

наглядно видно структурное подобие различных конформеров и их кластеризация по группам. Отметим, что для комплексообразования наиболее перспективны конформации типа максидентатной. Как видно из рисунка, конформации ряда комплексов 12-краун-4 [6] находятся в непосредственной близости от конформаций G6 и OG6.1. Таким образом, нам представляется, что разработанный подход может быть весьма перспективен для решения различных задач конформационного анализа циклических систем. В дальнейшем мы попытаемся развить его для молекул произвольной топологии: цепи, разветвленные структуры и т. п.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано процедуру підготовки початкових структур для конформаційного аналізу циклічних молекул. У її основу покладено уявлення реальної конформації циклу як суперпозиції базисних конформацій певних форм. Можливості розробленого підходу проілюстровані на прикладах генерації різних конформерів молекули 12-краун-4.

SUMMARY. The procedure of preparation of the initial structures for a conformation analysis of cyclic molecules is elaborated. In its basis the representation of substantial conformation of cycle, as superposition of basic conformations of the strictly particular forms is necessary. The possibilities of the designed approach are illustrated on examples of generation of various conformers of a molecule 12-crown-4.

1. Кузьмин В. Е., Тризуб Л. П., Богатский А. В. // Докл. АН СССР. -1984. -278, № 6. -С. 1401—1405.
2. Bowill M. J., Shadwick D. J., Sutherland I. O. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. -1980. -№ 8. -P. 1529—1543.
3. Pullman A., Glessner-Pretre C., Kruglyak Yu. A. // Chem. Phys. Lett. -1975. -35, № 2. -С. 156—160.
4. Яцмирский К. Б., Кругляк Ю. А., Посудиевский А. Д. // Докл. АН СССР. -1975. -223, № 4. -С. 924—927.
5. Боровиков В. П., Боровиков И. П. "STATISTICA". Статистический анализ и обработка данных в среде "Windows". -М: "Филин", 1997.
6. Yamabe T., Kory K., Akagi K., Fukui K. // Tetrahedron. -1979. -35, № 9. -P. 1065—1072.

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса

Поступила 09.07.99

УДК 547.775

М. К. Братенко, В. О. Черноус, М. В. Вовк

1,4-ДИ(1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-3-ИЛ)БЕНЗОЛ

Взаємодією *bis*-фенілгідразону 1,4-діацетилбензолу з реагентом Вільсмейєра-Хаака отримано раніше невідомий 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензол і вивчено його реакції з ароматичними амінами, гідроксиламіном, гідразинами та тіосемикарбазидом.

4-Формілпіразоли є перспективними реагентами для отримання конденсованих гетероциклічних сполук. На їх основі були розроблені нові синтетичні підходи до індазолів [1] та піразоло[3,4-с]піридинів [2]. Найзручнішим методом синтезу 4-формілпіразолів є реакція гідразонів [3—5] або семикарбазонів [2] відповідних метилкетонів з реагентом Вільсмейєра-Хаака. Вона дає змогу отримувати альдегіди з алкільними, арильними, гетарильними та алкоксикарбонільними замісниками в положенні 3 піразольного ядра.

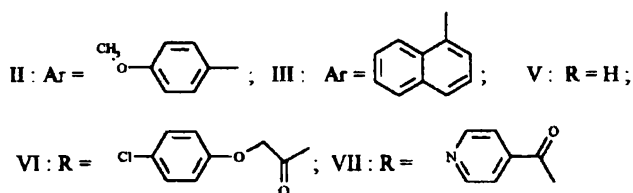
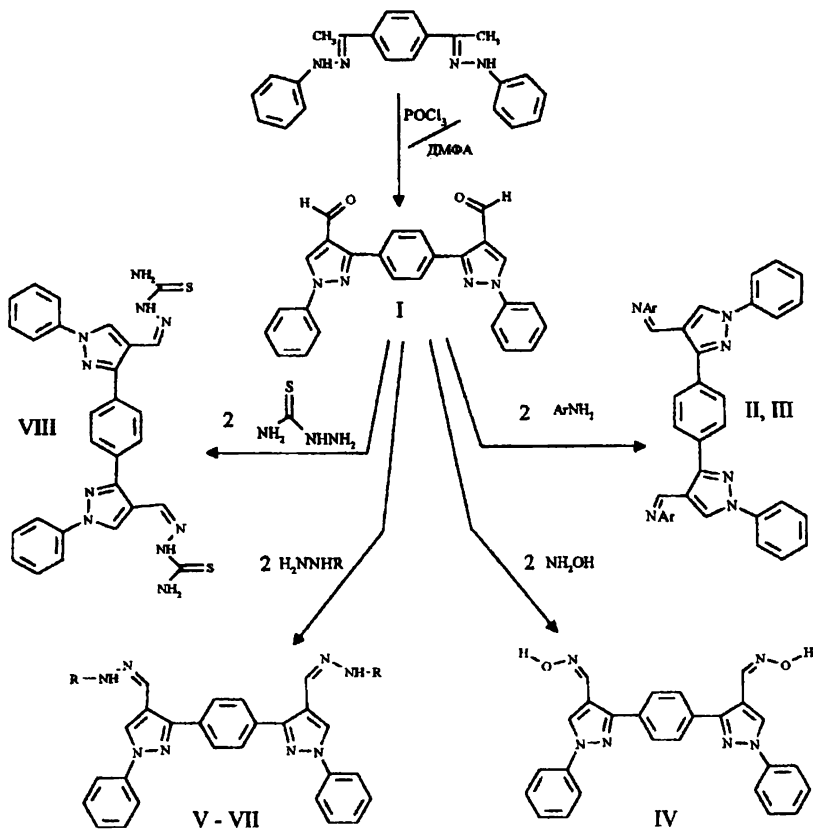
Нами встановлено, що вказана вище реакція з успіхом може бути використана для синтезу раніше невідомого 1,4-фенілен-ди(піразол-3-іл-4-карбальдегіда), який може знайти широке застосування в реакціях конденсації і гетероциклізацій, а також як мономер у процесах поліконденсацій.

Показано, що *bis*-фенілгідразон 1,4-діацетилбензолу при взаємодії з реагентом Вільсмейєра-Хаака [O=C(CH₃)₂NHCHO] з виходом 58 % перетворюється в 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензол (I) — безбарвну кристалічну речовину, об-

межено розчинну в більшості органічних розчинників. Спектральні характеристики сполуки підтверджують симетричну структуру і проявляються в ІЧ-спектрах смугами поглинання груп С=О при 1695 см⁻¹, а в спектрі ПМР — синглетними сигналами протонів альдегідних груп при 10.06 м. д., СН-протонів в положеннях 5 та 5' при 9.35 м. д., а також набором з двох мультиплетів ароматичних протонів відповідно при 8.01—8.11 та 7.46—7.59 м. д.

Для додаткового підтвердження будови діальдегіду I було здійснено ряд цілеспрямованих синтетичних перетворень, зокрема, вивчені його реакції з ароматичними амінами, гідроксиламіном, гідразинами та тіосемикарбазидом. Взаємодія діальдегіду I з названими реагентами у співвідношенні 1:2 з високими виходами приводить до відповідних азометинів (II, III), оксиму (IV), гідразонів (V—VII) та тіосемикарбазону (VIII), які за результатами попередніх досліджень виявляють високу антимікробну активність (див. схему).

ІЧ-спектри отримані на приладі "UR-20" в КВг. Спектри ПМР записані на спектрометрі "Varian-



Gemini" (робоча частота 300 МГц) в розчинах $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, внутрішній стандарт — ГМДС.

1,4-Ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензол (I). Для 40 мл охолодженого до 0 °С ДМФА додавали при перемішуванні 38.4 г (0.25 моль) хлороксиду фосфору з такою швидкістю, щоб температура реакційної суміші не перевищувала 5 °С. Після закінчення додавання хлороксиду суміш додатково перемішували при температурі 0 °С ще 0.5 год, а потім додавали розчин 17.1 г (0.05 моль) біс-фенілгідразону 1,4-діацетилбензолу в 50 мл ДМФА, підтримуючи температуру реакційної суміші не вище 10 °С. Перемішували суміш при цій температурі ще 0.5 год, а потім підвищували температуру до 60–65 °С і перемішували протягом 3 год. Після охолодження суміш виливали в 500 мл крижаної води, нейтралізували твердим карбонатом натрію до рН 8, осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, сушили і кристалізували із суміші діоксан—крижана оцтова кислота, 1:1.

Вихід 58 %, т. топл. 264–266 °С. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1695 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7.46–7.59 м (6H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.01–8.11 м (8H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.35 с (2H, 5-CH=), 10.06 с (2H, CH=O).

Знайдено, %: С 74.18, Н 4.11, N 13.05. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$. Вирахувано, %: С 74.64, Н 4.31, N 13.40.

1,4-Ди[1-феніл-4-(ариламінометиліден)піразол-3-іл]бензоли (II, III). Суміш 0.42 г (0.001 моль) діальдегіду I, 0.002 моль відповідного аміну в 3 мл діоксану і 2 мл крижаної оцтової кислоти нагрівали при кип'ятінні протягом 0.5 год. Охолоджували, додавали 5 мл етанолу. Осад, що утворився, фільтрували, промивали етанолом, сушили і кристалізували із суміші етанол—діоксан, 1:1.

Сполука II — вихід 87 %, т. топл. 258–259 °С, ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1630 (C=N).

Знайдено, %: С 78.64, Н 5.03, N 10.12. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2$. Вирахувано, %: С 78.94, Н 5.26, N 10.52.

Сполука III — вихід 83 %, т. топл. 257–260 °С, ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1625 (C=N). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7.21–8.35 м (28H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.74 с (2H, CH=N), 9.31 с (5-CH=).

Знайдено, %: С 82.47, Н 4.30, N 12.13. $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_6$. Вирахувано, %: С 82.63, Н 4.79, N 12.57.

Діоксим 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензолу (IV). До розчину 0.42 г (0.001 моль) діальдегіду I в 5 мл піридину додавали 0.21 г (0.003 моль) гідрохлориду гідроксиламіну і нагрівали протягом 15 хв. Охолоджували, додавали 5 мл етанолу. Осад, що утворився, фільтрували, промивали етанолом, сушили і кристалізували з діоксану.

Вихід 79 %, т. топл. 291–294 °С, ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1635 (C=N), 3455 (OH).

Знайдено, %: С 69.17, Н 4.21, N 18.39. Вирахувано, %: С 69.64, Н 4.46, N 18.75.

Дігідразон 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензолу (V). До суспензії 0.42 г (0.001 моль) діальдегіду I в 5 мл етанолу додавали 0.5 г (0.01 моль) 99 %-го гідразингідрату і нагрівали при кип'ятінні 1 год. Охолоджували, осад, що утворився, відфільтровували, промивали етанолом, сушили і кристалізували із суміші діоксан—етанол—гідразингідрат, 3:1:0.5.

Вихід — 66 %, т. топл. > 300 °С, ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1640 (C=N), 3230 (NH).

Знайдено, %: С 69.61, Н 4.34, N 24.83. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8$. Вирахувано, %: С 69.96, Н 4.33, N 25.11.

Ди(-N-ацилгідрозони)1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензолу (VI, VII). Отримані аналогічно при нагріванні 0.42 г (0.001 моль) діальдегіду і 0.002 моль відповідного гідразиду в суміші 3 мл діоксану і 3 мл етанолу протягом 1 год. Кристалізація із суміші етанол—діоксан, 1:2.

Вихід 84 %, т. топл. >300 °С, ІЧ-спектр, см⁻¹: 1645 (C=N), 3215 (NH).

Знайдено, %: С 63.83, Н 3.90, N 14.12. С₄₂Н₃₂Cl₂N₈O₄. Вирахувано, %: С 64.37, Н 4.09, N 14.30.

Дітіосемикарбазон 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензолу (VIII). До розчину 0.42 г (0.001 моль) діальдегіду I в 5 мл діоксану додавали 0.19 г (0.002 моль) тіосемикарбазиду, нагрівали при кип'ятінні протягом 0.5 год і залишали при кімнатній температурі на 12 год. Осад, що утворився, фільтрували, промивали етанолом і кристалізували із суміші діоксан—етанол, 2:1.

Вихід 86 %, т. топл. >300 °С, ІЧ-спектр, см⁻¹: 1630 (C=N), 3200—3320 (NH).

Знайдено, %: С 59.07, Н 4.01, N 2.04. С₂₈H₂₄N₁₀S₂. Вирахувано, %: С 59.57, Н 4.26, N 24.82.

РЕЗЮМЕ. Взаємодієюм бис-фенілгідрозона 1,4-ди-ацетилбензола с реагентом Вильсмейера—Хаака получен ранее неизвестный 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензол и изучены его реакции с ароматическими аминами, гидроксиламином, гидразинами и тиосемикарбазидом.

SUMMARY. Previously unknown 1,4-bis(1-phenyl-4-formylpyrazol-3-yl)benzen was obtained in the reaction of bisphenylhydrazone 1,4-bisacylbenzen with the Wilmayer-Haak reagents. Reactions of 1,4-bis(1-phenyl-4-formylpyrazol-3-yl)benzen with amines, hydroxylamine, hydrazines and thiosemicarbazide were investigated.

1. Baraldi P. G., Cacciari B., Romagnoli R. et al. // Synthesis. -1997. -№ 10. -P. 1140—1142.
2. Molina P., Aller Enrique, Lorenzo A. // Tetrahedron. -1991. -47, № 33. -P. 6737—6746.
3. Kira M. A., Abdel-Raemann M. O., Gadolla K. Z. // Tetrahedron Lett. -1969. -10, № 2. -P. 109—110.
4. Kira M. A., Aboul-Encin N. M., Korkor M. I. // J. Heterocycl. Chem. -1970. -7, № 1. -P. 26—26.
5. Братченко М. К., Чернюк И. Н., Вовк М. В. // Журн. орган. химии. -1997. -33, № 9. -С. 1368—1370.

Буковинська державна медична академія, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 03.06.98

УДК 547. 573-39

Я. О. Братичак, М. А. Дикий, О. І. Гевусь

СИНТЕЗ АРАЛКІЛЬНИХ ПЕРОКСИДІВ З ВІДДАЛЕНОЮ ВІД БЕНЗОЛЬНОГО ЯДРА ПЕРОКСИДНОЮ ГРУПОЮ

Синтезовано пероксиди з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою алкілуванням 2-метил-, 2-феніл- і 2-(4-ізопропілфеніл)-2-пропанолами аралкільних гідропероксидів. Окисненням киснем пероксидів з ізопропільною групою одержано гідропероксидпероксиди, відновленням яких до гідропероксидпероксидів з подальшою дегідратацією синтезовано нові пероксидні мономери. Сполуки охарактеризовано фізико-хімічними методами.

Органічні пероксидні сполуки широко використовуються як агенти вулканізації каучуків і структування поліалкенів [1, 2]. Однак більш широке застосування багатьох ефективних і доступних пероксидів обмежується низькою температурою їх кипіння (гідропероксид і пероксид трет-бутилу) або утворенням токсичних продуктів розкладу (гідропероксид і пероксид ізопропілбензолу) [3]. Одним із напрямків усунення таких недоліків та підвищення ефективності використання пероксидних сполук може стати використання аралкільних пероксидів з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою. Сполуки такого типу є мало леткими. На відміну від α-аралкільних пероксидів вони мають вищу термічну стійкість і, як аліфатичні пероксиди, є більш стійкими до гетеролізу.

Метою даної роботи є синтез аралкільних пероксидів, гідропероксидпероксидів, гідроксипероксидів і ненасичених пероксидів з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою.

Як вихідні речовини для отримання вказаних сполук використовували аралкільні гідропероксиди з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою і третинні спирти.

Пероксиди з третинною бутильною групою II а, б одержували алкілуванням гідропероксидів I а, б трет-бутиловим спиртом в присутності як каталізатора сірчаної кислоти при 40—45 °С. При вказаних достатньо жорстких умовах отримували пероксиди, як і діалкільні, не зазнають гетеролізу.

Взаємодією гідропероксидів I а, б з 2-феніл-2-пропанолом і 2-(4-ізопропіл-феніл)-2-пропанолом в