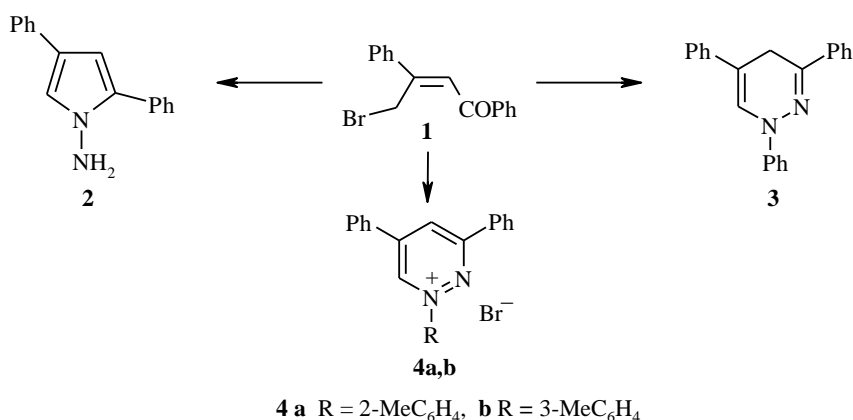


## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\gamma$ -БРОМДИПНОНА С ГИДРАЗИНАМИ

**Ключевые слова:**  $\gamma$ -бромдипнон, бромиды 1,3,5-триарилпиридазиния, 2,4-дифенил-1Н-пиррол-1-амин, 1,3,5-трифенил-1,4-дигидропиридазин.

1,3-Дифенил-4-бром-2-бутен-1-он ( $\gamma$ -бромдипнон) (**1**) легко взаимодействует с аминами с образованием N-замещенных производных 2,4-дифенилпиррола [1, 2]. Реакции гидразинов с  $\gamma$ -галогенкарбонильными соединениями, в зависимости от их строения, приводят к производным N-аминопиррола [3] либо пиридазина [4]. Нами обнаружено, что при нагревании  $\gamma$ -бромдипнона **1** с гидразингидратом в спирте образуется 2,4-дифенил-1Н-пиррол-1-амин (**2**), а при взаимодействии с арилгидразинами в тех же условиях – 1-арил-1,4-дигидропиридазины или соли 1-арил-1-пиридазиния, причем характер продуктов зависит от природы заместителей в бензольном цикле. Так, при непродолжительном нагревании (15 мин) смеси **1** с фенилгидразином получен 1,3,5-трифенил-1,4-дигидропиридазин (**3**), а с 1-(2-метилфенил)- и 1-(3-метилфенил)гидразином – бромиды 1-арил-3,5-дифенил-1-пиридазиния **4a,b**. Строение продуктов реакций **2–4** установлено спектральными методами. Убедительные доказательства структуры соединений **3** и **4** получены с помощью методов гомоядерной (COSY и NOESY) и гетероядерной (HMBC и HMQC) двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР.



Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на приборе Mercury 400 (Varian) в ДМСО-d<sub>6</sub> (400 МГц), внутренний стандарт ТМС.

**2,4-Дифенил-1Н-пиррол-1-амин (2).** Смесь 1 г (3.32 ммоль)  $\gamma$ -бромдипнона и 2.6 мл гидразингидрата (80%) в 50 мл этанола нагревают до полного растворения  $\gamma$ -бромдипнона и выдерживают при комнатной температуре 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом. Выход: 0.47 г (61%). Т. пл. 143–145 °С (из *i*-PrOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.70 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-2',6'); 7.47 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-2'',6''); 7.34 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-3',5'); 7.26 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-3'',5''); 7.20 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-4'); 7.15 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 1.6, H-5); 7.07 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-4''); 6.46 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 1.6, H-3); 5.76 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 82.34; Н 6.12; N 11.88. С<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 82.02; Н 6.02; N 11.96.

**1,3,5-Трифенил-1,4-дигидропиридазин (3).** Смесь 1 г (3.32 ммоль)  $\gamma$ -бромдипнона и 0.33 мл (3.32 ммоль) фенилгидразина кипятят 15 мин. Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход 0.63 г (61%). Т. пл. 131–133 °С (из EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.00 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-2'',6''); 7.72 (1H, с, H-6); 7.66 (4H, м, H-2',6',2'',6''); 7.50–7.36 (7H, м, H-3',5', H-3''–H-5'', H-3''',5'''); 7.24 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-4'''); 7.04 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-4'); 3.64 (2H, с, C<sub>(4)</sub>H<sub>2</sub>). Найдено, %: С 85.41; Н 5.93; N 8.99. С<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 85.13; Н 5.85; N 9.03.

**Бромиды 1-арил-3,5-дифенил-1-пиридазиния (4a,b).** Смесь 0.53 г (3.32 ммоль) гидрохлорида 1-(2-метилфенил)- или 1-(3-метилфенил)гидразина и 0.28 г (3.32 ммоль) NaHCO<sub>3</sub> в 50 мл этанола нагревают 10 мин и отфильтровывают твердый остаток. К фильтрату прибавляют 1 г (3.32 ммоль)  $\gamma$ -бромдипнона и кипятят смесь 30 мин. Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из AcOH.

**Соединение 4a.** Выход 0.6 г (45%). Т. пл. 275–277 °С (разл., из AcOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 10.59 (1H, с, H-6); 9.56 (1H, с, H-4); 8.42 (4H, м, H-2'',6'',2''',6'''); 7.97 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-6'); 7.70–7.56 (9H, м, H-3'–H-5', H-3''–H-5'', H-3'''–H-5'''); 2.41 (3H, с, CH<sub>3</sub>). Найдено, %: Br 19.85; N 6.94. С<sub>23</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>. Вычислено, %: Br 19.81; N 6.95.

**Соединение 4b.** Выход 0.53 г (40%). Т. пл. 260–263 °С (разл., из AcOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 10.59 (1H, с, H-6); 9.49 (1H, с, H-4); 8.43 (4H, м, H-2'',6'',2''',6'''); 8.14 (1H, с, H-2'); 8.09 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-6'); 7.71–7.60 (8H, м, H-4',5', H-3''–H-

5", Н-3""–Н-5""); 2.59 (3Н, с, СН<sub>3</sub>). Найдено, %: Вr 19.79; N 6.93. С<sub>23</sub>Н<sub>19</sub>ВrN<sub>2</sub>. Вычислено, %: Вr 19.81; N 6.95.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко, *ХГС*, 848 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 741 (2006)].
2. A. Padwa, R. Gruber, D. Pashayan, *J Org. Chem.*, **23**, 454 (1968).
3. Р. А. Гаджалы, В. М. Федосеев, Н. А. Неткачева, Ч. Н. Ахмедов, М. Ш. Султанова, *ХГС*, 998 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 837 (1989)].
4. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, А. П. Терентьев, С. И. Милованова, *ЖОХ*, **29**, 93 (1959).

**Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко**

Национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Киев 01033, Украина  
e-mail: [potikha\\_l@mail.ru](mailto:potikha_l@mail.ru)

Поступило 10.11.2006

ХГС. – 2007. – № 4. – С. 626