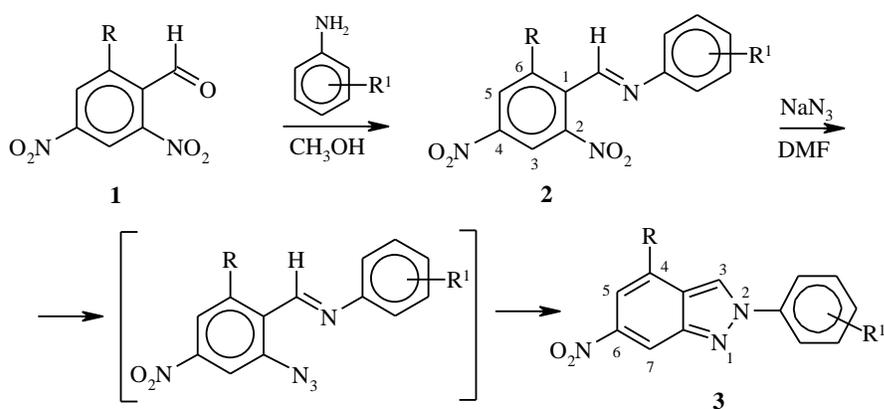


РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 2-N-ЗАМЕЩЕННЫХ
6-НИТРО- И 4,6-ДИНИТРОИНДАЗОЛОВ

Ключевые слова: азометины, N-(2-нитробензилиден)амины, нитроинд-азолы.

2-N-Замещенные индазолы могут быть получены из N-(2-нитробензил-иден)аминов восстановлением монооксидом углерода в присутствии карбониллов железа [1], а также под действием триэтилфосфита [2]. В продолжение исследований по синтезу нитроиндазолов [3] мы разработали альтернативный метод региоселективного получения 2-N-замещенных 6-нитро- и 4,6-динитроиндазолов взаимодействием азометинов **2** с азидом натрия в ДМФА с выходом 60–70%.



1–3 a R = R¹ = H; **b** R = NO₂, R¹ = H; **c** R = NO₂, R¹ = 4-CH₃; **d** R = NO₂, R¹ = 4-NO₂

Общая методика получения азометинов 2. Раствор 2,4-динитро- или 2,4,6-тринитро-бензальдегида **1** (4.0 ммоль) кипятят с соответствующим амином (4.2 ммоль) в 3–4 мл метанола от 10 мин до 3 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают холодным метанолом (3 мл).

N-(2,4-Динитробензилиден)фениламин (2a). Выход 88%. Т. пл. 129–130 °С (из метанола). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, 500 МГц), δ, м. д., J, Гц: 7.31 (3H, д, J = 4.03, Ph), 7.48 (2H, т, Ph), 8.45 (1H, д, J = 6.00, 6-H), 8.62 (1H, д, J = 6.00, 5-H), 8.80 (1H, с, 3-H), 8.96 (1H, с, CH=N). Найдено, %: С 56.94; Н 3.43; N 15.75. С₁₃H₉N₃O₄. Вычислено, %: С 57.56; Н 3.32; N 15.50.

N-(2,4,6-Тринитробензилиден)фениламин (2b). Выход 83%. Т. пл. 169–170 °С (из метанола) (по данным [4], т. пл. 170–171 °С). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 7.20 (2H, д, Ph), 7.32 (1H, т, Ph), 7.45 (2H, т, Ph), 8.92 (1H, с, CH=N), 9.10 (2H, с, 3-H, 5-H).

N-(2,4,6-Тринитробензилиден)-4-метилфениламин (2c). Выход 90%. Т. пл. 193–194 °С (из метанола) (по данным [4], т. пл. 177–178 °С). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 2.39 (3H, с, CH₃), 7.13 (2H, д, J = 7.27, Ph), 7.29 (2H, д, J = 6.37, Ph), 8.93 (1H, с, CH=N), 9.11 (2H, с, 3-, 5-H).

N-(2,4,6-Тринитробензилиден)-4-нитрофениламин (2d). Выход 78%. Т. пл. 171–172 °С (из метанола). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 7.38 (2H, д, J = 8.24, Ph), 8.35 (2H, д, J = 8.12, Ph), 9.06 (1H, с, CH=N), 9.17 (2H, с, 3-, 5-H). Найдено, %: С 42.67; Н 2.01; N 19.42. С₁₃H₇N₅O₈. Вычислено, %: С 43.21; Н 1.94; N 19.39.

2-N-Фенил-6-нитроиндазол (3a). Суспендируют 0.813 г (3 ммоль) азометина **2a** в 0.5 мл ДМФА, добавляют 0.234 г (3.6 ммоль) азид натрия и нагревают при 115–120 °С до прекращения выделения азота (40–60 мин). Раствор охлаждают, полностью загустевшую массу отфильтровывают и промывают водой. После перекристаллизации из ацетона получают 0.453 г (63%) белого порошка с т. пл. 137–138 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 7.51 (1H, т, Ph), 7.62 (2H, м, Ph), 7.86 (1H, д, J = 9.23, Ph), 8.02 (1H, д, J = 9.23, Ph), 8.12 (2H, д, J = 8.30, Het), 8.70 (1H, с, Het), 9.30 (1H, с, Het). Найдено, %: С 65.13; Н 3.92; N 17.71. С₁₃H₉N₃O₂. Вычислено, %: С 65.27; Н 3.77; N 17.57.

Общая методика получения 2-N-арил-4,6-нитроиндазолов (3b–d). Суспендируют 3 ммоль азометина **2b–d** в 1–2 мл ДМФА, добавляют при ~20 °С 3.15 ммоль азид натрия и перемешивают до полного загустевания (3–5 мин). Образовавшийся азид превращают в индазол одним из следующих способов. А. Нагревают загустевшую массу до 60 °С и выдерживают при этой температуре 40–50 мин. По охлаждении осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из хлороформа.

Б. Азид отфильтровывают, растворяют в хлороформе, кипятят 20–30 мин. Раствор упаривают до небольшого объема, охлаждают, осадок индазола отфильтровывают и сушат.

2-N-Фенил-4,6-динитроиндазол (3b). Выход 68%. Т. пл. 203–204 °С (из хлороформа). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 7.55–7.65 (3H, м, Ph), 8.25 (2H, д, J = 9.68, Ph), 8.80 (1H, с, Het), 9.15 (1H, с, Het), 9.63 (1H, с, Het). Найдено, %: С 54.52; Н 3.06; N 19.97. C₁₃H₈N₄O₄. Вычислено, %: С 54.93; Н 2.82; N 19.72.

2-N-(4-Метилфенил)-4,6-динитроиндазол (3c). Выход 64%. Т. пл. 237–238 °С (из хлороформа). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 2.45 (3H, с, CH₃), 7.45 (2H, д, J = 7.09, Ph), 8.13 (2H, д, J = 6.07, Ph), 8.76 (1H, с, Het), 9.19 (1H, с, Het), 9.60 (1H, с, Het). Найдено, %: С 56.15; Н 3.42; N 19.02. C₁₄H₁₀N₄O₄. Вычислено, %: С 56.37; Н 3.35; N 18.79.

2-N-(4-Нитрофенил)-4,6-динитроиндазол (3d). Выход 62%. Т. пл. 253–254 °С (из хлороформа). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J, Гц: 8.49 (2H, д, J = 8.03, Ph), 8.60 (2H, д, J = 9.04, Ph), 8.79 (1H, с, Het), 9.22 (1H, с, Het), 9.89 (1H, с, Het). Найдено, %: С 47.32, Н 2.28, N 21.36. C₁₃H₇N₅O₆. Вычислено, %: С 47.42, Н 2.13, N 21.28.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. G. Mohan, US Pat. 3833606; *Chem. Abstr.*, **82**, 43410u (1975).
2. J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.*, 4831 (1965).
3. V. Marshalkin, D. Brovko, A. Samet, S. Zlotin, V. Semenov, A. Gakh, A. Buchanan, *J. Heterocycl. Chem.*, (в печати); V. V. Semenov, S. G. Zlotin, A. A. Gakh, A. C. Buchanan, *17th Intern. Congress of Heterocyclic Chemistry*, Vienna, August 1–6, 1999, PO-337 (Internet: <http://www.ioc.tuwien.ac.at/ichc/>).
4. S. Secareanu, *Bull. Soc. chim. France*, **51**, 591 (1932).

Д. А. Бровко, В. Н. Маршалкин, В. В. Семенов

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913, Россия
e-mail: vs@casr.ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 17.07.2000