

УДК 547.269.351 + 547.852.2

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
 СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ  
 КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

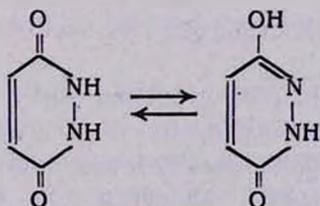
I. 2,3-ДИГИДРО-3-КЕТО-6-ПИРИДАЗИНИЛОВЫЕ И 2,3-ДИГИДРО-2-ФЕНИЛ-  
 -3-КЕТО-6-ПИРИДАЗИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН, Г. Т. ЕСАЯН И Н. Р. ПОСТОЯН

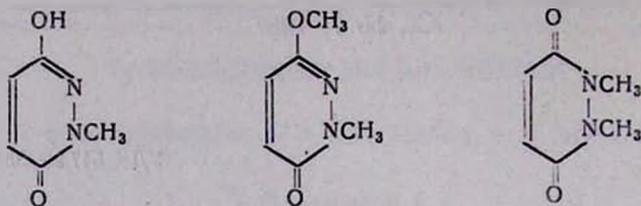
Изучена реакция некоторых сульфохлоридов с малеиновым гидразидом и N-фенилмалеиновым гидразидом в щелочной среде. Показано, что последние вступают в реакцию в енольной форме, с образованием 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинилового и 2,3-дигидро-2-фенил-3-кето-6-пиридазинилового эфиров сульфокислот, соответственно. Строение синтезированных соединений доказано гидролизом и данными ИК спектроскопии.

Ранее было показано [1], что при взаимодействии сульфохлоридов с подвергающимся кето-енольной таутомерии дикетоном — димедоном в щелочной среде образуются O-производные енола димедона—эфиры сульфокислот.

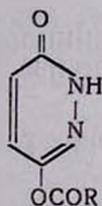
Представлялось интересным изучить реакцию сульфохлоридов с различными енолизирующимися гетероциклическими соединениями, имеющими различные заместители в гетероцикле. В настоящей работе изучена реакция хлорангидридов различных сульфокислот с двумя такими гетероциклическими карбонильными соединениями — малеиновым гидразидом и N-фенилмалеиновым гидразидом. Первый, согласно литературным данным, в кристаллическом состоянии бывает в оксипиридазиновой форме [2]:



Из литературы известно [3], что при метилировании малеинового гидразида диметилсульфатом, в зависимости от условий реакции, могут образоваться продукты O- или N-алкилирования:

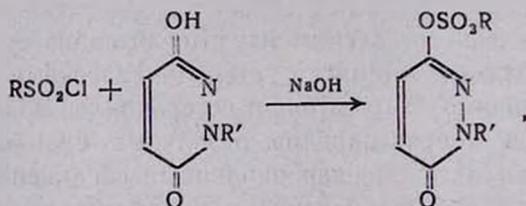


Известно также, что при воздействии хлористого бензоила и хлорангидридов других карбоновых кислот на гидразид малеиновой кислоты получают соответствующие *O*-ацилированные производные строения [4]



На основании этих данных можно было предполагать, что при взаимодействии с сульфохлоридами малеиновый гидразид будет вступать в реакцию в енольной форме с образованием 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазиниловых эфиров соответствующих сульфокислот, что и подтвердилось.

Из другого гетероциклического дикарбонильного соединения — *N*-фенилмалеинового гидразида аналогично получены 2,3-дигидро-2-фенил-3-кето-6-пиридазиниловые эфиры тех же сульфокислот:



где  $R = C_2H_5, C_3H_7, n-C_4H_9, \text{изо-}C_4H_9, \text{изо-}C_5H_{11}, C_6H_5, C_6H_5CH_2,$   
 $n-CH_2C_6H_4, n-ClC_6H_4, n-NO_2C_6H_4; R' = H, C_6H_5.$

Выходы синтезированных сульфэфиров составляют 65—90% ( $R' = H$ ) и 45—90% ( $R' = C_6H_5$ ).

С целью подтверждения строения полученных продуктов был проведен щелочной гидролиз продукта взаимодействия малеинового гидразида с бензолсульфохлоридом. В результате гидролиза были выделены исходный гидразид и калиевая соль соответствующей сульфокислоты.

ИК-спектры также подтвердили образование *O*-производных. В ИК-спектрах найдены полосы поглощения при частотах, характерных для группы  $OSO_2$  — 1180—1200  $cm^{-1}$  и 1330—1420  $cm^{-1}$ . Хорошо известно, что гидразид малеиновой кислоты (ГМК) является регулятором роста растений и обладает сильными гербицидными свойствами.

Для многих его производных также характерна высокая физиологическая активность — цитостатическое, стимулирующее и регулирующее действие на растения [5, 6]. Кислотные остатки многих алкансульфокислот дают начало физиологически активным веществам [7]. На основании этих данных можно ожидать, что синтезированные нами эфиры могут представить интерес как биологически активные соединения.

### Экспериментальная часть

Алифатические сульфохлориды получены по известному методу — хлорированием соответствующих тиоцианатов в водной среде [8]. Бензолсульфохлорид получен хлорированием хлористого S-бензилтиуриония [8].

Малеиновый гидразид получен по известному методу — взаимодействием малеинового ангидрида с сернокислым гидразином [5]. N-Фенилмалеиновый гидразид — из малеинового ангидрида и фенилгидразина [9].

*Взаимодействие сульфохлоридов с гидразидом малеиновой кислоты.* Смесь эквимолекулярных количеств сульфохлорида малеинового гидразида и едкого натра в виде 10%-ного водного раствора нагревалась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 6—10 часов. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт водой, высушен на воздухе и перекристаллизован из этанола. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

*Взаимодействие сульфохлоридов с N-фенилгидразидом малеиновой кислоты.* Реакция проводилась с теми же соотношениями компонентов, в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником, при температуре кипения реакционной смеси в течение 12—18 часов. Продукт реакции обрабатывался как в предыдущем случае (см. табл. 2).

Все синтезированные эфиры представляют собой белые кристаллические вещества, стойкие к воздействию воздуха, растворимые в ацетоне и эфире, практически нерастворимые в воде и холодном спирте.

*Гидролиз 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинилового эфира бензолсульфокислоты.* Смесь 1,3 г сульфозэфира и 0,3 г едкого кали в 10 мл абсолютного этанола кипятили на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение четырех часов. Кристаллический осадок отфильтрован, высушен на воздухе. Вес 1 г; растворим в воде, при нагревании выше 250° разлагается, не плавясь. С хлористоводородной солью S-бензилизотиомочевинины дает осадок с т. пл. 142—143°; по литературным данным, продукт присоединения соли бензолсульфокислоты к S-бензилизотиомочевине плавится при 144° [10]. Из фильтра после выпаривания спирта осели кристаллы, по свойствам (не

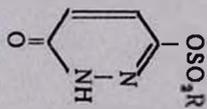
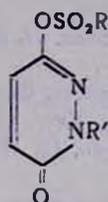


Таблица 1

R	Молекулярная формула	Выходы в %	Т. пл. в °С	% S		% N		% C		% H	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	93	112—114	—	—	13,35	13,70	35,35	35,20	3,66	3,92
$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	83	88—90	14,60	14,68	13,05	12,80	—	—	—	—
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	75	83—84	13,40	13,80	12,40	12,00	—	—	—	—
изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	65	88	14,05	13,80	12,20	12,00	—	—	—	—
изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	81	86—87	12,80	13,00	11,22	11,40	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	65	90	13,00	12,70	11,51	11,10	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	84	128—130	12,20	12,03	10,60	10,52	—	—	—	—
<i>n</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	75	140—142	12,30	12,03	11,03	10,52	—	—	—	—
<i>n</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$	89	190—191	—	—	—	—	39,79	40,00	2,20	2,30
<i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{SCl}$	68	135—137	—	—	—	—	40,97	41,80	2,00	2,40

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Т. пл. в °С	Выход п. о/о	% S		% N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	145	80	11,61	11,42	10,42	10,00
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	115	50	11,04	10,83	9,03	9,50
н-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	160	45	10,80	10,90	10,00	9,95
изо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	198	81	9,58	9,93	8,05	8,70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	78—80	80	10,00	9,75	8,53	8,50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	75	60	9,30	9,36	8,00	8,18
п-СН <sub>2</sub> С <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	69—70	88	9,00	9,36	8,13	8,18
п-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	112	62	8,80	8,50	11,53	11,20

плавятся и не разлагаются при нагревании до 300°, плохо растворяются в холодной воде и в обычных органических растворителях) и по содержанию азота (найдено 24,85%, вычислено 25,00%) соответствующие малеиновому гидразиду.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 5 VII 1966

ԷՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՐՈՆԻԼ ԵՌԻՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

1. ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՒԼՖՈԹԻՐԻՆԵՐԻ 2,3-ԴԻԶԻԴՐՈ-3-ԿԵՏՈ-6-ՊԻՐԻԴԱԶԻՆԻԼԱՏԻՆ և 2,3-ԴԻԶԻԴՐՈ-2-ՖԵՆԻԼ-3-ԿԵՏՈ-6-ՊԻՐԻԴԱԶԻՆԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Գ. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂՔԱԼՅԱՆ, Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ և Ն. Ռ. ՓՈՍՏՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է մի շարք սուլֆոթյուրիդների ռեակցիան մալեինաթթվի հիդրազիդի և N-ֆենիլմալեինաթթվի հիդրազիդի հետ: Ցույց է տրված, որ վերջինները ռեակցիայի մեջ են մտնում ենոլային ձևով և 75—90% էլքով առաջացնում համապատասխան սուլֆոթթուների 2,3-դիհիդրո-3-կետո-6-պիրիդազինիլային և 2,3-դիհիդրո-2-ֆենիլ-3-կետո-6-պիրիդազինիլային էսթերներ:

Մինթեզված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է հիդրոլիզով և սպեկտրալ անալիզի տվյալներով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, А. А. Бабаян, Н. Р. Постоян, ДАН АрмССР, 38, 301 (1964).
2. J. Dreyer, K. Meler, K. Eichenberger, Helv. Chim. Acta, 37, 121 (1954).
3. K. Eichenberg, A. Stachelin, J. Dreyer, Helv. Chim. Acta, 37, 837 (1954).
4. D. Stefany, L. Howard, J. Org. Chem., 19, 115 (1954). Пат. США 2614917 [С. А. 47, 18891 (1953)].
5. Ю. А. Баксаков, Н. Н. Мельников, Хим. пром., 3, 160 (1958).
6. E. Kähle, R. Wegler, Domak G., Пат. ФРГ 1008739 [С. А., 53, 18071b (1959)].
7. О. Ф. Ларионов, Хим. наука и пром., 1, 433 (1955).
8. T. V. Johnson, J. V. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
9. J. Dreyer, Helv. Chim. Acta, 37, 510 (1954).
10. J. J. Donleavy, J. Am. Chem. Soc., 58, 1004 (1936).