

*Я. Страдыню в благодарность за слова
в защиту науки и порядочности, сказанные в 1957 году*

И. Стракова, М. Петрова, С. Беляков^а, А. Страков

РЕАКЦИИ 3-ФОРМИЛ-4-ХЛОРКУМАРИНА С АРИЛГИДРАЗИНАМИ

Взаимодействие 3-формил-4-хлоркумарина с гидрохлоридами арилгидразинов в присутствии ацетата натрия приводит к соответствующим 3-арилгидразонометил-4-хлоркумаринам, а с гидрохлоридами фенилгидразина, 4-бром- и 4-хлорфенилгидразинов в присутствии двух эквивалентов триэтиламина в зависимости от условий реакций – приводит либо к 1-арил-, либо к 2-арил-[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4-онам. В реакциях 3-формил-4-хлоркумарина с 2,4-дихлор-, 2,4-дифтор-, 2-гидроксикарбонил-, 4-нитро- и 3,5-ди(трифторметил)фенилгидразинами, 2-пиридил- и 2-хиноксалилгидразинами в присутствии избытка триэтиламина получены исключительно 2-арил[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(2Н)-оны. Строение 1-фенил- и 2-(2-пиридил)[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(1Н)-онов подтверждено рентгеноструктурными данными. Предложен простой метод отнесения [1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4-онов к 1- или 2-замещенным по химическим сдвигам спектров ЯМР ¹Н С(3)–Н протона в двух растворителях – ДМСО-d₆ и CDCl₃.

Ключевые слова: 3-арилгидразонометил-4-хлоркумарины, 1-арил- и 2-арил[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4-оны, 3-формил-4-хлоркумарин.

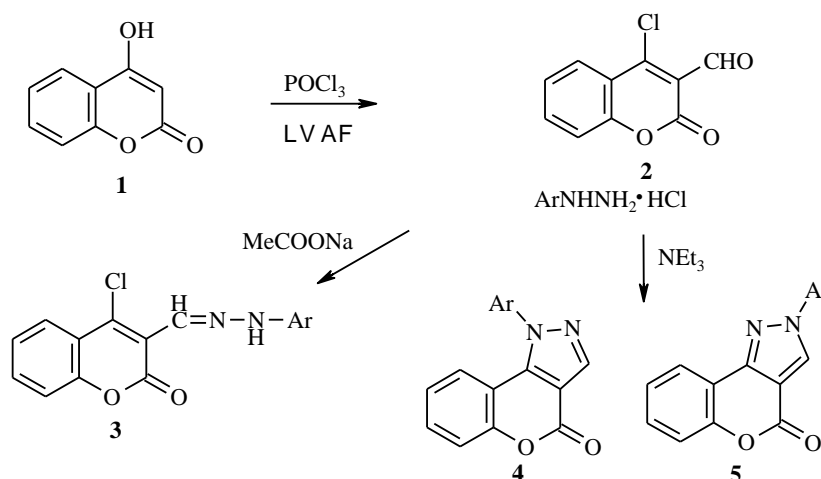
Формилирование 4-гидроксикумарина (**1**) и взаимодействие получаемого при этом 3-формил-4-хлоркумарина (**2**) [1–5], а также 4-азидо-3-формилкумарина с азотистыми нуклеофилами – аминами и гидроаминами – описано в ряде работ [1–13].

Мы применили методику [14], ранее нами использованную для формилирования 1-(2-пиридил)-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазола, отличительной чертой которой является предварительное приготовление формирующего реагента, и с выходом 67% получили 3-формил-4-хлоркумарин, идентичный продукту, описанному в работе [5].

Взаимодействие формилпроизводного **2** с гидрохлоридами арилгидразинов в присутствии эквимолярного количества безводного ацетата натрия приводит к 3-арилгидразонометил-4-хлоркумаринам (**3**), которые выпадают в осадок при сливании горячих этанольных растворов альдегида **2** и арилгидразина. Строение арилгидразонов **3** подтверждается спектрами ЯМР ¹Н (δ_{NH} 10.82–11.62 м. д.), ИК спектрами (ν_{CO} 1745–1735, ν_{NH} 3300–3280 см⁻¹) и данными элементного анализа (табл. 1, 2).

Синтезу 1-фенил- и 2-фенил[1]бензопирано[4,3-*c*]пиразол-4-онов в реакциях с 3-формил-4-хлор- и 4-азидо-3-формилкумарином посвящен ряд работ [1, 4, 6], в которых определение 1- или 2-замещения обосновано методом синтеза и подтверждено данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . При кипячении в течение 5 ч в этаноле эквимольных количеств хлоркумарина **2**, гидрохлорида арилгидразина и избытка триэтиламина (схема 1) в случае фенилгидразина, 4-бром-, 3- и 4-хлорфенилгидразинов, 4-метоксифенилгидразина мы получили смеси 1-арил- (**4**) и 2-арил[1]бензопирано[4,3-*c*]пиразол-4-онов (**5**). Для смесей соединений **4a,b,e**, **5a,b,e** удалось подобрать условия проведения реакций с последующей многократной кристаллизацией и выделить индивидуальные 1- и 2-арилизомеры **4a**, **5a**, **4b**, **5b**, **4e**, **5e**. Из смесей, образующихся из 2-, 3-хлорфенил- и 4-фторфенилгидразина, удалось выделить лишь 2-арилзамещенные бензопирано-пиразолы **5c,d,f**. Смесь соединений **4g**, **5g**, получающуюся из метоксифенилгидразина, разделить не удалось.

Схема 1



3–5 a Ar = C₆H₅, **b** Ar = C₆H₄Br-4, **c** Ar = C₆H₄Cl-2, **d** Ar = C₆H₄Cl-3, **e** Ar = C₆H₄Cl-4, **f** Ar = C₆H₄F-4, **g** Ar = C₆H₄OMe-4, **h** Ar = C₆H₃Cl₂-2,4, **i** Ar = C₆H₃F₂-2,4, **j** Ar = C₆H₄COOH-2, **k** Ar = C₆H₄NO₂-4, **l** Ar = C₆H₃(CF₃)₂-3,5, **m** Ar = C₃H₄N-2, **n** Ar = 2-хиноксалил

В результате реакций 2,4-дихлор-, 2,4-дифтор-, 2-гидроксикарбонил-, 4-нитро- и 3,5-ди(трифторметил)фенилгидразинов, 2-пиридил- и 2-хиноксалилгидразинов с альдегидом **2** (кипячение в течение 5 ч и выдерживание в течение 1 сут в холодильнике) получили исключительно 2-замещенные бензопирано[4,3-*c*]пиразол-4-оны **5h–m**. Спектры ЯМР ^1H всех синтезированных соединений (табл. 2) содержат сигналы протонов всех структурных частей арилгидразинов **3** и пиразолокумаринов **4**, **5**.

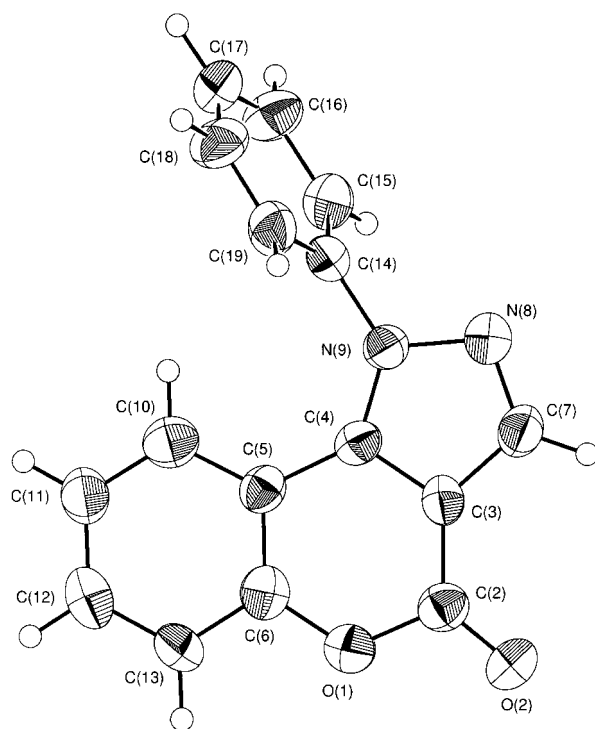
В основу определения строения изомеров **4** и **5** мы положили данные рентгеноструктурных исследований соединений **4a** и **5m** (рис. 1), которые сопоставляли с данными спектров ЯМР ^1H изомерных пар в CDCl₃ и DMSO-*d*₆ (табл. 3). Спектры ЯМР ^1H 1- и 2-замещенных бензопирано-пиразолов в CDCl₃ практически неразличимы. При смене растворителя на

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений 2–5

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		C	H	N	Hal		
2	C ₁₀ H ₅ ClO ₃	<u>57.40</u>	<u>2.35</u>		<u>16.80</u>	120–122	67
		57.58	2.42		17.00		
3a	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	<u>64.19</u>	<u>3.60</u>	<u>9.31</u>	<u>11.70</u>	181–182	62
		64.33	3.71	9.39	11.87		
3b	C ₁₆ H ₁₀ BrClN ₂ O ₂	<u>50.98</u>	<u>2.58</u>	<u>7.33</u>		207–209	77
		50.89	2.67	7.42			
3d	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	<u>57.50</u>	<u>3.11</u>	<u>8.30</u>	<u>21.50</u>	220–221	76
		57.68	3.03	8.41	21.28		
3e	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	<u>57.55</u>	<u>3.05</u>	<u>8.44</u>	<u>21.50</u>	263–265	74
		57.68	3.03	8.41	21.28		
3f	C ₁₆ H ₁₀ ClFN ₂ O ₂	<u>60.51</u>	<u>3.09</u>	<u>8.60</u>		175–177	73
		60.68	3.18	8.84			
3h	C ₁₆ H ₉ Cl ₃ N ₂ O ₂	<u>52.11</u>	<u>2.37</u>	<u>7.59</u>	<u>28.70</u>	228–230	80
		52.28	2.47	7.62	28.93		
3i	C ₁₆ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	<u>57.60</u>	<u>2.61</u>	<u>8.18</u>		191–192	82
		57.41	2.71	8.37			
3j	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O ₄	<u>59.51</u>	<u>3.12</u>	<u>8.16</u>	<u>10.10</u>	240–242	59
		59.57	3.24	8.17	10.34		
3k	C ₁₆ H ₁₀ ClN ₃ O ₄	<u>55.96</u>	<u>2.90</u>	<u>12.11</u>	<u>10.20</u>	267–268	88
		55.91	2.93	12.23	10.31		
3l	C ₁₈ H ₉ ClF ₆ N ₂ O ₂	<u>49.60</u>	<u>2.02</u>	<u>6.50</u>		261–264	55
		49.73	2.09	6.44			
4a	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	<u>73.11</u>	<u>3.83</u>	<u>10.55</u>		183–185	23
		73.27	3.84	10.68			
4b	C ₁₆ H ₉ BrN ₂ O ₂	<u>56.12</u>	<u>2.49</u>	<u>8.10</u>	<u>23.20</u>	173–176	16
		56.33	2.66	8.21	23.42		
4e	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ O ₂	<u>64.63</u>	<u>3.00</u>	<u>9.49</u>	<u>11.80</u>	149–152	16
		64.77	3.06	9.44	11.95		
5a	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	<u>73.08</u>	<u>3.81</u>	<u>10.50</u>		201–203	62
		73.27	3.84	10.68			
5b	C ₁₆ H ₉ BrN ₂ O ₂	<u>56.10</u>	<u>2.61</u>	<u>8.18</u>	<u>23.30</u>	240 (возг.)	55
		56.33	2.66	8.21	23.42		
5c	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ O ₂	<u>64.67</u>	<u>3.01</u>	<u>9.29</u>	<u>11.80</u>	178–170	38
		64.77	3.06	9.44	11.95		
5d	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ O ₂	<u>64.60</u>	<u>3.13</u>	<u>9.31</u>	<u>11.80</u>	208–210	67
		64.77	3.06	9.44	11.95		
5e	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ O ₂	<u>64.82</u>	<u>3.05</u>	<u>9.22</u>	<u>11.80</u>	220 (возг.)	50
		64.77	3.06	9.44	11.95		
5f	C ₁₆ H ₉ FN ₂ O ₂	<u>68.44</u>	<u>3.11</u>	<u>10.10</u>		190 (возг.)	48
		68.57	3.24	10.00			
5h	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	<u>58.19</u>	<u>2.40</u>	<u>8.41</u>	<u>21.30</u>	198–200	47
		58.03	3.43	8.46	21.41		
5i	C ₁₆ H ₈ F ₂ N ₂ O ₂	<u>64.55</u>	<u>2.68</u>	<u>9.30</u>		222–224	62
		64.43	2.70	9.39			
5j	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₄	<u>66.56</u>	<u>3.11</u>	<u>9.10</u>		258–260	67
		66.67	3.29	9.15			
5k	C ₁₆ H ₉ N ₃ O ₄	<u>62.45</u>	<u>2.96</u>	<u>13.60</u>		240 (возг.)	67
		62.54	2.95	13.68			
5l	C ₁₈ H ₈ F ₆ N ₂ O ₂	<u>54.10</u>	<u>2.00</u>	<u>7.07</u>		190 (возг.)	38
		54.28	2.02	7.03			
5m	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₂	<u>68.32</u>	<u>3.41</u>	<u>15.99</u>		215 (возг.)	69
		68.44	3.45	15.96			
5n	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	<u>68.88</u>	<u>3.10</u>	<u>17.80</u>		200 (возг.)	64
		68.79	3.21	17.83			

a



b

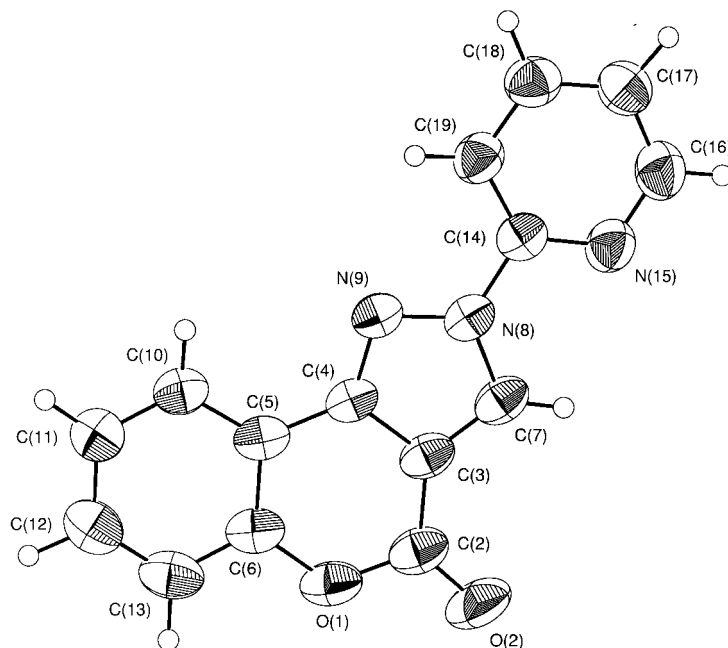


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **4a** (*a*) и **5m** (*b*) с обозначениями атомов и эллипсоидами тепловых колебаний

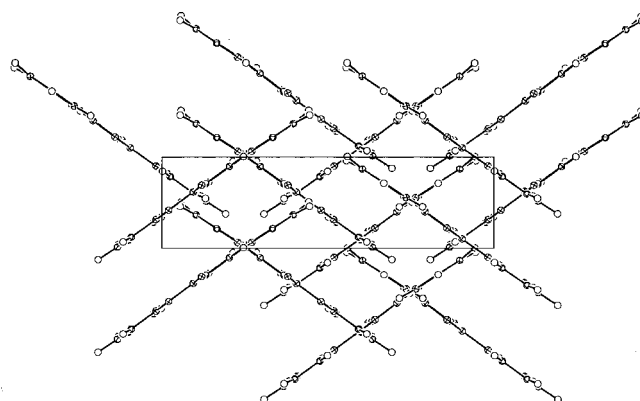


Рис. 2. Проекция элементарной ячейки кристаллов **5m** вдоль (1 0 0)

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ^1H соединений 3–5

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)*	Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)*
3a	6.84–8.01 (9H, м, Ar); 8.04 (1H, с, =CH); 10.96 (1H, уш. с, NH)	5a	7.37–8.16 (9H, м, Ar); 9.54 (1H, с, =CH–)
3b	7.02–8.04 (8H, м, Ar); 8.12 (1H, с, =CH); 11.02 (1H, уш. с, NH)	5b	7.38–8.18 (8H, м, Ar); 9.65 (1H, с, =CH–)
3d	6.78–8.02 (8H, м, Ar); 8.09 (1H, с, =CH); 11.04 (1H, уш. с, NH)	5c	7.45–8.12 (8H, м, Ar); 9.27 (1H, с, =CH–)
3e	7.04–8.11 (8H, м, Ar); 8.11 (1H, с, =CH); 10.02 (1H, уш. с, NH)	5d	7.41–8.13 (8H, м, Ar); 9.65 (1H, с, =CH–)
3f	7.08–8.05 (8H, м, Ar); 8.07 (1H, с, =CH); 10.96 (1H, уш. с, NH)	5e	7.34–8.08 (8H, м, Ar); 9.65 (1H, с, =CH–)
3h	7.39–7.48 (6H, м, Ar, =CH–); 7.94 (1H, д, д, $^3J = 8$, $^4J = 2$, Ar); 8.54 (1H, д, $^4J = 2$, Ar); 10.94 (1H, уш. с, NH)	5f	7.49–8.09 (8H, м, Ar); 9.48 (1H, с, =CH–)
3i	7.01–7.96 (7H, м, Ar); 8.36 (1H, с, =CH); 10.82 (1H, уш. с, NH)	5h	7.43–8.17 (7H, м, Ar); 9.29 (1H, с, =CH–)
3j	6.85 (1H, м, Ar); 7.34–7.97 (7H, м, Ar); 8.22 (1H, с, =CH); 11.61 (1H, уш. с, NH); 12.82 (1H, уш. с, COOH)	5i	7.36–7.91 (7H, м, Ar); 9.26 (1H, с, =CH–)
3k	7.18 (2H, м, $^3J = 8$, Ar); 7.47–8.09 (4H, м, Ar); 8.21 (2H, м, $^3J = 8$, Ar); 8.29 (1H, с, =CH–); 11.67 (1H, уш. с, NH)	5j	7.36–8.01 (8H, м, Ar); 9.27 (1H, с, =CH–); 12.72 (1H, уш. с, COOH)
3l	7.28–8.07 (7H, м, Ar); 8.07 (1H, с, =CH); 11.02 (1H, уш. с, NH)	5k	7.36–8.42 (8H, м, Ar); 9.73 (1H, с, =CH–)
4a	6.89–7.72 (9H, м, Ar); 8.47 (1H, с, =CH)	5l	7.42–8.76 (7H, м, Ar); 9.92 (1H, с, =CH–)
4b	6.96–8.15 (8H, м, Ar); 8.53 (1H, с, =CH)	5m	7.54–8.67 (8H, м, Ar); 9.47 (1H, с, =CH–)
4e	7.08–8.30 (8H, м, Ar); 8.51 (1H, с, =CH)	5n	7.26–8.26 (8H, м, Ar); 9.55 (1H, с, =CH–); 9.87 (1H, с, =CH)
4g**	3.94 (3H, с, CH ₃); 7.23–7.54 (8H, м, Ar); 8.32 (1H, с, =CH)		

* Спектры ЯМР ^1H снимали в CDCl_3 (соединения **4g** и **5n**) и DMSO-d_6 (остальные соединения).

** Соединение **4g** составляло 86% в смеси **4g**, **5g**.

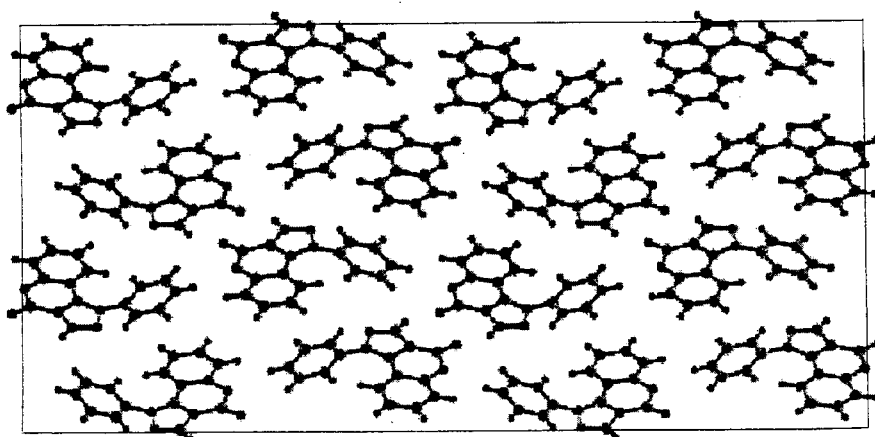


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры соединения **4a** на плоскость (0 0 1)

ДМСО- d_6 более низкопольный резонансный сигнал протона С(3)–Н одного из изомеров испытывает более значительный сдвиг в слабое поле ($\Delta\delta$ 0.63–1.07 м. д), чем аналогичный сигнал другого изомера ($\Delta\delta$ 0.11–0.22 м. д). Столь сильная зависимость от растворителя резонансного поглощения указанного протона позволила нам предположить, что наибольшее влияние растворителя должен испытывать сигнал С(3)–Н N(2)-замещенного, так как именно в этом случае из-за пространственной близости заместителя смена растворителя может сопровождаться наиболее заметным изменением влияния магнитной анизотропии ароматического заместителя на резонансное поглощение протона С(3)–Н.

Аномально малое изменение химического сдвига С(3)–Н при переходе от ДМСО к $CDCl_3$ соединения **5m** обусловлено дезэкранирующим влиянием неподеленной электронной пары атома азота, находящейся в непосредственной близости от указанного протона (рис. 1b).

Спектры ЯМР 1H изомеров смесей **4d**, **5d** и **4g**, **5g**, которые не удалось разделить фракционированной кристаллизацией в ДМСО- d_6 и $CDCl_3$, содержат сигналы протонов С(3)–Н обоих изомеров, что позволило определить соотношение последних: 50 : 50 (**4d** : **5d**) и 86 : 14 (**4g** : **5g**).

С целью объективного установления структуры соединений **4a** и **5m** получили их монокристаллы и провели РСА (рис. 1 и табл. 4, 5).

Несмотря на то, что в кристаллической решетке молекулы **5m** находятся в общих позициях, все атомы молекулы лежат в одной плоскости в пределах ошибки. Вследствие этой копланарности, сопряжение охватывает всю молекулу; поэтому все ординарные связи в молекуле **5m** укорочены, а двойные (кроме карбонильной связи) удлинены. Очевидно, что порядки соответствующих связей в молекулах **4a** и С(2)–О(2) **5m** различаются, вследствие этого наблюдаются различия в значениях длин связей и валентных углов (см. табл. 4, 5). Молекула **4a** в силу стерических препятствий (отталкивание атомов водорода Н(10) и Н(19) не может быть копланарной; поэтому торсионный угол N(8)–N(9)–C(14)–C(15) значителен – 73.1(6)°.

Химические сдвиги сигнала C(3)-H протонов соединений 4 и 5

Соединение*	Химические сдвиги, δ , м. д.			Соединение*	Химические сдвиги, δ , м. д.		
	DMCO-d ₆	CDCl ₃	$\Delta(\delta_{DMCO-d_6} - \delta_{CDCl_3})$		DMCO-d ₆	CDCl ₃	$\Delta(\delta_{DMCO-d_6} - \delta_{CDCl_3})$
4a	8.47	8.36	0.11	5h	9.29	8.65	0.64
4b	8.53	8.36	0.17	5i	9.26	8.62	0.64
4e	8.51	8.35	0.16	5j	9.27	8.51	0.76
5a	9.54	8.65	0.89	5k	9.73	8.85	0.88
5b	9.65	8.66	0.99	5l	9.92	8.85	1.07
5c	9.27	8.64	0.63	5m	9.47	9.38	0.09
5e	9.65	8.87	0.78	4d-5d	9.65 (8.54)	8.67 (8.36)	0.98 0.18
5f	9.48	8.61	0.87	4g-5g	9.45 (8.45)	8.54 (8.32)	0.91 0.13

* Для смеси соединений **4d**, **5d** и **4g**, **5g** приведены химические сдвиги 2-арилизомеров (**5d,g**) и (в скобках) 1-арилизомеров (**4d,g**), снятые в DMCO-d₆ и CDCl₃.

Молекулы в кристалле структуры **5m** (рис. 2) упаковываются параллельными рядами, образуя две системы стопок, одна из которых параллельна кристаллографической плоскости (0 3 1), а другая – плоскости (0 3 1). Особенностью кристаллической структуры **4a** является довольно редко встречающийся тип кристаллической решетки (пространственная группа – *F dd2*). Средние плоскости молекул **4a** в кристалле приблизительно перпендикулярны полярной оси 2 (рис. 3). Межмолекулярные контакты в обеих кристаллических структурах осуществляются для всех атомов на расстояниях, неменьших сумм их ван-дер-ваальсовых радиусов [15].

Длины связей (*l*) в молекулах **4a** и **5m**

Связь	<i>l</i> , Å		Связь	<i>l</i> , Å	
	4a	5m		4a	5m
O(1)-C(2)	1.395(3)	1.382(6)	N(8)-C(14)	–	1.431(5)
C(2)-O(2)	1.197(3)	1.200(5)	N(9)-C(14)	1.427(3)	–
C(2)-C(3)	1.432(3)	1.439(5)	C(10)-C(11)	1.371(4)	1.384(7)
C(3)-C(4)	1.381(3)	1.414(5)	C(11)-C(12)	1.368(4)	1.386(6)
C(3)-C(7)	1.410(3)	1.373(7)	C(12)-C(13)	1.376(4)	1.382(7)
C(4)-C(5)	1.452(3)	1.436(6)	C(14)-N(15)	–	1.317(5)
C(4)-N(9)	1.344(3)	1.335(5)	C(14)-C(15)	1.394(4)	–
C(5)-C(6)	1.385(3)	1.403(5)	C(14)-C(19)	1.370(5)	1.380(6)
C(5)-C(10)	1.397(3)	1.396(6)	N(15)-C(16)	–	1.343(7)
C(6)-O(1)	1.378(3)	1.392(5)	C(15)-C(16)	1.383(4)	–
C(6)-C(13)	1.384(3)	1.383(7)	C(16)-C(17)	1.372(5)	1.373(8)
C(7)-N(8)	1.312(3)	1.352(5)	C(17)-C(18)	1.381(5)	1.370(7)
N(8)-N(9)	1.388(3)	1.367(5)	C(18)-C(19)	1.354(5)	1.383(7)
N(8)-C(14)	–	1.431(5)			

Т а б л и ц а 5

Валентные углы (ω) в молекулах 4a и 5m

Угол	ω , град.		Угол	ω , град.	
	Молекула 4a	Молекула 5m		Молекула 4a	Молекула 5m
C(6)–O(1)–C(2)	123.3(2)	123.7(3)	C(7)–N(8)–N(9)	104.6(2)	113.1(3)
O(6)–C(2)–O(2)	116.6(2)	117.5(4)	C(7)–N(8)–C(14)	–	126.8(4)
O(1)–C(2)–C(3)	114.0(2)	114.8(3)	N(9)–N(8)–C(14)	–	120.0(3)
O(2)–C(2)–C(3)	129.4(2)	127.7(5)	C(4)–N(9)–N(8)	111.5(2)	103.8(3)
C(4)–C(3)–C(2)	123.4(2)	122.7(4)	C(4)–N(9)–C(14)	129.6(2)	–
C(4)–C(3)–C(7)	104.8(2)	105.5(3)	N(8)–N(9)–C(14)	118.8(2)	–
C(2)–C(3)–C(7)	131.7(2)	131.8(4)	C(5)–C(10)–C(11)	120.3(2)	120.9(4)
C(3)–C(4)–C(50)	120.8(2)	120.1(3)	C(10)–C(11)–C(12)	119.5(2)	119.8(5)
C(3)–C(4)–N(9)	107.0(2)	111.4(4)	C(13)–C(12)–C(11)	121.1(2)	120.6(5)
C(5)–C(4)–N(9)	132.1(2)	128.4(3)	C(6)–C(13)–C(12)	119.1(2)	119.3(4)
C(4)–C(5)–C(6)	114.5(2)	116.0(4)	N(15)–C(14)–C(19)	–	125.4(4)
C(4)–C(5)–C(10)	127.7(2)	126.0(3)	C(15)–C(14)–C(19)	119.8(3)	–
C(6)–C(5)–C(10)	117.8(2)	118.0(4)	C(16)–N(15)–C(14)	–	115.8(4)
O(1)–C(6)–C(13)	114.9(2)	116.1(3)	C(16)–C(15)–C(14)	119.5(2)	–
O(1)–C(6)–C(5)	123.9(2)	122.5(4)	C(16)–C(17)–C(18)	120.0(3)	118.7(5)
C(13)–C(6)–C(5)	121.2(2)	121.3(4)	C(19)–C(18)–C(17)	120.6(3)	119.1(4)
C(3)–C(7)–N(8)	112.0(3)	106.1(4)	C(14)–C(19)–C(18)	120.3(3)	117.2(4)

Т а б л и ц а 6

Кристаллографические данные соединений 4a и 5m

Характеристика	4a	5m
Брутто-формула	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₉ N ₃ O ₂
Молекулярная масса	262.27	263.26
Цвет кристаллов	Бесцветный	Бесцветный
Размер, мм	0.04 × 0.06 × 0.52	0.05 × 0.18 × 0.50
Кристаллическая сингония	Ромбическая	Ромбическая
Параметры кристаллической решетки, Å		
<i>a</i>	20.5064(7)	18.911(1)
<i>b</i>	43.111(3)	14.9116(8)
<i>c</i>	5.624(2)	4.1991(2)
Объем элементарной ячейки, V, Å ³	4972.0(15)	1184.1(1)
Пространственная группа	F <i>dd</i> 2	P <i>na</i> 2 ₁
Число молекул в элементарной ячейке, Z	16	4
Плотность, <i>d</i> , г/см ³	1.402	1.477
Коэффициент поглощения, μ , мм ⁻¹	0.09	0.10
Число независимых рефлексов	948	1584
Число рефлексов с <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)	735	1096
Число уточняемых параметров	181	208
Окончательный фактор расходимости, <i>R</i>	0.0467	0.0386

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометрах Bruker WH 90/DS (90 МГц) и Varian-Mercury BB (200 МГц), внутренний стандарт ТМС. ИК спектры снимали на приборе Specord IR-75 для суспензий веществ в вазелиновом масле (область $1800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и гексахлорбутадиене ($3600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$). В работе использовали арилгидразины и их гидрохлориды фирм Acros, Maybridge и Lancaster.

Физико-химические и спектральные характеристики приведены в табл. 1–3.

Рентгеноструктурные исследования. Монокристаллы соединений **4a** и **5m** выращивали из ДМФА. Съемку дифракционной картины осуществляли при $20\text{ }^\circ\text{C}$ на автоматическом дифрактометре Nonius Карра CCD (MoK $_{\alpha}$ -излучение, $2\theta_{\text{max}} = 55$ (**4a**), $2\theta_{\text{max}} = 45$ (**5m**). Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении. Основные кристаллографические характеристики и параметры уточнения кристаллических структур приведены в табл. 6. Расчеты выполнены с помощью программ [16, 17].

3-Формил-4-хлоркумарин (2). К 40 мл сухого ДМФА при $0\text{ }^\circ\text{C}$ (охлаждение льдом) при перемешивании по каплям добавляют 10.8 мл (120 ммоль) хлороксида фосфора. Полученный реагент при охлаждении льдом и перемешивании по каплям прибавляют к раствору 6.50 г (40 ммоль) 4-гидроксикумарина в 30 мл сухого ДМФА. По окончании всего формилирующего реагента реакцию смесь 1 ч выдерживают при $55\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$, охлаждают и выливают на размельченный лед. Желтый осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон–вода, 2:1. Получают 5.60 г (67%) желтых кристаллов. Т. пл. $120\text{--}122\text{ }^\circ\text{C}$ (т. пл. $120\text{--}122$ [1, 5], $124\text{--}126$ [5], $125\text{--}127$ [4], $130\text{ }^\circ\text{C}$ [2]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 (--O--C=O), 1690 (--C=O). Найдено, %: С 57.66; Н 2.40; Cl 22.80. $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClO}_3$. Вычислено, %: С 57.57; Н 2.42; Cl 23.01.

3-Гидразонометил-4-хлоркумарин (3a,d,e,h,i,j,k,l). Растворяют 0.41 г (2 ммоль) 3-формил-4-хлоркумарина при кипячении в 15 мл этанола. Отдельно в 10 мл 85% этанола при кипячении растворяют 2 ммоль гидрохлорида арилгидразина и 2 ммоль безводного ацетата натрия. Оба раствора быстро сливают при перемешивании, при этом сразу начинается образование осадка. Реакционную смесь 5–10 мин выдерживают при $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, охлаждают, через 1 ч отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА.

1-Фенил[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(1H)-он (4a). Растворяют при нагревании 0.41 г (2 ммоль) альдегида **2** в 10 мл этанола и охлаждают до $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$. К этому раствору медленно добавляют по каплям раствор, приготовленный из 0.29 г (2 ммоль) гидрохлорида фенилгидразина и 4 ммоль триэтиламина, в 10 мл 60% этанола так, чтобы температура реакционной смеси не превышала $25\text{ }^\circ\text{C}$. После прибавления всего количества реагента быстро выпадает желтый осадок. Осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола и потом дважды из ДМФА. Получают 0.1 г (19%) бесцветных мелких кристаллов с т. пл. $183\text{--}185\text{ }^\circ\text{C}$, которые по результатам РСА (рис. 1a) являются 1-замещенным бензопиранопиразолоном **4a**.

1-(4-Бромфенил)[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(1H)-он (4b) и 1-(4-хлорфенил)[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(1H)-он (4e) получают аналогично **4a** из хлорвинилальдегида **2**, гидрохлоридов соответствующих гидразинов и триэтиламина.

2-Фенил[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(2H)-он (5a). Смесь 0.41 г (2 ммоль) альдегида **2**, 2 ммоль фенилгидразина и 2 ммоль триэтиламина кипятят 5 ч в 15 мл этанола. Оставляют на 1 сут в холодильнике, осадок отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из ДМФА. Желтоватые кристаллы, т. пл. $201\text{--}203\text{ }^\circ\text{C}$, выход 0.32 г (62%).

2-(4-Бромфенил)- (5b) и 2-(4-хлорфенил)[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(2H)-он (5e) получают аналогично 2-арил[1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(2H)-онам **5h–п**.

2-(2-Хлорфенил)- (5c), 2-(3-хлорфенил)- (5d), 2-(4-фторфенил)- (5f), 2-(2,4-дихлорфенил)- (5h), 2-(2,4-дифторфенил)- (5i), 2-(2-гидроксикарбонилфенил)- (5j), 2-(4-нитрофенил)- (5k), 2-[3,5-ди(трифторметил)фенил]- (5l), 2-(2-пиридил)- (5m), 2-(2-хин-оксалил)- (5n) [1]бензопирано[4,3-с]пиразол-4(2H)-оны. При нагревании растворяют 0.41 г (2 ммоль) формилпроизводного **2** в 15 мл этанола и к горячему раствору быстро при перемешивании приливают горячую смесь, приготовленную из 2 ммоль гидрохлорида соответствующего арилгидразина, 4 ммоль триэтиламина и 20 мл этанола. Реакционную смесь кипятят 5 ч, потом 24 ч выдерживают в холодильнике, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА.

Взаимодействие 3-формил-4-хлоркумарина (2) с 3-хлорфенилгидразином и 4-метоксифенилгидразином проводят по методикам синтеза **4a** и **5a**, **5h-n**. Во всех случаях многократная кристаллизация из этанола и ДМФА приводит, по данным ТСХ и спектров ЯМР ¹H (табл. 3), к твердым веществам, содержащим в первом случае смесь **4d** и **5d**, во втором – **4g** и **5g**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. R. Moorthy, V. Sundaramurthy, N. V. Subba Rao, *Indian J. Chem.*, **11**, 854 (1973).
2. J. Andrieux, J. P. Battioni, M. Giraud, D. Molho, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2093 (1973).
3. M. Weißenfels, A. Hantschmann, T. Steinführer, E. Birkner, *Z. Chem.*, **29**, 166 (1989).
4. T. Steinführer, A. Hantschmann, M. Pietsch, M. Weißenfels, *Liebigs Ann. Chem.*, 23 (1992).
5. D. Heber, I. C. Ivanov, S. K. Karagiosov, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 505 (1995).
6. B. Chantegrel, Abdel -Ilah Nadi, S. Gelin, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 381 (1983).
7. K. Tabakovic, I. Tabakovic, N. Ajdini, O. Leci, *Synthesis*, 308 (1987).
8. D. Heber, *Arch. Pharm.*, **320**, 577 (1987).
9. D. Heber, *Arch. Pharm.*, **320**, 595 (1987).
10. I. C. Ivanov, S. K. Karagiosov, M. F. Simeonov, *Liebigs Ann. Chem.*, 203 (1992).
11. В. М. Бакулев, Г. В. Гридунова, М. А. Кирпиченок, Л. А. Карандашова, Ю. Т. Стручков, И. И. Грандберг, *ХГС*, 338 (1993).
12. I. C. Ivanov, S. K. Karagiosov, *Synthesis*, 633 (1995).
13. A. Alberola, L. Calvo, A. Gonzalez-Ortega, A. P. Encabo, M. C. Sanudo, *Synthesis*, 1941 (2001).
14. И. А. Стракова, Л. Г. Делятицкая, М. В. Петрова, А. Я. Страков, *ХГС*, 768 (1998).
15. Ю. Б. Зефиров, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
16. G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Solution, 1997, Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany.
17. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, *maXus*, Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, 1999, Bruker Nonius, The Netherlands, MacScience, Jpn & The Univ. of Glasgow.

Рижский технический университет,
Рига LV-1048, Латвия

Поступило в редакцию 04.03.2003

^aЛатвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006
e-mail: marina@osi.lv