ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1277—1282

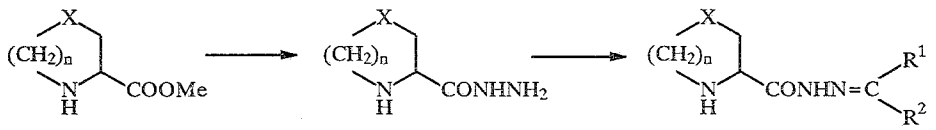
Р. Нурдинов, Э. Э. Лиепиньш, И. Б. Мажейка,
И. Я. Калвиньш

ПРОИЗВОДНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ α-ИМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. СИНТЕЗ ГИДРАЗИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ α-ИМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ГИДРАЗОНОВ

Взаимодействием сложных эфиров L-пролина, L-тиопролина, пипеколиновой и тетрагидро-1,4-тиазин-3-карбоновой кислот с гидразином получены соответствующие гидразиды, которые с эквимолярным количеством карбонильных соединений образуют гидразоны в виде смесей поворотных изомеров относительно амидной связи.

Известно, что гидразид азиридин-2-карбоновой кислоты является удобным синтоном для получения конденсированных гетероциклических систем, образующихся в результате его взаимодействия с карбонильными соединениями [1, 2]. В тоже время показано, что гидразиды ациклических α-аминокислот в этой реакции образуют лишь гидразоны либо производные α-иминопиразолидина [3]. Мы задались целью исследовать возможность получения конденсированных гетероциклов путем взаимодействия карбонильных соединений с гидразидами других циклических α-иминокарбоновых кислот — L-пролина, L-тиопролина, тетрагидро-1,4-тиазин-3-карбоновой и пипеколиновой кислот. Гидразиды последних мы получали гидразинолизом соответствующих метиловых эфиров. Известно, что метиловый эфир азиридин-2-карбоновой кислоты образует гидразид лишь при взаимодействии с безводным гидразином [1]. Аналогично и эфиры пятичленных α-иминокарбоновых кислот — пролина и тиопролина с гидразингидратом не реагируют, но с безводным гидразином с высоким выходом образуют гидразиды V, VI. В то же время соответствующие производные шестичленных иминокарбоновых кислот уже при 0 °С в спиртовых растворах дают гидразиды VII, VIII с почти количественным выходом. При взаимодействии эквимолярных количеств гидразидов V—VIII с карбонильными соединениями в спирте, ацетонитриле или без растворителя с выходом 80...100% образуются гидразоны IX—XXIII (см. также следующее сообщение):



I-IV V-VIII IX-XXXIII

III, V, IX—XIII n = 1, X = CH_2; IV, VI, XIV—XXV n = 1, X = S; I, VII, XXVI—XXX n = 2, X = CH_2; II, VIII, XXXI—XXXIII n = 2, X = S; IX, XV, XXVI, XXXII R^1 = C_6H_5, R^2 = H; X, XIX, XXVII R^1 = *p*-Br—C_6H_4, R^2 = H; XI, XVII, XXVIII R^1 = *p*-MeO-C_6H_4, R^2 = H; XII, XVIII, XXIX R^1 = 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$, R^2 = H; XIII, XXX, XXXIII R^1 = C_6H_5, R^2 = Me; XIV, XXXI R^1 = R^2 = Me; XVI R^1 = *p*-Me-C_6H_4, R^2 = H; XX R^1 = *p*-NO_2—C_6H_4, R^2 = H; XXI R^1 = *p*-Me_2N-C_6H_4, R^2 = H; XXII R^1 = *o*-HO—C_6H_4, R^2 = H; XXIII R^1+R^2 = $-(CH_2)_4-$; XXIV R^1 = 2-фурил, R^2 = H; R^1 = 4-Me-фурилиден-2, R^2 = H

Таблица 1

Характеристики гидразонов IX—XXXIII

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$, °C	M*	ИК спектр, $см^{-1}$			Выход, %
				$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}$	ν_{NH}	
IX	$C_{12}H_{15}N_3O$	79...82	217	1636	1662	3300	97
X	$C_{12}H_{14}N_3OBr$	100...107	395	1630	1680	3282	98
XI	$C_{13}H_{17}N_3O_2$	86...87	231	1620	1692	3314	93
XII	$C_{15}H_{21}N_3O_4$	174...175	307	1628	1696	3290	98
XIII	$C_{13}H_{17}N_3O$	106...107	231	1638	1690	3310	95
XIV	$C_7H_{13}N_3OS$	80...81	187	1636	1690	3290	97
XV	$C_{11}H_{13}N_3OS$	162...164	235	1640	1695	3280	98
XVI	$C_{12}H_{15}N_3OS$	194...195	249	1628	1710	3300	100
XVII	$C_{12}H_{25}N_3O_2S$	143...145	265	1630	1712	3310	98
XVIII	$C_{14}H_{19}N_3O_4S$	155...156	325	1648	1698	3296	100
XIX	$C_{11}H_{12}N_3OSBr$	210	313	1620	1692	3280	96
XX	$C_{11}H_{12}N_4O_3S$	198...200	280	1632	1695	3300	100
XXI	$C_{13}H_{18}N_4OS$	163...165	278	1638	1706	3310	90
XXII	$C_{11}H_{13}N_3O_2S$	146...148	251	1620	1712	3300	80
XXIII	$C_{10}H_{17}N_3OS$	90...91	227	1618	1690	3296	90
XXIV	$C_9H_{11}N_3O_2S$	120...121	225	1648	1694	3290	98
XXV	$C_{10}H_{13}N_3O_2S$	133...135	239	1636	1706	3286	100
XXVI	$C_{13}H_{17}N_3O$	96...98	207	1632	1660	3280	90
XXVII	$C_{13}H_{16}N_3OBr$	135...136	285	1630	1696	3290	96
XXVIII	$C_{14}H_{19}N_3O_2$	109...110	261	1640	1680	3300	96
XXIX	$C_{16}H_{23}N_3O_4$	144...146	321	1628	1690	3310	97
XXX	$C_{14}H_{19}N_3O$	168...171	245	1630	1692	3282	90
XXXI	$C_8H_{15}N_3OS$	120...121	201	1640	1692	3280	94
XXXII	$C_{12}H_{15}N_3OS$	143...144	249	1640	1698	3312	85
XXXIII	$C_{13}H_{17}N_3OS$	133...134	263	1648	1692	3300	80

* М — масс-спектроскопически.

Наиболее реакционноспособным оказался гидразид L-пролина, который даже с кетонами реагирует при комнатной температуре. Остальные гидразиды мало различаются между собой по скорости взаимодействия с карбонильными соединениями, которая в основном определяется природой карбонильной компоненты. С альдегидами конденсация протекает, как правило, количественно за 1 ч при 20 °С. Кетоны реагируют при длительном взаимодействии при 20 °С либо при кипячении. Образование гидразонов IX—XXXIII подтверждается наличием в их масс-спектрах молекулярного иона, характерным поглощением азометиновой связи при 1648...1630 $см^{-1}$ в спектрах ИК, а также их ЯМР спектрами (табл. 1—3).

Наличие ацилгидразонового фрагмента усложняет интерпретацию их ЯМР спектров, так как допускается существование изомеров двух типов: поворотных изомеров относительно амидного фрагмента и *Z, E*-изомеров относительно азометинового фрагмента. В спектрах ПМР (табл. 2, 3) обнаружены лишь сигналы, соответствующие двум поворотным изомерам относительно амидной связи. При повышении температуры эти сигналы коалесцируют (G = 12,7±0,3 ккал/моль для XXX1). Дальнейшее повышение температуры не вызывает упрощения спектра, что могло бы свидетельствовать об увеличении скорости *Z—E*-изомеризации относительно азометинового фрагмента. Это расходится с интерпретацией динамических процессов, наблюдаемых в спектрах ЯМР ацилгидразонов [4], которые объяснялись как следствие *Z—E* -изомеризации.

Таблица 2

Спектры ПМР гидразонов IX—XXX в $CDCl_3$

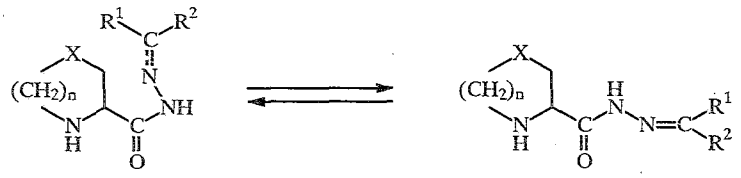
Соединение	Изомер	Химический сдвиг, δ, м.д.				Содержание изомеров, %
		-C(O)-NH-	H_{R1}	H_{R2}	Другие протоны	
IX	*цис-*	9,23	7,1...7,6	8,17	1,51...3,20 (8H, м, протоны пирролидинового цикла)	70
	транс-	10,27		7,73		30
X	*цис-*	9,40	7,2...7,53	8,20	1,48...3,09 (8H, м, протоны пирролидинового цикла)	65
	транс-	10,61		7,87		45
XI	*цис-*	10,84	7,17...7,36	8,15	1,60...3,18 (8H, м, протоны пирролидинового цикла)	90
	транс-			7,75		10
XII	*цис-*	10,64	7,0; 7,23	8,10	1,64...3,22 (8H, м, протоны пирролидинового цикла)	85
	транс-			7,69	3,88 (9H, с, OMe)	15
XIII	*цис-*	10,80	7,73	8,46	1,77...3,14 (8H, м, протоны пирролидинового цикла)	80
	транс-	9,96	7,65	8,12		20
XIV	*цис-*	8,48	2,00	1,83	2,75...4,71 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	40
	транс-	9,73	2,08	1,87		60
XV	*цис-*	9,25	5,38	7,71	2,17...4,60 (6H, м, протоны тиазолидинового 8,17 цикла)	55
	транс-	10,0	7,60			45
XVI	*цис-*	9,48	7,13	7,73	2,33 (3H, с, CH_3), 2,60...4,58 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	62
	транс-	9,95	7,51	8,17		38
XVII	*цис-*	9,11	6,85; 7,48	7,73	3,82 (3H, с, OCH_3), 2,49...4,58 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	55
	транс-	9,91	6,94; 7,60	8,08		45
XVIII	*цис-*	9,52	6,96	7,71	3,91 (9H, с, OCH_3), 2,55...4,61 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	40
	транс-	10,13	7,04	8,15		60
XIX	*цис-*	9,46	7,53	7,73	2,4...4,57 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	48
	транс-	10,0	8,07	8,17		52
XX	*цис-*	9,42	7,15	7,70	2,15...4,55 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	40
	транс-	9,90	7,61	8,10		60
XXI	*цис-*	9,18	7,21	7,83	3,15 (6H, с, Me_2N), 2,28...4,60 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	60
	транс-	9,95	7,50	8,21		40
XXII	*цис-*	9,27	6,86	7,74	2,13...4,50 (7H, м, OH и протоны тиазолидинового цикла)	55
	транс-	10,06	7,63	8,25		45
XXIII	*цис-*	9,38	1,42		2,28...4,13 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	60
	транс-	9,85	1,48			40
XXIV	*цис-*	10,1	6,49; 6,78	8,36	2,1...4,62 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	46
	транс-	9,76	7,48	7,69		54
XXV	*цис-*	10,0	6,1; 6,67,	8,40	2,15...4,50 (6H, м, протоны тиазолидинового цикла)	43
	транс-	9,00	2,37 (CH_3)	7,22		57
XXVI	*цис-*	9,71	6,98...7,24	8,10	1,26...3,48 (10H, м, протоны пиперидинового цикла), 3,87 (9H, с, OMe)	85
	транс-			7,69		15
XXVII	*цис-*	9,67	7,10...7,35	8,38	1,30...3,42 (10H, м, протоны пиперидинового цикла)	90
	транс-			7,70		10
XXVIII	*цис-*	9,70	6,94...7,60	8,18	3,80 (3H, с, OCH_3), 1,27...3,50 (10H, м, протоны пиперидинового цикла)	80
	транс-			7,73		20
XXIX	*цис-*	9,83	7,2...7,53	8,10	3,91 (9H, м, OCH_3), 1,25...3,41 (10H, м, протоны пиперидинового цикла)	76
	транс-			7,70		24
XXX	*цис-*	9,74	7,1...7,40	8,15	1,48...3,51 (10H, м, протоны пиперидинового цикла), 2,26 (3H, с, CH_3)	30
	транс-			7,71		70

Таблица 3

Параметры спектров ЯМР ^{1}H гидразонов XXXI—XXXIII

Соединение	Изомер	Химический сдвиг, δ, м.д.							
		H_2	H_3	H_5	H_6	N_4H	NH	H_{R1}	H_{R2}
XXXI	*цис-*	2,68 *a* 2,72 *e*	4,38	3,10 *a* 3,45 *e*	2,72 *a* 2,37 *e*	1,8	8,4	2,01	
	транс-	2,74 *a* 2,96 *e*	3,67	3,06 *a* 3,36 *e*	2,64 *a* 2,44 *e*	1,8	9,5	2,11	1,85
XXXII	*цис-*	2,77 *a* 2,82 *e*	4,51	3,16 *a* 3,49 *e*	2,76 *a* 2,40 *e*	1,8	8,9	7,65 (H*o*) 7,41 (H*m,p*)	7,78
	транс-	2,78 *a* 2,97 *e*	3,71	3,08 *a* 3,37 *e*	2,64 *a* 2,45 *e*	1,8	9,2	7,73 (H*o*) 7,38 (H*m,p*)	8,20
XXXIII	*цис-*	2,75 *a* 2,81 *e*	4,53	3,15 *a* 3,48 *e*	2,75 *a* 2,39 *e*	1,8	8,7	7,73 (H*o*) 7,41 (H*m,p*)	2,26
	транс-	2,78 *a* 3,01 *e*	3,74	3,10 *a* 3,39 *e*	2,65 *a* 2,45 *e*	1,8	9,8	7,82 (H*o*) 7,36 (H*m,p*)	2,23

Используя эффект влияния ароматического растворителя на химический сдвиг сигналов протонов [5], мы определили соотношения *цис-* и *транс*-изомеров гидразонов XXX1—XXX111 (табл. 4). Так, в случае *цис*-ориентации амидной связи ароматический растворитель сдвигает резонансные сигналы только 2-H и 3-H протонов (в слабое поле либо очень незначительно в сильное поле). Это обусловлено пространственной близостью sp^2-гибридизованного атома азота или кислорода карбонильной группы к этим протонам. Таким образом удается вычислить соотношения поворотных изомеров в их смеси.



cis-изомер *trans*-изомер

Таблица 4

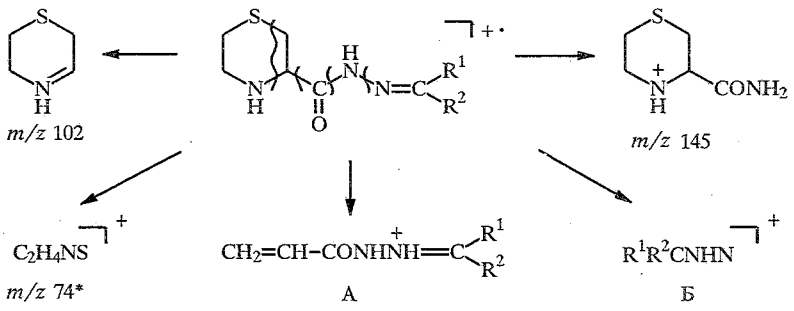
Влияние ароматического растворителя на химический сдвиг (м.д.)
$H_i = H_i(CDCl_3) - H_i(C_6D_6)$

Соединение	Изомер	H_2	H_3	H_5	H_6	H_{R1}	H_{R2}
XXXI	*цис-*	+0,04(*a*) +0,12(*e*)	+0,12	−0,18(*a*) −0,37(*e*)	−0,32 (*a*) −0,41(*e*)	−0,39	−0,33
	транс-	−0,03(*a*) −0,14(*e*)	+0,15	−0,34(*a*) −0,42(*e*)	−0,32(*a*) −0,42(*e*)	−0,28	−0,46
XXXII	*цис-*	+0,01(*a*) −0,03(*e*)	+0,08	−0,21(*a*) −0,46(*e*)	−0,46(*a*) −0,54(*e*)		−0,93
	транс-	−0,21(*a*) −0,16(*e*)	-0,42	−0,62(*a*) −0,74(*e*)	−0,61(*a*) −0,67(*e*)		−0,65
XXXIII	*цис-*	−0,09(*a*) −0,09(*e*)	0	−0,26(*a*) −0,52(*e*)	−0,52(*a*) −0,58(*e*)		−0,46
	транс-	−0,37(*a*) −0,25(*e*)	-0,57	−0,68(*a*) −0,80(*e*)	−0,65(*a*) −0,70(*e*)		0,23

Параметры спектров ЯМР ^1H гидразонов XXXI—XXXIII

Соединение	Изомер	Константы спин-спинового взаимодействия, J, Гц						Содержание изомера, %
		$J_{H^2H^2}$	$J_{H^3H^2}$	$J_{H^6H^5}$	$J_{H^5H^5}$	$J_{H^6H^6}$	$J_{H^2eH^6e}$	
XXXI	*цис-*	13,2	8,8(*aa*) 4,0(*ae*)	11,8(*aa*) 2,8(*ee*) 3,0(6*a*5*e*) 2,5(5*a*6*e*)	13,4	13,2	1,5	30
	транс-	13,5	9,5(*aa*)	10,3(*aa*) 3,5(*ee*) 2,9(6*a*5*e*) 2,5(5*a*6*e*)	13,2	13,2	1,5	70
XXXII	*цис-*	12,6	9,8(*aa*) 3,4(*ae*)	11,3(*aa*) 2,8(*ee*) 2,5(6*a*5*e*) 2,6(5*a*6*e*)	13,2	13,3	1,4	37
	транс-	13,5	9,2(*aa*) 2,8(*ae*)	10,2(*aa*) 4,0(*ee*) 3,0(6*a*5*e*) 2,6(5*a*6*e*)	13,2	13,4	1,5	63
XXXIII	*цис-*	12,8	9,8(*aa*) 3,1(*ae*)	11,5(*aa*) 2,8(*ee*) 2,8(6*a*5*e*) 2,5(5*a*6*e*)	13,2	13,2	1,3	56
	транс-	13,0	9,2(*aa*) 2,8(*ae*)	10,3(*aa*) 4,0(*ee*) 3,0(6*a*5*e*) 2,7(5*a*6*e*)	13,1	13,3	1,4	44

Масс-спектрометрический распад гидразонов IX—XXXIII характеризуется разрывом одинарных N—N и CO—N связей в заместителе, а также деструкцией кольцевой системы, что наглядно продемонстрировано на примере производных 1,4-тиазинкарбоновой кислоты (табл. 5):



Полученные гидразоны IX—XXXIII являются доступными синтонами для синтеза бициклических гетеросистем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборах Bruker WH-90/OS (90 МГц), Bruker WH-360 (360 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на спектрометре MS-50 AEI (ионизирующее напряжение 70 эВ). ИК спектры сняты на спектрофотометрах UR-20 и Perkin Elmer 580-B в нуйоле или в тонком слое.

Данные элементного анализа всех синтезированных соединений на C, H, N и S соответствуют вычисленным.

Таблица 5

Характеристические ионы масс-спектров 3-алкилиден(арилиден)гидразинокарбонилтетрагидро-1,4-тиазинов (XXXI—XXXIII) (интенсивность в % от максимального иона)

Соединение	R^1	R^2	M^+	*m/z* 74	A	*m/z* 102	Б	*m/z* 145
XXXI	CH_3	CH_3	201(10)	(62)	127(35)	(100)	—	(11)
XXXII	C_6H_5	H	249(11)	(23)	175(4)	(100)	119(4)	(2)
XXXIII	C_6H_5	CH_3	263(23)	(23)	189(6)	(100)	133(6)	(4)

Общая методика получения гидразидов V—VIII. К раствору 0,1 моль свежеприготовленного эфира I—IV в метаноле (20...50 мл) при −20 °С (для эфиров I, II) либо +20 °С (для эфиров III, IV) добавляют раствор 0,11...0,12 моль гидразингидрата (для эфиров I, II) либо безводного гидразина (для эфиров III, IV) в 5...10 мл метанола. Смесь перемешивают 12 ч при комнатной температуре, растворитель осторожно упаривают в вакууме, остаток промывают абсолютным эфиром и кристаллизуют из метанола (V—VII) либо смеси этанол—вода (10 : 1) (VIII).

Гидразид L-пролина (V). Выход 10 г (80%) бесцветных очень гигроскопичных кристаллов с $T_{пл}$ 22...25 °С. ИК спектр: 1650 (CO), 3230 $см^{-1}$ (NH_2). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,10...4,1 (8H, м, протоны цикла), 7,9...8,1 м. д. (3H, уш. с, $NHNH_2$). Масс-спектр: 129 (M^+) (9%), 99 $[M-NHNH_2]^+$ (10%).

Гидразид 1,3-тиазолидин-4-карбоновой кислоты (VI). Выход 14,4 г (98%), бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 112...114 °С. ИК спектр: 1650 (CO), 3212 (NH), 3308 $см^{-1}$ (NH_2). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,18 (1H, с, NH цикла), 3,01 (1H, д, 5-H_a, J = 7,0 Гц), 3,12 (1H, д, 5-H_e, J = 7,0 Гц), 3,96 (1H, м, 4-H), 4,10 (2H, с, S—CH_2—N), 7,5...7,7 м. д. (3H, уш. с, $NHNH_2$). Масс-спектр: 147 $[M]^+$ (5), 116 $[M-NHNH_2]^+$ (7).

Гидразид пипеколиновой кислоты (VII). Выход 14,0 г (97%), бесцветные кристаллы с $T_{пл}$ 98 °С (из метанола). ИК спектр: 1660 (CO), 3200...3310 $см^{-1}$ ($NHNH_2$). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,30 (1H, уш.с, NH цикла), 2,35...4,20 (9H, м, протоны цикла), 7,8 (2H, уш.д, NH_2), 8,1 м. д. (1H, уш. с, CONH).

Гидразид тетрагидро-1,4-тиазин-3-карбоновой кислоты (VIII). Выход 15,5 г (96%), бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 117...118 °С (из смеси этанол—вода, 10 : 1). ИК спектр: 1652 (CO), 3120 (NH), 3310 $см^{-1}$ (NH_2). Спектр ПМР (360 МГц, $CDCl_3$): 2,25 (1H, уш. с, NH цикла), 2,46 (1H, м, 6-H_e, J = 13,0, 3,0 и 4,6 Гц), 2,70 (1H, м, 6-H_a, J = 13,0, 8,8 и 2,6 Гц), 2,82 (1H, м, 2-H_e, J = 13,3 и 2,9 Гц), 2,95 (1H, д. д, 2-H_a, J = 13,3 и 8,0 Гц), 3,10 (1H, м, 5-H_a, J = 11,8, 8,8 и 3,3 Гц), 3,42 (1H, м, 5-H_e, J = 11,8, 4,6 и 2,6 Гц), 3,66 (1H, д. д, 3-H_a, J = 8,0 и 2,9 Гц), 6,37 (2H, уш. д, NH_2), 8,8 м. д. (1H, уш. с, CONH). Масс-спектр: 161 (5), 130 (8), 103 (8), 102 (100), 86 (5), 74 (24), 71 (7), 69 (5), 61 (7), 58 (12), 56 (10), 45 (9).

Общая методика получения гидразонов L-пролина (IX—XIII), 1,3-тиазолидин-4-карбоновой кислоты (XIV—XXV) и пипеколиновой кислоты (XXVI—XXX). К раствору 0,01 моль гидразида V—VII в 20 мл этанола при 20 °С и перемешивании медленно добавляют эквимолярное количество карбонильного компонента. После окончания реакции (контроль по ТСХ) растворитель удаляют, остаток обрабатывают сухим эфиром и сушат в эксикаторе. Продукт очищают кристаллизацией из этанола. Характеристики гидразонов IX—XXX приведены в таблицах 1—3.

Изопропилиденгидразинокарбонилтетрагидро-1,4-тиазин (XXXI). Раствор 1,61 г (10 ммоль) гидразида VIII в 50 мл ацетона выдерживают 1 ч при 40 °С. Растворитель упаривают в вакууме и получают 1,90 г (94%) бесцветных кристаллов гидразона XXXI. $T_{пл}$ 120...121 °С (этанол). Масс-спектр: 73 (40), 61 (47), 41 (63).

3-(Бензилиденгидразинокарбонил)тетрагидро-1,4-тиазин (XXXII). К раствору 1,61 г (0,01 моль) гидразида VIII в 10 мл ацетонитрила прибавляют 1,06 г (0,01 моль) бензальдегида. Реакционную смесь кипятят в течение 30 мин. Растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (30 × 3,0 см); элюент хлороформ—гексан, 4 : 1. Получают 2,21 г (85%) бесцветных кристаллов гидразона XXXII. Масс-спектр: 232 (11), 90 (7), 77 (12), 55 (14) (см. табл. 1, 5).

3-(Метилбензилиденгидразинокарбонил)тетрагидро-1,4-тиазин (XXXIII). К раствору 1,61 г (0,01 моль) гидразида VIII в 50 мл ацетонитрила прибавляют 30 г (0,25 моль) ацетофенона и кипятят смесь 40 ч. Растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (30 × 3,0 см); элюент этилацетат—гексан, 1 : 1. Получают 2,0 г (80%) гидразона XXXIII. Масс-спектр: 134 (6), 120 (28), 77 (33), 56 (10), 51 (5), 42 (5) (см. табл. 1, 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трапенциер П. Т., Калвиньш И. Я., Лукевиц Э. Я., Бременис Г. Я.* // ХГС. — 1985. — № 6. — С. 774.
2. А. с. 681808 СССР /*Трапенциер П. Т., Калвиньш И. Я., Еремеев А. В., Лиепиньш Э. Э.* // Б. И. — 1979. — №31.
3. *Лобанов П. С., Полторак А. М., Потехин А. А.* // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 1086.
4. *Benassy R., Benadetti A., Taddei F., Capelletti R., Nardi D., Tajana A.* // Org. Magn. Reson. — 1982. — Vol. 20. — P. 26.
5. *Rnayne G., Williams R. H.* // Ann. Rev. NMR Spectra. — 1969. — Vol. 2. — P. 83.

Латвийский институт органического синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 03.09.93