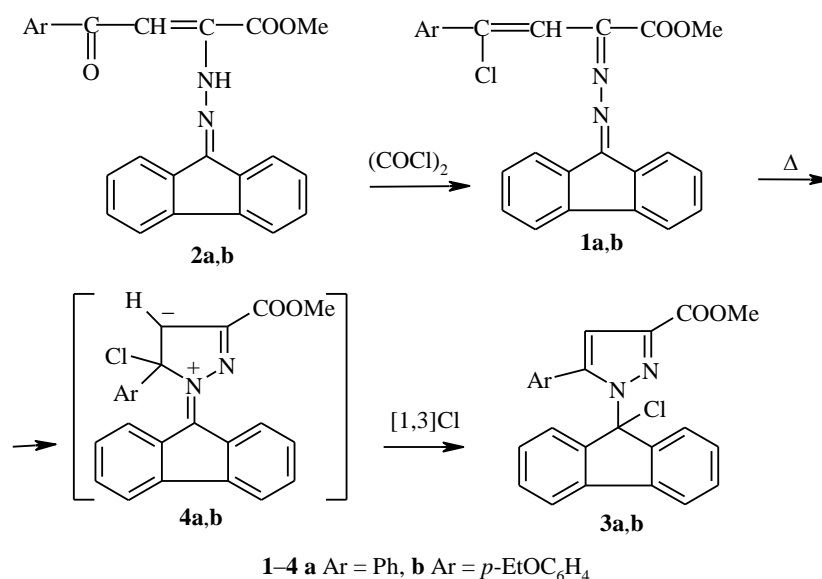


ЦИКЛИЗАЦИЯ 6-ХЛОР-2,3-ДИАЗАГЕКСА-1,3,5-ТРИЕНА В 1-ХЛОРМЕТИЛПИРАЗОЛ С [1,3]МИГРАЦИЕЙ АТОМА ХЛОРА

Ключевые слова: 6-хлор-2,3-диазагекса-1,3,5-триен, циклизация, [1,3]миграция атома хлора, 1-хлорметилпиразол.

При выдерживании растворов метиловых эфиров 4-арил-2-(9-флуоренилиден)гидразоно-4-хлор-3-бутеновых кислот **1a,b** [1], синтезируемых из метиловых эфиров 4-арил-4-оксо-2-(9-флуоренилиден)гидразино-2-бутеновых кислот **2a,b** и оксалилхлорида, в *n*-ксилоле при 138–140 °С в течение 20 мин происходит их циклизация в метил-5-арил-1-(9-хлор-9-флуоренил)-1H-3-пиразолкарбоксилаты **3a,b**, идентифицированные по данным РСА.



Циклизация соединений **1a,b** происходит, вероятно, через соответствующие цвиттер-ионы **4a,b** с последующей стабилизацией вследствие [1,3]сигматропной миграции атома хлора.

Аналоги соединений **3a,b**, содержащие вместо атома хлора группу OH, являются, по-видимому, интермедиатами при циклизации эфиров 4-арил-2-диарилметиленидгидразино-4-оксо-2-бутеновых кислот в метил-5(3)-арил-3(5)-пиразолкарбоксилаты.

Метилвый эфир 2-(9-флуоренилиден)гидразоно-4-хлор-3-бутеновой кислоты (1a). К раствору 1.00 г (0.0026 моль) эфира **2a** в 7 мл абсолютного бензола доливают 0.27 мл (0.0031 моль) оксалилхлорида, кипятят 100 мин, охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.62 г (60%). Т. пл. 223–225 °С (из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1740 (COO), 1590 сл. (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (60 МГц, ДМСО-d₆, δ , м. д.): 3.80 (3H, с, MeO), 6.80 (1H, с, C₍₃₎H), 7.57 (13H, гр. с, ArH). Найдено, %: С 72.08; Н 4.34; Cl 8.91; N 6.94. С₂₄H₁₇ClN₂O₂. Вычислено, %: С 71.91; Н 4.27; Cl 8.84; N 6.99.

Метилвый эфир 2-(9-флуоренилиден)гидразоно-4-хлор-4-*n*-этоксифенил-3-бутеновой кислоты (1b). Выход 0.40 г (52%). Т. пл. 162–163 °С (из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1720 (COO), 1620 сл. (C=C, C=N). Найдено, %: С 69.95; Н 4.72; Cl 7.90; N 6.48. С₂₆H₂₁ClN₂O₃. Вычислено, %: С 70.19; Н 4.76; Cl 7.97; N 6.30.

Метил-5-фенил-1-(9-хлор-9-флуоренил)-1H-3-пиразолкарбоксилат (3a). Раствор 0.25 г (0.0007 моль) эфира **1a** в 3 мл абсолютного *n*-ксилола выдерживают 20 мин при 138–140 °С, охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.19 г (76%). Т. пл. 204–205 °С (из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1740 (COO), 1615 сл. (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м. д., *J* (Гц)): 3.90 (3H, с, MeO), 6.32 (2H, д, *J* = 8.0, 2 *o*-CH в C₆H₅), 6.73 (1H, с, C₍₄₎H), 6.83–7.63 (11H, гр. с, ArH). Найдено, %: С 71.98; Н 4.39; Cl 8.83; N 6.92. С₂₄H₁₇ClN₂O₂. Вычислено, %: С 71.91; Н 4.27; Cl 8.84; N 6.99.

Метил-1-(9-хлор-9-флуоренил)-5-(*n*-этоксифенил)-1H-3-пиразолкарбоксилат (3b). Выход 0.18 г (90%). Т. пл. 175–177 °С (из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1710 (COO), 1610 сл. (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м. д., *J* (Гц)): 1.26 (3H, т, *J* = 7.0, Me), 3.89 (3H, с, MeO), 3.90 (2H, к, *J* = 7.0, CH₂O), 6.21, 6.36 (4H, д. д., *J* = 8.7, АВ-система, *n*-EtOC₆H₄), 6.68 (1H, с, C₍₄₎H), 7.24–7.63 (8H, гр. с, ArH). Найдено, %: С 70.26; Н 4.60; Cl 7.87; N 6.27. С₂₆H₂₁ClN₂O₃. Вычислено, %: С 70.19; Н 4.76; Cl 7.97; N 6.30.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Конохова, О.П. Красных, А.Н. Масливец, *Молодежная научная школа по орг. химии*, Изд-во Урал. гос. тех. ун-та, Екатеринбург, 1999, 47.

Н. А. Конохова, О. П. Красных, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец

*Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru*

Поступило в редакцию 19.03.2001

ХГС. – 2001. – № 6. – С. 843