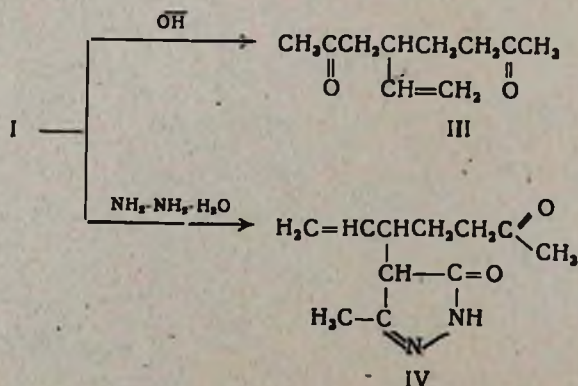
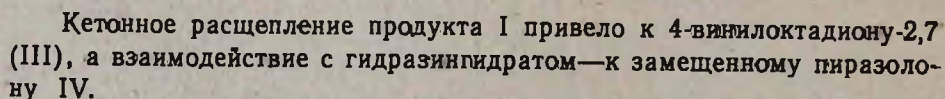
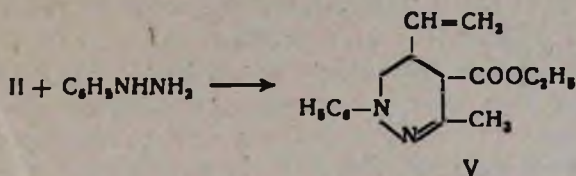


Поступило 28 IX 1984

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров.



В результате взаимодействия соединения II с фенилгидразином получен замещенный тетрагидропиридазин V.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ соединений I и II выполнен на хроматографе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности. Длина колонки 2 м, диаметр 4 мм, наполнитель 3% OV-17 на хромосорбе W (0,16—0,20 мм), термостатирование 190°, скорость газа-носителя (He) 45 мл/мин. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ПМР спектр—на «Hitachi Perkin R-20B» с рабочей частотой 60 МГц. ТСХ осуществлено на тонком закрепленном слое силиколовых пластинок марки UV-254, проявитель—пары йода.

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с 3,4-дихлор-1-бутеном. К алкоголяту натрия, полученному из 23 г (1 моль) натрия в 300 мл абс. этилового спирта, прикапывалось 130 г (1 моль) ацетоуксусного эфира. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 2 ч, затем охлаждалась до комнатной температуры при непрерывном перемешивании добавлялось 63,5 г (0,5 моля) 3,4-дихлор-1-бутена. Нагревание продолжалось в течение 10 ч, после чего избыток спирта отгонялся, а остаток обрабатывался минимальным количеством воды. Масляный слой отделялся, водный несколько раз экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к основному масляному слою и высушивались над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 65 г (42%) продукта I, т. кип. 111°/1 мм, n_D^{20} 1,4896, d_4^{20} 1,0601. Найдено %: С 61,80; Н 7,65. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$. Вычислено %: С 61,53; Н 7,70. ПМР, δ , м. д.: 1,2 т (6Н, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,1 к (4Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2,1 с (6Н, $2\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2,6 м (2Н, CHCH_2CH), 3,2 м (3Н, 2CH , $1\text{CHCH}=\text{CH}$), 5,0 м (2Н, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5,5—6,3 (1Н, $\text{CH}=\text{CH}$). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$ кет.), 1735 ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфирн.).

Получено также 11 г (12%) продукта II, т. кип. 97°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4789, d_4^{20} 1,0440. Найдено %: С 66,31; Н 7,70. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: С 65,93; Н 7,69. ПМР, δ , м. д.: 1,1 г (3Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,0—4,2 к (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2,2 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2,0 д (1Н, CH), 5,0—5,2 м (4Н, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5,5—6,0 м (1Н, $\text{CH}=\text{CH}_2$). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1635 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$ кет.), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфирн.).

Кетонное расщепление I. 31,2 г (0,1 моля) I интенсивно перемешивалось при нагревании на кипящей водяной бане с 200 г 5% водного раствора едкого натра (10 ч), затем реакционная смесь охлаждалась и многократно экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки промывались водой, высушивались над хлористым кальцием. После отгонки

эфира перегонкой в вакууме получено 11 г (65%) соединения III, т. кип. $60^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4938, d_4^{20} 1,0120. Найдено %: С 71,58; Н 9,61, $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 71,43; Н 9,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710 (C=O кет.), 1650 (CH=CH₂), 3080 (C—H винильн.).

Взаимодействие I с гидразингидратом. К 3,7 г (0,09 моля) гидразингидрата при непрерывном перемешивании добавлялось 18,7 г (0,06 моля) продукта I с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25° . Далее смесь нагревалась 2 ч на кипящей водяной бане. Избыток гидразингидрата отгонялся под водяным вакуумом, полученный кристаллический продукт IV очищался промыванием четыреххлористым углеродом и перекристаллизацией из спирта, т. пл. 123° . Выход 4,6 г (38%). Найдено %: С 63,72; Н 7,55; N 12,93. $C_{11}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: С 63,46; Н 7,68; N 13,46. ТСХ осуществлено в системе элюента бензол—гексан—эфир—этанол (1 : 1 : 1 : 10), R_f 0,71. В спектре раствора вещества IV (CCl_4 , конц 10^{-4} моль/л, кювета КВг) имеются полосы валентных колебаний: 1710 (C=O кет.), 1690 (C=O амидн.), 1650 (CH=CH₂), 3040—3060 (CH винильн.), 1620 (C=N), 3200—3400 (NH). В спектре твердого IV ни одна из этих полос не присутствует [2].

Взаимодействие II с фенилгидразином. К 7,0 г (0,065 моля) фенилгидразина при перемешивании прикапывалось 11 г (0,06 моля) соединения II с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25° . Смесь нагревалась еще 3—4 ч на водяной бане, полученная вязкая масса перегонялась в вакууме. Получено 9,5 г (45%) продукта V с т. кип. $95^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5357, d_4^{20} 1,0835. Найдено %: С 70,50; Н 7,34; N 10,80. $C_{16}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 70,60; Н 7,35; N 10,35. ПМР, δ , м. д.: 1,1 т (3H, CH₃CH₂), 1,9 с (3H, CH₃C=), 2,5 м (2H, CH₂), 3,3 м (1H, CHCH=), 3,4 м (1H, CHCOO), 4,1 к (2H, OCH₂CH₂), 5,0—5,2 м (2H, =CH₂), 5,5 м (1H, CH=), 7,2 (5H, C₆H₅). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (CH=CH₂), 1600 и 1500 (C=C аром.), 1735 (C=O сложн.эфирн.), 1100—1250 (CO), 1620 (C=N).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Хачатрян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, № 1 (149), 127 (1982).
2. Toda Syozo J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc., 80, 402 (1959).