

А. М. Демченко

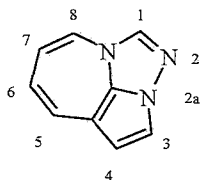
ПРОИЗВОДНЫЕ 1,4-ДИАРИЛ-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО-2,2а,8а-ТРИАЗАЦИКЛОПЕНТА[с,д]АЗУЛЕНА

В результате конденсации 3-арил-4,5-пентаметилен-1,2,4-триазолов или 2-(β-ароилгидразин)-1-аза-Δ¹-циклогептена с α-галогенкетонами и последующей циклизации промежуточных продуктов в щелочной среде синтезированы производные не известной ранее гетероциклической системы 2,2а,8а-триазациклопента[с,д]азулена.

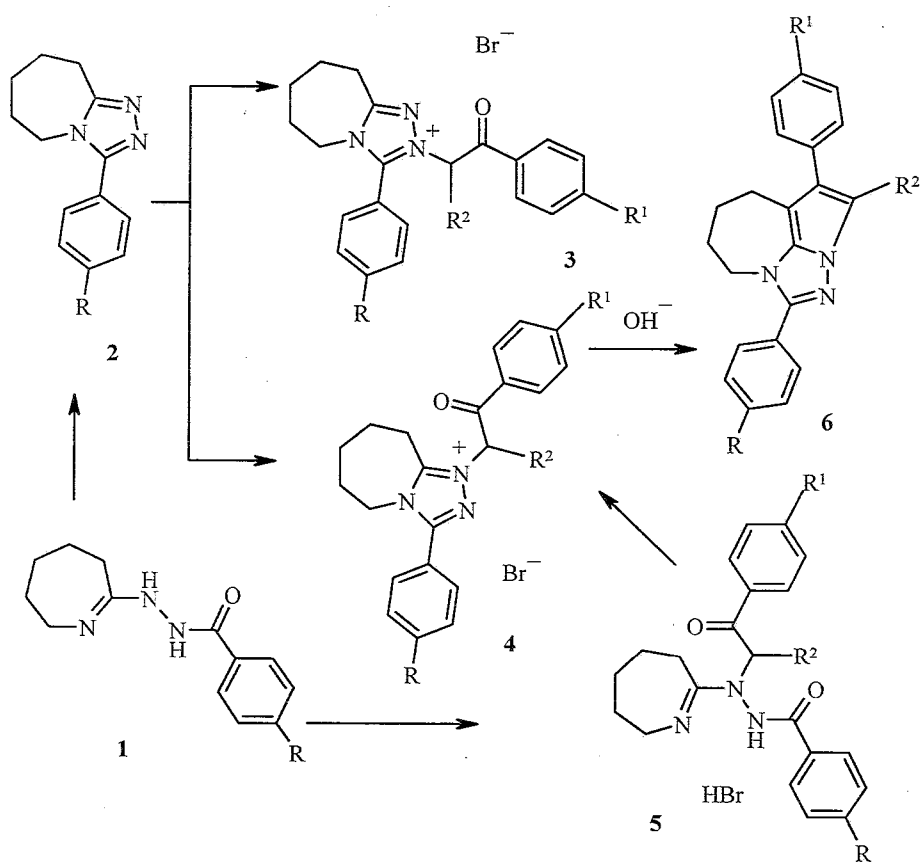
Ключевые слова: 3-арил-4,5-пентаметилен-1,2,4-триазолы, α-галогенкетоны, 2,2а,8а-триазациклопента[с,д]азулен, корреляционная зависимость химических сдвигов протонов, циклизация в щелочной среде, четвертичные фенац依依евые соли.

Ранее [1,2] были синтезированы и изучены свойства производных 2а,4а-диазациклопента[с,д]азулена. Представители данной гетероциклической системы получены в результате циклизации в щелочной среде продуктов конденсации 1,2-пентаметиленимидазолов с замещенными фенац依依бромидами.

В данной работе предложен способ получения представителей новой гетероциклической системы 2,2а,8а-триазациклопента[с,д]азулена на основе конденсации 3-арил-4,5-пентаметилен-1,2,4-триазолов с α-галогенкетонами и последующей циклизацией промежуточных солей в щелочной среде.



Алкилирование 3-арил-4,5-пентаметилен-1,2,4-триазолов **2** α-галогенкетонами путем кипячения эквимольных количеств реагентов в среде полярных растворителей (этанол или ацетон) приводит к смеси соединений **3** и **4** в отношении 4 : 1 (судя по соотношению в спектрах ЯМР ¹Н интегральных интенсивностей метиленовых групп фенац依依льных остатков). Разделить полученные смеси путем кристаллизации из различных растворителей так и не удалось. Так как в большинстве случаев полученные смеси соединений **3** и **4** представляют собой вязкие некристаллизующиеся масла, то в дальнейшие превращения они вводились без дополнительной очистки. Кипячение растворов смесей четвертичных фенац依依евых солей **3** и **4** в воде в присутствии оснований



1, 2, 6 a R = OCH₃, R¹ = R² = H; b R = CH₃, R¹ = R² = H; c R = Br, R¹ = R² = H; d R = Br, R¹ = OCH₃, R² = H; e R = Br, R¹ = OC₂H₅, R² = H; f R = R¹ = Br, R² = H; g R = Cl*, R¹ = Cl, R² = H; h R = Cl*, R¹ = Br, R² = H; i R = Br, R¹ = CH₃, R² = H; j R = Br, R¹ = OCH₃, R² = CH₃

* Заместители в орто-положении.

(щелочи, соды или поташа) сопровождалось циклизацией в производные 1,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидро-2,2а,8а-триазациклопента[с,д]азулена (6). Учитывая, что последние образуются только из четвертичных солей 4, выход целевых продуктов реакции относительно невысок и составляет 30–45%. Полученные соединения 6 – светло-желтые кристаллы, устойчивые при хранении в обычных условиях (см. таблицу). В спектрах ЯМР ¹H соединений 6 поглощению протонов групп 6- и 7-CH₂ отвечает уширенный синглет в сильном поле в области 1.99–2.08 м. д., синглетные сигналы групп 8- и 5-CH₂ находятся в областях 2.77–2.92 и 3.72–4.07 м. д. соответственно. Сигналы протонов 3-Н можно идентифицировать среди поглощения других ароматических протонов в области 7.16–7.43 м. д. Следует отметить, что для соединений 6с, d, e, f, i (у которых R = Br) существует корреляционная зависимость химических сдвигов протонов в положении 3 системы от электронных эффектов *para*-заместителей R¹ (в частности от σ_{para} констант Гаммета [3]) и может быть выражена уравнением:

$$\delta \text{ м. д.} = 0.348\sigma_{para} + 7.275$$

Физико-химические характеристики соединений ба–j

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С	Выход, %	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.					
		N	Hal			6- и 7-CH ₂ с	5-CH ₂ с	8-CH ₂ с	3-Н с	Н аром.	другие протоны
6a	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O	<u>12.1</u> 12.2		212–213	38	2.08	2.92	4.02	7.18	7.00–7.63(9H)	3.87 (3H, с, <u>OCH₃</u>)
6b	C ₂₂ H ₂₁ N ₃	<u>13.6</u> 13.8		201–202	45	2.01	2.82	4.05	7.25	7.16–7.68(9H)	2.40 (3H, с, <u>CH₃</u>)
6c	C ₂₁ H ₁₈ BrN ₃	<u>10.6</u> 10.7	<u>20.3</u> 20.4	185–186	63	2.01	2.81	4.07	7.30	7.17–7.78(9H)	
6d	C ₂₂ H ₂₀ BrN ₃ O	<u>9.85</u> 9.94	<u>18.7</u> 18.9	213	58	2.00	2.77	4.07	7.20	6.92–7.76(8H)	3.76 (3H, с, <u>OCH₃</u>)
6e	C ₂₃ H ₂₂ BrN ₃ O	<u>9.56</u> 9.63	<u>18.1</u> 18.3	230	55	2.01	2.77	4.06	7.16	6.90–7.74(8H)	1.33 т (3H) 4.05 к (2H)
6f	C ₂₁ H ₁₇ Br ₂ N ₃	<u>8.83</u> 8.91	<u>33.8</u> 34.0	246–248	49	2.01	2.79	4.07	7.34	7.42–7.78(8H)	
6g	C ₂₁ H ₁₇ Cl ₂ N ₃	<u>10.8</u> 11.0	<u>18.3</u> 18.6	204–205	36	1.99	2.80	3.72	7.37	7.35–7.74(8H)	
6h	C ₂₁ H ₁₇ BrClN ₃	<u>9.71</u> 9.84		189–190	41	2.00	2.80	3.74	7.43	7.39–7.75(8H)	
6i	C ₂₂ H ₂₀ BrN ₃ O	<u>9.79</u> 9.95	<u>18.7</u> 19.0	197–198	59	2.01	2.79	4.06	7.21	7.15–7.77(8H)	2.30 (3H, с, <u>CH₃</u>)
6j	C ₂₃ H ₂₂ BrN ₃ O	<u>9.59</u> 9.63	<u>18.4</u> 18.3	203–204	30	1.95	2.60	4.03	2.36 (3H)*	6.95–7.76(8H)	3.77 (3H, с, <u>OCH₃</u>)

* Сигнал группы 3-Ме.

В случае соединения **6j** сигнал данного протона отсутствует, а вместо него в спектре ЯМР ^1H наблюдается трехпротонный синглет метильной группы при 2.36 м. д.

С целью повышения выхода соединений **6a–j** изучено алкилирование 2-(β -ароилгидразин)-1-аза- Δ^1 -циклопентена **1** α -галогенкетонами в среде полярных растворителей (этанол или ацетон). Полученные в результате кипячения эквимольных количеств исходных реагентов в спирте соли **5** представляют собой маслообразные вещества и закристаллизовать их для последующей идентификации, к сожалению, не удалось. Поэтому в дальнейшем соли **5** без выделения последовательно обрабатывались уксусным ангидридом и 10% водным раствором гидроксида натрия до образования соединений **6**. Так как, применяя данный способ синтеза соединений **6**, удалось избежать на промежуточной стадии образования побочных продуктов **3**, то выход целевых продуктов повысился до 63%. Соединение **6b** было синтезировано по методу А исходя из 3-(4 1 -бромфенил)-4,5-пентаметил-1,2,4-триазола (**2**) и по методу Б исходя из 2-[β -(4 1 -бромбензоил)-гидразин]-1-аза- Δ^1 -циклопентена (**1**). Смешанная проба образцов, полученных разными методами, не дает депрессии температуры плавления, а их спектры ЯМР ^1H идентичны. Данные факты позволяют сделать вывод о том, что соединения типа **1** со сложной амидиновой структурой и теоретически имеющие три реакционных центра алкилируются по атому азота вне цикла, находящемуся рядом с циклопентеновым фрагментом молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker VXR-300, рабочая частота 299.945 МГц, внутренний стандарт ТМС. Контроль за индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся с помощью ТХС на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ–метанол, 9 : 1.

2-(β -Ароилгидразин)-1-аза- Δ^1 -циклопентены (**1**) и 3-арил-4,5-пентаметил-1,2,4-триазолы (**2**) синтезированы по известным методикам [4, 5], α -бромацетофеноны – как описано ранее [6].

1-(4 1 -Метоксифенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-2,2а,8а-триазаацклопента[с,д]-азулен (6а). Смесь 2.43 г (0.01 моль) 3-(4 1 -метоксифенил)-4,5-пентаметил-1,2,4-триазола **2а** и 1.99 г (0.01 моль) фенацилбромиды кипятят в 100 мл ацетона 5 ч. По охлаждению растворитель декантируют, образовавшуюся вязкую массу промывают эфиром, приливают 40 мл 10% раствора NaOH и кипятят реакционную смесь 3 ч. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Кристаллизуют из бензола.

1-(4 1 -Толил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-2,2а,8а-триазаацклопента[с,д]азулен (6b) получают аналогично соединению **6а** из эквимольных количеств 3-(4 1 -толил)-4,5-пентаметил-1,2,4-триазола (**2b**) и фенацилбромиды. Кристаллизуют из пропанола-2.

1-(4 1 -Бромфенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-2,2а,8а-триазаацклопента[с,д]азулен (6с). А. Получают аналогично соединению **6а** из эквимольных количеств 3-(4 1 -бромфенил)-4,5-пентаметил-1,2,4-триазола (**2с**) и фенацилбромиды. Кристаллизуют из пиридина.

Б. Смесь 3.1 г (0.01 моль) 2-[β -(4 1 -бромбензоил)гидразин]-1-аза- Δ^1 -циклопентена **1** и 1.99 г (0.01 моль) фенацилбромиды кипятят в 100 мл этанола 5 ч, растворитель упаривают в вакууме, остаток промывают эфиром, приливают 20 мл уксусного ангидрида и кипятят 30 мин. После упаривания в вакууме уксусного ангидрида к остатку приливают 40 мл 10% раствора NaOH и кипятят реакционную смесь 3 ч. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат.

Соединения **6d,e,f,i,j** получают аналогично соединению **6c**. Соединение **6f** кристаллизуют из этанола, остальные – из бензола.

1-(2¹-Хлорфенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-2,2а,8а-триазапента[с,d]азулен (6g) получают аналогично соединению **6a** из эквимольных количеств 3-(2¹-хлорфенил)-4,5-пентаметилен-1,2,4-триазола **2g** и фенацилбромида. Кристаллизуют из бензола.

Соединение **6h** получают аналогично соединению **6g**. Кристаллизуют из пропанола-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. A. Kovtunenکو, K. G. Nazarenko, A. M. Demchenko, *Tetrahedron*, **52**, 9835 (1996).
2. В. А. Ковтуненко, К. Г. Назаренко, А. М. Демченко, *XTC*, № 8, 1072 (1996).
3. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 541.
4. S. Petersen, E. Tietze, *Chem. Ber.*, **90**, 909 (1957).
5. S. Petersen, E. Tietze, W. Wirth, US Pat. 2913454; *Chem. Abstr.*, **54**, 9960 (1960).
6. А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, В. П. Кравец, *ЖОХ*, **32**, 2278 (1962).

Черниговский педагогический университет
им. Т. Г. Шевченко,
Чернигов 250037, Украина
e-mail: chspru@mail.cn.ua

Поступило в редакцию 11.01.99