

# СИНТЕЗ 1,1'-([1,1'-БИФЕНИЛ]ДИИЛ-4,4')БИС(3-АРИЛ-5-ФЕНИЛФОРМАЗАНОВ) И ПЕРХЛОРАТОВ 1,1'-([1,1'-БИФЕНИЛ]ДИИЛ-4,4')БИС(3-АРИЛ-5-ФЕНИЛ-5,6-ДИГИДРО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНИЯ-1)

© 2021 г. С. Г. Кострюков\*, В. С. Тезикова, А. Ш. Козлов, Ю. Ю. Мастерова, Т. Д. И. Идрис, Д. Х. К. Алалван

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», 430005, Россия, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевикская, 68

\*e-mail: kostryukov\_sg@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Новые бисформазаны и перхлораты бис(5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) получены с высокими выходами в мягких условиях. 1,1'-([1,1'-Бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенилформазаны) синтезированы в реакциях диазосочетания фенилгидразонов *n*-замещенных бензальдегидов с диазониевыми солями бензидина. Перхлораты 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) получены из бис-формазанов в реакции с формалином и хлорной кислотой в диоксане. Строение бисформазанов и перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 подтверждено элементным анализом, спектрами УФ, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

**Ключевые слова:** бисформазаны, диазосочетание, бис-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний, перхлорат

**DOI:** 10.31857/S0514749221100050

## ВВЕДЕНИЕ

Формазаны интересны благодаря широкому спектру биологической активности: противовирусной [1], противогрибковой [2], противовоспалительной [3], противотуберкулезной [4], противомикробной [5–6], антибактериальной [7], противосудорожной [8], противоопухолевой [9], анти-ВИЧ [10] и антипролиферативной [11]. Также формазаны являются исходными соединениями в синтезе солей тетразолия, которые находят широкое применение в качестве маркера жизнеспособности клеток [12–14], известного как МТТ-тест. Например, система соль тетразолия–формазан используется для проверки эффективности противораковых [15] и противопаразитарных препаратов [16]. Другим направлением использования формазанов является химический анализ, так как они представляют собой полидентатные лиганды, легко образующие

комплексы с катионами металлов [17, 18]. Кроме того, формазаны являются предшественниками вердазильных радикалов (вердазины Куна [19]), которые представляют собой класс стабильных органических радикалов. Благодаря высокой химической стабильности и структурному разнообразию они находят широкое и разностороннее применение [20, 21]. Одним из наиболее доступных способов получения триарилвердазильных радикалов является взаимодействие 1,3,5-триарилформазанов с альдегидами, например, формальдегидом, в кислой среде с последующей обработкой основанием. При этом в кислой среде образуется соль 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1, которая в щелочной среде в присутствии формальдегида восстанавливается до нейтрального лейкооснования, легко окисляющегося кислородом воздуха до вердазильного радикала [19, 22–24].

Не вызывает сомнений важность получения новых формазанов, поэтому в своем исследовании мы обратились к синтезу новых симметричных формазанов и перхлоратов бис(5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1), как возможных прекурсоров симметричных вердазильных радикалов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез симметричных бисформазанов, имеющих в качестве вставки 4,4'-бифениленовый фрагмент, осуществляли в 3 стадии. На первой стадии были получены фенилгидразоны замещенных бензальдегидов **1a–g**, на второй стадии из бензидина была получена соль диазония. На третьей стадии по реакции фенилгидразонов **2a–g** с диазопроизводным бензидина были получены соответствующие бисформазаны **3a–g** (схема 1).

Синтез фенилгидразонов не вызвал сложностей и был осуществлен по стандартной методике [25] реакцией замещенных бензальдегидов **1a–h** и гидрохлорида фенилгидразина в водном диоксане. Конденсацию дихлорида [1,1'-бифенил]-4,4'-бис(диазония) с фенилгидразонами **2a–h** проводили в метанольном растворе гидроксида натрия. Все формазаны **3a–h** являлись кристаллическими веществами темно-красного цвета. Соединения **3a–h** получены в индивидуальном виде и охарактеризованы УФ, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектрами. Так, в УФ спектрах растворов всех формазанов в  $\text{CH}_3\text{OH}$  имеются 4 максимума поглощения в интервалах 204–209, 220–240, 270–305 и 340–430 нм.

В ИК спектрах всех соединений **3a–h** присутствуют полосы поглощения, характерные для связей  $\text{C}=\text{C}$  ароматических колец ( $1630\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{N}$  ( $1590\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{N}\text{--}\text{H}$  ( $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{N}=\text{N}$  ( $1480\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ ) формазанового фрагмента. Во всех формазанах **3a–h** имеется внутримолекулярная водородная связь между атомом  $\text{N}^1$  и атомом водорода у  $\text{N}^5$ , что подтверждается наличием в ИК спектрах слабой полосы поглощения при  $3050\text{--}3030\text{ см}^{-1}$  и сдвигом сигнала  $\text{N}\text{--}\text{H}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в слабое поле (15–16 м.д.), например, [26]. Таким образом, формазаны **3a–h** имеют хелатную водородно-мостиковую структуру (схема 2).

В зависимости от заместителей ароматического кольца формазаны имеют разные цвета и поглощают свет на разных длинах волн. По этой причине изучение УФ спектров формазанов имеет важное значение [26]. УФ спектры, как уже было отмечено ранее, имеют в основном 4 полосы поглощения. Первая полоса, наблюдаемая в диапазоне длин волн 204–209 нм, относится к полосе  $\pi\text{--}\pi^*$  переходов  $\text{C}=\text{C}$ -связи ароматических колец. Вторая полоса 220–240 нм связана с низкоэнергетическими  $\pi\text{--}\pi^*$  переходами  $\text{C}=\text{N}$ -связи. Третья полоса в пределах 270–305 нм обусловлена  $n\text{--}\pi^*$  переходами  $\text{C}=\text{N}$ -связи. Четвертая наиболее интенсивная широкая полоса обычно наблюдается при 340–430 нм и отвечает  $n\text{--}\pi^*$  переходам  $\text{N}=\text{N}$ -связи формазановой структуры. Наибольшее изменение интенсивности в зависимости от заместителя наблюдается для первой полосы: максимальная интенсивность

Схема 1

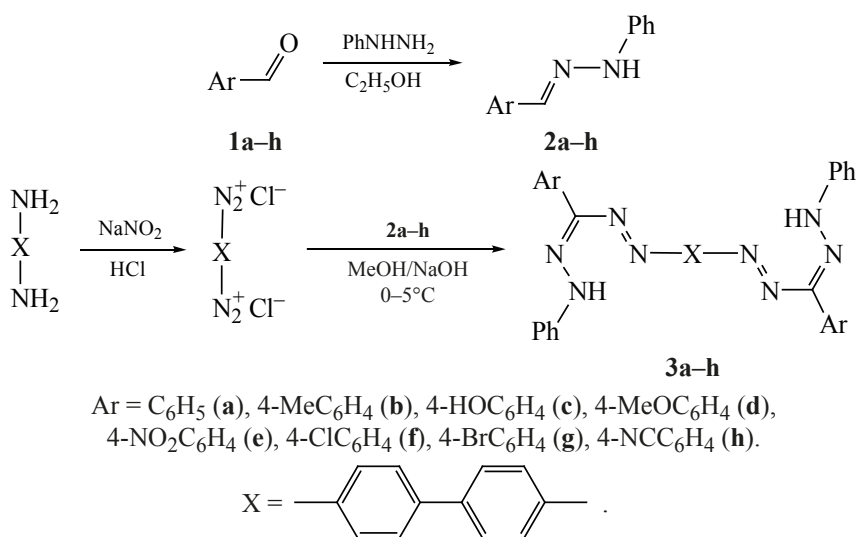
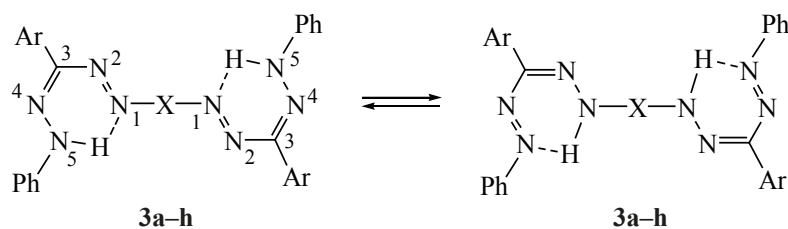
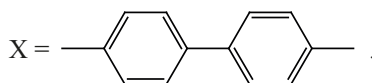


Схема 2



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (a), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d),  
4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (e), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (f), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (g), 4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (h).



наблюдается в случае соединений **3b–d**, а минимальная – для соединений **3e, h**. Интенсивность четвертой полосы – практически постоянная для всех формазанов, наблюдается только сдвиг максимума поглощения. Так, нитро- и цианогруппы сдвигают максимум в коротковолновую область (гипсохромный эффект), тогда как остальные заместители – метил- (**3b**), гидрокси- (**3c**), метокси- (**3d**), хлор- (**3f**) и бром- (**3g**) – в длинноволновую область (батохромный эффект).

Симметричные перхлораты 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 **4a–h** были получены реакцией формазанов **3a–h** с 37%-ным раствором формальдегида в присутствии HClO<sub>4</sub> в диоксане (схема 3).

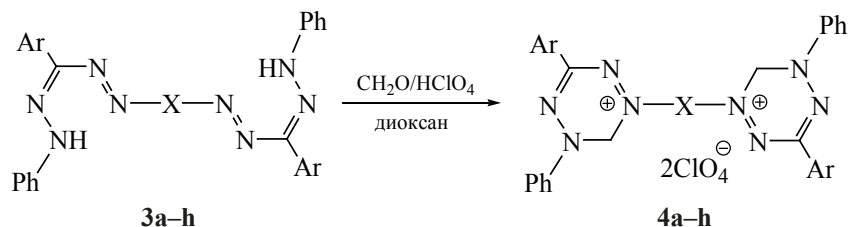
Перхлораты бис(5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) **4a–h** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы УФ, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектрами. Так, в УФ спектрах солей **4a–h** имеются 2 максимума поглощения в интервалах 202–214 и 255–265 нм, в ИК спектрах присутствуют по-

лосы поглощения, характерные для связей C=N (1600–1590 см<sup>-1</sup>), N=N (1490–1510 см<sup>-1</sup>), и интенсивные полосы поглощения, характерные для перхлорат-аниона (1090–1120 см<sup>-1</sup>). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются сигналы ароматических атомов водорода в области 7.34–8.17 м.д., в том числе 2 дуплетных сигнала ожидаемой интенсивности атомов водорода бифениленового фрагмента, а также синглетный сигнал CH<sub>2</sub>-группы фрагмента 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 в области 4.38–4.76 м.д. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **4a–h** имеются сигналы ароматических атомов углерода в области 125–143 м.д., а также сигнал углерода CH<sub>2</sub>-группы в области 68.1–70.2 м.д. Перхлораты бис(5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) **4a–h** представляют собой глубоко окрашенные кристаллические вещества от темно-синего до темно-коричневого цвета в зависимости от природы заместителя.

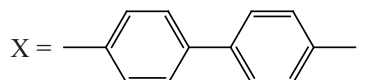
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записывали на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония)

Схема 3



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (a), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d),  
4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (e), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (f), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (g), 4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (h).



(400 и 100 МГц соответственно). Для соединений **2a–h** использовали ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (2.50 м.д. для ядер  $^1\text{H}$ , 39.50 м.д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ); для соединений **3a–h** –  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 м.д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.16 м.д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ); для соединений **4a–h** – смесь  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{CDCl}_3$  (объемное соотношение 3:1), внутренний стандарт – остаточные сигналы  $\text{CDCl}_3$  (7.26 м.д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.16 м.д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записывали сразу после растворения образца. ИК спектры получены в таблетках КВг на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 (ООО «Люмэкс», Россия). УФ спектры получены для метанольных растворов на двухлучевом УФ-ВИД спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu). Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Температуру плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: фенилгидразин солянокислый ( $\geq 98\%$ ), бензальдегид ( $\geq 98\%$ ), *n*-толуиловый альдегид ( $\geq 97\%$ ), 4-гидроксibenзальдегид ( $\geq 98\%$ ), анисовый альдегид ( $\geq 97.5\%$ ), 4-хлорбензальдегид ( $\geq 97\%$ ), 4-бромбензальдегид ( $\geq 99\%$ ), 4-нитробензальдегид ( $\geq 97\%$ ), 4-цианобензальдегид ( $\geq 98\%$ ), бензидин ( $\geq 98\%$ ) производства «Sigma-Aldrich». Растворители предварительно очищали перегонкой.

**Фенилгидразоны 2a–h** (общая методика). К раствору 4.34 г (0.03 моль) солянокислого фенилгидразина и 2.46 г безводного ацетата натрия в 70 мл воды добавляли при постоянном перемешивании небольшими порциями раствор 0.03 моль одного из альдегидов **1a–h** в 25 мл диоксана. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре  $\sim 40$ – $60$  мин. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре водой. Сушили на воздухе. Целевые продукты очищали перекристаллизацией.

**1-Бензилиден-2-фенилгидразин (2a)**. Получен из 3.18 г соединения **1a**. Выход 4.27 г (72.5%), т.пл.  $120$ – $121^\circ\text{C}$  (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3310

(N–H), 3056, 2916, 1633, 1597 с (C=N), 1521, 1489, 1258, 1135, 812, 758, 753, 692, 507. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.83 т ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.04 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.18–7.23 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.33 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.15 Гц), 7.57–7.66 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ , CH=N), 10.32 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 112.0 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 119.8 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 125.9 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 128.3 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 129.1 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 145.2 (CH=N). Найдено, %: C 79.56; H 6.16; N 14.27.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Вычислено, %: C 79.52; H 6.22; N 14.26.

**1-(4-Метилбензилиден)-2-фенилгидразин (2b)**. Получен из 3.60 г соединения **1b**. Выход 4.34 г (68.8%), т.пл.  $113$ – $114^\circ\text{C}$  (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3308 (N–H), 3024, 2918, 1596 с (C=N), 1503, 1256, 1131, 816, 748, 692. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.41 с ( $3\text{H}$ , Ar- $\text{CH}_3$ ), 6.81 т ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.10 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.20 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.15 Гц), 7.51–7.56 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.71 уш.с (1H, CH=N), 10.17 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.5 (Ar- $\text{CH}_3$ ), 112.8 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 120.0 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 126.3 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 129.4 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 129.5 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 132.6 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 144.9 (CH=N). Найдено, %: C 80.01; H 6.74; N 13.25.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Вычислено, %: C 79.97; H 6.71; N 13.32.

**1-(4-Гидроксibenзилиден)-2-фенилгидразин (2c)**. Получен из 3.66 г соединения **1c**. Выход 4.49 г (70.4%), т.пл.  $162$ – $164^\circ\text{C}$  (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3412 (O–H), 3297 (N–H), 3015, 1591 с (C=N), 1498, 1360, 1272 с, 1012 с, 823, 752, 690. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.69 т ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.5 Гц), 6.85 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.03 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.5 Гц), 7.18 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.5 Гц), 7.47 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.79 уш.с (1H, CH=N), 9.60 уш.с (1H, OH), 9.98 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 111.7 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 115.5 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 118.1 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 126.8 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 127.1 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 128.9 ( $2\text{C}_{\text{аром}}$ ), 137.1 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 157.6 (CH=N). Найдено, %: C 73.61; H 5.72; N 13.21.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 73.56; H 5.70; N 13.20.

**1-(4-Метоксибензилиден)-2-фенилгидразин (2d)**. Получен из 4.08 г соединения **1d**. Выход 4.88 г (71.9%), т.пл.  $135$ – $136^\circ\text{C}$  (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3305 (N–H), 3038, 2956, 1595 с (C=N), 1499, 1235 с, 1107, 1098 с, 823, 724. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.77 с ( $3\text{H}$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 6.71 т ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3 Гц), 6.95 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц),

7.02 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.2 Гц), 7.19 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.15 Гц), 7.58 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.83 уш.с (1H, CH=N), 10.13 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 112.3 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 114.6 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 118.8 ( $C_{\text{аром}}$ ), 127.5 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 129.0 ( $C_{\text{аром}}$ ), 129.5 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 137.1 ( $C_{\text{аром}}$ ), 146.1 ( $C_{\text{аром}}$ ), 159.8 (CH=N). Найдено, %: С 74.34; Н 6.21; N 12.35.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 74.31; Н 6.24; N 12.38.

**1-(4-Нитробензилиден)-2-фенилгидразин (2e).** Получен из 4.53 г соединения **1e**. Выход 5.43 г (75.0%), т.пл. 158–159°C (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3318 (N–H), 3038, 2956, 1601 с (C=N), 1538 о.с (асимм. NO<sub>2</sub>), 1499, 1351 с (симм. NO<sub>2</sub>), 1241, 1128, 1098, 823, 750. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.82 т ( $1H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.2 Гц), 7.15 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.25 т ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.2 Гц), 7.86 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.3 Гц), 7.92 с (1H, CH=N), 8.25 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 10.87 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 113.0 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 120.4 ( $C_{\text{аром}}$ ), 124.5 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 126.5 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 129.7 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 134.1 ( $C_{\text{аром}}$ ), 143.1 ( $C_{\text{аром}}$ ), 144.9 ( $C_{\text{аром}}$ ), 146.5 (CH=N). Найдено, %: С 64.75; Н 4.56; N 17.37.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 64.72; Н 4.60; N 17.42.

**1-(4-Хлорбензилиден)-2-фенилгидразин (2f).** Получен из 4.22 г соединения **1f**. Выход 5.35 г (77.2%), т.пл. 147–148°C (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3318 (N–H), 3025, 1593 с (C=N), 1454, 1241, 1128, 1095 с, 794, 490. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.76 т ( $1H_{\text{аром}}$ ,  $J$  6.9 Гц), 7.06 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.8 Гц), 7.21 т ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.7 Гц), 7.43 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.9 Гц), 7.66 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.9 Гц), 7.82 с ( $1H_{\text{аром}}$ , CH=N), 10.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 119.8 ( $C_{\text{аром}}$ ), 126.5 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 127.6 ( $C_{\text{аром}}$ ), 127.8 ( $C_{\text{аром}}$ ), 128.6 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 129.4 ( $C_{\text{аром}}$ ), 130.8 ( $C_{\text{аром}}$ ), 133.6 ( $C_{\text{аром}}$ ), 136.8 (CH=N). Найдено, %: С 67.71; Н 4.83; N 12.15.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 67.68; Н 4.81; N 12.14.

**1-(4-Бромбензилиден)-2-фенилгидразин (2g).** Получен из 5.55 г соединения **1g**. Выход 5.97 г (72.3%), т.пл. 139–140°C (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3315 (N–H), 3021, 1590 с (C=N), 1492, 1248, 1118, 1070 с, 823, 750. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.74 т ( $1H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.05 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.5 Гц), 7.17–7.25 м ( $4H_{\text{аром}}$ ), 7.65–7.86 м ( $4H_{\text{аром}}$ ), 7.85 с (1H, CH=N), 10.32 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 112.0 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 115.1 ( $C_{\text{аром}}$ ), 120.4 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 128.3 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 128.8 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 130.7

( $C_{\text{аром}}$ ), 136.3 ( $C_{\text{аром}}$ ), 140.1 ( $C_{\text{аром}}$ ), 142.4 (CH=N). Найдено, %: С 56.79; Н 4.01; N 10.16.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 56.75; Н 4.03; N 10.18.

**1-(4-Цианобензилиден)-2-фенилгидразин (2h).** Получен из 3.93 г соединения **1h**. Выход 4.72 г (71.1%), т.пл. 155–156°C (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3322 (N–H), 3037, 2950, 2234 (CN), 1598 с (C=N), 1463, 1239, 1119, 1009, 804. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.86 т ( $1H_{\text{аром}}$ ,  $J$  6.8 Гц), 7.14 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.15 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.8 Гц), 7.31–7.35 м ( $2H_{\text{аром}}$ ), 7.65 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 8.08 уш.с (1H, CH=N), 10.76 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 110.8 ( $C_{\text{аром}}$ ), 113.0 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 119.2 (CN), 121.0 ( $C_{\text{аром}}$ ), 126.2 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 129.4 ( $C_{\text{аром}}$ ), 132.4 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 134.4 ( $C_{\text{аром}}$ ), 139.4 ( $2C_{\text{аром}}$ ), 143.9 (CH=N). Найдено, %: С 76.06; Н 5.03; N 18.92.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ . Вычислено, %: С 76.00; Н 5.01; N 18.99.

**Формазаны 3a–h (общая методика).** Раствор 0.005 моль одного из фенилгидразонов **2a–h** и 0.88 г (0.022 моль) гидроксида натрия в 18 мл метанола охлаждали до  $-5^\circ\text{C}$ . Отдельно готовили дихлорид бис(диазония) из 0.46 г (0.0025 моль) бензидина, 1 мл концентрированной HCl и водного раствора нитрита натрия 0.38 г (0.005 моль) в 3 мл воды. Полученную суспензию дихлорида бис(диазония) при перемешивании и охлаждении добавляли к раствору одного из фенилгидразонов **2a–h**, не допуская повышения температуры выше  $5^\circ\text{C}$ . При этом реакционная смесь приобретала интенсивную тёмно-вишневую окраску. Реакционную смесь перемешивали при  $0^\circ\text{C}$  в течение 3 ч при температуре  $\sim 0^\circ\text{C}$ , а затем выдерживали 24 ч при  $5^\circ\text{C}$  в холодильнике. Затем реакционную смесь разбавляли 5 мл воды и осадок отфильтровывали. Формазаны **3a–h** очищали флеш-хроматографией на силикагеле, элюент – EtOAc–гексан, 1:4.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3,5-дифенилформазан) (3a).** Получен из 0.98 г соединения **2a**. Выход 0.88 г (58.8%), т.пл. 174–175°C (EtOAc–гексан, 1:2). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 204, 230, 298, 357. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3322 (N–H), 3042 (N–H), 2960, 1605, 1590 с (C=N), 1451 (N=N), 1239, 1119, 1009, 845. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 6.83 т ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.18–7.34 м ( $8H_{\text{аром}}$ ), 7.43–7.55 м ( $6H_{\text{аром}}$ ), 7.78–7.67 м ( $4H_{\text{аром}}$ ), 7.83 д ( $4H_{\text{аром}}$ ,  $J$

8.3 Гц), 8.16 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.15 Гц), 15.23 с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 117.5 (4C<sub>аром</sub>), 118.5 (4C<sub>аром</sub>), 124.8 (2C<sub>аром</sub>), 125.9 (4C<sub>аром</sub>), 126.5 (2C<sub>аром</sub>), 127.0 (4C<sub>аром</sub>), 127.3 (4C<sub>аром</sub>), 127.8 (2C<sub>аром</sub>), 128.9 (6C<sub>аром</sub>), 134.0 (2C<sub>аром</sub>), 139.1 (2C<sub>аром</sub>), 151.3 (2C, N=C=N). Найдено, %: С 76.18; Н 5.09; N 18.69. C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 76.23; Н 5.05; N 18.72.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[5-фенил-3-(*n*-голил)формаза] (3b).** Получен из 1.05 г соединения **2b**. Выход 0.90 г (57.4%), т.пл. 189–190°C (EtOAc–гексан, 1:2). УФ спектр, λ<sub>max</sub>, нм: 204, 234, 297, 366. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3320 (N–H), 3051 (N–H), 2960, 2894, 1602, 1590 с (C=N), 1450 (N=N), 1325, 1110, 845. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.23 с (6H, CH<sub>3</sub>), 6.74 т (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.12–7.27 м (8H<sub>аром</sub>), 7.34–7.48 м (6H<sub>аром</sub>), 7.55–7.68 м (4H<sub>аром</sub>), 7.75 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.3 Гц), 8.07 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 15.07 с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 21.3 (2C, CH<sub>3</sub>), 115.3 (4C<sub>аром</sub>), 121.1 (4C<sub>аром</sub>), 123.2 (2C<sub>аром</sub>), 124.3 (4C<sub>аром</sub>), 125.1 (4C<sub>аром</sub>), 126.2 (8C<sub>аром</sub>), 127.7 (4C<sub>аром</sub>), 129.2 (2C<sub>аром</sub>), 132.8 (2C<sub>аром</sub>), 139.5 (2C<sub>аром</sub>), 150.9 (2C, N=C=N). Найдено, %: С 76.69; Н 5.41; N 17.90. C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 76.65; Н 5.47; N 17.88.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[5-фенил-3-(4-гидроксифенил)формаза] (3c).** Получен из 1.06 г соединения **2c**. Выход 0.82 г (52.0%), т.пл. 191–192°C (EtOAc–гексан, 1:1). УФ спектр, λ<sub>max</sub>, нм: 209, 240, 305, 417. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3415 (O–H), 3384 (N–H), 3050 (N–H), 2972, 1604, 1596 с (C=N), 1499, 1457 (N=N), 1360, 1272 с, 1012 с, 874. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 6.85 т (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.06–7.19 м (6H<sub>аром</sub>), 7.27–7.45 м (6H<sub>аром</sub>), 7.60–7.70 м (4H<sub>аром</sub>), 7.81 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.3 Гц), 8.57 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 9.66 уш.с (2H, OH), 15.21 с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 115.3 (4C<sub>аром</sub>), 117.3 (4C<sub>аром</sub>), 122.2 (4C<sub>аром</sub>), 124.3 (2C<sub>аром</sub>), 125.1 (8C<sub>аром</sub>), 126.2 (4C<sub>аром</sub>), 127.4 (2C<sub>аром</sub>), 129.5 (2C<sub>аром</sub>), 135.7 (2C<sub>аром</sub>), 144.2 (2C<sub>аром</sub>), 154.1 (2C, N=C=N), 158.5 (2C<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 72.39; Н 4.81; N 17.80. C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 72.37; Н 4.79; N 17.77.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[(5-фенил-3-(4-метоксифенил)формаза] (3d).** Получен из 1.13 г соединения **2d**. Выход 0.90 г (57.5%), т.пл. 197–198°C (EtOAc–гексан, 1:2). УФ спектр,

λ<sub>max</sub>, нм: 209, 240, 304, 430. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3320 (N–H), 3051 (N–H), 2960, 2894, 1605, 1596 с (C=N), 1516, 1448 (N=N), 1335, 1267 с, 1029 с, 845. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 3.84 с (6H, CH<sub>3</sub>), 6.85–6.94 м (6H<sub>аром</sub>), 7.12–7.27 м (4H<sub>аром</sub>), 7.35–7.48 м (4H<sub>аром</sub>), 7.49–7.62 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.3 Гц), 7.87 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.3 Гц), 8.35 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 15.07 с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 56.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 113.8 (4C<sub>аром</sub>), 115.3 (4C<sub>аром</sub>), 120.3 (4C<sub>аром</sub>), 123.7 (2C<sub>аром</sub>), 124.8 (4C<sub>аром</sub>), 126.4 (4C<sub>аром</sub>), 129.1 (4C<sub>аром</sub>), 131.1 (4C<sub>аром</sub>), 138.3 (2C<sub>аром</sub>), 143.2 (2C<sub>аром</sub>), 154.2 (2C, N=C=N), 159.5 (2C<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 76.89; Н 5.31; N 17.09. C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 72.93; Н 5.20; N 17.01.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(4-нитрофенил)формаза] (3e).** Получен из 1.21 г соединения **2e**. Выход 0.88 г (51.1%), т.пл. 167–168°C (EtOAc–гексан, 1:1). УФ спектр, λ<sub>max</sub>, нм: 204, 226, 288, 346. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3318 (N–H), 3056 (N–H), 2924, 1626, 1585 с (C=N), 1508 о.с (асимм. NO<sub>2</sub>), 1470 (N=N), 1348 с (симм. NO<sub>2</sub>), 1249, 864. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7.33 т (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.8 Гц), 7.43 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 7.4 Гц), 7.52 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 7.4 Гц), 7.67–7.79 м (8H<sub>аром</sub>), 7.83 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.4 Гц), 8.33 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.4 Гц), 15.88 с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 114.7 (4C<sub>аром</sub>), 117.7 (4C<sub>аром</sub>), 122.9 (4C<sub>аром</sub>), 124.8 (2C<sub>аром</sub>), 126.0 (2C<sub>аром</sub>), 126.9 (8C<sub>аром</sub>), 128.0 (4C<sub>аром</sub>), 128.9 (2C<sub>аром</sub>), 131.6 (2C<sub>аром</sub>), 137.5 (2C<sub>аром</sub>), 140.5 (2C<sub>аром</sub>), 155.1 (2C, N=C=N). Найдено, %: С 66.31; Н 4.08; N 20.28. C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 66.27; Н 4.10; N 20.34.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[5-фенил-3-(4-хлорфенил)формаза] (3f).** Получен из 1.15 г соединения **2f**. Выход 0.92 г (55.1%), т.пл. 145–147°C (EtOAc–гексан, 1:2). УФ спектр, λ<sub>max</sub>, нм: 207, 238, 295, 359. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3318 (N–H), 3058, 3033 (N–H), 2927, 1609, 1583 с (C=N), 1501, 1465 (N=N), 1249, 1095 с, 794, 490. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7.27 т (2H, *J* 7.3 Гц), 7.36–7.49 м (8H<sub>аром</sub>), 7.55–7.71 м (8H<sub>аром</sub>), 7.77 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 6.8 Гц), 8.09 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 6.8 Гц), 15.55 с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 112.9 (4C<sub>аром</sub>), 118.5 (4C<sub>аром</sub>), 119.6 (4C<sub>аром</sub>), 126.9 (4C<sub>аром</sub>), 127.4 (4C<sub>аром</sub>), 127.7 (2C<sub>аром</sub>), 128.5 (2C<sub>аром</sub>), 129.3 (4C<sub>аром</sub>), 129.5 (2C<sub>аром</sub>), 133.5

( $2C_{аром}$ ), 136.0 ( $2C_{аром}$ ), 140.8 ( $2C_{аром}$ ), 151.4 ( $2C$ , N=C=N). Найдено (%): С 68.33; Н 4.27; N 16.80.  $C_{38}H_{28}Cl_2N_8$ . Вычислено, %: С 68.37; Н 4.23; N 16.78.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[5-фенил-3-(4-бромфенил)формазан] (3g).** Получен из 1.38 г соединения **2g**. Выход 1.15 г (60.8%), т.пл. 161–162°C (EtOAc–гексан, 1:1). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм: 208, 238, 290, 360. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3318 (N–H), 3050 (N–H), 3031, 2918, 1606, 1588 с (C=N), 1503, 1454 (N=N), 1242, 1065, 756. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.28 т ( $2H_{аром}$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.42–7.49 м ( $8H_{аром}$ ), 7.56–7.73 м ( $8H_{аром}$ ), 7.78 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.5 Гц), 8.04 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.5 Гц), 15.56 с ( $2H$ , NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 118.2 ( $4C_{аром}$ ), 119.3 ( $4C_{аром}$ ), 121.5 ( $4C_{аром}$ ), 126.7 ( $4C_{аром}$ ), 127.0 ( $4C_{аром}$ ), 127.8 ( $2C_{аром}$ ), 129.0 ( $2C_{аром}$ ), 129.3 ( $4C_{аром}$ ), 129.7 ( $2C_{аром}$ ), 131.3 ( $2C_{аром}$ ), 136.2 ( $2C_{аром}$ ), 140.7 ( $2C_{аром}$ ), 150.9 ( $2C$ , N=C=N). Найдено, %: С 60.37; Н 3.75; N 14.85.  $C_{38}H_{28}Br_2N_8$ . Вычислено, %: С 60.33; Н 3.73; N 14.81.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[5-фенил-3-(4-цианофенил)формазан] (3h).** Получен из 1.11 г соединения **2h**. Выход 0.85 г (52.3%), т.пл. 153–154°C (EtOAc–гексан, 1:1). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм: 204, 229, 272, 344. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3318 (N–H), 3050 (N–H), 2910, 2215 (CN), 1610, 1590 (C=N), 1506, 1459 (N=N), 1235, 978, 756. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.99 т ( $2H_{аром}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.28–7.53 м ( $8H_{аром}$ ), 7.61–7.77 м ( $8H_{аром}$ ), 7.84 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.0 Гц), 8.28 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.0 Гц), 15.88 с ( $2H$ , NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 109.5 ( $2C$ , CN), 117.7 ( $4C_{аром}$ ), 118.8 ( $4C_{аром}$ ), 119.8 ( $2C_{аром}$ ), 124.9 ( $2C_{аром}$ ), 126.2 ( $4C_{аром}$ ), 127.9 ( $4C_{аром}$ ), 128.6 ( $4C_{аром}$ ), 131.3 ( $2C_{аром}$ ), 134.4 ( $4C_{аром}$ ), 139.0 ( $2C_{аром}$ ), 140.4 ( $2C_{аром}$ ), 140.9 ( $2C_{аром}$ ), 153.7 ( $2C$ , N=C=N). Найдено, %: С 74.12; Н 4.31; N 21.61.  $C_{40}H_{28}N_{10}$ . Вычислено, %: С 74.06; Н 4.35; N 21.59.

**Перхлораты 4a–h (общая методика).** К раствору 0.001 моль одного из формазанов **3a–h** в 10 мл диоксана при перемешивании добавляли 2 мл 37%-ного раствора формальдегида и нагревали до 50°C до полного растворения формазана. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли по каплям 0.5 мл 70%-го  $HClO_4$ . Реакционную смесь перемешивали

до полного израсходования исходного формазана (контроль по ТСХ; примерно от 40 до 100 мин), при этом раствор изменял цвет от темно-красного до темно-синего или темно-фиолетового. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 2 мл воды, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром (3×5 мл).

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) перхлорат (4a).** Получен из 0.60 г соединения **3a**. Выход 0.438 г (51.9%), т.пл. 223°C (с разл.) (диоксан– $H_2O$ ). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм: 205, 258. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1598 (C=N), 1499 (N=N), 1256, 1100 о.с ( $ClO_4$ ), 623. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CF_3COOH-CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 4.38 с ( $4H$ ,  $CH_2$ ), 7.34 т ( $2H_{аром}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.49–7.60 м ( $6H_{аром}$ ), 7.63 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.82–8.00 м ( $8H_{аром}$ ), 8.02 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.2 Гц), 8.13 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  7.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CF_3COOH-CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 68.9 ( $2C$ ,  $CH_2$ ), 121.8 ( $4C_{аром}$ ), 124.7 ( $6C_{аром}$ ), 126.8 ( $2C_{аром}$ ), 127.1 ( $4C_{аром}$ ), 128.9 ( $6C_{аром}$ ), 129.2 ( $4C_{аром}$ ), 129.3 ( $4C_{аром}$ ), 139.0 ( $2C_{аром}$ ), 142.4 ( $2C_{аром}$ ), 146.4 ( $2C_{аром}$ ), 152.3 ( $2C$ , N=C=N). Найдено, %: С 58.39; Н 3.97; N 13.65.  $C_{40}H_{32}N_8 \cdot 2ClO_4$ . Вычислено, %: С 58.33; Н 3.92; N 13.60.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[5-фенил-3-(*n*-толил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] перхлорат (4b).** Получен из 0.63 г соединения **3b**. Выход 0.485 г (57.0%), т.пл. 235°C (с разл.) (диоксан– $H_2O$ ). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм: 207, 260. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2967, 1597 (C=N), 1493 (N=N), 1252, 1098 о.с ( $ClO_4$ ), 620. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CF_3COOH-CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.25 с ( $6H$ ,  $CH_3$ ), 4.44 с ( $4H$ ,  $CH_2$ ), 7.19 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.0 Гц), 7.37 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  11.2 Гц), 7.42 д.д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.2, 7.9 Гц), 7.57 т ( $2H_{аром}$ ,  $J$  7.9 Гц), 7.78 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.98–8.06 м ( $4H_{аром}$ ), 8.17 д ( $4H_{аром}$ ,  $J$  8.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CF_3COOH-CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 26.1 ( $2C$ ,  $CH_3$ ), 68.1 ( $2C$ ,  $CH_2$ ), 121.8 ( $4C_{аром}$ ), 124.7 ( $6C_{аром}$ ), 126.8 ( $2C_{аром}$ ), 127.1 ( $4C_{аром}$ ), 127.5 ( $6C_{аром}$ ), 129.0 ( $4C_{аром}$ ), 129.4 ( $4C_{аром}$ ), 139.1 ( $2C_{аром}$ ), 143.1 ( $2C_{аром}$ ), 147.0 ( $2C_{аром}$ ), 153.0 ( $2C$ , N=C=N). Найдено, %: С 59.29; Н 4.27; N 13.15.  $C_{42}H_{36}N_8 \cdot 2ClO_4$ . Вычислено, %: С 59.23; Н 4.26; N 13.16.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[3-(4-гидроксифенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] перхлорат (4c).** Получен из 0.63 г со-

единения **3с**. Выход 0.444 г (52.0%), т.пл. 206°C (с разл.) (диоксан–H<sub>2</sub>O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 212, 264. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3450 (ОН), 1602 (C=N), 1499 (N=N), 1252, 1103 о.с (ClO<sub>4</sub>), 620. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 4.59 с (4H, CH<sub>2</sub>), 7.09 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 7.6 Гц), 7.56 т (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.9 Гц), 7.42 д.д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.78 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.96–8.09 м (12H<sub>аром</sub>), 9.58 уш.с (2H, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 68.1 (2C, CH<sub>2</sub>), 116.3 (4C<sub>аром</sub>), 121.8 (4C<sub>аром</sub>), 124.7 (6C<sub>аром</sub>), 126.9 (2C<sub>аром</sub>), 128.0 (4C<sub>аром</sub>), 128.5 (4C<sub>аром</sub>), 129.5 (4C<sub>аром</sub>), 139.3 (2C<sub>аром</sub>), 142.4 (2C<sub>аром</sub>), 147.1 (2C<sub>аром</sub>), 152.9 (2C<sub>аром</sub>), 158.2 (2C, N–C=N). Найдено, %: С 56.58; Н 3.72; N 13.05. C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·2ClO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 56.61; Н 3.77; N 13.09.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[3-(4-метоксифенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] перхлорат (4d)**. Получен из 0.66 г соединения **3d**. Выход 0,494 г (56.0%), т.пл. 209°C (с разл.) (диоксан–H<sub>2</sub>O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 214, 265. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2965, 1601 (C=N), 1500 (N=N), 1252, 1104 о.с (ClO<sub>4</sub>), 1033, 840. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3.78 с (6H, ОСН<sub>3</sub>), 4.38 с (4H, CH<sub>2</sub>), 7.34 т (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2 Гц), 7.49–7.60 м (6H<sub>аром</sub>), 7.61 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2 Гц), 7.82–8.00 м (4H<sub>аром</sub>), 8.02 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2 Гц), 8.13 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 7.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 55.5 (2C, ОСН<sub>3</sub>), 68.1 (2C, CH<sub>2</sub>), 114.9 (4C<sub>аром</sub>), 121.8 (4C<sub>аром</sub>), 124.7 (6C<sub>аром</sub>), 126.8 (2C<sub>аром</sub>), 128.3 (4C<sub>аром</sub>), 129.2 (4C<sub>аром</sub>), 129.3 (4C<sub>аром</sub>), 139.4 (2C<sub>аром</sub>), 143.3 (2C<sub>аром</sub>), 147.1 (2C<sub>аром</sub>), 152.9 (2C<sub>аром</sub>), 160.4 (2C, N–C=N). Найдено, %: С 57.59; Н 4.13; N 12.65. C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·2ClO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 57.55; Н 4.10; N 12.68.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] перхлорат (4е)**. Получен из 0.69 г соединения **3е**. Выход 0.511 г (56.0%), т.пл. 209°C (с разл.) (диоксан–H<sub>2</sub>O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 202, 255. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1604 (C=N), 1547 с (асимм. NO<sub>2</sub>), 1506 (N=N), 1355 с (симм. NO<sub>2</sub>), 1248, 1112 о.с (ClO<sub>4</sub>), 853. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 4.53 с (4H, CH<sub>2</sub>), 7.43 д.д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.57 т (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.9, 1.6 Гц), 7.78 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.88–7.96 м (8H<sub>аром</sub>), 8.03 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 8.16 д (4H<sub>аром</sub>,

*J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 70.2 (2C, CH<sub>2</sub>), 117.3 (4C<sub>аром</sub>), 121.8 (4C<sub>аром</sub>), 124.6 (4C<sub>аром</sub>), 124.7 (2C<sub>аром</sub>), 126.2 (4C<sub>аром</sub>), 126.8 (2C<sub>аром</sub>), 129.2 (8C<sub>аром</sub>), 139.4 (2C<sub>аром</sub>), 140.5 (2C<sub>аром</sub>), 143.3 (2C<sub>аром</sub>), 148.4 (2C<sub>аром</sub>), 155.9 (2C, N–C=N). Найдено, %: С 53.09; Н 3.23; N 15.35. C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>·2ClO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 53.02; Н 3.25; N 15.33.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[3-(4-хлорфенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] перхлорат (4f)**. Получен из 0.67 г соединения **3f**. Выход 0.402 г (45.2%), т.пл. 225°C (с разл.) (диоксан–H<sub>2</sub>O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 213, 264. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1598 (C=N), 1496 (N=N), 1099 о.с (ClO<sub>4</sub>), 781, 495. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 4.42 с (4H, CH<sub>2</sub>), 7.42 д.д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.51–7.59 м (6H<sub>аром</sub>), 7.78 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.96–8.05 м (12H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 70.2 (2C, CH<sub>2</sub>), 121.8 (4C<sub>аром</sub>), 124.6 (6C<sub>аром</sub>), 126.8 (2C<sub>аром</sub>), 128.1 (4C<sub>аром</sub>), 129.1 (8C<sub>аром</sub>), 129.8 (4C<sub>аром</sub>), 135.7 (2C<sub>аром</sub>), 139.4 (2C<sub>аром</sub>), 143.3 (2C<sub>аром</sub>), 148.1 (2C<sub>аром</sub>), 152.91 (2C, N–C=N). Найдено, %: С 53.79; Н 3.34; N 12.58. C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>·2ClO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 53.83; Н 3.38; N 12.55.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[3-(4-бромфенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] перхлорат (4g)**. Получен из 0.75 г соединения **3g**. Выход 0.473 г (48.2%), т.пл. 231°C (с разл.) (диоксан–H<sub>2</sub>O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 212, 261. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1597 (C=N), 1495 (N=N), 1096 о.с (ClO<sub>4</sub>), 674. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 4.53 с (4H, CH<sub>2</sub>), 7.42 д.д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.56 т (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.9 Гц), 7.67 д (4H, *J* 8.7 Гц), 7.78 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.96–8.11 м (12H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 70.2 (2C, CH<sub>2</sub>), 121.8 (4C<sub>аром</sub>), 124.6 (6C<sub>аром</sub>), 126.8 (2C<sub>аром</sub>), 128.1 (4C<sub>аром</sub>), 129.1 (8C<sub>аром</sub>), 129.8 (4C<sub>аром</sub>), 135.7 (2C<sub>аром</sub>), 139.4 (2C<sub>аром</sub>), 143.3 (2C<sub>аром</sub>), 148.1 (2C<sub>аром</sub>), 152.9 (2C, N–C=N). Найдено, %: С 48.89; Н 3.11; N 12.48. C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>8</sub>·2ClO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 48.95; Н 3.08; N 11.42.

**1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[3-(4-цианофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] перхлорат (4h)**. Получен из 0.65 г соединения **3h**. Выход 0.450 г (51.5%), т.пл. 235°C (с разл.) (диоксан–H<sub>2</sub>O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 208,



253. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2247 (CN), 1601 (C=N), 1499 (N=N), 1099 о.с (ClO<sub>4</sub>), 871. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 4.76 с (4H, CH<sub>2</sub>), 7.42 д.д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.78 д (4H<sub>аром</sub>, *J* 8.8 Гц), 7.56 т (2H<sub>аром</sub>, *J* 7.9 Гц), 7.97–8.12 м (16H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>COOH–CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 69.8 (2C, CH<sub>2</sub>), 112.3 (2C<sub>аром</sub>), 118.5 (2C, CN), 121.8 (4C<sub>аром</sub>), 124.6 (4C<sub>аром</sub>), 126.8 (2C<sub>аром</sub>), 127.3 (4C<sub>аром</sub>), 129.2 (8C<sub>аром</sub>), 132.1 (4C<sub>аром</sub>), 139.5 (2C<sub>аром</sub>), 143.3 (2C<sub>аром</sub>), 146.4 (2C<sub>аром</sub>), 152.9 (2C, N=C=N). Найдено, %: C 57.78; H 3.42; N 16.07. C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>N<sub>10</sub>·2ClO<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 57.74; H 3.46; N 16.03.

### ВЫВОДЫ

Разработан удобный двухстадийный синтез 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-арил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния) перхлоратов, исходя из фенилгидразонов замещенных бензальдегидов и дихлорида бис(диазония) бензидина.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кострюков Сергей Геннадьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1774-0836>

Тезикова Вероника Сергеевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1041-101X>

Козлов Артур Шамилович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6245-2414>

Мастерова Юлия Юрьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5844-1576>

Идрис Тулфикар Джасим Идрис, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9377-1845>

Алалван Дхургхам Хани Кадхим, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4928-5233>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mariappan G., Korim R., Joshi N.M., Alam F., Hazarika R., Kumar D., Uriah T. *J. Adv. Pharm. Technol. Res.* **2010**, *1*, 396–400. doi 10.4103/0110-5558.76438
- Desai K.G., Desai K.R. *J. Heterocycl. Chem.* **2006**, *43*, 1083–1089. doi 10.1002/jhet.5570430440
- Babu A.N., Nadendla R.R. *Asian J. Chem.* **2011**, *23*, 1349–1352.

- Saharan V.D., Mahajan S.S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 808–815. doi 10.1016/j.bmcl.2017.01.026
- Abdul-Reda N.A., Ameer S.R.A., Jihad R.S. *J. Pharm. Sci. Res.* **2018**, *10*, 983–988.
- Sah P., Bidawat P., Seth M., Gharu C.P. *Arab. J. Chem.* **2014**, *7*, 181–187. doi 10.1016/j.arabj.2010.10.023
- Shakir A., Adnan S. *Int. J. Pharm. Qual. Assur.* **2020**, *11*, 53–59. doi 10.25258/ijpqa.11.1.8
- Mariappan G., Korim R., Joshi N.M., Alam F., Hazarika R., Kumar D., Uriah T. *J. Adv. Pharm. Technol. Res.* **2010**, *1*, 396–400. doi 10.4103/0110-5558.76438
- Khalifa M.E., Elkhawass E.A., Pardede A., Ninomiya M., Tanaka K., Koketsu M. *Monatsh. Chem.* **2018**, *149*, 2195–2206. doi 10.1007/s00706-018-2302-z
- Bhardwaj S.D. *Asian J. Chem.* **1998**, *10*, 32–42.
- Turkoglu G., Akkoç S. *ChemistrySelect.* **2020**, *5*, 13469–13476. doi 10.1002/slct.202003498
- Plumb J.A., Milroy R., Kaye S.B. *Cancer Res.* **1989**, *49*, 4435–4440.
- Denizot F., Lang R. *J. Immunol. Methods.* **1986**, *89*, 271–277. doi 10.1016/0022-1759(86)90368-6
- Nga N.T.H., Ngoc T.T.B., Trinh N.T.M., Thuoc T.L., Thao D.T.P. *Anal. Biochem.* **2020**, *610*, ID 113937. doi 10.1016/j.ab.2020.113937
- Cole S.P.C. *Cancer Chemoth. Pharm.* **1986**, *17*, 259–263. doi 10.1007/BF00256695
- Henriques C., Moreira T.L.B., Maia-Brigagão C., Henriques-Pons A., Carvalho T.M.U., De Souza W. *Anal. Methods.* **2011**, *3*, 2148–2155. doi 10.1039/C1AY05219E
- Tezcan H., Uzluk E., Aksu M.L. *Spectrochim. Acta A.* **2008**, *70*, 973–982. doi 10.1016/j.saa.2007.10.010
- Uchiumi A., Takatsu A., Tanaka H. *Anal. Sci.* **1991**, *7*, 459–462. doi 10.2116/analsci.7.459
- Kuhn R., Trischman H. *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 457–479. doi 10.1007/BF00901311
- Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 701–734. doi 10.1070/RC2013v082n08ABEH004341
- Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Tsmokalyuk A.N., Chupakhin O.N. *Russ. Chem. Bull.* **2020**, *69*, 1203–1222. doi 10.1007/s11172-020-2892-6
- Katritzky A.R., Belyakov S.A. *Synthesis.* **1997**, 17–19. doi 10.1055/s-1997-1516
- Katritzky A.R., Belyakov S.A., Denisko O.V., Maran U., Dalal N.S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1998**, 611–616. doi 10.1039/a707561h
- Kostruykov S.G., Chernyaeva O.Y., Tanaseichuk B.S., Kozlov A.Sh., Pryanichnikova M.K., Burtasov A.A.

*Russ. Chem. Bull.* **2020**, *69*, 1321–1328. doi 10.1007/s11172-020-2905-5

25. Kostryukov S.G., Balandina A.V., Kozlov A.S., Kraynov E.V., Pryanichnikova M.K., Chernyaeva O.Y.,

Akhmatova A.A., Lukshina Y.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 341–351. doi 10.1134/S1070363220030044

26. Turkoglu G., Akkoç S. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1211*, ID 128028. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128028

## Synthesis of 1,1'-([1,1'-Biphenyl]diyl-4,4')bis(3-aryl-5-phenylformazans) and 1,1'-([1,1'-Biphenyl]diyl-4,4')bis(3-aryl-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium-1) Perchlorates

S. G. Kostryukov\*, V. S. Tezikova, A. Sh. Kozlov, Yu. Yu. Masterova,  
T. D. I. Idris, and D. H. K. Alalvan

*National Research Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 Russia*

*\*e-mail: kostryukov\_sg@mail.ru*

Received April 19, 2021; revised April 26, 2021; accepted April 27, 2021

New bis-formazans and bis-(5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium-1) perchlorates were obtained in high yields under mild conditions. 1,1'-([1,1'-biphenyl]diyl-4,4')bis(3-aryl-5-phenylformazans) were synthesized by reactions of diazo coupling of phenylhydrazones of *p*-substituted benzaldehydes with benzidine diazonium salts. 1,1'-([1,1'-Biphenyl]diyl-4,4')bis(3-aryl-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium-1) perchlorates were obtained from bis-formazans by reaction with formalin and perchloric acid in dioxane. The structure of bis-formazans and 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium-1 perchlorates was confirmed by elemental analysis, UV, IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra.

**Keywords:** bis-formazans, diazo coupling, bis-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium, perchlorate