

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.484.7:547.488.7

## СТРОЕНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 3-(4-ТОЛИЛ)ГИДРАЗОНО-2,4-ДИОКСОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т.В. Левенец<sup>1</sup>, В.О. Козьминых<sup>2</sup>, А.О. Толстикова<sup>3</sup><sup>1</sup>Оренбургский государственный университет

E-mail: ltv.2009@yadex.ru

<sup>2</sup>Пермский государственный педагогический университет<sup>3</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

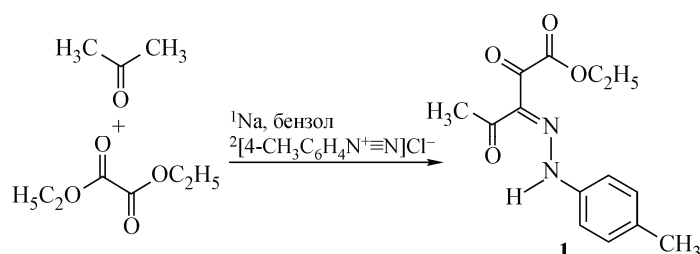
Статья поступила 5 апреля 2012 г.

В результате одnoreакторной трехкомпонентной конденсации ацетона с диэтилоксалатом и хлоридом *n*-толилдиазония получен этиловый эфир 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты. Изучена структура синтезированного соединения.

**Ключевые слова:** одnoreакторная трехкомпонентная оксалильная конденсация, этиловый эфир 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты, метод РСА.

Известно, что гидразоны и их оксопроизводные обладают выраженной физиологической активностью, а также находят применение в синтетической органической и аналитической химии [1]. Ранее было показано, что ароилшпировиноградные кислоты, их эфиры и амиды реагируют с солями арилдиазония с образованием производных 4-арил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот, которые обладают своеобразными деталями строения, широким кругом синтетических возможностей и биологической активностью [2]. Установлено, что 4-арил-3-фенилгидразоно-2,4-диоксобутановые кислоты проявляют противомикробную активность по отношению к штаммам кишечной палочки *B. coli* и золотистого стафилококка *S. aureus* [3]. 4-Алкилпроизводные 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот ранее не изучались. Структурные особенности и выраженная биологическая активность являются стимулом для подробного исследования этих соединений.

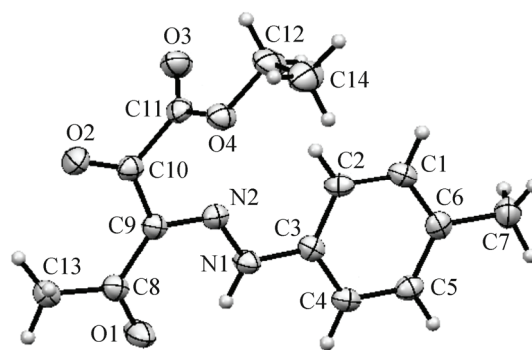
При проведении одnoreакторной конденсации ацетона с диэтилоксалатом в присутствии гидрида натрия с последующим действием хлорида *n*-толилдиазония нами был выделен этиловый эфир 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (**1**). Строение соединения **1** не удалось однозначно установить спектральными и резонансными методами, в связи с чем возникла необходимость изучения его структуры методом РСА.



На рис. 1 изображен общий вид молекулы, приведены основные длины связей и валентные углы. Плоскость сложноэфирного фрагмента при атоме углерода C(10) образует с плоскостью

Рис. 1. Строение молекулы этилового эфира

3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты **1**. Основные длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град.) в структуре молекулы: O(1)—C(8) (1,24(2)), C(8)—C(9) (1,47(2)), N(2)—C(9) (1,33(2)), N(1)—N(2) (1,29(2)), N(1)—H-N(1) (0,90(2)), N(1)—C(3) (1,42(2)); O(1)C(8)C(9) (119(1)), N(2)C(9)C(8) (125(1)), N(1)N(2)C(9) (122(1)), N(2)N(1)C(3) (120(1)), N(2)N(1)H-N(1) (118(1)), C(3)N(1)H-N(1) (122(1))



O(1)C(8)C(9)N(2)N(1)H-N(1) угол  $110^\circ$ . Ориентация *n*-толильного фрагмента соединения **1** относительно плоскости O(1)C(8)C(9)N(2)N(1)H-N(1) характеризуется торсионным углом  $174^\circ$ . Расстояние N(1)—H-N(1) равно  $0,90 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о локализации атома водорода при атоме азота N(1) NH-хелатного кольца. Распределение длин связей во фрагменте O(1)=C(8)—C(9)=N(2)—N(1)—H-N(1) указывает на то, что в кристаллическом состоянии соединение **1** существует в оксо-гидразонной форме *E*-изомера. Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , такая же форма присутствует и в растворе хлороформа.

Длины межуглеродных связей в бензольном кольце *n*-толильного звена находятся в интервале  $1,38\text{—}1,39 \text{ \AA}$  и отвечают стандартному значению. Длина связи C(11)—O(4) в этокси-фрагменте является типично одинарной, ее значение составляет  $1,33 \text{ \AA}$ . Длины связей C=O имеют значения  $1,19\text{—}1,23 \text{ \AA}$ , что соответствует длине связи C=O в карбонильных соединениях.

В молекуле соединения **1** возможно образование внутримолекулярной водородной связи (ВВС) типа N(1)—H-N(1)...O(1), так как расстояние между атомом водорода H-N(1) и атомом кислорода O(1) составляет  $1,89 \text{ \AA}$ .

Молекулы соединения **1**, связанные центром инверсии, образуют димеры через направленные водородные контакты на уровне  $2,66\text{—}2,86 \text{ \AA}$ . Между димерами также существуют укороченные контакты через атомы водорода на расстояниях  $2,49\text{—}2,69 \text{ \AA}$  (рис. 2).

Молекулы соединения **1**, связанные центром инверсии, образуют димеры через направленные водородные контакты на уровне  $2,66\text{—}2,86 \text{ \AA}$ . Между димерами также существуют укороченные контакты через атомы водорода на расстояниях  $2,49\text{—}2,69 \text{ \AA}$  (рис. 2).

**Экспериментальная часть.** ИК спектр соединения **1** записан на спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  получен на приборе MERCURYplus-300 (300,05 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт — ТМС. Протекание реакции контролировали, а индивидуальность полученного вещества подтверждена методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол—диэтиловый эфир—гексан 1:2:3, хроматограмму проявляли парами иода.

**Этиловый эфир 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (1).** К смеси  $0,73 \text{ мл}$  ( $10 \text{ ммоль}$ ) ацетона,  $1,36 \text{ мл}$  ( $10 \text{ ммоль}$ ) диэтилоксалата и  $80 \text{ мл}$  абсолютного толуола добавляли при перемешивании  $0,24 \text{ г}$  ( $10 \text{ ммоль}$ ) гидрида натрия, охлаждали до  $5^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение  $10\text{—}12 \text{ ч}$ . К образующейся суспензии добавляли смесь  $1,07 \text{ г}$  ( $10 \text{ ммоль}$ ) *n*-толуидина,  $2 \text{ мл}$  концентрированной соляной кислоты и  $0,69 \text{ г}$  ( $10 \text{ ммоль}$ ) нитрита натрия в  $20 \text{ мл}$  воды (рН  $5\text{—}7$ ,  $0\text{—}5^\circ\text{C}$ ). Через  $1\text{—}1,5 \text{ ч}$  интенсивного перемешивания толуольный слой отделяли, растворитель испаряли, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход  $1,43 \text{ г}$  ( $52\%$ ),  $T_{\text{пл}} 110\text{—}112^\circ\text{C}$ .

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (вазелиновое масло):  $1734 \nu_{\text{C=O}}$ ,  $1682 \nu_{\text{C=O}}$ ,  $1628 \nu_{\text{C=O}}$ ,  $1587$ ,  $1538$ ,  $1520$ ,  $1508 \nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$ ,  $1172$ ,  $1112 \delta_{\text{пл CH}}$ ,  $1109 \nu_{\text{C—O—C}}$ ,  $823$ ,  $798$ ,  $785 \delta_{\text{непл CH}}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ):  $1,39 \text{ т}$  (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J 7,2 \text{ Гц}$ ),  $2,36 \text{ с}$  (3H,  $\text{CH}_3$ ),

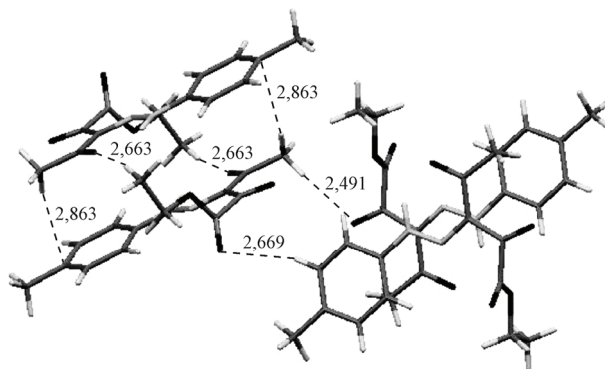


Рис. 2. Упаковка молекул этилового эфира 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты **1** в структуре кристалла

2,64 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4,40 кв (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, *J* 7,2 Гц), 7,20 д (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 8,4 Гц), 7,25 д (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 8,4 Гц), 15,08 уш. с. (1H, NH).

**Рентгеноструктурное исследование соединения 1.** Хорошо ограниченные кристаллы C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> моноклинной сингонии:  $a = 10,487(1)$ ,  $b = 7,645(1)$ ,  $c = 17,588(2)$ ,  $\beta = 96,94(1)^\circ$ ,  $V = 1399,7(3) \text{ \AA}^3$ ,  $M = 276,28$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,311 \text{ г/см}^3$ , пространственная группа симметрии  $P2_1/n$ . Температура эксперимента 150 К. Параметры ячейки и набор экспериментальных отражений измерены на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini-R на MoK $\alpha$ -излучении в интервале углов  $2,15^\circ < \theta < 26,36^\circ$ . Поправки на поглощение учтены эмпирически по программе SCALE3 ABSPACK, CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd. Структура определена прямым статистическим методом. Атом водорода вблизи атома азота N(1) объективно локализован из разностного синтеза электронной плотности, остальные атомы водорода в молекуле заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (атомы Н — изотропное) уточнение МНК завершено при  $R_1 = 0,0438$  по 2230 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$  из общего массива 2854 измеренных отражений,  $wR_2 = 0,130$ , GOOF = 1,056. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 872885, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. – М.: Наука, 1974.
2. Перевалов С.Г., Бургарт Я.В., Салютин В.И. и др. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 11. – С. 1039.
3. Пименова Е.В., Хаматгалеев Р.А., Воронина Е.В. и др. // Хим.-фарм. журн. – 1999. – **33**, № 8. – С. 22.