

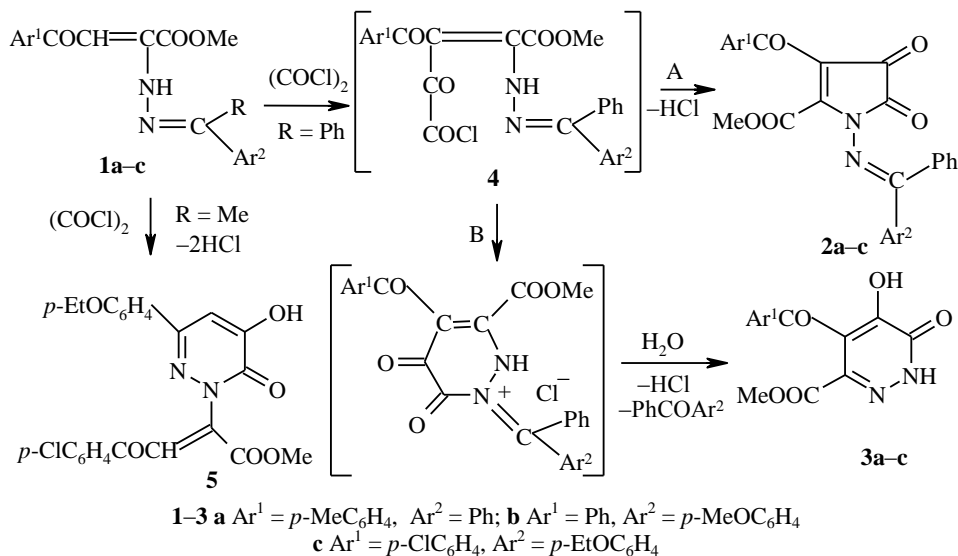
## НЕОБЫЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЕНГИДРАЗИНОВ С ОКСАЛИЛХЛОРИДОМ

**Ключевые слова:** энгидразин, 1,6-дигидро-6-пиридазинон, 2,3-дигидро-2,3-пирролдион, оксалилхлорид.

Реакция первичных енаминов с оксалилхлоридом – самый распространенный метод синтеза замещенных 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов [1]. Из энгидразинов – замещенных N-метил-N-фенил- и N,N-дифенил-N'-винил- гидразинов – этим методом практически с количественными выходами получены соответствующие замещенные 1-метил(фенил)амино- и 1-дифениламино-2,3-дигидро-2,3-пирролдионы [2, 3]; о выделении и идентификации других продуктов сообщений нет.

При взаимодействии метиловых эфиров 4-арил-2-диарилметиленингидразино-4-оксо-2-бутеновых кислот **1a,b** с оксалилхлоридом кроме ожидаемых 4-ароил-1-диарилметиленамино-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов **2a,b** в качестве минорных продуктов образуются 4-ароил-5-гидрокси-3-метоксикарбонил-1,6-дигидро-6-пиридазины **3a,b**. Со-единение **3b** идентифицировано путем сравнения с заведомо известным образцом, структура которого подтверждена РСА [4].

При взаимодействии метилового эфира 2-[метил(*n*-этоксифенил)метилен]гидразино-4-оксо-4-*n*-хлорфенил-2-бутеновой кислоты (**1c**) с оксалилхлоридом вместо ожидаемых 1-[метил(*n*-этоксифенил)метилен]амино-5-метоксикарбонил-4-*n*-хлорбензоил-2,3-дигидро-2,3-пирролдиона (**2c**) и 5-гидрокси-3-метоксикарбонил-4-*n*-хлорбензоил-1,6-дигидро-6-пиридазиона (**3c**) образуется 5-гидрокси-1-[метоксикарбонил(*n*-хлорфенацил-иден)метил]-3-*n*-этоксифенил-1,6-дигидро-6-пиридазинон (**5**).



По-видимому, образующиеся на первой стадии взаимодействия энгидразино-4-оксо-2-бутеновых кислот **1a,b** с оксалилхлоридом β-С-хлорангидриды (**4a,b**) способны внутримолекулярно циклизироваться с ацилированием вторичной аминогруппы и замыканием пирролдионного цикла (путь А) или с ацилированием (возможно, обратимым) атома азота азометиновой группы и замыканием пиридазининового цикла (путь В) с последующим гидролитическим отщеплением диарилкетона. Соблюдение тщательных мер по уменьшению содержания воды в реакционной массе позволяет свести выход пиридазинов **3a,b** практически к нулю.

При взаимодействии энгидразина **1c** с оксалилхлоридом, в противовес описанному выше, происходит ацилирование метильной и аминогруппы метил(ароил)метиленгидразинового фрагмента.

**1-Дифенилметиленамино-5-метоксикарбонил-4-*n*-толуонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдион (2a)** и **5-гидрокси-3-метоксикарбонил-4-*n*-толуонил-1,6-дигидро-6-пиридазинон (3a)**. К раствору 2.00 г (5.2 ммоль) эфира **1a** в 3 мл абсолютного хлороформа доливают раствор 0.47 мл (5.5 ммоль) оксалилхлорида в 2 мл абсолютного хлороформа, кипятят 100 мин, охлаждают, выпавший осадок соединения **2a** отфильтровывают. Выход 1.36 г (60%). Т. пл. 144–146 °С (из гексана). ИК

спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1740 ( $\text{C}_{(2)}=\text{O}$ ,  $\text{COOMe}$ ), 1725 ( $\text{C}_{(3)}=\text{O}$ ), 1630 ( $\text{C}_{(4)}-\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 2.29 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.80 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 7.00–7.79 (14H, гр. с,  $2\text{C}_6\text{H}_5+\text{C}_6\text{H}_4$ ). Соединение **2a**. Найдено, %: C 71.68; H 4.41; N 6.20.  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 71.67; H 4.46; N 6.19

**Соединение 3a**. Из маточного раствора отгоняют 3 мл растворителя, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.21 г (14%). Т. пл. 267–269 °С (из гексана). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3260 (OH), 3170 (NH), 1670 ( $\text{C}_{(6)}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц)): 2.44 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.70 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 7.30 (2H, д, 8.0,  $2\text{CH}_{(m)}$ ); 7.67 (2H, д, 8.0,  $2\text{CH}_{(o)}$ ); 13.60 (1H, с, OH). Найдено, %: C 58.34; H 4.21; N 9.74.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 58.33; H 4.20; N 9.72.

**4-Бензоил-5-метоксикарбонил-1-фенил-*n*-метоксифенилметиленамино-2,3-дигидро-2,3-пирролдион 2b** и **4-бензоил-5-гидрокси-3-метоксикарбонил-1,6-дигидро-6-пиридазинон 3b** синтезированы аналогично.

**Соединение 2b**, выход 57%. Т. пл. 145–147 °С (из гексана). ИК спектр (вазелиновое ма-сло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1735 ( $\text{C}_{(2)}=\text{O}$ ,  $\text{COOMe}$ ), 1715 ( $\text{C}_{(3)}=\text{O}$ ), 1660 ( $\text{C}_{(4)}-\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц)): 3.75 (6H, с,  $\text{MeO}+\text{COOMe}$ ); 7.03–8.88 (14H, гр. с,  $2\text{C}_6\text{H}_5+\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: C 69.21; H 4.29; N 5.99.  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 69.23; H 4.30; N 9.98.

**Соединение 3b**, выход 18%. Т. пл. 264–266 °С (из ацетонитрила). Лит. т. пл. 265–267 °С [4]. Найдено, %: C 56.96; H 3.70; N 10.22.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 56.94; H 3.68; N 10.22.

**5-Гидрокси-1-[метоксикарбонил(*n*-хлорфенацилиден)метил]-3-*n*-этоксифенил-1,6-дигидро-6-пиридазинон (5)**. К раствору 1.00 г (2.6 ммоль) эфира **1c** в 7 мл абсолютного бензола доливают раствор 0.23 мл (2.7 ммоль) оксалилхлорида в 2 мл абсолютного бензола, кипятят 40 мин, охлаждают, выпавший осадок соединения **5** отфильтровывают. Выход 0.62 г (53%). Т. пл. 228–230 °С (из хлороформа). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3250 (OH), 1730 ( $\text{COOMe}$ ), 1685 ( $\text{C}_{(6)}=\text{O}$ ), 1640 ( $\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц)): 1.36 (3H, т, 6.9,  $\text{CH}_3$ ); 3.67 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4.05 (2H, к, 6.9,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.49 (1H, с, CH); 6.00 (1H, с, CH); 6.91 (2H, д, 7.5,  $2\text{CH}_{(m)}$  в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5\text{-p}$ ), 7.32 (2H, д, 7.5,  $2\text{CH}_{(o)}$  в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5\text{-p}$ ); 7.60 (2H, д, 9.0,  $2\text{CH}_{(m)}$  в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$ ); 7.94 (2H, д, 9.0,  $2\text{CH}_{(o)}$  в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$ ). Найдено, %: C 60.75; H 4.23; N 6.18; Cl 7.80.  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 60.73; H 4.21; N 6.16; Cl 7.79.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-03-32641).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, в кн. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетеро-циклов*, под ред. Ю. С. Андрейчикова, Пермь, 1994, 91.
2. G. Kollenz, *Monatsh. Chem.*, **109**, 249 (1978).
3. G. Kollenz, R. Theuer, W. Ott, *Heterocycles*, **27**, 479 (1988).
4. О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **30**, 1433 (1994).

**Н. А. Колюхова, О. П. Красных, А. Н. Масливец**

*Пермский государственный университет,  
Пермь 614000, Россия  
e-mail: info@psu.ru*

*Поступило в редакцию 03.02.2001*