

Р. А. Хачатрян, Р. Дж. Хачикян, Н. В. Карамян,  
Г. А. Паносян, М. Г. Инджикян

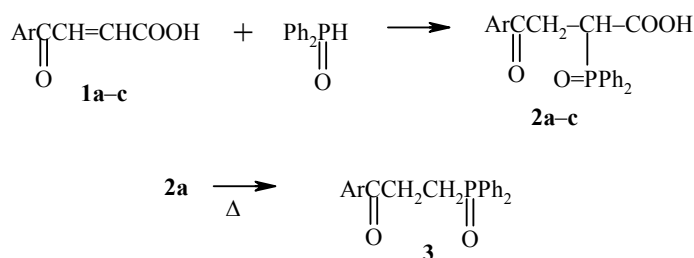
СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ  
β-АРОИЛ-α-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Установлено, что дифенилфосфиноксид гладко реагирует с β-ароилакриловыми кислотами с образованием β-ароил-α-дифенилфосфорилпропионовых кислот, циклизующихся под действием гидросиламина, гидразингидрата и хлоргидрата фенилгидразина в фосфопроизводные дигидрооксазинона и тетрагидропиридазинона соответственно. Показано, что имидазол может служить в качестве нуклеофильной защиты для синтеза производных дигидропиридазинона из β-ароилакриловых кислот.

**Ключевые слова:** β-ароилакриловые кислоты, дигидропиридазины, дифенилфосфиноксид, дифенилфосфорилдигидрооксазины, дифенилфосфорилтетрагидропиридазины, имидазол, пиразолинкарбоновые кислоты.

Ароилакриловые кислоты благодаря своей высокой электрофильности легко реагируют с нуклеофилами, в том числе с первичными и вторичными аминами, но, как было показано одним из нас, не взаимодействуют с диэтилфосфитом в отсутствие катализаторов. Реакцию удалось осуществить в спиртовом растворе этилата натрия или в условиях межфазного катализа [1]. Вывод о порядке присоединения был сделан по аналогии с реакцией с аминами и на основании результатов квантово-химических расчетов [2].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ароилакриловых кислот **1a–c** с дифенилфосфиноксидом. Установлено, что реакция гладко протекает при нагревании реагентов и с высокими выходами (70–81%, табл. 1) образуются продукты присоединения **2a–c**. Строение последних установлено на основании исключительного образования при декарбоксилировании кислоты **2a** β-(бензоилэтил)дифенилфосфиноксида (**3**), а не изомерного ему α-(бензоилэтил)дифенилфосфиноксида:



Здесь и далее: **a** Ar = Ph, **b** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4, **c** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4

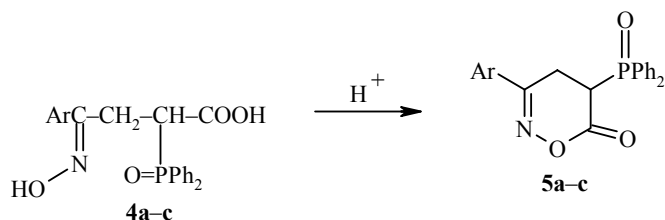
## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	Н	Р		
<b>2a</b>	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P	<u>69.79</u>	<u>4.98</u>	–	<u>8.16</u>	154–155	81
		69.84	5.03		8.20		
<b>2b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	<u>70.36</u>	<u>5.28</u>	–	<u>7.93</u>	190–192	70.5
		71.41	5.36		7.91		
<b>2c</b>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> BrO <sub>4</sub> P	<u>57.72</u>	<u>3.89</u>	–	<u>6.81</u>	204–205	76.5
		57.76	3.94		6.78		
<b>3</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> PO <sub>2</sub>	<u>75.38</u>	<u>5.71</u>	–	<u>9.32</u>	131–133	48
		75.45	5.69		9.28		
<b>4a</b>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> P	<u>67.21</u>	<u>5.11</u>	<u>3.49</u>	<u>7.88</u>	211–212	81.5
		67.17	5.09	3.56	7.89		
<b>4b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> P	<u>67.79</u>	<u>5.39</u>	<u>3.46</u>	<u>7.67</u>	214–216	87.3
		67.81	5.41	3.44	7.62		
<b>4c</b>	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> BrNO <sub>4</sub> P	<u>55.89</u>	<u>3.98</u>	<u>3.01</u>	<u>6.54</u>	210–211	76
		55.93	4.03	2.96	6.57		
<b>5a</b>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> P	<u>70.43</u>	<u>4.69</u>	<u>3.76</u>	<u>8.30</u>	172–173	54
		70.40	4.80	3.73	8.27		
<b>5b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub> P	<u>70.91</u>	<u>5.09</u>	<u>3.58</u>	<u>7.89</u>	179–180	52
		70.95	5.14	3.60	7.97		
<b>5c</b>	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> BrNO <sub>3</sub> P	<u>57.98</u>	<u>3.79</u>	<u>3.12</u>	<u>6.85</u>	176–177	71
		58.15	3.74	3.08	6.83		
<b>6a</b>	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	<u>70.54</u>	<u>5.11</u>	<u>7.46</u>	<u>8.26</u>	240–241	57.7
		70.59	5.08	7.49	8.29		
<b>6b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	<u>71.17</u>	<u>5.39</u>	<u>7.19</u>	<u>7.94</u>	231–232	78.6
		71.13	5.41	7.22	7.99		
<b>6c</b>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	<u>58.26</u>	<u>3.94</u>	<u>6.16</u>	<u>6.82</u>	245–246	65.7
		58.28	3.97	6.18	6.84		
<b>7a</b>	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	<u>74.62</u>	<u>5.09</u>	<u>6.18</u>	<u>6.84</u>	201–203	93.1
		74.66	5.11	6.22	6.88		
<b>7b</b>	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	<u>74.96</u>	<u>5.35</u>	<u>6.00</u>	<u>6.68</u>	195–197	78
		75.00	5.39	6.03	6.68		
<b>7c</b>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	<u>63.49</u>	<u>4.09</u>	<u>5.27</u>	<u>5.89</u>	204–205	74.4
		63.52	4.16	5.29	5.86		
<b>9b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	<u>70.93</u>	<u>5.29</u>	<u>14.95</u>	–	242–243	64.5
		70.97	5.37	5.05			
<b>9c</b>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> BrN <sub>2</sub> O	<u>47.76</u>	<u>2.81</u>	<u>11.14</u>	–	235–237	51.6
		47.81	2.79	11.15			
<b>10a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>63.12</u>	<u>5.29</u>	<u>14.72</u>	–	203–204	53.1
		63.15	5.26	14.74			
<b>10b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>64.74</u>	<u>5.89</u>	<u>13.69</u>	–	173–175	56.2
		64.71	5.88	13.72			
<b>10c</b>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>44.59</u>	<u>3.38</u>	<u>10.42</u>	–	205–206	46.3
		44.61	3.35	10.41			

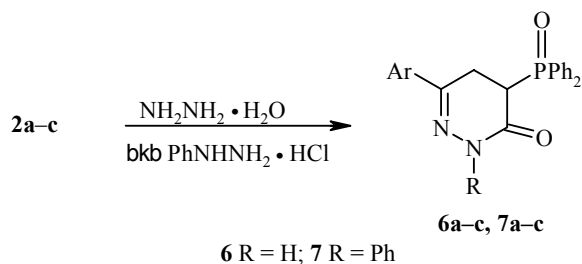
Известно, что гетероциклические соединения с атомом фосфора в бо-

ковой цепи обладают высокой биологической активностью и относятся к пестицидам нового поколения.

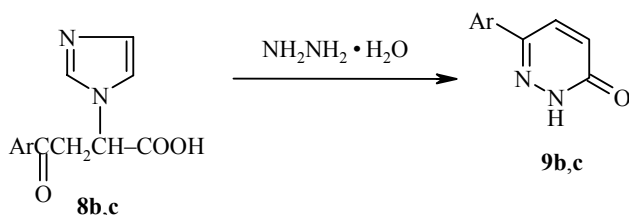
С целью перехода к соединениям указанного типа нами были получены оксимы **4a–c** синтезированных β-ароил-α-дифенилфосфорилпропионовых кислот **2a–c** и осуществлена их гетероциклизация нагреванием с каталитическим количеством серной кислоты. В результате образовались фосфопродукты 3-арил-4,5-дигидрооксазин-1,2-она-6 **5a–c** с выходами 52–71% (табл. 1).



Сходно построенные 6-арил-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 **6a–c** и **7a–c** были получены нагреванием тех же α-фосфорилароилпропионовых кислот **2a–c** с гидразингидратом или хлоргидратом фенилгидразина соответственно.



Интересные результаты были получены нами при кипячении с водным раствором гидразина синтезированных одним из нас ранее [3] β-ароил-α-(N-имидазолил)пропионовых кислот **8b,c**: вместо ожидаемых аминотетрагидропиридазинов продуктами реакции оказались 6-арил-2,3-дигидропиридазины-3 **9b,c**.



Т а б л и ц а 2

**Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}^*$ ,  $^{31}\text{P}^{**}$  синтезированных соединений**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)***
1	2
<b>2a</b>	12.35 (1H, уш. с, CO <sub>2</sub> H), 7.91 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.40–7.58 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.26 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.5$ , $J_2 = 11.0$ , $J_3 = 2.7$ , CH), 3.81 (1H, д. д. д, $J_1 = 18.3$ , $J_2 = 11.0$ , $J_3 = 5.4$ , CH <sub>2</sub> ), 3.03 (1H, д. д. д, $J_1 = 18.3$ , $J_2 = 9.0$ , $J_3 = 2.8$ , CH <sub>2</sub> )
<b>2b</b>	12.37 (1H, уш. с, COOH), 7.90 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.80 (2H, д, $J = 8.1$ , Ar), 7.51 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.23 (2H, д, $J = 8.1$ , Ar), 4.23 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.2$ , $J_2 = 11.1$ , $J_3 = 2.8$ , PCH), 3.76 (1H, д. д. д, $J_1 = 18.0$ , $J_2 = 11.1$ , $J_3 = 5.4$ , CH <sub>2</sub> ), 2.98 (1H, д. д. д, $J_1 = 18.0$ , $J_2 = 9.0$ , $J_3 = 2.8$ , CH <sub>2</sub> ), 2.40 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>2c</b>	12.3 (1H, уш. с, CO <sub>2</sub> H), 7.91 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.84 (2H, д, $J = 8.5$ , Ar), 7.60 (2H, д, $J = 8.5$ , Ar), 7.45–7.55 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.26 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.2$ , $J_2 = 10.5$ , $J_3 = 2.9$ , CH), 3.78 (1H, д. д. д, $J_1 = 18.3$ , $J_2 = 10.5$ , $J_3 = 5.7$ , CH <sub>2</sub> ), 3.01 (1H, д. д. д, $J_1 = 18.3$ , $J_2 = 8.7$ , $J_3 = 2.9$ , CH <sub>2</sub> )
<b>3</b>	7.91 (2H, д, $J = 8.1$ , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.80 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.40–7.57 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 3.20 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 2.66 (2H, м, CH <sub>2</sub> )
<b>4a</b>	12.19 (1H, уш. с, CO <sub>2</sub> H), 11.27 (1H, с, NOH), 7.79–7.94 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.43–7.59 (8H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.22–7.35 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.09 (1H, т. д, $J_1 = 10.8$ , $J_2 = 3.3$ , CH), 3.32 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.8$ , $J_2 = 11.1$ , $J_3 = 6.3$ , CH <sub>2</sub> ), 2.90 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.8$ , $J_2 = 10.2$ , $J_3 = 3.3$ , CH <sub>2</sub> )
<b>4b</b>	12.18 (1H, уш. с, CO <sub>2</sub> H), 11.14 (1H, с, NOH), 7.86 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.45–7.57 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.42 (2H, д, $J = 8.2$ , Ar), 7.06 (2H, д, $J = 8.2$ , Ar), 4.06 (1H, т. д, $J_1 = 10.8$ , $J_2 = 3.2$ , PCH), 3.31 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.8$ , $J_2 = 11.1$ , $J_3 = 6.0$ , CH <sub>2</sub> ), 2.87 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.8$ , $J_2 = 10.2$ , $J_3 = 3.2$ , CH <sub>2</sub> ), 2.33 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>4c</b>	12.17 (1H, уш. с, CO <sub>2</sub> H), 11.23 (1H, с, NOH), 7.91 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.83 (2H, д, $J = 8.5$ , Ar), 7.62 (2H, д, $J = 8.5$ , Ar), 7.45–7.56 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.05 (1H, т. д, $J_1 = 10.8$ , $J_2 = 3.2$ , PCH), 3.32 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.8$ , $J_2 = 11.1$ , $J_3 = 6.2$ , CH <sub>2</sub> ), 2.89 (1H, д. д. д, $J_1 = 13.8$ , $J_2 = 10.2$ , $J_3 = 3.2$ , CH <sub>2</sub> )
<b>5a</b>	7.91 (2H, д, $J = 8.1$ , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.80 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.40–7.57 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.29 (1H, д. д. д, $J_1 = 15.0$ , $J_2 = 8.3$ , $J_3 = 4.2$ , PCH), 3.68 (1H, д. д. д, $J_1 = 17.3$ , $J_2 = 12.5$ , $J_3 = 4.2$ , CH <sub>2</sub> ), 3.19 (1H, д. д. д, $J_1 = 26.4$ , $J_2 = 17.3$ , $J_3 = 8.3$ , CH <sub>2</sub> )
<b>5b</b>	8.00–7.78 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.60–7.40 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.20 (2H, м, Ar), 4.25 (1H, д. д. д, $J_1 = 15.0$ , $J_2 = 8.4$ , $J_3 = 3.6$ , PCH), 3.80 (1H, д. д. д, $J_1 = 17.3$ , $J_2 = 12.8$ , $J_3 = 4.2$ , CH <sub>2</sub> ), 3.05 (1H, д. д. д, $J_1 = 27.3$ , $J_2 = 17.3$ , $J_3 = 8.3$ , CH <sub>2</sub> )
<b>5c</b>	7.60–7.85 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.40–7.62 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.39 (1H, д. д. д, $J_1 = 15.0$ , $J_2 = 8.4$ , $J_3 = 3.6$ , PCH), 3.85 (1H, д. д. д, $J_1 = 17.3$ , $J_2 = 12.9$ , $J_3 = 3.6$ , CH <sub>2</sub> ), 3.15 (1H, д. д. д, $J_1 = 27.3$ , $J_2 = 17.3$ , $J_3 = 8.4$ , CH <sub>2</sub> )
<b>6a</b>	10.87 и 10.73 (1H, с, NH), 7.00–8.00 (15H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.70 (0.5H, д. д, $J_1 = 11.7$ , $J_2 = 8.4$ , PCH), 4.02 (0.5H, д. д. д, $J_1 = 13.8$ , $J_2 = 8.1$ , $J_3 = 5.4$ , CH <sub>2</sub> ), 3.35 (0.5H, д. д. д, $J_1 = 17.1$ , $J_2 = 12.9$ , $J_3 = 5.4$ , CH <sub>2</sub> ), 3.78–3.16 (1H, м, CH <sub>2</sub> ), 2.53 (0.5H, д. д, $J_1 = 17.1$ , $J_2 = 13.2$ , PCH)
<b>6b</b>	11.01 (1H, с, NH), 7.89 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.73 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.37–7.65 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.40 (2H, д, $J = 8.4$ , Ar), 7.19 (2H, д, $J = 8.4$ , Ar), 4.26 (1H, м, PCH), 2.95–3.25 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 2.32 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>6c</b>	10.93 и 10.81 (1H, с, NH), 7.97 (2H, м, Ar), 7.10–7.70 (12H, м, Ar и C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.71 и 4.02 (1H, м, CH), 2.43–3.41 (2H, м, CH <sub>2</sub> )
<b>7a</b>	8.05 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.12–7.76 (18H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.29 (1H, д. д. д, $J_1 = 15.0$ , $J_2 = 8.3$ , $J_3 = 4.2$ , PCH), 3.69 (1H, д. д. д, $J_1 = 17.3$ , $J_2 = 12.5$ , $J_3 = 4.2$ , CH <sub>2</sub> ), 3.29 (1H, д. д. д, $J_1 = 26.4$ , $J_2 = 17.3$ , $J_3 = 8.3$ , CH <sub>2</sub> )
<b>7b</b>	8.20 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.72 (2H, д, $J = 8.1$ , Ar), 7.44–7.64 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.15–7.35 (7H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.06 (2H, м, Ar), 3.96–4.11 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 3.24 (1H, м, PCH), 2.43 (3H, с, CH <sub>3</sub> )

Окончание таблицы 2

1	2
---	---

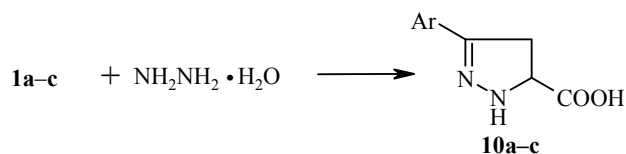
<b>7c</b>	8.03 (2H, д. д., $J_1 = 11.7, J_2 = 7.8$ , Ar), 7.46–7.66 (10H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.08–7.39 (7H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> и Ar), 4.31 (1H, д. д. д., $J_1 = 15.0, J_2 = 8.4, J_3 = 3.6$ , PCH), 3.65 (1H, д. д. д., $J_1 = 17.3, J_2 = 12.9, J_3 = 3.6$ , CH <sub>2</sub> ), 3.30 (1H, д. д. д., $J_1 = 27.3, J_2 = 17.3, J_3 = 8.4$ , CH <sub>2</sub> )
<b>8b</b>	7.35–7.78 (7H, м, Ar, Het), 5.75 (1H, д. д., $J_1 = 8.4, J_2 = 4.2$ , CH), 4.05 (1H, д. д., $J_1 = 18.9, J_2 = 8.4$ , CH <sub>2</sub> ), 3.89 (1H, д. д., $J_1 = 18.9, J_2 = 4.2$ , CH <sub>2</sub> ), 2.35 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>8c</b>	7.38–7.71 (7H, м, Ar, Het), 5.78 (1H, д. д., $J_1 = 8.4, J_2 = 4.2$ , CH), 4.07 (1H, д. д., $J_1 = 18.9, J_2 = 8.4$ , CH <sub>2</sub> ), 3.91 (1H, д. д., $J_1 = 18.9, J_2 = 4.2$ , CH <sub>2</sub> )
<b>9b</b>	12.97 (1H, уш. с, NH), 7.80 (1H, д., $J = 9.9$ , Het) 7.68 (2H, д., $J = 8.1$ , Ar), 7.20 (2H, д., $J = 8.1$ , Ar), 6.86 (1H, д., $J = 9.9$ , Het), 2.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>9c</b>	13.09 (1H, уш. с, NH), 7.87 (1H, д., $J = 9.9$ , Het), 7.77 (2H, д., $J = 8.4$ , Ar), 7.56 (2H, д., $J = 8.4$ , Ar), 6.89 (1H, д., $J = 9.9$ , Het)
<b>10a</b>	9.00 (1H, уш. с, NH), 7.59 (2H, д., $J = 7.5$ , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.32 (2H, т., $J = 7.5$ , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.25 (1H, т., $J = 7.2$ , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.23 (1H, д. д., $J_1 = 10.5, J_2 = 9.5$ , CH), 3.21 (1H, м., $J_1 = 16.5, J_2 = 10.5$ , CH <sub>2</sub> ), 3.19 (1H, м., $J_1 = 16.5, J_2 = 9.5$ , CH <sub>2</sub> )
<b>10b</b>	8.95 (1H, уш. с, NH), 7.47 (2H, д., $J = 8.1$ , Ar), 7.11 (2H, д., $J = 8.1$ , Ar), 4.20 (1H, д. д., $J_1 = 11.1, J_2 = 9.3$ , CH), 3.18 (1H, м., $J_1 = 16.5, J_2 = 11.1$ , CH <sub>2</sub> ), 3.16 (1H, м., $J_1 = 16.5, J_2 = 9.3$ , CH <sub>2</sub> )
<b>10c</b>	9.03 (1H, уш. с, NH), 7.51 (2H, д., $J = 8.7$ , Ar), 7.46 (2H, д., $J = 8.7$ , Ar), 4.24 (1H, т., $J = 10.2$ , CH), 3.18 (2H, д., $J = 10.2$ , CH <sub>2</sub> )

\* Спектр ЯМР <sup>13</sup>C **6b** (DMCO–CCl<sub>4</sub>, 1:3), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 163.07 (CO, д.,  $J = 3.0$ ), 147.94 (д.,  $J = 5.0$ ), 138.92 (4-C<sub>Ar</sub>), 132.95 (2C, 4-CPh), 132.19 (д.,  $J = 99.5$ ), 131.89 (д.,  $J = 99.1$ ), 131.92 (д.,  $J = 2.7$ ), 131.65 (д.,  $J = 2.7$ ), 130.99 (2C, д.,  $J = 9.4$ ), 130.90 (2C, д.,  $J = 9.4$ ), 128.95 (2C, 3-, 5-C<sub>Ar</sub>), 128.66 (2C, д.,  $J = 11.7$ ), 128.04 (2C, д.,  $J = 12.0$ ), 125.45 (2C, 2-, 6-C<sub>Ar</sub>), 37.41 (CH<sub>3</sub>, д.,  $J = 62.8$ ), 22.53 (CH<sub>2</sub>, д.,  $J = 2.4$ ), 20.76 (CH<sub>3</sub>).

\*\* Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (DMCO–CCl<sub>4</sub>, 1:3), δ, м. д.: **6a** – 33.84 и 33.03 (смесь, 1:1, двух таутомеров); **6c** – 34.03 и 32.91 (смесь, 1:1, двух таутомеров).

\*\*\* Растворители: DMCO–CCl<sub>4</sub>, 1:3 (**2–7a**, **9**, **10**); CDCl<sub>3</sub> (**7b**); DMCO–CF<sub>3</sub>COOD, 1:3, (**8b,c**).

Последние могли образоваться в результате либо предварительного отщепления имидазола с последующей гетероциклизацией, либо первоначальной гетероциклизации с последующим отщеплением имидазола. Специально поставленные опыты показали, что взаимодействие ароил-акриловых кислот **1a–c** с гидразингидратом приводит к образованию не производных пиридазина, а пиразолинкарбоновых кислот **10a–c**.



Аналогичные результаты были получены рядом авторов, изучавших реакции ароилакриловых кислот и их эфиров с фенилгидразином [4–6].

Таким образом, остается предположить, что дигидропиридазины **9** обязаны своим происхождением отщеплению имидазола от первоначально образующихся имидазолопроизводных тетрагидропиридазина. Полученные результаты позволяют заключить, что имидазол может служить в качестве нуклеофильной защиты для синтеза производных пиридазина из β-ароилакриловых кислот.

Состав и строение всех полученных соединений подтверждены результатами элементного анализа (табл. 1) и данными спектров ЯМР (в табл. 2 приведены также отсутствующие в работе [3] спектры соединений **8b,c**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  синтезированных соединений сняты на приборе Mercury-300 (Varian) (300, 75 и 121 МГц соответственно).

**$\beta$ -Ароил- $\alpha$ -(дифенилфосфорил)пропионовые кислоты (2а-с).** Раствор 10 ммоль дифенилфосфиноксида и 10 ммоль  $\beta$ -ароилакриловой кислоты в 10 мл сухого бензола кипятят 6 ч. После охлаждения образовавшийся осадок продукта **2** отфильтровывают, промывают бензолом и высушивают в вакууме.

**Декарбоксилирование  $\beta$ -бензоил- $\alpha$ -(дифенилфосфорил)пропионовой кислоты (2а).** Выдерживают 1 г соединения **2а** при 140 °С (5 мм рт. ст.) 5–10 мин. После охлаждения образовавшийся продукт перекристаллизовывают из ацетона. Получают 0.4 г ( $\beta$ -бензоил-этил)дифенилфосфиноксида (**3**).

**Оксимы  $\beta$ -ароил- $\alpha$ -(дифенилфосфорил)пропионовых кислот (4а-с).** К насыщенному раствору 3 ммоль соединения **2а-с** в метаноле прибавляют раствор 36 ммоль гидрохлорида гидросиламина в минимальном количестве воды и полученную смесь кипятят 30 ч. Образовавшийся осадок оксима **4а-с** отфильтровывают, последовательно промывают метанолом, водой и высушивают в вакууме.

**3-Арил-5-дифенилфосфорил-4,5-дигидрооксазин-1,2-оны-6 (5а-с).** Раствор 15 ммоль соединения **4а-с** в 8 мл ацетона, содержащий каталитическое количество конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипятят 3 ч. После охлаждения реакционную смесь выливают в воду, образовавшийся осадок продукта **5а-с** отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из ацетона.

**6-Арил-4-дифенилфосфорил-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (6а-с).** Раствор 2.9 ммоль соединения **2а-с** и 4 мл 60% водного раствора гидразингидрата в 5 мл спирта кипятят 8 ч. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают в вакууме.

**6-Арил-4-дифенилфосфорил-N-фенил-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (7а-с).** Раствор 1.5 ммоль соединения **2а-с** и 1.5 ммоль гидрохлорида фенилгидразина в 10 мл спирта кипятят 6 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично описанному выше для соединений **6а-с**.

**6-Арил-2,3-дигидропиридазины-3 (9b,c).** Смесь 2.5 ммоль кислоты **8b,c** и 4 мл 60% водного раствора гидразингидрата кипятят 4 ч. После охлаждения образовавшийся осадок продукта **9b,c** отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают в вакууме.

**3-Арил-2-пирозолин-5-карбоновые кислоты (10а-с).** Смесь 5 ммоль кислоты **1а-с**, 3 мл 60% водного раствора гидразингидрата и 3 мл спирта кипятят 6 ч. После охлаждения осадок продукта **10а-с** отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают в вакууме.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Дж. Хачикян, С. Ю. Котикян, С. Г. Агбалян, *Хим. журн. Армении*, **52**, 90 (1999).
2. Н. П. Чуркина, Н. П. Гамбарян, Д. А. Бочвар, С. Г. Агбалян, *Арм. хим. журн.*, **30**, 370 (1977).
3. Р. Дж. Хачикян, Г. В. Григорян, С. Г. Агбалян, *Арм. хим. журн.*, **39**, 373 (1986).
4. Е. А. Soliman, *Rev. Roum. Chem.*, **23**, 159 (1978).
5. А. А. Nada, *Egypt. J. Chem.*, **19**, 621 (1978).
6. А. W. Nineham, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.*, 118 (1949).

*Институт органической химии  
НАН Республики Армения,  
Ереван 375091  
e-mail: MVM@lx2.yerphi.am*

*Поступило в редакцию 15.03.2002  
После доработки 04.03.2003*