

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тьшорский В. И., Тищенко И. Г., Субоч В. П., Кухарев А. С. — ЖОрХ, 1987, т. 36, № 1, с. 85.
2. Аветисян А. А., Овсепян В. В., Тогмаджян Г. Г. — ХГС, 1984, № 6, с. 740.
3. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 708.
4. Матве Ж., Панико Р. — Курс теоретических основ органической химии М., Мяр, 1975, с. 423.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 259—261 (1991 г.)

УДК 547.852.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРИДАЗИНА

V\*. СИНТЕЗ 1,2-БИС-АЛКОКСИКАРБОНИЛГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИН-4-ОНОВ

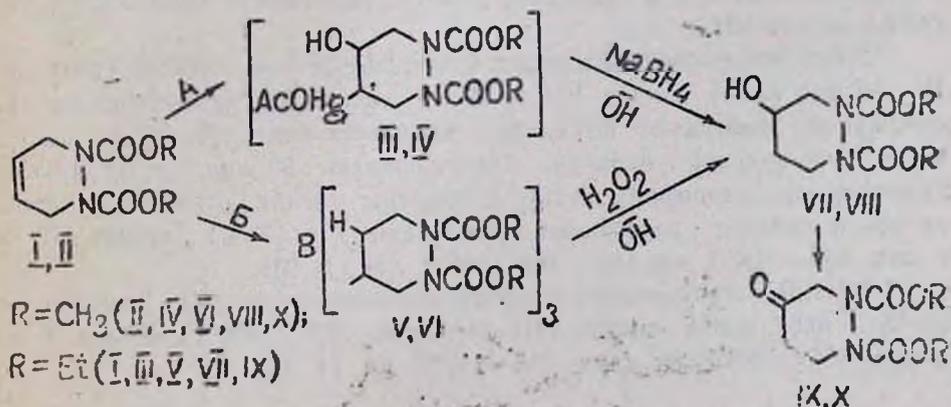
Р. С. ВАРТАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и А. Х. ХАНАМИРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндозяна  
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VI 1990

Способ получения 1,2-бис-алкоксикарбонилгексагидропиридазин-4-онов впервые был описан нами [1, 2] и заключался в циклоприсоединении 2-метоксибутадиена с азодикарбоновыми эфирами, с последующим кислотным гидролизом образующихся при этом виниловых эфиров.

В настоящем сообщении предлагается новый способ синтеза этих же кетонов, исходя из более доступного бутадиена. Конденсацией последнего с азодикарбоновыми эфирами были получены соответствующие тетрагидропиридазины [3], подвергнутые далее оксимеркурированию ацетатом (путь А) или нитратом ртути (путь Б) и последующему восстановлению боргидридом натрия до соответствующих спиртов VII, VIII. Гексагидропиридазин-4-олы получены также гидроборированием I, II и окислением полученных алкилборанов V, VI перекисью водорода без выделения. Последние далее были окислены хромовой кислотой [4] до искомым кетонов IX, X.



\* Сообщения I и II см в [1, 2]. Сообщение III и IV в печать.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Varian T-60» в  $\text{CDCl}_3$  с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системе гексан—ацетон, 2:1.

А. 1,2-бис-Этоксикарбонилгексагидропиридазин-4-ол (VII). К раствору 31,9 г (0,01 моля) ацетата ртути в 50 мл воды добавляют по каплям 25,4 г (0,1 моля) соединения I в 50 мл ТГФ. Образуется желтый комплекс, окраска которого постепенно исчезает за 10 мин. Смесь оставляют на 10 ч. Добавляют 80 мл 3 М гидроокиси натрия и прикапывают 1 моль боргидрида натрия в 80 мл 3 М гидроокиси натрия. Затем отгоняют ТГФ, водную фазу экстрагируют хлороформом, сушат сульфатом магния, хлороформ отгоняют и остаток перегоняют. Получают 23,5 г (92%) спирта VII с т. кип.  $170\text{--}178^\circ/2$  мм,  $R_f$  0,58. Найдено, %: С 46,58; Н 7,27; N 10,42.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 46,87; Н 7,08; N 10,93. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730 (C=O); 3470 (OH). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4,32—3,34 м (8H; CH, OH,  $3\text{CH}_2$ ); 3,83 кв (4H;  $2\text{OCH}_2$ ;  $J=6$  Гц); 1,24 т (6H;  $2\text{CH}_3$ ;  $J=6$  Гц).

1,2-бис-Метоксикарбонилгексагидропиридазин-4-ол (VIII). Аналогично из 31,9 г (0,1 моля) ацетата ртути и 20 г (0,1 моля) II получают 20,7 г (95%) спирта VIII с т. кип.  $165\text{--}170^\circ/1$  мм,  $R_f$  0,61. Найдено, %: С 44,13; Н 6,35; N 12,42.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 44,03; Н 6,47; N 12,84. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730 (C=O); 3460 (OH). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4,30—3,35 м (8H, CH, OH,  $3\text{CH}_2$ ); 3,77 с (6H,  $2\text{CH}_3$ ).

Реакции нитрата ртути с соединениями I и II проводят аналогично вышеописанному.

Б. В раствор 5 г (0,02 моля) соединения I в 50 мл абс. эфира пропускают  $\text{B}_2\text{H}_6$ , перемешивают 1 ч, продувают систему аргоном и при охлаждении добавляют по каплям 3 мл воды. Перемешивают до полного разрушения избыточного количества боргидрида. Водный слой отделяют, прибавляют 10 мл 10% раствора гидроксида натрия и при охлаждении ледяной водой прикапывают 10 мл перекиси водорода за 0,5 ч. Перемешивают 2 ч, нейтрализуют 20% соляной кислотой при охлаждении, большую часть воды удаляют и экстрагируют хлороформом. Хлороформ отгоняют, остаток перегоняют. Получают 2,1 г (42%) спирта VII.

1,2-бис-Этоксикарбонилгексагидропиридазин-4-он (IX). К раствору 10 г (0,041 моля) спирта VII в 20 мл воды при перемешивании и охлаждении добавляют по каплям хромовую смесь [3, 4] до получения буро-красной окраски. Перемешивают 30 мин, экстрагируют хлороформом, хлороформ сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Получают 7 г (71%) кетона IX с т. кип.  $145\text{--}148^\circ/1$  мм (лит.  $145\text{--}148^\circ/1$  мм [1, 2]).

1,2-бис-Метоксикарбонилгексагидропиридазин-4-он (X). Аналогично из 15 г (0,07 моля) спирта VIII получают 10,7 г (72%) кетона X с т. кип.  $155\text{--}160^\circ/2$  мм (лит.  $155\text{--}160^\circ/2$  мм [1, 2]).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамирян А. Х. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 596.
2. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамирян А. Х. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 569.
3. Diels O., Blom I. H., Koll W. — Ann., 1925, v. 433, p. 242.
4. Grow R., Fan M. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, № 18, p. 352.