

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
 КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

VI. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ
 АРОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

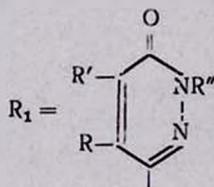
Поступило 25 VI 1969

Синтезированы гетероциклические аналоги ароксинуксусных кислот взаимодействием в щелочной среде хлоруксусной кислоты с енолизирующимися гетероциклическими соединениями: малеиновым гидразидом и его производными, 1-фенил-5-метилпиразолоном-3, 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 и N-метилпирролидоном.

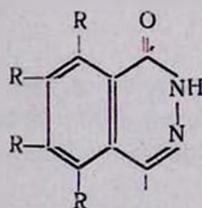
Табл. 1, библиограф. ссылок 1.

Ранее нами было показано, что гидрази́ды малеиновой кислоты и ее производных, 1-фенил-5-метилпиразолоном-3 и 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 ацилируются хлорангидридами сульфокислот с образованием соответствующих O-сульфоэфиров [1].

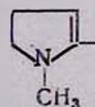
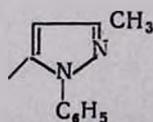
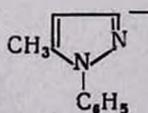
В представленной статье приведены данные о взаимодействии вышеупомянутых карбонильных соединений, а также N-метилпирролидона с монохлоруксусной кислотой в присутствии 10%-ного водного раствора едкого натра с образованием натриевых солей соответствующих гетерилуксусных кислот, из которых выделены соответствующие кислоты (I), являющиеся гетероциклическими аналогами известных гербицидов и регуляторов роста растений — ароксинуксусных кислот.



R = H, Br; R' = H, Br, CH₃
 R'' = H, C₆H₅



R = H, Cl



R₁OCH₂COOH
 I

Алкилирование по кислороду соединений с образованием О-производных установлено данными ИК спектроскопии (отсутствие поглощения при частотах 1660 см^{-1} , характеризующих амидный карбонил в карбоксиметилловых производных пятичленных гетероциклических соединений) и гидролизом натриевой соли 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинил-оксиуксусной кислоты, приводящим к образованию малеинового гидрозида.

Известно, что эффективность эфиров галоидароксиуксусных кислот в качестве гербицидов значительно выше активности самих кислот и солей. Поэтому нам казалось интересным синтезировать эфиры вышеуказанных гетерилоксиуксусных кислот.

1-Фенил-3-метилпиразолон-5 и 1-фенил-5-метилпиразолон-3 вступили в реакцию с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в присутствии пиридина с образованием соответствующих эфиров.

Этиловый эфир 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты получен взаимодействием кислоты с этаноном, насыщенным сухим хлористым водородом.

Экспериментальная часть

Взаимодействие монохлоруксусной кислоты с гидрозидами малеиновых и фталевых кислот, пиразолонами и N-метилпиразолидоном. К 4 г (0,05 моля) монохлоруксусной кислоты, растворенной в воде, прибавляли 4,2 г (0,05 моля) бикарбоната натрия, затем 0,05 моля карбонильного соединения и 20 мл 10%-ного водного раствора едкого натра. Смесь направили на кипящей водяной бане в течение 12 часов, осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали до половины объема. Кристаллический осадок—натриевую соль гетерилоксиуксусной кислоты—высушивали в эксикаторе (температуры плавления приведены в таблице). Для получения свободных кислот натриевые соли обрабатывали разбавленной уксусной кислотой до кислой реакции, раствор слегка упаривали, выпавшие после охлаждения кристаллы промывали ледяной водой, высушивали в эксикаторе, затем перекристаллизовывали из хлороформа. Некоторые физико-химические константы даны в таблице.

Этиловый эфир 1-фенил-3-метилпиразолил-5-оксиуксусной кислоты. Смесь 1,7 г (0,01 моля) 1-фенил-3-метилпиразолона-5 и 1,2 г (0,01 моля) этилового эфира монохлоруксусной кислоты в 4 мл пиридина оставили при комнатной температуре на 10 дней. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровали, промыли водой, высушили. Выход 2 г (86,9%); т. пл. $235\text{--}236^\circ$ (спирт). Найдено %: N 11,70; C 61,84; H 5,00. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: N 12,06; C 62,06; H 5,17.

Этиловый эфир 1-фенил-5-метилпиразолил-3-оксиуксусной кислоты. Реакцию провели в условиях предыдущего опыта. Из 1,7 г пиразолона получили 1,8 г (78%) этилового эфира 1-фенил-5-метилпиразолил-3-оксиуксусной кислоты. Т. пл. $145\text{--}146^\circ$ (спирт). Найдено %: N 12,35; C 62,15; H 5,03. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: N 12,06; C 62,15; H 5,17.

Таблица

R₁OCH₂COOH

R ₁	Выход, %	Т. пл., °С	Т. пл. солей, °С	Молекулярная формула	Анализ, %							
					вычислено				найдено			
					С	Н	N	Br	С	Н	N	Br
2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинил	62	205—206	245—246	C ₆ H ₆ N ₂ O ₄	42,35	3,52	16,47	—	42,70	3,60	16,05	—
2-фенил-2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинил	68	260—263	365—367	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄	58,53	4,06	11,38	—	58,01	4,30	11,83	—
2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазинил	60	232—233	238—240	C ₆ H ₅ N ₂ O ₄ Br	28,91	1,60	11,24	32,12	28,62	2,00	11,00	31,54
2,3-дигидро-3-кето-4-метил-6-пиридазинил	73	215—218	220—224	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄	45,65	4,13	15,21	—	45,04	4,26	14,90	—
2,3-дигидро-3-кето-4,5-дибром-6-пиридазинил	60	200—201	215—217	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ Br ₂	21,98	1,21	8,53	48,78	21,95	1,00	8,70	49,00
1-кето-1,2-дигидро-4-фталазил	90	290—292	300—302	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄	54,54	3,64	12,72	—	54,00	3,54	12,44	—
1-кето-1,2-дигидро-5,6,7,8-тетрахлор-4-фталазил	82	272—276	—	C ₁₀ H ₄ N ₂ O ₄ Cl ₄	33,51	1,11	7,82	—	32,75	1,35	7,30	—
1-фенил-3-метил-5-пиразолил	68	55—57	115—116	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃	62,06	5,17	12,06	—	61,87	5,38	12,56	—
1-фенил-5-метил-3-пиразолил	68	78—80	100—102	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃	62,06	5,17	12,06	—	61,87	5,50	12,48	—
1-метил-4,5-дигидро-2-пиррил	84	150—152	184—185	C ₇ H ₁₁ NO ₂	55,50	7,07	8,91	—	54,00	6,83	8,68	—

Этиловый эфир 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты. Смесь 3 г 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты и 15 мл абсолютного спирта, насыщенного сухим хлористым водородом, кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 3 часов. После охлаждения смеси добавили еще 15 мл спиртового раствора хлористого водорода и снова кипятили в течение 3 часов. По окончании реакции спирт отогнали, остаток слили в холодную воду, получили белые кристаллы. Т. пл. 282—283° (спирт); Выход 2,2 г. Найдено %: N 14,66; C 48,00; H 5,00. $C_8H_{10}N_2O_4$. Вычислено % N 14,14; C 48,48; H 5,10.

Гидролиз натриевой соли 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты. Смесь 2 г натриевой соли 2,3-дигидро-3-кетопиридазинил-6-оксиуксусной кислоты и 5,6 г едкого кали в 15 мл абсолютного спирта нагревали на водяной бане в течение 8 часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, фильтрат подкислили уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровали и высушили; т. пл. 300—308° (исходный маленновский гидразид).

ԷՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՔՈՆԻԼ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

VI. ԱՐՔՈՒԹԱՆԿԱԿՔՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻ ՀԱՄԱՆՄԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Ա. ԳԱՂՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂՐԱԼՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ս. մ փ. ո փ. ո լ մ

Էնոլացվող հետերոցիկլիկ միացությունների՝ մալեիմաթթվի հիդրազիդի և նրա ածանցյալների, 1-ֆենիլ-5-մեթիլպիրազոլոն-3-ի, 1-ֆենիլ-3-մեթիլպիրազոլոն-5-ի և N-մեթիլպիրոլիդոնի հետ քլորթացախաթթվի փոխազդմամբ հիմնային միջավայրում սինթեզված են արօրսիքացախաթթուների հետերոցիկլիկ համանմաններ:

ЛИТЕРАТУРА

Г. А. Галоян, С. Г. Агбальян, Г. Т. Есаян, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967); 21, 516 (1968).