

**РЕАКЦИЯ АЦЕТОНА И ДИЭТИЛОКСАЛАТА С ПОСЛЕДУЮЩИМ АЗОСОЧЕТАНИЕМ****Т.В. Левенец, В.О. Козьминых**

Татьяна Васильевна Левенец \*

Кафедра химии, Оренбургский государственный университет, пр. Победы, 13, Оренбург, Российская Федерация, 460018

E-mail: ltv.2009@yandex.ru \*

Владислав Олегович Козьминых

Кафедра химии, Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, ул. Сибирская, 24, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: kvonsctu@yahoo.com

*Реакция ацетона с диэтилоксалатом в присутствии гидрида натрия с последующим действием смеси ариламинов, соляной кислоты и нитрита натрия, взятых в эквимольных соотношениях, приводит в нейтральной среде к эфирам 3-арилгидразино-2,4-диоксопентановых кислот. Предложенный способ является простым и удобным, позволяет получать разнообразные 3-гидразинопроизводные 2,4-диоксоалкановых кислот, ранее неизвестные. Целевые продукты получены с выходом более 35%, удалось вырастить их монокристаллы, что позволило изучить строение синтезированных соединений методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в кристаллическом состоянии синтезированные соединения существуют в форме E-изомеров. Структурные особенности полученных 3-арилгидразино-2,4-диоксопентаноатов установлены с помощью ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах сигналы протонсодержащих групп эфиров 3-арилгидразино-2,4-диоксопентановых кислот с сопоставимыми значениями интегральной интенсивности обнаруживаются в ожидаемой области. В слабом поле (15,00 – 15,08 м.д.) наблюдаются сигналы NH-протонов, что свидетельствует об образовании ВВС. Показано, что на направление азосочетания в реакции ацетона и диэтилоксалата влияет соотношение реагентов и pH среды. Так, в щелочной среде и при двукратном избытке хлоридов арилдиазония выделены 1,5-диарил-3-ацетилформазаны с выходом 35 – 37%. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена с помощью тонкослойной хроматографии, а строение доказано на основании данных ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Предложенная структура выделенных 1,5-диарил-3-ацетилформазанов является наиболее предпочтительной и характерной для большинства формазанов. В слабом поле наблюдаются сигналы NH-протонов при 15,87 м.д. и 16,0 м.д. полученных 1,5-диарил-3-ацетилформазанов, что свидетельствует об образовании водородной связи -NH...N=N-типа в шестичленном хелатном цикле с возможностью переноса протона.*

**Ключевые слова:** ацетон, диэтилоксалат, гидрид натрия, азосочетание, соотношение реагентов, pH среды, 3-арилгидразино-2,4-диоксопентаноаты, 1,5-диарил-3-ацетилформазаны

**REACTION OF ACETONE WITH DIETHYL OXALATE FOLLOWED BY AZOCOUPILING****T.V. Levenets, V.O. Kozminykh**

Tatyana V. Levenets \*

Department of Chemistry, Orenburg State University, Pobedy Pr., 13, Orenburg, 460018, Russia

E-mail: ltv.2009@yandex.ru \*

Vladislav O. Kozminykh

Department of Chemistry, Perm State Humanistic Pedagogical University, Sibirskaya st., 24, Perm, 614990, Russia

E-mail: kvonsctu@yahoo.com

*Condensation of acetone with diethyl oxalate in presence of sodium hydride followed by the action of a mixture of arylamine, hydrochloric acid and sodium nitrite in neutral medium in an equimolar ratio yields 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates. The method proposed is simple and convenient, it makes possible to obtain a variety of previously unknown 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates. The target compounds are obtained with the yield of more than 35%, and it favours to produce single crystals for study of the crystal structure of the synthesized compounds by X-ray diffraction analysis. It was found that in the crystalline state synthesized compounds form the E-isomer. The structural features of 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates obtained are established by IR and NMR <sup>1</sup>H spectroscopy. In the NMR <sup>1</sup>H spectra, the signals of the proton-containing groups of 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates with comparable integral intensity values are detected in the expected region. In a weak field (15.00 - 15.08 ppm) signals of NH-protons are observed, which indicates the intramolecular hydrogen bond. It is shown that the ratio of reagents and pH of the medium affects the direction of further azocoupling by diazonium salts after acetone treated with diethyl oxalate. Thus, 1,5-diaryl-3-acetylformazanes were isolated in the alkaline medium with double excess of aryldiazonium chlorides by 35 – 37% yield. The identity of synthesized compounds is confirmed by thin layer chromatography, and their structure is proved by IR and NMR <sup>1</sup>H spectroscopy data. The proposed structure of the isolated 1,5-diaryl-3-acetylformazans is the most preferred and characteristic of most formazans. NH-proton signals are observed in a weak field at 15.87 ppm. and 16.0 ppm the resulting 1,5-diaryl-3-acetylformazans, which indicates the formation of the hydrogen bond -NH ... N = N-type in the six-membered chelate cycle with the possibility of proton transfer.*

**Key words:** acetone, diethyl oxalate, sodium hydride, azocoupling, ratio of reagents, pH, 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates, 1,5-diaryl-3-acetylformazanes

**Для цитирования:**

Левенец Т.В., Козьминых В.О. Реакция ацетона и диэтилоксалата с последующим азосочетанием. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 11–16

**For citation:**

Levenets T.V., Kozminykh V.O. Reaction of acetone with diethyl oxalate followed by azocoupling. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 11–16

## ВВЕДЕНИЕ

Практическая значимость гидразонопроизводных на основе 2,4-диоксоалкановых кислот и их аналогов подтверждается данными о биологической активности этих соединений, изученных фрагментарно [1-4]. Известно, в частности, что метиловый эфир 3-(4-хлорфенил)гидразоно-4-(4-хлорфенил)-2,4-диоксобутановой кислоты обладает противовоспалительной активностью [5]. Среди N-замещенных 4-арил-3-(2-фенилгидразоно)-2,4-диоксобутанамидов обнаружены вещества с выраженным анальгетическим действием [6]. Некоторые гетероциклические соединения, полученные на основе 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкананоатов, обладают широким спектром биологической активности [7-9].

С целью дальнейшего изучения биологически активных 3-гидразонозамещенных 2,4-диоксоалкановых кислот и близких к ним по строению соединений разработан новый способ синтеза ранее неизвестных 3-арилгидразоно-4-алкил-2,4-диоксо-

бутановых кислот и их производных на основе реакции алкилметилкетонов с диалкилоксалатами и последующим азосочетанием с арилдiazониевыми солями.

Азосочетание β-дикарбонильных соединений, промежуточно образующихся в результате оксалильной конденсации Клайзена алкилметилкетонов с диалкилоксалатами, с арилдiazониевыми солями приводит также к формазанам как побочным продуктам реакции; информация о методах их получения представлена в работе [10]. Целенаправленный синтез формазанов является актуальным [11, 12], наряду с традиционным использованием формазанов и их металлохелатов в качестве красителей и фотохромов в настоящее время обнаружены новые области их применения в качестве оптических фильтров, термочувствительных элементов, катализаторов, модифицированных полимерных материалов, тест-средств [13-17]. В связи с этим важным представляется изучение особенностей азосочетания, сопровождающего конденсацию

алкилметилкетонов с диалкилоксалатами. Результатом реакции, зависящей от соотношения реагентов и регулируемой величиной рН среды, является образование 1,5-диарилформазанов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений получены на приборе "Bruker-500" в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ТМС. Данные РСА получены на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini-R на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении в интервале углов  $2,15^\circ < \theta < 26,36^\circ$ , поправки на поглощение были учтены эмпирически по программе SCALE3 ABSPACK.

Общая схема синтеза представлена на рис. 1.

*Синтез этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот (1а, 1б) и 1,5-диарил-3-ацетилформазанов (2а, 2б).* Общая методика. К смеси 0,73 мл (10 ммоль) ацетона, 1,36 мл (10 ммоль) диэтилоксалата и 80 мл абсолютного толуола добавляют при перемешивании 0,24 г (10 ммоль) гидрида натрия, выдерживают 3-5 ч. К образующейся суспензии добавляют охлажденную до  $5^\circ\text{C}$  смесь 10 ммоль ароматического амина, 4 мл концентрированной соляной кислоты и 0,69 г (10 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды (1а, 1б) или смесь 20 ммоль ароматического амина, 6 мл концентрированной соляной кислоты и 1,38 г (20 ммоль) нитрита натрия в 30 мл воды (контроль рН = 10-12,  $t = 0-5^\circ\text{C}$ ) (2а, 2б). Через 1-1,5 ч интенсивного перемешивания верхний органический слой отделяют, растворитель испаряют, остаток перекристаллизовывают из этанола (1а, 1б) или бензола (2а, 2б).

**Этиловый эфир 3-фенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (1а).** Выход: 39%, т. пл.  $105-107^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 59,61; Н 5,36; N 10,66.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 59,59; Н 5,39; N 10,69.  $M$  262. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (ваз. масло): 1728  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1676  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1632  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1590, 1538, 1520, 1508  $\nu_{\text{C-H}} + \nu_{\text{C=N}}$ , 1160, 1113  $\delta_{\text{пл}} \text{CH}$ , 1109  $\nu_{\text{C-O-C}}$ , 836, 815, 788, 755  $\delta_{\text{непл. CH}}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,39 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 2,64 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,41 кв (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 7,22-7,29 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,32-7,47 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 15,00 уш. с. (1H, NH). Кристаллографические параметры: хорошо ограниченные кристаллы  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  ромбической сингонии:  $a = 18,1323$  (17) Å,  $b = 7,7173$  (5) Å,  $c = 18,8516$  (14) Å,  $\alpha = 90,00$  град.,  $\beta = 90,00$  (11) град.,  $\gamma = 90,00$  град.,  $V = 2637,95$  Å<sup>3</sup>,  $M = 262,28$ ,  $Z = 8$ , пространственная

группа  $Pbca$ . Таблица координат атомов, длин связей и валентных углов депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 873481).

*Этиловый эфир 3-(4-метилфенил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (1б).* Выход: 47%, т. пл.  $113-114^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 60,90; Н 5,87; N 10,11.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 60,92; Н 5,84; N 10,14.  $M$  276. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (ваз. масло): 1734  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1682  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1628  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1587, 1538, 1520, 1508  $\nu_{\text{C-H}} + \nu_{\text{C=N}}$ , 1172, 1112  $\delta_{\text{пл}} \text{CH}$ , 1109  $\nu_{\text{C-O-C}}$ , 823, 798, 785  $\delta_{\text{непл. CH}}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,39 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 2,36 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,64 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,40 кв (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 7,20 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8,4 Гц), 7,25 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8,4 Гц), 15,08 уш. с. (1H, NH). Кристаллографические параметры: хорошо ограниченные кристаллы  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  моноклинной сингонии:  $a = 10,4868$ (12) Å,  $b = 7,6448$ (10) Å,  $c = 17,588$ (2) Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 96,936$ (11)°,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 1399,7$  Å<sup>3</sup>,  $M = 276,28$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,311$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа симметрии  $P2_1/n$ . Таблица координат атомов, длин связей и валентных углов депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 872885).

*1,5-Дифенил-3-ацетилформазан (2а).* Выход: 37%, т. пл.  $130-132^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 67,61; Н 5,36; N 21,16.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 67,67; Н 5,26; N 21,05.  $M$  266. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (ваз. масло): 3605  $\nu_{\text{NH}}$ , 3081  $\nu_{\text{CH}}$ , 2017, 1888  $\delta_{\text{обер}} \text{CH}$ , 1713  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1679  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1637  $\nu_{\text{N=N}}$ , 1313  $\delta_{\text{CH}}$ , 1231, 1163, 1126, 1090, 1000  $\delta_{\text{плоск}} \text{CH}$ , 945, 910, 887, 876  $\delta_{\text{неплоск}} \text{CH}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,66 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6,89-7,77 м (10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 15,87 уш. с. (1H, NH).

*1,5-Ди(4-метилфенил)-3-ацетилформазан (2б).* Выход: 35%, т. пл.  $155-157^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 48,90; Н 6,17; N 19,11.  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 48,98; Н 6,12; N 19,05.  $M$  294. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (ваз. масло): 3605  $\nu_{\text{NH}}$ , 3081, 3054  $\nu_{\text{CH}}$ , 2017, 1896  $\delta_{\text{обер}} \text{CH}$ , 1736  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , 1673  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1600  $\nu_{\text{N=N}}$ , 1508, 1313  $\delta_{\text{CH}}$ , 1267, 1231, 1206, 1160, 1104, 1003  $\delta_{\text{плоск}} \text{CH}$ , 951, 932, 903,891  $\delta_{\text{неплоск}} \text{CH}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,40 с (6H,  $2\text{CH}_3$ ), 2,64 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,25 д (4H,  $2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8,1), 7,57 д (4H,  $2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8,1), 16,00 уш. с. (1H, NH).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Предложена новая одноконтурная трехкомпонентная конденсация ацетона с диэтилоксалатом в присутствии гидрида натрия с последующим азосочетанием с diazореактивом, полученным из соответствующих ариламинов, концентрированной соляной кислоты и нитрита натрия. В результате выделены этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот (1а, 1б). Отмечено, что в

щелочной среде и при двукратном избытке диазо-реактива образуются 1,5-диарил-3-ацетилформазаны (**2a**, **2б**). Образование формазанов **2a**, **2б** происходит, вероятно, через стадию образования гидразоэфиров (рис. 1). При добавлении первых порций водного раствора хлорида арилдиазония происходит окрашивание раствора в желтый цвет, затем при введении следующих порций диазореагента и увеличении pH среды раствор приобретает бордовый цвет, выделяются целевые формазаны **2a**, **2б**. Такой способ получения соединений **1a** – **2б** является простым, оригинальным и эффективным.

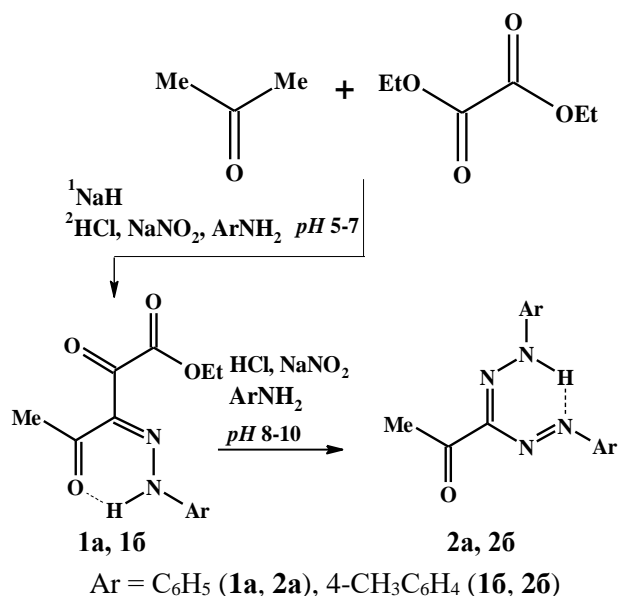


Рис. 1. Схема синтеза этиловых эфиров 3-арилгидразо-2,4-дioxопентановых кислот (**1a**, **1б**) и 1,5-диарил-3-ацетилформазанов (**2a**, **2б**)

Fig. 1. Scheme for the synthesis of 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates (**1a**, **1b**) and 1,5-diaryl-3-acetylformazanes (**2a**, **2b**)

Синтезированные соединения **1a**, **1б** представляют собой желтые кристаллические вещества, легко растворимые в хлороформе, частично – в этаноле, этилацетате, но нерастворимые в воде. Строение полученных гидразоэфиров **1a**, **1б** установлено с помощью ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и РСА [18-20].

В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах сигналы протонов этокси-фрагмента соединений **1a**, **1б** с сопоставимыми значениями интегральной интенсивности обнаруживаются в ожидаемой области: триплетный сигнал группы CH<sub>3</sub> 1,39 м.д. (**1a**, **1б**), квадруплетный сигнал протонов группы CH<sub>2</sub> 4,41 м.д. (**1a**) и 4,40 м.д. (**1б**). Сигнал протонов CH<sub>3</sub> группы ацетильного звена соединений **1a**, **1б** отмечен при 2,64 м.д. В ЯМР <sup>1</sup>H спектре соединения **1a** присутствуют мультиплетные сигналы протонов бензоль-

ного кольца в области 7,22-7,47 м.д. Дублеты протонов *n*-толильного звена соединения **1б** отмечены с центром при 7,20 м.д. и 7,25 м.д. В слабом поле 15,00 м.д. (**1a**) и 15,08 м.д. (**1б**) наблюдаются сигналы NH-протонов, что свидетельствует об образовании ВВС. Степень дезэкранирования протонов группы NH ( $\delta_{NH} \sim 15$  м.д.) свидетельствует о высокой прочности ВВС в этих соединениях.

В ИК спектрах синтезированных соединений **1a**, **1б** наблюдаются полосы поглощения сложноэфирной карбонильной группы в области 1728-1734 см<sup>-1</sup>. Относительно высокая частота поглощения группы C=O 1676-1682 см<sup>-1</sup> объясняется непосредственной близостью к карбоксильному акцептору. Низкочастотное поглощение группы C<sup>4</sup>=O 1628-1632 см<sup>-1</sup>, а также отсутствие в ожидаемой области (более 3100 см<sup>-1</sup>) полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями NH группы, подтверждает их участие в образовании ВВС - NH...C=O-типа в NH-хелате.

Изучение молекулярной структуры синтезированных соединений **1a** и **1б** методом РСА показало, что молекулы исследованных кристаллов имеют почти плоское строение. Ориентация плоскости бензольного кольца относительно плоскости O(1)C(7)C(8)N(2)N(1)H-N(1) (**1a**) и O(1)C(8)C(9)N(2)N(1)H-N(1) (**1б**) характеризуется торсионным углом 176,9(1)° и 173,4(1)° соответственно. Плоскость сложноэфирного фрагмента соединений **1a** и **1б** при атоме углерода C(9) и C(10) образует с плоскостью O(1)C(7)C(8)N(2)N(1)H-N(1) и O(1)C(8)C(9)N(2)N(1)H-N(1) угол 125° и 110° соответственно (рис. 2).

Длины межуглеродных связей **1a** и **1б** в бензольном кольце арильного звена находятся в интервале 0,138-0,139 нм и отвечают стандартному значению. Длина связи C(10)-O(4) (**1a**) и C(11)-O(4) (**1б**) в этокси-фрагменте является типично одинарной, ее значение составляет 0,132 нм (**1a**) и 0,133 нм (**1б**). Длины связей C=O соединений **1a** и **1б** имеют значения 0,119-0,123 нм, что соответствует значению длины связи C=O в карбонильных соединениях.

Расстояние N(1)-H-N(1) соединения **1a** составляет 0,087 нм, соединения **1б** – 0,090 нм, что свидетельствует о локализации атома водорода при атоме азота N(1) NH-хелатного кольца. В молекуле соединения **1a** и **1б** образуется ВВС типа N(1)-H-N(1)...O(1), так как расстояние между атомом водорода H-N(1) и атомом кислорода O(1) составляет 0,192 нм (**1a**) и 0,189 нм (**1б**). Распределение длин связей во фрагменте O(1)=C(7)-C(8)=N(2)-N(1)-H-N(1) (**1a**) O(1)=C(8)-C(9)=N(2)-

N(1)–H–N(1) (**16**) указывает на то, что в кристаллическом состоянии синтезированные соединения существуют в оксо-гидразонной форме *E*-изомера.

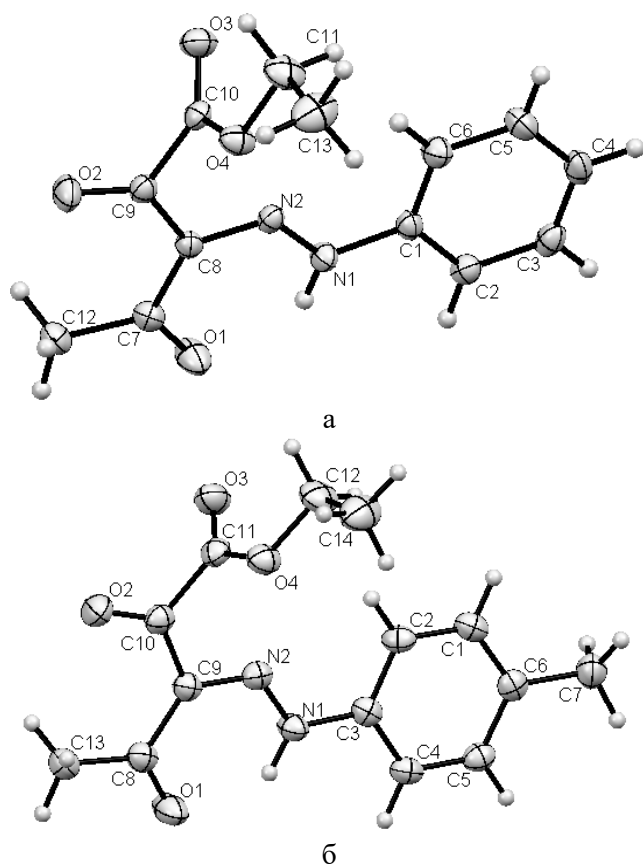


Рис. 2. Структуры молекул этилового эфира 3-фенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (**1a**) – а) и этилового эфира 3-(*p*-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (**16**) – б)

Fig. 2. Structures of the molecules of 3-phenylhydrazone-2,4-dioxopentanoate (**1a**) – a) and 3-(*p*-tolyl)hydrazone-2,4-dioxopentanoate (**16**) – б)

Полученные 1,5-диарил-3-ацетилформазаны (**2a**, **26**) представляют собой бордовые кристаллические вещества, нерастворимые в воде и хорошо растворимые в некоторых органических растворителях (ацетон, хлороформ).

Строение полученных соединений установлено на основании данных ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Потопнык М.А., Матийчук В.С., Обушак М.Д. Синтез и свойства эфиров 1-арил-5-метил-4-[1-(фенилгидразинилиден)этил]-1Н-пиразол-3-карбоновых кислот. *Журн. орг. химии*. 2017. Т. 53. № 1. С. 67-70.
2. Бельская Н.П., Елисеева А.И., Бакулев В.А. Гидразоны как субстраты в реакциях циклоприсоединения. *Усп. химии*. 2015. Т. 84. № 12. С. 1226-1257.
3. Левенец Т.В., Козьминых В.О. Внутримолекулярная гетероциклизация эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот. *Башкир. хим. журн.* 2018. Т. 25. № 1. С. 48-50.

Предложенная структура выделенных соединений (**2a**, **26**) является наиболее предпочтительной и характерной для большинства формазанов [13].

В ИК спектрах соединений (**2a**, **26**) имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний *NH* группы при  $3605\text{ см}^{-1}$ , группы  $\text{C}=\text{N}$  в области  $1673\text{-}1679\text{ см}^{-1}$  и  $\text{N}=\text{N}$  в области  $1600\text{-}1637\text{ см}^{-1}$ .

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **2a** присутствуют синглетный сигнал протонов метильной группы ацетильного звена при 2,66 м.д. и мультиплетный сигнал протонов фенильных колец в области 6,89-7,77 м.д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **26** наблюдается смещение сигнала протонов C(2)H, C(6)H и C(2')H, C(6')H ароматических ядер в более слабое поле (с центром 7,25 м.д. и 7,57 м.д.), причем значение химического сдвига для этих протонов одинаково, что объясняется высокоэффективным сопряжением в самой азогидразонной группировке. В слабом поле наблюдается сигнал *NH*-протона при 15,87 м.д. соединения **2a** и 16,0 м.д. соединения **26**, что свидетельствует об образовании водородной связи *-NH...N=N*-типа в шестичленном хелатном цикле с возможностью переноса протона [17].

#### ВЫВОДЫ

Предложен новый способ получения этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот реакцией ацетона с диэтилоксалатом и гидридом натрия с последующим азосочетанием с хлоридами арилдиазония. Предложенный способ является простым в исполнении, не требует длительных экспериментальных процедур. Установлено, что на направление реакции азосочетания влияет соотношение реагентов и pH среды: в щелочной среде и при двукратном избытке хлоридов арилдиазония выделены 1,5-диарил-3-ацетилформазаны. На основании изучения данных ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и РСА установлено строение синтезированных соединений.

*Выражаем искреннюю благодарность С.С. Хасанову (Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка) за помощь в рентгеноструктурном исследовании и обсуждении результатов.*

#### REFERENCES

1. Potopnyk M.A., Matiichuk V.S., Obushak M.D. Synthesis and properties of ethyl 1-aryl-5-methyl-4-[1-(phenylhydrazinylidene)ethyl]-1H-pyrazole-3-carboxylates. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. N 1. P. 62-65. DOI: 10.1134/S1070428017010110.
2. Belskaya N.P., Eliseeva A.I., Bakulev V.A. Hydrazones as substrates for cycloaddition reactions. *Uspekhi Khim.* 2015. V. 84. N 12. P. 1226-1257 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4463.
3. Levenets T.V., Kozminykh V.O. Intramolecular heterocyclization of 3-arylhydrazone-2,4-dioxopentanoates. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2018. V. 25. N 1. P. 48-50 (in Russian).

4. **Левенец Т.В., Козьминных В.О.** Синтез и противомикробная активность эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот. *Хим.-фарм. журн.* 2013. Т. 47. № 10. С. 25-29.
5. **Перевалов С.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н.** (Гет)арилпирувиноградные кислоты и их производные как перспективные «строительные блоки» для органического синтеза. *Усп. химии.* 2001. Т. 70. № 11. С. 1039-1058.
6. **Чернов И.Н., Буканова Е.В., Махмудов Р.Р., Шумикова И.Н., Игидов Н.М., Чащина С.В.** Синтез и анальгетическая активность N-замещенных 4-арил-2,4-диоксо-3-(2-фенилгидразоно)бутанамидов. *Соврем. пробл. науки и образования.* 2014. № 1. С. 368-373.
7. **Пименова Е.В., Хаматгалеев З.А., Воронина Е.В., Андрейчиков Ю.С.** Синтез и исследование антимикробной активности 5-арил-4-арилазо-1H-пиразоло-3-карбоновых кислот и их циклических продуктов. *Хим.-фарм. журн.* 1998. № 8. С. 27-28.
8. **Пименова Е.В., Воронина Е.В.** Противомикробная активность пиразолов и пиридазинов – продуктов взаимодействия 4-арил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот и их эфиров с гидразинами. *Хим.-фарм. журн.* 2001. Т. 35. № 11. С. 18-20.
9. **Geffken D., Soliman R., Soliman F., Abdel-Khalen Magdi M., Issa D.** Synthesis of new series of pyrazolo[4,3-d]pyrimidin-7-ones and pyrido[2,3-d]pyrimidin-4-ones for their bacterial and cyclin-dependent kinases (CDKs) inhibitory activities. *Med. Chem. Research.* 2011. V. 20. N 4. P. 408-420. DOI: 10.1007/s00044-010-9328-z.
10. **Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.** Гидразоны. М.: Наука. 1974. 415 с.
11. **Бузыкин Б.И.** Формазаны в синтезе гетероциклов. I. Синтез азолов (обзор). *ХГС.* 2010. № 4. С. 483-517.
12. **Бузыкин Б.И.** Формазаны в синтезе гетероциклов. II. Синтез азинов (обзор). *ХГС.* 2010. № 9. С. 1295-1319.
13. **Бузыкин Б.И., Барачевский В.А., Липунов И.Н., Сигейкин Г.И., Липунова Г.Н., Маслакова Т.И., Островская В.М., Первова И.Г., Стожко Н.Ю.** Прогресс в химии формазанов: синтез – свойства – применение. М.: Научный мир. 2009. 295 с.
14. **Темердашев З.А., Коншина Д.Н., Корнилова М.А., Коншин В.В.** 1-(2-Карбоксифенил)-3-гетарил-5-арилформазаны как аналитические реагенты для экстракционно-спектрофотометрического определения меди. *Завод. лаборат. Диагност. материалов.* 2007. Т. 73. № 12. С. 3-6.
15. **Полищук Б.О., Каздыкпаева А.Ж.** Фотопротекторное действие производных формазана на триацетат целлюлозы. *Изв. вузов. Нефть и газ.* 2009. № 5. С. 107-112.
16. **Цебулаева Ю.В., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С.** Синтез 1,5-дифенил-3-арилвердазолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 23-29.
17. **Сигейкин Г.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г.** Формазаны и их металлокомплексы. *Усп. химии.* 2006. Т. 75. № 10. С. 885-900.
18. **Маряхина В.С., Кунавина Е.А., Строганова Е.А.** Теоретические основы методов спектрального анализа. Оренбург: ОГУ. 2016. 134 с.
19. **Анисимова Н.А.** Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск: РИО ГАГУ. 2009. 95 с.
20. **Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.** Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 557 с.
4. **Levenets T.V., Kozminykh V.O.** Synthesis and antimicrobial activity of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates. *Pharm. Chem. J.* 2014. N 10. P. 531-535. DOI: 10.1007/s11094-014-0998-6.
5. **Peravalov S.G., Burgart Ya.V., Saloutin V.I., Chupakhin O.N.** (Get)arylpyruvic acids and their derivatives as promising building blocks for organic synthesis. *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. N 11. P. 921-938. DOI: 10.1070/RC2001v070n11ABEH000685.
6. **Chernov I.N., Bukanova E.V., Makhmudov R.R., Shumikova I.N., Igidov N.M., Chashchina S.V.** Synthesis and analgesic activity of N-substituted 4-aryl-2,4-dioxo-3-(2-phenylhydrazono)butanamides. *Sovrem. Probl. Nauki Obrazovaniya.* 2014. N 1. P. 368-373 (in Russian).
7. **Pimenova E.V., Khamatgaleev R.A., Voronina E.V., Andreichikov Yu.S.** Synthesis and study of antimicrobial activity of 5-aryl-4-aryloxy-1H-pyrazolo-3-carboxylic acids and their cyclization products. *Pharm. Chem. J.* 1998. N 8. P. 425-426. DOI: 10.1007/BF02465773.
8. **Pimenova E.V., Voronina E.V.** Antimicrobial activity of pyrazoles and pyridazines obtained by interaction of 4-aryl-3-arylhidrazono-2,4-dioxobutanoic acids and their esters with hydrazines. *Pharm. Chem. J.* 2001. V. 35. N 11. P. 602-604. DOI: 10.1023/A:1015141710100.
9. **Geffken D., Soliman R., Soliman F., Abdel-Khalen Magdi M., Issa D.** Synthesis of new series of pyrazolo[4,3-d]pyrimidin-7-ones and pyrido[2,3-d]pyrimidin-4-ones for their bacterial and cyclin-dependent kinases (CDKs) inhibitory activities. *Med. Chem. Research.* 2011. V. 20. N 4. P. 408-420. DOI: 10.1007/s00044-010-9328-z.
10. **Kitaev Yu.P., Buzykin B.I.** Hydrazones. М.: Nauka. 1974. 415 p. (in Russian).
11. **Buzykin B.I.** Formazans in the synthesis of heterocycles I. Synthesis of azoles (Review). *Chem. Heterocyc. Comp.* 2010. V. 46. N 4. P. 379-408. DOI: 10.1007/s10593-010-0523-0.
12. **Buzykin B.I.** Formazans in the synthesis of heterocycles. II. Synthesis of azines (Review). *Chem. Heterocyc. Comp.* 2010. V. 46. N 9. P. 1043-1062. DOI: 10.1007/s10593-010-0626-7.
13. **Buzykin B.I., Barachevsky V.A., Lipunov I.N., Sigeikin G.I., Lipunova G.N., Maslakova T.I., Ostrovskaya V.M., Pervova I.G., Stozhko N.Yu.** Progress in the chemistry of formazanes: synthesis - properties - application. М.: Nauchnyi Mir. 2009. 295 p. (in Russian).
14. **Temerdashev Z.L., Konshina D.N., Komilova M.L., Konshin V.V.** 1-(2-Carboxyphenyl)-3-hetarvl-5-arylforraazans as analytical reagents for extractive-spectrophotometric determination of Cu. *Zavods. Labor. Diagnost. Material.* 2007. V. 73. N 12. P. 3-6 (in Russian).
15. **Polishchuk B.O., Kazdykpayeva A.Zh.** Photoprotective effect of formazan derivatives on cellulose triacetate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz.* 2009. N 5. P. 107-112 (in Russian).
16. **Tsebulaeva Yu.V., Pryanichnikova M.K., Tanaseychuk B.S.** Synthesis of 1,5-diphenyl-3-arylvidazilov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 23-29 (in Russian). DOI: 10.6060/tct.20186101.5528.
17. **Sigeikin G.I., Lipunova G.N., Pervova I.G.** Formazans and their metal complexes. *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. N 10. P. 885-900. DOI: 10.1070/RC2006v075n10ABEH003612.
18. **Maryakhina V.S., Kunavina E.A., Stroganov E.A.** Theoretical foundations of spectral analysis methods. Оренбург: OSU. 2016. 134 p. (in Russian).
19. **Anisimova N.A.** Identification of organic compounds. Горно-Алтайск: RIO GAGU. 2009. 95 p. (in Russian).
20. **Silversteyn R., Webster F., Kiml D.** Spectrometric identification of organic compounds. М.: BINOM. Laboratoriya Znaniy. 2012. 557 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 09.04.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 29.11.2018