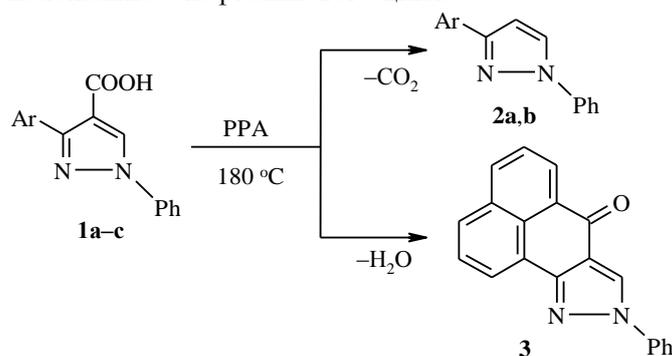


ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 3-(1-НАФТИЛ)-1-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: пиразол-4-карбоновые кислоты, феналено[2,3-*c*]-пиразол, циклизация.

Термическое декарбоксилирование пиразол-4-карбоновых кислот используется как один из основных методов синтеза незамещенных в положении 4 пиразолов [1–3]. В частности, 1,3-дифенилпиразол получают кипячением 1,3-дифенилпиразол-4-карбоновой кислоты в хиолине в присутствии медного порошка [4].

Нами установлено, что 1,3-дизамещенные пиразол-4-карбоновые кислоты **1a,b** при выдерживании в полифосфорной кислоте при 180 °С также превращаются в пиразолы **2a,b**. В то же время в аналогичных условиях кислота **1c**, содержащая в положении 3 пиразольного цикла α -нафтильный заместитель, претерпевает не декарбоксилирование, а внутримолекулярное ацилирование с образованием новой гетероциклической системы феналенопиразола **3** в результате атаки карбоксильной группы по положению 8 нафталинового цикла.



1, 2 a Ar = Ph, **b** Ar = 2-тиенил, **1c** Ar = 1-C₁₀H₇

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-d₆. ИК спектр снят на приборе UR-20 в КВт.

Смешивают (0.005 моль) кислоты **1a–c** с 50 г полифосфорной кислоты (полученной растворением 25 г Р₂О₅ в 25 г 85% Н₃РО₄). Суспензию нагревают до 180 °С и выдерживают при этой температуре 2 ч, после чего охлаждают и выливают в 200 г льда. Осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

1,3-Дифенилпиразол (2a). Выход 69%, т. пл. 83–84 °С (этанол); по данным [4], т. пл. 84 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 8.57 (1H, д, J = 2.4, 5-H); 7.96–7.92 (4H, м, *o*-Ph); 7.56–7.33 (6H, м, *m*-, *p*-Ph); 7.05 (1H, д, J = 2.4, 4-H).

3-(2-Тиенил)-1-фенилпиразол (2b). Выход 48%, т. пл. 52–53 °С (гексан–бензол, 2:1). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 8.53 (1H, д, J = 2.7, 5-H); 7.87 (2H, д, J = 7.7, *o*-Ph); 7.60–7.43 (4H, м, *m*, *p*-Ph, H тиофен.); 7.30 (1H, т, J = 6.8, H тиофен.); 7.12 (1H, м, H тиофен.); 6.92 (1H, с, J = 2.7, 4-H). Найдено, %: С 69.29; Н 4.42; N 12.24. С₁₃Н₁₀Н₂S. Вычислено, %: С 69.00; Н 4.45; N 12.38.

4-Оксо-2-фенилфеналено[2,3-*c*]пиразол (3). Выход 76%, т. пл. 243–245 °С (диоксан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1670 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 9.33 (1H, с, 3-H); 8.58 (1H, д, J = 7.8, 7-H); 8.51 (1H, д, J = 7.8, 8-H); 8.38 (1H, д, J = 7.8, 5-H); 8.21 (1H, д, J = 7.8, 10-H); 8.11 (2H, д, J = 7.7, *o*-H_{Ph}); 7.83 (1H, т, J = 7.8, 6-H); 7.78 (1H, т, J = 7.8, 9-H); 7.60 (2H, м, *m*-H_{Ph}); 7.45 (1H, т, J = 7.7, *p*-H_{Ph}). Найдено, %: С 80.84; Н 4.23; N 9.62. С₂₀Н₁₂Н₂O. Вычислено, %: С 81.07; Н 4.08; N 9.45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. B. Dains, W. S. Lond, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1200 (1921).
2. K. V. Auwers, H. Mauss, *Ber.*, **59**, 611 (1926).
3. G. Menozzi, L. Mosti, P. Schenone, *J. Heterocycl. Chem.*, **24**, 1669 (1987).
4. M. A. Kira, Z. M. Nofat, K. Z. Cadolla, *Tetrahedron Lett.*, 4215 (1970).

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

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

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: hefpos@ukrack.net*

ХГС. – 2002. – № 9. – С. 1311

*Поступило в редакцию 19.09.2000
После доработки 15.04.2001*