Т. В. Левенец (к.х.н., преп.)¹, В. О. Козьминых (д.х.н., проф.)²

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ЭФИРОВ 3-АРИЛГИДРАЗОНО-2,4-ДИОКСОПЕНТАНОВЫХ КИСЛОТ

¹ Оренбургский государственный университет, кафедра химии

460018, Оренбург, пр. Победы, д. 13, тел. (3532) 372485, e-mail: ltv.2009@yandex.ru

² Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, кафедра химии

614990, Пермь, ул. Сибирская, 24, корпус 4, тел. (342) 2386378, e-mail: kvoncstu@yahoo.com

T. V. Levenets¹, V. O. Kozminykh²

INTRAMOLECULAR HETEROCYCLIZATION OF 3-ARYLHYDRAZONO-2,4-DIOXOPENTANOATES

¹ Orenburg State University

460018, Orenburg, 13, Pobedy Pr., ph. (3532) 372485, e-mail: ltv.2009@yandex.ru

² Perm State Humanistic Pedagogical University

614990, Perm, Sibirskaya Str., 24, Bld. 4, ph. (342) 2386378, e-mail: kvoncstu@yahoo.com

Структура 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутаноатов является благоприятной для их внутримолекулярных циклизаций благодаря наличию как электронодефицитных, так и электроноизбыточных группировок. Под действием уксусного ангидрида этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот гетероциклизуются в 1-арил-3-ацетил-4,5-дигидропиразол-4,5-дионы. С помощью спектральных методов анализа (ИК, ЯМР ¹H спектроскопии) установлено строение синтезированных соединений.

Ключевые слова: 1-арил-3-ацетил-4,5-дигидропиразол-4,5-дионы; ИК и ЯМР ¹H спектроскопия; уксусный ангидрид; этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот.

The structure of 3-arylhydrazono-2,4-dioxobutanoates is favourable for their intramolecular cyclizations due to both electron donating and electron withdrawing groups. Under the action of acetic anhydride, ethyl 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates are heterocyclized into 1-aryl-3-acetyl-4,5-dihydropyrazole-4,5-diones. Structure peculiarities of synthesized compounds are established by spectral methods of analysis (IR, NMR spectroscopy).

Key words: acetic anhydride; 1-aryl-3-acetyl-4,5-dihydropyrazole-4,5-diones; ethyl 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates; IR and NMR spectroscopy.

Известно, что производные 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот легко подвергаются внутримолекулярной циклизации, и, в зависимости от природы циклизующего агента, могут быть выделены различные соединения (схема 1). Так, этиловый эфир 3-фенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты при действии боргидридов щелочных металлов циклизуется с образованием 1-фенил-2-оксо-3-гидрокси-4-метокси-пиразола¹. В результате кипячения 3-арилгидразоно-4-арил-2,4-диоксобутановых кислот или их эфиров с избытком тионилхлорида или уксусного ангидрида выделены 1-арил-3-арил-4,5-дигидропиразол-4,5-дионы². Сравнительно небольшое число работ, отсутствие современных данных о цик-

лизациях 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот и их производных, а также неоднозначность таких превращений является стимулом для продолжения исследований в этом направлении.

Нами установлено, что этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот (**1a**, **16**), полученные однореакторной конденсацией ацетона с диэтилоксалатом в присутствии гидроксида натрия с последующим действием солей арилдиазония³, при кипячении в уксусном ангидриде с хорошими выходами гетероциклизуются с образованием 1-арил-3-ацетил-4,5-дигидропиразол-4,5-дионов **2a**, **26** (схема 2).

Пиразолдионы **2a**, **26** — высокоплавкие кристаллические вещества темно-коричневого цвета, обесцвечивающиеся при хранении на

Дата поступления 18.01.18

жении 4 цикла при 1751 см^{-1} и 1748 см^{-1} и карбонильной группы ацетильного звена при 1689 см^{-1} и 1691 см^{-1} , соответственно.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **2a**, **2б** наблюдаются только сигналы протонов ароматических ядер и связанных с ними заместителей. Синглет протонов метильной группы ацетильного звена отмечен и при 2.60 м. д. у соединения **2a** и 2.61 м. д. у соединения **2б**, центры сигналов протонов бензольных колец для соединения **2a** находятся при 7.15 м. д. и 7.41 м. д., для соединения **2б** — при 7.65 м. д. и 8.14 м. д.

Таким образом, эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот **1a**, **16** легко подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации в среде уксусного ангидрида с образованием ранее неизвестных 1-арил-3-ацетил-4,5-дигидропиразол-4,5-дионов **2a**, **26**.

Строение полученных соединений **2a**, **2б** установлено на основании данных спектрального анализа.

В ИК спектрах соединений **2a**, **26** присутствуют полосы валентных колебаний лактамной карбонильной группы при 1794 см^{-1} и 1795 см^{-1} , кетонной карбонильной группы в поло-

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре «Инфрарюм ФТ-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе

«MERCURYplus-300» (300,05 МГц). Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным значениям. Протекание реакций контролировали, а индивидуальность полученных веществ подтверждали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол — диэтиловый эфир — гексан, 1:2:3; хроматограммы проявляли парами иода. Исходные реактивы перед использованием очищали перегонкой.

1-Арил-3-ацетил-4,5-дигидропиразол-4,5-дионы (2а, 2б). Общая методика. К 5 ммоль этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот (**1а, 1б**) добавляли 20 мл уксусного ангидрида и кипятили 15–17 ч (контроль ТСХ). Полученный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан, 2:1.

1-(4-Метилфенил)-3-ацетил-4,5-дигидропиразол-4,5-дион (2а). Выход: 1.10 г (96%), т.

пл. 218–220 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.36 с (3H, CH_3 в 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.60 с (3H, CH_3), 7.15 д (2H, C_6H_4 , J_{HH} 8.8 Гц), 7.41 д (2H, C_6H_4 , J_{HH} 8.8 Гц). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1797 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1748 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1691 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1595, 1515 $\nu_{\text{C}=\text{N}} + \nu_{\text{CC}}$, 1308, 1164, 1106, 1040, 1017 $\delta_{\text{плоск CH}}$. Найдено, %: С 62.38; Н 4.47; N 12.26 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 62.61; Н 4.35; N 12.17.

1-(4-Нитрофенил)-3-ацетил-4,5-дигидропиразол-4,5-дион (2б). Выход: 1.08 г (83%), т. пл. 228–230 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.61 с (3H, CH_3), 7.65 д (2H, C_6H_4 , J_{HH} 8.1 Гц), 8.15 д (2H, C_6H_4 , J_{HH} 8.1 Гц). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1794 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1751 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1689 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1610, 1594, 1520 $\nu_{\text{C}=\text{N}} + \nu_{\text{CC}}$, 1220, 1151, 1106, 1049, 1007 $\delta_{\text{плоск CH}}$. Найдено, %: С 50.62; Н 2.35; N 16.12 $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 50.57; Н 2.68; N 16.09.

Литература

1. Bowman R.E., Franklin C.S. The reduction of some α -phenylhydrazono-ketones with alkali borohydrides // *J. Chem. Soc.*— 1957.— Рр.1583-1588.
2. Пименова Е.В. Взаимодействие ароилпириновградных кислот и их производных с алифатическими и ароматическими диазосоединениями: Автореф. ... канд. хим. наук. Пермь.: Перм. гос. ун-т, 1994.— 17 с.
3. Левенец Т.В., Козьминых В.О., Козьминых Е.Н. Синтез и структура 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканоев // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.*— 2013.— Т.56, №2.— С.22-25.
4. Пименова Е.В., Андрейчиков Ю.С. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XXIII. Синтез 1-арил-3-ароил-4,5-дигидро-4,5-пиразолдионов и их взаимодействие с водой и спиртами // *ЖОрХ.*— 1992.— Т.28, №2.— С.376-389.

References

1. Bowman R.E., Franklin C.S. [The reduction of some α -phenylhydrazono-ketones with alkali borohydrides]. *J. Chem. Soc.*, 1957, pp. 1583 - 1588. doi: 10.1039/JR9570001583.
2. Pimenova E.V. *Vzaimodeistvie aroilpirovino-gradnykh kislot i ikh proizvodnykh s alifaticheskimi i aromaticeskimi diazosoedineniyami. Avtoref. ... kand. khim. nauk* [The reaction of aroylpyruvic acids and their derivatives with aliphatic and aromatic diazocompounds. PhD chem. sci. synopsis]. Perm, 1994, 17 p.
3. Levenets T.V., Kozminykh V.O., Kozminykh E.N. *Sintez i struktura 3-arilgidrazono-2,4-dioksoalkanoatov* [Synthesis and structure of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of high schools. Chemistry and chemical technology], 2013, vol.56, no.2, pp.22-25.
4. Pimenova E.V., Andreichikov Yu.S. *Pyatichlennyye 2,3-dioksogeterotsikly XXIII. Sintez 1-aril-3-aroil-4,5-digidro-4,5-pirazoldionov i ikh vzaimodeistvie s vodoi i spirtami* [Five-membered 2,3-dioxoheterocycles XXIII. Synthesis of 1-aryl-3-aroyl-4,5-dihydro-4,5-pyrazoldiones and their reaction with water and alcohols]. *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 1992, vol.28, no.2, pp.376-389.