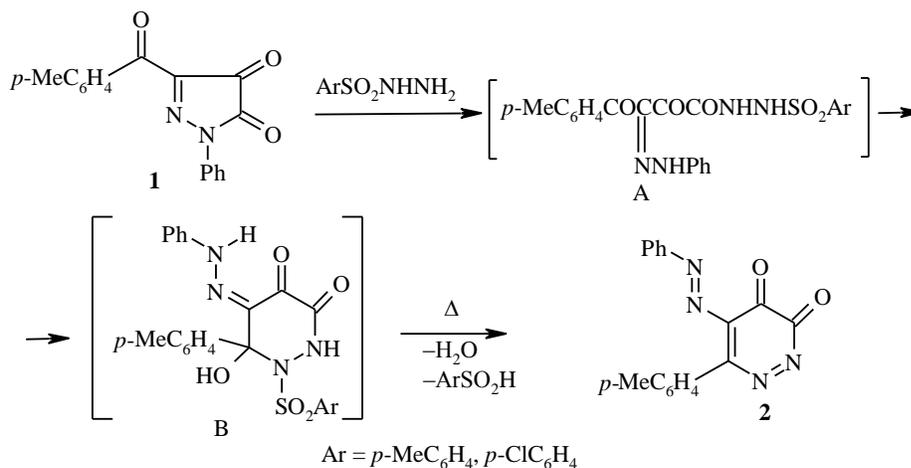


# ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АРИЛСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИДОВ 2,4-ДИОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ В 3,4-ДИГИДРО-3,4-ПИРИДАЗИНДИОН

**Ключевые слова:** 4-арил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановые кислоты, арилсульфонилгидразиды, 4,5-дигидро-4,5-пиразолдионы, 3,4-дигидро-3,4-пиридазиндионы

3-*n*-Толуил-1-фенил-4,5-дигидро-4,5-пиразолдион (**1**) реагирует с тозилгидразидами или *n*-хлорфенилсульфонилгидразидами в диоксане при комнатной температуре с образованием смеси арилсульфонилгидразидов 2,4-диоксо-4-*n*-толил-3-фенилгидразонобутановой кислоты (А) и их кольчатых изомеров (В), при попытках перекристаллизации которой из этанола происходит их окисление до 6-*n*-толил-5-фенилазо-3,4-дигидро-3,4-пиридазиндиона (**2**).



По-видимому, на первой стадии реакции арилсульфонилгидразиды, подобно ариламином [1] и гидразину [2], раскрывают цикл пиразолдиона **1** по связи N<sub>(1)</sub>-C<sub>(5)</sub>, а образующиеся арилсульфонилгидразиды А, как и в случае незамещенных гидразидов [2], переходят в соответствующие кольчатые формы В. Последние даже при незначительном нагревании претерпевают термолитический разрыв связи N-S, сопровождающийся восстановлением группы SO<sub>2</sub> отщеплением арилсульфиновых кислот и окислением гидразинофрагмента гетероцикла до азофрагмента. Подобное термическое окислительно-восстановительное расщепление ранее наблюдалось для нециклических арилсульфонилгидразидов и сопровождалось выделением молекулы азота [3]. Существование арилсульфонилгидрида В в виде шестичленного цикла делает невыгодным элиминирование азота и реакция заканчивается на стадии образования двойной связи N=N в гетероцикле.

**6-*n*-Толлил-5-фенилазо-3,4-дигидро-3,4-пиридазиндион (2).** К раствору 0.29 г (1 ммоль) пиразолдиона **1** [4] в абсолютном диоксане добавляют 0.19 г (1 ммоль) тозилгидрида и перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Растворитель испаряют, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 0.16 г (53%), желтые кристаллы. Т. пл. 145–146 °С. При использовании вместо толилгидрида 0.21 г (1 ммоль) *n*-хлорфенилсульфонилгидрида выход соединения **2** 0.25 г (82%). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см<sup>-1</sup>: 1690, 1680 (C<sup>3</sup>=O, C<sup>4</sup>=O), 1632сл (C=C, N=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, TMC, δ, м. д., J, Гц): 2.42 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.44 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.90 и 8.20 (4H, 2д, J = 10, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр (*m/z*, интенсивность, %): 304 (100, M<sup>+</sup>); 278 (2, M-28); 105 (19, PhNN). Найдено, %: С 67.21; Н 4.05; N 18.61. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 67.10; Н 3.97; N 18.41.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. В. Пименова, А. Н. Масливец, С. Н. Шуров, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **31**, 604 (1995).
2. Е. В. Пименова, А. Н. Масливец, Р. А. Хаматгалеев, Ю. С. Андрейчиков, *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов*, Саратов, 1996, 124.
3. N. I. Cusack, C. B. Ruse, B. Roozpeï, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **20**, 1132 (1972).

4. Е. В. Пименова, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **28**, 376 (1992).

**Е. В. Пименова, А. Н. Масливец<sup>а</sup>**

*Пермская государственная  
сельскохозяйственная академия  
им. Д. Н. Прянишникова,  
Пермь 614600, Россия  
e-mail: [psaa@pstu.ac.ru](mailto:psaa@pstu.ac.ru)*

*Поступило в редакцию 03.02.2001*

*<sup>а</sup>Пермский государственный университет,  
Пермь 614000, Россия  
e-mail: [info@psu.ru](mailto:info@psu.ru)*

ХГС. – 2001. – № 4. – С. 560