#1–Cu(1)–N(1)–C(6)	177.7(4)	C(7)–C(1)–C(4')–C(3')	142.3(5)
Cl(2)–Cu(1)–N(1)–C(6)	75.1(4)	O(1)–C(1)–C(4')–C(5')	79.4(6)
Cu(1)–O(1)–C(1)–C(2)	–3.1(5)	C(2)–C(1)–C(4')–C(5')	–164.3(5)
Cu(1)–O(1)–C(1)–C(4')	118.2(5)	C(7)–C(1)–C(4')–C(5')	–44.4(7)
Cu(1)–O(1)–C(1)–C(7)	–115.9(5)	C(3')–C(4')–C(5')–C(6')	–6.5(8)
C(6)–N(1)–C(2)–C(3)	–0.3(8)	C(1)–C(4')–C(5')–C(6')	179.9(5)
Cu(1)–N(1)–C(2)–C(3)	–177.1(4)	C(4')–C(5')–C(6')–C(7')	–13.6(9)
C(6)–N(1)–C(2)–C(1)	–178.9(5)	C(4')–C(5')–C(6')–C(9')	155.9(6)
Cu(1)–N(1)–C(2)–C(1)	4.3(6)	C(5')–C(6')–C(7')–C(8')	17.9(9)
O(1)–C(1)–C(2)–N(1)	–0.9(6)	C(9')–C(6')–C(7')–C(8')	–151.8(6)
C(4')–C(1)–C(2)–N(1)	–120.2(5)	C(6')–C(7')–C(8')–C(3')	–2.1(9)
C(7)–C(1)–C(2)–N(1)	115.2(5)	C(4')–C(3')–C(8')–C(7')	–17.7(8)
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	–179.5(5)	C(2')–C(3')–C(8')–C(7')	152.0(6)
C(4')–C(1)–C(2)–C(3)	61.1(7)	C(5')–C(6')–C(9')–C(10')	–104.4(8)
C(7)–C(1)–C(2)–C(3)	–63.4(6)	C(7')–C(6')–C(9')–C(10')	64.9(9)
N(1)–C(2)–C(3)–C(4)	0.8(9)	C(6')–C(9')–C(10')–C(11')	7.6(10)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	179.4(5)	C(9')–C(10')–C(11')–C(12')	–97.0(9)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–1.1(9)	C(9')–C(10')–C(11')–C(16')	69.3(10)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	0.7(9)	C(16')–C(11')–C(12')–C(13')	–14.7(10)
C(2)–N(1)–C(6)–C(5)	0.0(9)	C(10')–C(11')–C(12')–C(13')	152.2(7)
Cu(1)–N(1)–C(6)–C(5)	176.6(5)	C(11')–C(12')–C(13')–C(14')	0.1(10)
C(4)–C(5)–C(6)–N(1)	–0.2(9)	C(12')–C(13')–C(14')–C(15')	16.2(9)
O(1)–C(1)–C(7)–C(8)	32.6(8)	C(12')–C(13')–C(14')–C(1')	–151.8(7)
C(2)–C(1)–C(7)–C(8)	–79.8(6)	C(2')–C(1')–C(14')–C(13')	114.7(7)
C(4')–C(1)–C(7)–C(8)	156.3(6)	C(2')–C(1')–C(14')–C(15')	–53.0(9)
O(1)–C(1)–C(7)–C(12)	–154.2(6)	C(13')–C(14')–C(15')–C(16')	–17.5(9)
C(2)–C(1)–C(7)–C(12)	93.5(7)	C(1')–C(14')–C(15')–C(16')	150.0(7)
C(4')–C(1)–C(7)–C(12)	–30.5(8)	C(14')–C(15')–C(16')–C(11')	2.1(9)
C(12)–C(7)–C(8)–C(9)	1.7(10)	C(12')–C(11')–C(16')–C(15')	13.4(9)
C(1)–C(7)–C(8)–C(9)	175.0(6)	C(10')–C(11')–C(16')–C(15')	–154.0(7)
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	–0.6(10)		

Циклоконденсацию спирта 2 проводили в растворе кипящей муравьиной кислоты в течение 2 ч. По данным ТСХ, реакционная смесь состояла из двух веществ с близкой хроматографической подвижностью.

Колоночной хроматографией на оксиде алюминия при элюировании гексаном удалось выделить в индивидуальном виде два продукта циклизации – циклофаноиндолизин **4**, который, по-видимому, образуется через катионы **A** и **B**, и азацicloфанопиридин **5**, образующийся в результате внутримолекулярной трансаннулярной атаки нуклеофильного типа в катионе **C**.



Оба вещества **4** и **5** получены в виде высокоплавких ярко-желтых кристаллов (т. пл. 174–175 и 218–221 °С, соответственно; выход составил 25 и 35% соответственно). Строение изомерных соединений **4** и **5** установлено, прежде всего, на основе анализа их УФ спектров. Так, в спектре менее высокоплавкого вещества **4** наблюдается несколько полос максимумов поглощения в длинноволновой области, что характерно для бензоиндолизиновых систем подобного типа (λ_{max} при 420, 430, 440 и 480 нм) [4, 5]. В УФ спектре продукты трансаннулярной циклизации **5** имеют в этой области лишь одну полосу поглощения (при 420 нм).

В спектре ЯМР ^1H циклофаноиндолизина **4** протоны дегидропиридинового фрагмента регистрируются при 6.60 (H-3) и 6.90 (H-2) в виде мультиплетов и при 7.40 (H-1) и 8.45 м. д. (H-4) в виде дублетов ($J = 7.8$ и 7.7 Гц соответственно). Шесть ароматических протонов парациклофанового фрагмента дают четыре дублетных сигнала с интегральной интенсивностью 1Н каждый (с $J = 8.1$ –8.3 Гц) и один уширенный сигнал в две протонных единицы, ширина которого, измеренная на полувысоте сигнала ($J_{1/2}$), составляет 6.7 Гц, что свидетельствует о наличии одного

тетразамещенного и одного *para*-замещенного бензольного ядра в молекуле **4**. В то же время в спектре ЯМР ^1H продукта трансаннулярной циклизации **5** два ароматических протона парацикофановых Н-17 и -12 резонируют в виде двух узких синглетов при 6.08 и 7.10 м. д., соответственно, причем протон Н-12 резонирует в более слабом поле ($\Delta\delta = 1.02$ м. д.) за счет дезэкранирующего влияния атома азота. Остальные четыре протона этого фрагмента вместо ожидаемых дублетных сигналов проявляются в виде одного уширенного сигнала при 6.70 м. д. с $J_{1/2} = 7.0$ Гц.

Масс-спектрометрическое поведение соединений **4** и **5** также подтверждает их строение. Под действием электронного удара циклофаноиндолизин **4** малоустойчив. Пик его молекулярного иона M^+ с m/z 373 имеет низкую интенсивность (20%) и легко отщепляет параксилениновый фрагмент (m/z 104), что приводит к появлению иона $[\text{M}-104]^+$ с m/z 269, пик которого имеет максимальную интенсивность. В то же время соединение **5**, в котором оба бензольных ядра парацикофановой части связаны уже тремя мостиками, дает масс-спектр, в котором максимальным по интенсивности пиком является молекулярный ион M^+ .

Кроме того, изучение люминесцентных свойств соединений **2**, **4** и **5** показало, что все они обладают интенсивной флуоресценцией с λ_{max} 358 (спирт **2**), 408 и 528 (циклофаноиндолизин **4**) и 396 нм (азациклофанопиридин **5**). Появление у соединения **4** второй полосы флуоресценции (при 528 нм) подтверждает образование бензоиндолизинового фрагмента, так как наличие подобной полосы характерно для бензоиндолизиновых структур [6]. Отсутствие аналогичной полосы флуоресценции в спектре соединения **5** свидетельствует об образовании иной каркасной структуры, в которой π -сопряжение между циклофановой и пиридиновой частями нарушается вследствие их ортогональности (следствие трансаннулярной циклизации). Таким образом, спектры флуоресценции также могут служить для установления строения продуктов циклизации рассмотренного типа, содержащих парацикофановый фрагмент, которые оказываются перспективными в качестве потенциальных люминофоров [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Bruker AM-300 (300 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на приборе Specord IR-75 в таблетках КВг. УФ спектры получены на спектрометре Specord M-40 в этаноле. Спектры возбуждения и флуоресценции измерены на спектрофлуорометре Shimadzu RF-540 в гексане. Масс-спектры получены на приборе MX-1303 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей гексан–этилацетат, 3:1.

Рентгеноструктурный анализ соединения 3. Кристаллы соединения **3** ($\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $M = 1144.00$) ромбические, пространственная группа $Pbca$, при $T = 163$ К: $a = 15.763(3)$, $b = 13.718(3)$, $c = 23.921(5)$ Å, $V = 5172.7(18)$ Å³, $Z = 4$, $d_c = 1.469$ мг/см³, $F(000) = 2376$, $\mu = 1.08$ мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интен-

сивности 4551 отражения измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2₁ (T = 163 K, λMoKα-излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, θ_{max} = 28°). Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. В разностных фурье-синтезах выявлена сольватная молекула этанола. Атомы водорода гидроксильных групп локализованы объективно разностными фурье-синтезами и уточнены в изотропном приближении. Положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель "наездника") и тепловыми [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{экр}}(\text{C})$ для групп CH₃ и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{экр}}(\text{C})$ для всех остальных групп] параметрами. Окончательные факторы расходимости $R_1 = 0.074$ для 3292 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0.1592$ для всех 4551 независимого отражения. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (Version 5.10) [8]. В табл. 1–3 представлены данные о координатах атомов, длинах связей, валентных и торсионных углах и анизотропных температурных параметрах для соединения **3**.

α-Пиридил([2.2]парациклофан-4-ил)фенилметанол (2). А. К бензольному раствору 4-литий[2.2]парациклофана, приготовленному из 17 ммоль бутиллития и 4 г (14 ммоль) 4-бромпарациклофана **1a** добавляют раствор 2.56 г (14 ммоль) 2-бензоилпиридина в 5 мл бензола и смесь нагревают при перемешивании 6 ч. После охлаждения реакционную смесь обрабатывают насыщенным раствором хлористого аммония. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Объединенные экстракты сушат MgSO₄. Эфир упаривают, соединения **2** выделяют хроматографически на колонке с Al₂O₃ (элюент гексан–этилацетат, 30:1), выход 0.44 г (8%).

Б. К раствору 2-литийпиридина в 50 мл абсолютного эфира, приготовленного из 26 ммоль бутиллития и 1.3 мл (13 ммоль) 2-бромпиридина при –80 °С добавляют 4 г (13 ммоль) 4-бензоил[2.2]парациклофана **1b**, смесь перемешивают 1 ч при –40 – –30 °С. Спирт **2** выделяют аналогично методу А с выходом 3.19 г (62%) в виде бесцветных кристаллов. Т. пл. 123 °С (из этилацетата). R_f 0.63. Масс-спектр, m/z (I , %): M^+ 391 (37), $[M-C_5H_5N]^+ = \Phi_1$ 312 (48), $[\Phi_1-OH]^+$ 295 (42), $[M-104]^+$ 287 (51). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3335 (ОН). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ε): 207 (4.77), 216 (4.7), 228 пл (4.57), 230 пл (4.29), 300 (3.4), 310 (3.36). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (смесь диастереомеров в соотношении 1:1): 8.7 и 8.5 (0.5H каждый, оба уш. д., $J = 4.9$ Гц, Н-α Pyg); 7.60–7.05 (8H, м, 5H Ph и 3H Pyg); 6.85–6.20 (6H, м, Н аром. парацикл.); 6.2 (1H, с, Н-5 аром. парацикл.); 5.98 и 5.5 (0.5H каждый, оба с, ОН); 3.4–2.5 (8H, м, Н алиф.). Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 358. Найдено, %: С 85.7; Н 6.42; N 3.61. C₂₈H₂₅NO. Вычислено, %: С 85.9; Н 6.39; N 3.58. М 391.

Хлорид α-пиридил([2.2]парациклофан-4-ил)фенилметанол меди(II) (3). К раствору 2.3 г (0.53 ммоль) спирта **2** в 20 мл этанола добавляют раствор 0.2 г (1.17 ммоль) CuCl₂·2H₂O в 10 мл этанола, смесь кипятят при перемешивании 3 ч. Реакционную массу охлаждают и оставляют на 1 сут. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом (3 × 10 мл) и сушат на воздухе. Получают 1.32 г (93%) комплекса **3** в виде призматических кристаллов изумрудного цвета. Т. пл. 169–170 °С (разл.) (см. данные РСА соединения **3**).

Циклоконденсация триарилметанола 2. Кипятят 0.4 г (1 ммоль) соединения **2** в муравьиной кислоте по методу, описанному в работе [1]. Разделяют колоночной хроматографией на Al₂O₃ (элюент гексан). Сначала выделяют 0.13 г (35%) 1-фенил-6-аза-[3.2.2](1.2.5)-1,1a-дегидро-6H-циклофано[1,2-а]пиридина (**5**) в виде ярко-желтых кристаллов с т. пл. 218–221 °С (из гексана). R_f 0.66. Масс-спектр, m/z (I , %): M^+ 373 (100), $[M-104]^+$ 269 (65), 104 (7), 43 (23). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ε): 208 (4.26), 230 пл (4.15), 260 пл (4.12), 278 пл (4.06), 330 пл (3.16), 350 пл (3.02), 420 (2.88). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.75–3.33 (8H, м, 4CH₂), 6.08 (1H, с, Н-17), 6.43 (1H, уш. т., $J = 6.7$ и $J = 7.1$, Н-4), 6.70 (2H, уш. с., $J_{1/2} = 7.0$, Н-19 и 20), 6.90 (1H, уш. т., $J = 6.7$ и $J = 8.3$, Н-3), 7.10 (1H, с, Н-12), 7.60 (1H, д., $J = 8.3$, Н-2), 7.41–7.71 (5H, м, C₆H₅), 8.28 (1H, д., $J = 7.1$, Н-5). Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 408, 528. Найдено, %: N 3.68. C₂₈H₂₃N. Вычислено, %: N 3.75. М 373.

Затем получают 0.09 г (25%) 10-фенил-[2.2]парациклофано[4,5-*b*]-индолизина (**4**) в виде ярко-желтых кристаллов с т. пл. 174–175 °С (из гексана). R_f 0.65. Масс-спектр, m/z (I , %): M^+ 373 (20), $[M-104]^+$ 269 (100), 104(15). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ε): 208 (5.22), 234 (5.12),

296 (4.34), 320 пл (4.1), 340 (3.32), 350 (3.16), 400 пл (2.25), 420 (2.94), 430 пл (2.83), 440 (2.82), 480 пл (2.15). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.80 (2H, м, H-11), 3.11–3.30 (4H, м, H-12 и 19), 3.90 (2H, м, H-20), 5.40 и 5.90 (оба по 1H, д, $J = 8.1$, H-14 и 15), 6.33 и 6.43 (оба по 1H, д, $J = 8.3$, H-7 и 8), 6.60 (1H, м, H-3), 6.65 (2H, уш. с, $J_{1/2} = 6.7$, H-17 и 18), 6.90 (1H, м, H-2), 7.40 (1H, д, $J = 7.8$, H-1), 7.50–7.60 (5H, м, C_6H_5), 8.45 (1H, д, $J = 7.7$, H-4). Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 396. Найдено, %: N 3.8. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено, %: N 3.75. M 373.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. И. Крывенко, С. А. Солдатова, О. В. Зволинский, Э. Э. Романенко, М. И. Стручкова, А. Т. Солдатенков, *XTC*, 1069 (1997).
2. Л. И. Крывенко, А. Т. Солдатенков, О. В. Зволинский, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, В. Н. Гурьшев, С. А. Солдатова, *XTC*, 793 (1997).
3. *Cambridge Crystallographic Database*, Release 2001, Cambridge.
4. H. H. Wasserman, W. R. Waterfield. *Chem. Ind.*, 1220 (1961).
5. X. A. P. Аларкон, А. Т. Солдатенков, С. А. Солдатова, А. У. Самальоа, X. У. Обандо, Н. С. Простаков, *XTC*, 1223 (1993).
6. Е. Н. Смирнова, Канд. диссертация, УДН, М., 1988.
7. O. Reiser, B. König, K. Meerholz, J. Heinze, T. Wellauer, F. Gerson, R. Frim, M. Rabinovitz, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3511 (1993).
8. G. M. Sheldrick, *SHELXTL, V5.10*, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA, 1997.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198

Поступило в редакцию 05.04.2002

^aИнститут элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813

e-mail: asoldatenkov@sci.pfu.edu.ru