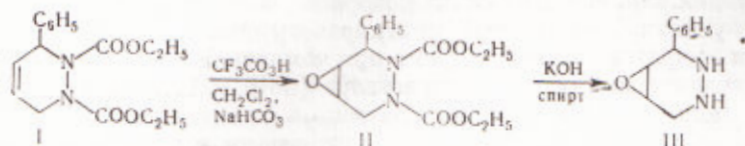


Ю. С. ШАБАРОВ, Л. Д. СЫЧКОВА, Т. Я. ДЕРЕВЯНКО, Р. Я. ЛЕВИНА

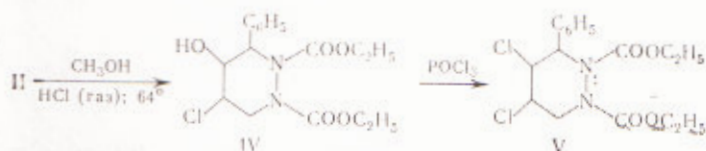
**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА α -ОКСИ
3-ФЕНИЛ- Δ^1 -ТЕТРАГИДРОПИРИДАЗИНА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 X 1970)

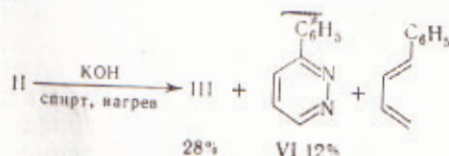
Системы, в которых α -окисное кольцо сконденсировано с гетероциклическим, изучены очень мало; α -окиси тетрагидропиридазинов в литературе вообще не описаны. Продолжая исследования в ряду тетрагидропиридазинов, мы впервые осуществили синтез и изучили некоторые свойства α -окиси 3-фенил- Δ^1 -тетрагидропиридазина.



Эпоксирирование 3-фенил- N,N' -дикарбэтокси- Δ^1 -тетрагидропиридазина (I) удалось провести лишь в сравнительно жестких условиях — под действием трифторацетической кислоты. Строение N,N' -дизамещенной α -окиси (II) доказано и.к. спектром (отсутствие характеристических частот гидроксильной группы и этиленовой связи) и химическим путем: превращением II в хлоридрин IV (вероятно, смесь изомеров, различающихся взаимным расположением атома хлора и оксигруппы) и в соответствующий дихлорид (V).



Гидролиз спиртовой щелочью, обычно применяемый в ряду пиридазинов для удаления N -карбэтоксигрупп (¹, ²), протекал для соединения II неоднозначно и сопровождался образованием значительного количества полимерных продуктов.



Строение α -окиси (III) доказано и.к. (отсутствие характеристических частот поглощения гидроксильной группы и двойной связи; наличие NH -группы) и масс-спектрами (мол. вес 176), а также получением дибензоильного производного.

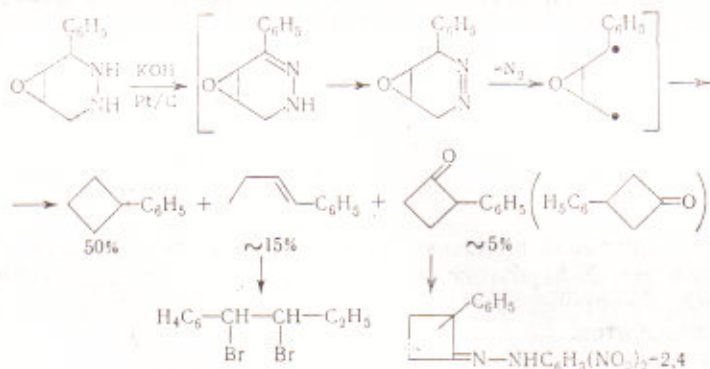
Из реакционной смеси был выделен 3-фенилпиридазин (VI), оказавшийся идентичным с препаратом, синтезированным независимым путем. Наличие в гидролизате 1-фенилбутадиена-1,3 было установлено методом

тонкослойной хроматографии сравнением с эталонным углеводородом. Нагревание α -окиси (III) в бензоле приводило к осмолению и образованию пиридазина (VI) и фенилбутадиена. Таким образом было установлено, что неоднозначность протекания гидролиза обусловлена способностью α -окиси (III) к окислительно-восстановительному превращению, частично сопровождающемуся расщеплением гетероциклического кольца.

Далее мы изучили поведение α -окиси (III) в условиях каталитического разложения (¹, ²). Поскольку реакция проводилась в присутствии катализатора Pt/C при повышенной температуре, мы предполагали, что сначала будет происходить дегидрирование с образованием соответствующего Δ^2 -тетрагидропиридазина, а затем распад по обычной схеме (²). Разложение соединения III в условиях реакции Кижнера начинается уже при 40°, затем температура самопроизвольно повышается до 170°. Хроматографический анализ выделяющихся газов показал, что они содержат 55% азота и 45% водорода.

Катализат по данным г.ж.х. содержал три вещества. И.-к. спектр смеси имел характеристическую частоту поглощения в области 1780 см⁻¹, что характерно для карбонильной группы циклобутанона. При обработке смеси спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина был выделен кристаллический осадок, элементный анализ которого позволил определить формулу, соответствующую 2,4-динитрофенилгидразону фенилциклобутанона. После обработки эфирным раствором брома при комнатной температуре был выделен кристаллический осадок и в растворе (по результатам г.ж.х. анализа) осталось лишь одно соединение. Согласно элементарному анализу и константам это был фенилциклобутан. Идентичность его с препаратом, полученным независимым путем, была доказана методом г.ж.х. Вторым углеводородом (по данным г.ж.х.) смеси продуктов реакции был 1-фенилбутен-1, что подтверждалось выделением дибромиды, который оказался по константам и данным элементарного анализа 1-фенил-1,2-дибромбутаном.

Полученные результаты позволили предложить следующую схему каталитического разложения III:



α -Окись 3-фенил- N,N' -дикарбоэтоксиде- Δ^4 -тетрагидропиридазина (II) получали окислением I трифторнадуксусной кислотой (⁴). Выход II 92%, т. пл. 75°. Найдена брутто-формула C₁₃H₂₀N₂O₅.

Галогидрин (IV) получали пропусканьем сухого хлористого водорода в кипящий метанольный раствор II в течение 20 час. Выход IV составлял 83%, т. пл. 137°. Найдена брутто-формула C₁₅H₂₁N₂O₅Cl.

3-Фенил-4,5-дихлор- N,N' -дикарбоэтоксигексагидропиридазин (V) получали медленным прибавлением к IV хлорокси фосфора. Выход V 79%, т. пл. 69—70°. Брутто-формула C₁₆H₂₅N₂O₅Cl₂.

Гидролиз α -окиси 3-фенил- N,N' -дикарбоэтоксиде- Δ^4 -тетрагидропиридазина (II) спиртовым раствором KOH с после-

дующей обработкой ионнообменной смолой Дауэкс 50 × 8, 400 меш в H⁺-форме* привел к получению смеси, из которой хроматографией на Al₂O₃ были выделены следующие соединения. а) α-Окись 3-фенил-Δ⁴-тетрагидропиридазина (III). Выход 28%, т. пл. 147°, мол. вес. 176**. Брутто-формула C₁₀H₁₂N₂O. Дибензойное производное, выход 60%, т. пл. 126°. Найдена брутто-формула C₂₄H₂₀N₂O₂. б) 3-фенилпиридазин (VI), т. кип. 160°/3 мм, т. пл. 102°. Лит. данные: т. кип. 380°/760 мм, т. пл. 102°⁽⁵⁾. Кипячение бензольного раствора III в течение 5 мин. приводило к образованию VI.

Каталитическое разложение III в присутствии КОН (плавленого в серебряной чашке) и платины на угле (в качестве катализатора) начиналось при 40°. Катализат растворяли в бензоле, раствор обработали 2,4-динитрофенилгидразином. Выпал гидразон фенилциклобутанона, т. пл. 135—137°. Найдена брутто-формула C₁₆H₁₄N₂O₂. Остаток хроматографировали на Al₂O₃. Выделили смесь, состоящую из двух углеводородов (г.ж.х.). Обработали ее эфирным раствором брома. Выделили 1-фенил-1,2-дибромбутан, т. пл. 70—71°. Лит. данные: т. пл. 70°⁽⁴⁾. Остаток перегоняли в вакууме, т. кип. 82°/15 мм, *n*_D²⁰ 1,5255. Лит. данные для фенилциклобутана: т. кип. 89—92°/25 мм, *n*_D²⁰ 1,5253⁽¹⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Я. Левина, М. Г. Кузьмин, Ю. С. Шабаров, Вестн. Московск. унив., № 1, 170 (1957). ² Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и др., ДАН, 124, 303 (1958). ³ F. Kunczell, K. Siecke, Chem. Ber., 36, 774 (1903). ⁴ K. Alder, N. Niklas, Lieb. Ann., 585, 81 (1954). ⁵ F. Raschig, Chem. Ber., 32, 401 (1899).

* Предварительно смолу промывали 2 N HCl, затем водой до нейтральной реакции, спиртом и сушили на воздухе.

** Молекулярный вес определяли на приборе MX-1303. Температура трубки напуска 160°, ионизационной камеры 150°, ионизирующее напряжение 30 кв, ускоряющее напряжение 2 кв.