

Е. Г. Пароникян, А. С. Норавян, А. П. Енгоян

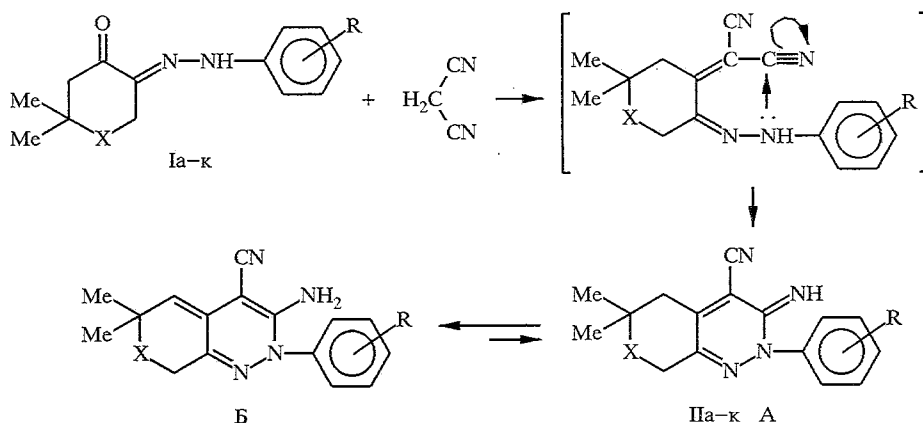
СИНТЕЗ 3-ИМИНО- И 3-ОКСОПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНО(ТИОПИРАНО)[3,4-с]ПИРИДАЗИНА

Разработан метод синтеза 3-имино- и 3-оксопроизводных пирано- и тиопирано[3,4-с]пиридазинов на основе 5-монофенилгидразонов 2,2-диметилтетрагидропиран- и -(тиопиран)-4,5-диона.

Производные пирано[3,4-с]пиридазина изучены мало, а система тиопирано[3,4-с]пиридазина в литературе не известна. В продолжение работ по синтезу новых конденсированных гетероциклических соединений [1—3] разработан метод получения пирано(тиопирано)[3,4-с]пиридазинов исходя из 5-монофенилгидразонов 2,2-диметилтетрагидропиран(тиопиран)-4,5-дионов.

Конденсацией фенилгидразонов (Ia—к) [4, 5] с динитрилом малоновой кислоты получены пирано(тиопирано)[3,4-с]пиридазины (IIa—к). Циклизация происходит при 70...80 °С в присутствии морфолина. Спектры ПМР (в CDCl₃) показывают, что в растворе соединений IIa—к имеет место прототропная изомеризация, в результате чего преобладает форма Б.

В спектрах ПМР соединений IIa—к наблюдаются сигналы групп 5-CH₂ при 2,7...2,93 (X = O) или 2,93 (X = S), групп 8-CH₂ при 4,38...4,43 (X = O) или 3,6 м. д. (X = S), соответствующие форме А, а также сигналы олефинового протона при 5,0...5,05 (X = O) или 5,18 (X = S), аминогруппы — в области 4,4...4,63 и группы 8-CH₂ при 4,17...4,22 (X = O) или 3,43 м. д. (X = S), соответствующие форме Б. Содержание последней в продуктах составляет 80...90% (по данным интегральных кривых в спектрах ПМР).



I, IIa—и X = O; I, IIк X = S; I, IIа R = H, б R = *o*-Me, в R = *m*-Me, г R = *p*-Me, д R = *o*-Cl, е R = *p*-I, ж R = *o*-OMe, з R = *m*-OMe, и R = *n*-COMe, к R = H

Конденсация фенилгидразонов I с этиловым эфиром циануксусной кислоты в аналогичных условиях не протекает. Ее удалось осуществить лишь при 150...160 °С. В этих условиях циклизация сопровождается отщеплением этанола — в результате образуются 3-оксопирано(тиопирано)[3,4-с]пиридазины (IIIa,б,д,к). Спектры ПМР соединений III указывают на то, что прототропная изомеризация у этих соединений не реализуется.

Характеристики соединений I—III

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (этанол)	R_f	Выход, %
		C	H	N	C	H	N			
Id	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	58,49	5,71	10,52	58,53	5,67	10,50	141...142	0,58	67
Ie	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}$	45,47	4,31	8,07	45,63	4,42	8,19	121...122	0,59	77
Iж	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	68,15	7,39	11,28	68,26	7,36	11,37	85...86	0,54	71
Iз	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	68,19	7,32	11,34	68,26	7,36	11,37	119...120	0,60	60
Iи	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	65,58	6,70	10,10	65,67	6,61	10,21	130...131	0,51	71
Iк	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$	62,87	6,32	11,28	62,78	6,27	11,32	86...87	0,71	74
IIa	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	68,58	5,73	19,89	68,55	5,75	19,98	182...183	0,68	82
IIб	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$	69,29	6,04	18,97	69,36	6,16	19,03	205...206	0,58	93
IIв	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$	69,33	6,21	19,06	69,36	6,16	19,03	168...169	0,61	85
IIг	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$	69,31	6,14	19,01	69,36	6,16	19,03	200...201	0,62	91
IIд	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OCl}$	61,01	4,73	17,89	61,04	4,80	17,80	223...224	0,53	69
IIе	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OI}$	47,27	3,80	13,69	47,30	3,72	13,79	241...242	0,52	71
IIж	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	65,76	5,86	18,02	65,79	5,84	18,05	188...189	0,66	65
IIз	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	65,81	5,79	17,98	65,79	5,84	18,05	167...168	0,61	90
IIи	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	67,02	5,60	17,32	67,06	5,62	17,38	219...220	0,68	73
IIк	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$	64,78	5,42	18,93	64,83	5,44	18,90	175...176	0,63	95
IIIa	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	68,29	5,40	14,88	68,31	5,37	14,93	173...174	0,65	75
IIIб	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	69,16	5,69	14,18	69,13	5,80	14,22	162...163	0,58	72
IIIд	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$	60,89	4,41	13,29	60,86	4,46	13,31	151...153	0,66	65
IIIк	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$	64,59	5,02	14,16	64,62	5,08	14,13	158...159	0,59	62



Поступило в редакцию 28.12.95
После переработки 06.08.96