

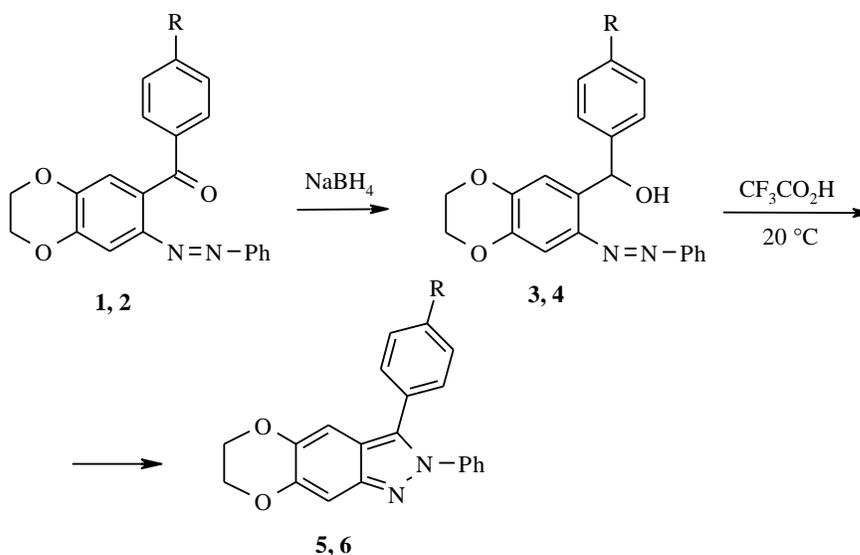
2Н-ИНДАЗОЛЫ ИЗ 2-АМИНОБЕНЗОФЕНОНОВ

Ключевые слова: 2-амино-4,5-этилендиоксибензофеноны, 2,3-диарил-5,6-этилендиокси-2Н-индазолы, 2-фенилазо-4,5-этилендиоксибензгидролы.

2Н-Индазолы относятся к крайне малоизученному классу гетероциклических соединений, что в немалой степени связано с трудностями их синтеза. Так, к настоящему времени известен лишь один общий подход к структурам типа 2Н-индазолов – кислотнo-катализируемая перегруппировка 2-арилазофенилциклопропанов [1].

Нам впервые удалось показать, что 2-фенилазо-4,5-этилендиоксибензофеноны **1**, **2**, которые могут быть легко синтезированы из 2-амино-4,5-этилендиоксибензофенонов конденсацией с нитрозобензолом, последовательными реакциями восстановления и кислотнo-катализируемой циклизации с высокими выходами превращаются в соответствующие замещенные 2Н-индазолы **5**, **6**.

Возможности использования найденного превращения как общего метода синтеза 2Н-индазолов изучаются.



1, **3**, **5** R = H; **2**, **4**, **6** R = Cl

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе Varian VX2-400 (400 МГц) в CDCl₃, стандарт – остаточный CHCl₃ в CDCl₃.

2-Фенилазо-4,5-этилендиоксибензгидрол (3). К раствору 75 мг (2 ммоль) NaBH₄ добавляют 0.69 г (2 ммоль) 2-фенилазо-4,5-этилендиоксибензофенона (**1**), перемешивают реакционную смесь 3 ч при 40 °С, охлаждают до 20 °С и обрабатывают 10% раствором HCl до прекращения выделения газообразного водорода. Спиртовой раствор продукта восстановления выливают в 150 мл воды, экстрагируют CH₂Cl₂, сушат MgSO₄, растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с Al₂O₃ (II ст. акт., в системе эфир–CH₂Cl₂–петролейный эфир, 1:1:2). Получают 0.63 г (91%) соединения **3**. Т. пл. 115–116 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.92 (1H, д, *J* = 6.0, OH), 4.29 (4H, м, OCH₂CH₂O), 6.57 (1H, д, *J* = 6.0, CHAr); 6.99 (1H, с), 7.25 (1H, м), 7.35 (2H, м), 7.48 (6H, м), 7.80 (2H, м, ArH). Найдено, %: C 72.64; H 5.03; N 7.82. C₂₁H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: C 72.82; H 5.24; N 8.09.

2-Фенилазо-4,5-этилендиокси-4'-хлорбензофенон (4) получают аналогично из 0.76 г (2 ммоль) 2-фенилазо-4,5-этилендиокси-4'-хлорбензофенона (**2**), выход 0.66 г (86%). Т. пл. 73–74 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.88 (1H, д, *J* = 5.8, OH), 4.33 (4H, м, OCH₂CH₂O); 6.51 (1H, д, *J* = 5.8, CHAr), 6.95 (1H, с), 7.27 (2H, д, *J* = 7.8), 7.37 (2H, д, *J* = 7.8), 7.44 (1H, с), 7.52 (3H, м, ArH); 7.77 (2H, м, ArH). Найдено, %: C 65.94; H 4.31; N 7.15. C₂₁H₁₇ClN₂O₃. Вычислено, %: C 66.23; H 4.50; N 7.36.

2,3-Дифенил-5,6-этилендиокси-2Н-индазол (5). В 3 мл CF₃CO₂H растворяют 0.35 г (1 ммоль) фенилазобензгидрола **3**, выдерживают реакционную смесь 15 мин и выливают в 70 мл смеси воды и льда (1:1),

нейтрализуют Na_2CO_3 , продукт циклизации экстрагируют CHCl_3 , сушат MgSO_4 , растворитель упаривают, остаток хроматографируют на пластинках с Al_2O_3 (II ст. акт., в системе эфир– CH_2Cl_2 –петролейный эфир, 1:1:3). Получают 0.27 г (82%) соединения **5**. Т. пл. 199–200 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.33 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 7.06 и 7.20 (по 1H, 2с, H-4 и H-7 индазола); 7.30–7.45 (10H, м, ArH). Найдено, %: С 76.53; Н 4.71; N 8.22. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 76.81; Н 4.91; N 8.53.

2-Фенил-3-(4-хлорфенил)-5,6-этилендиокси-2H-индазол (6) получают аналогично предыдущему из 0.38 г (1 ммоль) фенилазобензгидрола **4**, выход 0.31 г (86%). Т. пл. 179–180 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.33 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 7.06 и 7.20 (по 1H, 2с, H-4 и H-7 индазола); 7.25 (2H, д, $J = 8.2$), 7.35 (2H, д, $J = 8.2$), 7.41 (5H, м, ArH). Найдено, %: С 69.31; Н 3.98; N 7.53. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 69.52; Н 4.17; N 7.72.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Федотов, И. Н. Шишкина, Т. Т. Кутателадзе, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, ХГС, 1063 (1987). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **23**, 849 (1987)].

**С. С. Мочалов, М. И. Хасанов, А. Н. Федотов,
Е. В. Трофимова**

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992,
e-mail: ssmoch@org.chem.msu.ru

Поступило 16.01.2008