

М. В. Вовк, Н. В. Мельниченко, В. А. Черноус^а, М. К. Братенко^а

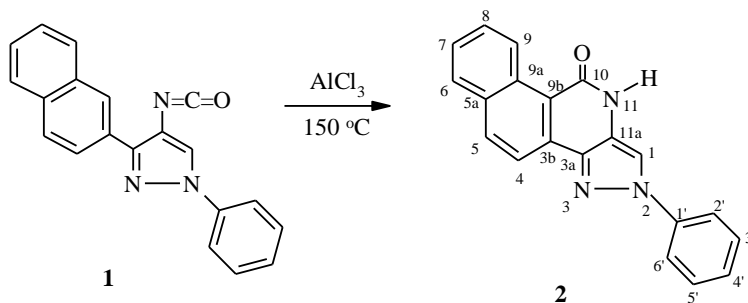
**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ
4-ИЗОЦИАНАТО-3-(2-НАФТИЛ)-1-ФЕНИЛПИРАЗОЛА
В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ–КРАФТСА**

4-Изоцианато-3-(2-нафтил)-1-фенилпиразол под действием $AlCl_3$ циклизуется в 2Н-бензо[*h*]пиразоло[4,3-*c*]изохинолин.

Ключевые слова: 2Н-бензо[*h*]пиразоло[4,3-*c*]изохинолин, 4-изоцианатопиразол, реакция Фриделя–Крафтса.

Изоцианаты ряда пиразола являются малоизученным типом гетерил-гетерокумуленов. Так, например, сведения о 3-изоцианатопиразолах [1] и 5-изоцианатопиразолах [2] ограничены. Недавно [3] мы сообщили о синтезе и реакциях с нуклеофильными реагентами первых представителей 4-изоцианато-3-арил-1-фенилпиразолов ($Ar = Ph, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-EtC_6H_4$). Наши попытки использовать данные соединения во внутримолекулярных циклизациях с участием группы $N=C=O$ и 3-арильного заместителя не привели к успеху, хотя в работе [2] была показана возможность циклизации 5-изоцианато-4- ω -фенилалкилпиразолов под действием $AlCl_3$ в 7–11-членные лактамы, конденсированные с бензольным и пиразольным циклами.

В качестве нового объекта, который мог бы претерпевать процесс циклизации, нами был выбран 4-изоцианато-3-(2-нафтил)-1-фенилпиразол (1). Он был синтезирован по методу [3] с использованием кремний-органического варианта [4] реакции Курциуса хлорангидрида 3-(2-нафтил)-1-фенилпиразол-4-карбоновой кислоты, полученной, в свою очередь, окислением 3-(2-нафтил)-1-фенил-4-формилпиразола.



При исследовании химического поведения соединения **1** в условиях реакции Фриделя–Крафтса нами действительно обнаружен пример внутримолекулярного карбамоилирования изоцианатной группой α -положения нафтильного заместителя с образованием производного 2Н-бензо[*h*]пиразоло[4,3-*c*]изохинолина **2** (выход 54%).

Строение соединения **2** подтверждено методами спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C . В частности, ИК спектр характеризуется полосами поглощения связей C=O (1680) и N–H (3180 cm^{-1}) лактамной группы. В спектре ЯМР ^1H единственный протон пиразольного кольца проявляется в виде двух близлежащих синглетов примерно одинаковой интенсивности, что, по-видимому, обусловлено конформационными особенностями пиридинового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 и 75 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС.

3-(2-Нафтил)-1-фенил-4-формилпиразол получен по методу [5]. Выход 78%, т. пл. 140–141 °С (диоксан). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1695 (C=O). Спектр ЯМР ^1H [(CD_3) $_2\text{SO}$], δ , м. д.: 7.24–8.26 (12H, м, H аром.); 8.47 (1H, с, 5-H); 10.02 (1H, с, CH=O). Найдено, %: C 80.85; H 5.07; N 9.57. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 80.51; H 4.73; N 9.39.

3-(2-Нафтил)-1-фенилпиразол-4-карбоновая кислота получена по методу [6]. Выход 69%, т. пл. 243–244 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1705 (C=O), 2600–2950 (COOH). Спектр ЯМР ^1H [(CD_3) $_2\text{CO}$], δ , м. д.: 7.23–8.31 (12H, м, H аром.); 8.64 (1H, с, 5-H); 11.03 (1H, уш. с, COOH). Найдено, %: C 76.11; H 4.52; N 9.23. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 76.42; H 4.49; N 8.91.

4-Изоцианато-3-(2-нафтил)-1-фенилпиразол (1). К суспензии 1.57 г (5 ммоль) 3-(2-нафтил)-1-фенилпиразол-4-карбоновой кислоты в 30 мл безводного толуола прибавляют 0.72 мл (10 ммоль) хлористого тионила, 3–4 капли ДМФА и нагревают при температуре кипения 2 ч. Затем из реакционной смеси отгоняют избыток хлористого тионила и толуол, к остатку снова прибавляют 15 мл толуола и при перемешивании и кипячении в течение 0.5 ч прибавляют 0.69 г (60 ммоль) триметилсилилазида в 5 мл толуола. Смесь нагревают 4 ч до полного выделения азота. Растворитель упаривают, остаток очищают кристаллизацией из смеси бензол–гексан, 3:1. Выход 76%, т. пл. 132–134 °С. ИК спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 2270 (N=C=O). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 6.85 (1H, с, 5-H); 7.04–8.36 (12H, м, H аром.). Найдено, %: C 77.27; H 4.59; N 13.65. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 77.16; H 4.21; N 13.50.

2-Фенил-2Н-бензо[*h*]пиразоло[4,3-*c*]изохинолин-10(11Н)-он (2). К суспензии 0.45 г (3.5 ммоль) AlCl_3 в 5 мл *o*-дихлорбензола, нагретой до 80 °С, прибавляют раствор 0.5 г (1.6 ммоль) изоцианата **1** в 2 мл *o*-дихлорбензола, поднимают температуру до 115 °С, выдерживают при этой температуре 1 ч, а затем быстро поднимают температуру до 150 °С и прекращают нагревание. Из охлажденной смеси отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 50 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывают и кристаллизуют из диоксана. Выход 54%, т. пл. 300 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 3180 (N–H). Спектр ЯМР ^1H [(CD_3) $_2\text{SO}$], δ , м. д.: 7.39–8.42 (11H, м, H аром.); 10.18, 10.21 (1H, два с, 1-H); 11.71 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C [(CD_3) $_2\text{SO}$], δ , м. д.: 109.13 ($\text{C}_{(11a)}$); 117.03 ($\text{C}_{(2')}$) и $\text{C}_{(6')}$); 117.29 ($\text{C}_{(4)}$); 117.62 ($\text{C}_{(9b)}$); 122.58 ($\text{C}_{(3b)}$); 124.39 ($\text{C}_{(5)}$); 124.82 ($\text{C}_{(9)}$); 125.03 ($\text{C}_{(4')}$); 126.24 ($\text{C}_{(1)}$); 126.87 ($\text{C}_{(7)}$); 127.59 ($\text{C}_{(3)}$) и $\text{C}_{(5')}$); 129.17 ($\text{C}_{(9a)}$); 130.39 ($\text{C}_{(6)}$); 131.22 ($\text{C}_{(8)}$); 132.36 ($\text{C}_{(5a)}$); 134.66 ($\text{C}_{(1')}$); 138.06 ($\text{C}_{(3a)}$); 160.70 ($\text{C}_{(10)}$). Найдено, %: C 77.13; H 3.86; N 13.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 77.16; H 4.21; N 13.50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Graham, H. D. Porter, A. Weissberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 983 (1949).
2. D. E. Butler, S. M. Alexander, *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 1173 (1982).
3. М. В. Вовк, Н. В. Мельниченко, В. А. Черноус, М. К. Братенко, *ЖОрХ*, **37**, 1828 (2001).
4. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, *ЖОХ*, **54**, 1217 (1984).
5. М. К. Братенко, И. Н. Чернюк, М. В. Вовк, *ЖОрХ*, **33**, 1369 (1997).
6. М. К. Братенко, В. А. Черноус, М. В. Вовк, *ЖОрХ*, **37**, 587 (2001).

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: mvovk@i.com.ua*

*Поступило в редакцию 20.03.2001
После доработки 24.01.2002*

^a*Буковинская государственная медицинская
академия, Черновцы 58000, Украина
e-mail: chornous@chv.ukrack.net*
