

Л. М. Потиха\*, А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко

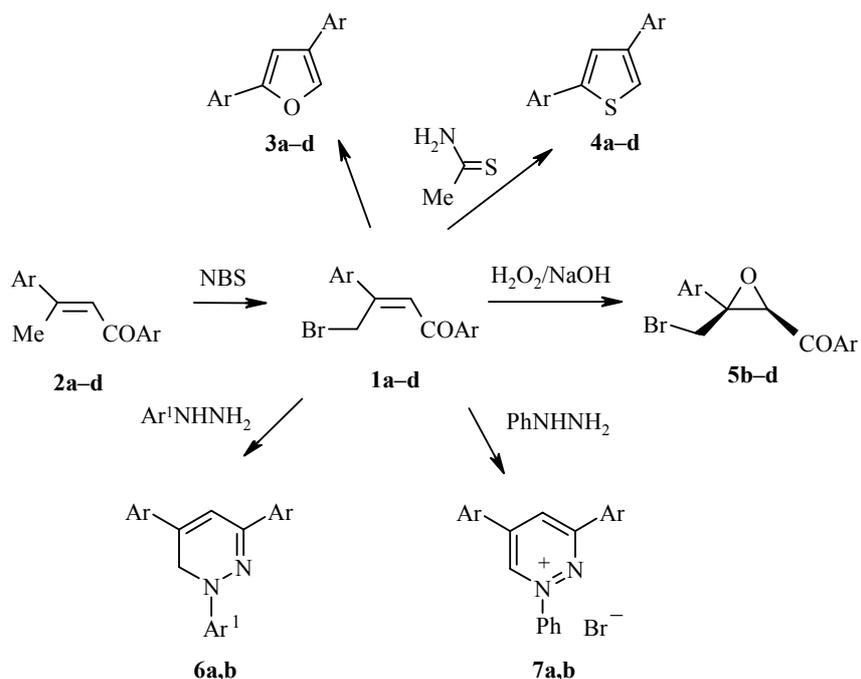
### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Z-1,3-БИС(АРИЛ)-4-БРОМ-2-БУТЕН-1-ОНОВ

Бромирование 1,3-бис(арил)-2-бутен-1-онов N-бромсукцинимидом в безводном  $\text{CCl}_4$  приводит к Z-1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онам. Изучено влияние природы заместителя в бензольном цикле на протекание реакций с нуклеофилами. При нагревании спиртового раствора этих кетонов ( $\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) в присутствии кислоты или в присутствии основания ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ) получены 2,4-бис(арил)фураны. При взаимодействии 1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онов с тиоацетамидом образуются 2,4-бис(арил)тиофены. При окислении галогензамещенных дипнонов  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$  получены (3-бромметил-3-арил-2-оксиарил)-(арил)метаноны. Взаимодействие галогензамещенных дипнонов с арилгидразинами ведет к образованию 1,3,5-триарил-1,6-дигидропиридазинов или бромидов 1,3,5-триарилпиридазиния в зависимости от структуры реагентов.

**Ключевые слова:** 2,4-бис(арил)тиофен, 2,4-бис(арил)фуран,  $\gamma$ -бромдипнон,  $\alpha$ -бромдифенацил, 1,3,5-триарил-1,6-дигидропиридазин.

$\gamma$ -Галогенкарбонильные соединения являются удобными строительными блоками для получения разнообразных карбо- и гетероциклических соединений [1]. Среди них  $\gamma$ -галогензамещенные непредельные кетоны – винилоли  $\alpha$ -галогенкетонов – труднодоступны и в силу этого мало изучены. Винилогическая гомологизация [2, 3]  $\alpha$ -галогенкетонов в ряде случаев может привести к неожиданному прохождению реакции и появлению продуктов, вовсе нехарактерных для родоначальных соединений. Имеющиеся в литературе данные о превращениях  $\gamma$ -галогензамещенных непредельных кетонов свидетельствуют о существенном влиянии структуры на протекание их реакций с различными нуклеофилами [4, 5]. Целью данной работы стало определение влияния природы заместителей в бензольном цикле 1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онов **1a–d** на их активность при взаимодействии с некоторыми нуклеофилами в реакциях, ранее изученных на примере 4-бром-1,3-дифенил-2-бутен-1-она ( $\gamma$ -бромдипнона, **1b**) [5–8]. По нашим данным, в литературе проблемы такого рода не освещены.

Для получения 1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онов **1a,c,d** была использована процедура, применявшаяся ранее для синтеза  $\gamma$ -бромдипнона **1b** [8]. Бромирование 1,3-бис(арил)-2-бутен-1-онов **2a,c,d** N-бромсукцинимидом в безводном тетрахлометане приводит к целевым продуктам **1a,c,d** с хорошими выходами (55–75%). Наличие заместителя в бензольном цикле не оказывает существенного влияния на методику получения соединений **1**. Но с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя наблюдается тенденция к уменьшению образования побочных продуктов реакции.



1–5 a Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, b Ar = Ph, c Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, d Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 6 a Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, b Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = Ph;  
 7 a Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, b Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Структура  $\gamma$ -бромдипнона **1b** как *Z*-изомера была надежно доказана ранее [8, 9] на основании его химических и спектральных свойств. Очевидно, что, применяя те же условия синтеза, что и для **1b**, можно ожидать образования *Z*-изомеров и в случае замещенных кетонов **2**. Для проверки этого предположения были сняты УФ спектры новых соединений **1a,c,d**. В их растворах в метаноле наблюдался характерный для *Z*- $\gamma$ -бромдипнона **1b** [9] максимум поглощения в области 286–302 нм с  $\epsilon$  19500–24000. При непродолжительном облучении (5–7 мин, ртутная лампа) растворов соединений **1a,c,d**, как и в случае **1b**, происходит гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения на 30–50 нм, вызванный превращением *Z*-изомеров в *E*-изомеры [9]. Попытки выделить последние оказались безуспешными: при упаривании растворителя были получены исходные соединения *Z*-строения.

Следствием *cis*-расположения функциональных групп в 1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онах **1** является легкость образования циклических продуктов. Внутримолекулярная циклизация соединений **1a-d** приводит к 2,4-бис(арил)фуранам **3a-d** и может происходить при нагревании растворов соединений **1** в нейтральной (этанол), кислой (этанол + HCl) или основной (этанол + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) среде. При этом заместитель в бензольном цикле исходного соединения **1** оказывает существенное влияние на скорость образования продукта **3**. Так, при проведении реакции без катализатора превращение соединения **1a** в **3a** осуществляется в течение 30–40 мин. Для получения фурана **3b** необходимо более длительное (3 ч) нагревание [10], а галогензамещенные дипноны **1c,d** оказались

устойчивыми в этих условиях. В присутствии кислоты или основания превращение соединений **1** в фураны **3** протекает быстрее с сохранением общей тенденции уменьшения реакционной способности от **1a** к **1d**. Кроме того, в случае соединений **1a,b** реакция сопровождается образованием большого количества побочных продуктов. Фуран **3c** получен с удовлетворительным выходом при нагревании спиртового раствора соединения **1c** в присутствии кислоты. При использовании *n*-бромзамещенного  $\gamma$ -бромдипнона **1d** фуран **3d** образуется только при длительном нагревании в присутствии основания ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Ранее [6] нами было найдено, что нагревание  $\gamma$ -бромдипнона **1b** с тиоацетамидом в этаноле приводит к 2,4-дифенилтиофену (**4b**). Этим же способом из соединений **1a,c,d** были получены 2,4-бис(арил)тиофены **4a,c,d**. Скорость образования продуктов реакции **4** и в этом случае подчиняется той же закономерности – с увеличением электроотрицательности заместителя в бензольном цикле время нагревания реакционной смеси увеличивается от 10 мин для **1a** до 2 ч для **1d**.

$\alpha,\beta$ -Ненасыщенные кетоны легко образуют эпоксипроизводные при непосредственном окислении пероксидом водорода в присутствии оснований [11]. В случае  $\gamma$ -бромдипнона **1b** эта реакция была подробно изучена ранее [8, 9]. Нами установлено, что галогензамещенные дипноны **1c,d** также могут быть превращены в соответствующие (3-арил-3-бромметил-2-оксиранил)(арил)метаноны **5c,d** в указанных условиях. Однако в отличие от  $\gamma$ -бромдипнона **1b** для получения оксиранов **5c,d** потребовалось нагревание реакционных смесей. Соединение **1a** при взаимодействии с сильными основаниями даже при охлаждении превращается в сложную смесь продуктов. Сравнение температур плавления полученных оксиранов **5c,d** с литературными данными [12, 13] указывает на образование *транс*-изомеров.

Ранее [14] нами было показано, что характерное для кетонов образование арилгидразонов в случае  $\gamma$ -бромдипнона **1b** протекает более сложно и в зависимости от условий и строения гидразина может приводить к арилгидразонам или циклическим продуктам. Взаимодействие  $\gamma$ -бромкетонов **1c,d** с арилгидразинами ведет исключительно к циклическим продуктам – производным 1,3,5-триарилпиридазина. Соединение **1a**, независимо от строения арилгидразина и условий реакции, превращается в фуран **3a**.

Фактором, определяющим результат реакции, является природа заместителя в обоих реагентах. Нагревание соединения **1c** с 4-нитрофенилгидразином в спирте, как и в случае  $\gamma$ -бромдипнона **1b** [14], приводит к производному 1,6-дигидропиридазина – 1-(4-нитрофенил)-3,5-бис(4-хлорфенил)-1,6-дигидропиридазину (**6a**). Более инертный *n*-бромзамещенный  $\gamma$ -бромдипнон **1d** реагирует с 4-нитрофенилгидразином очень медленно, поэтому в результате длительного (24 ч) нагревания образуется сложная смесь, содержащая преимущественно исходный кетон.

С фенилгидразином соединения **1c,d**, в отличие от соединения **1b**, взаимодействуют исключительно при нагревании. В случае соединения **1c** получен бромид 1-фенил-3,5-бис(4-хлорфенил)пиридазин-1-ия (**7a**), а при

использовании соединения **1d** – 3,5-бис(4-бромфенил)-1-фенил-1,6-дигидропиридазин (**6b**). В последнем случае из реакционной смеси дополнительно

был выделен твердый продукт, представляющий собой смесь, содержащую 40% соли 3,5-бис(4-бромфенил)-1-фенилпиридазин-1-ия (**7b**). Следует указать, что реакцию  $\gamma$ -бромкетона **1b** с фенилгидразином удается остановить на более ранних стадиях превращения – арилгидразона, 1,3,5-трифенил-1,6- и 1,3,5-трифенил-1,4-дигидропиридазина [14]. К ароматизации продукта приводит увеличение длительности нагревания реакционной смеси либо присутствие сильной кислоты.

Наблюдаемые результаты реакций бромкетонов **1c,d** с арилгидразинами можно объяснить следующим образом. Введение электроноакцепторных заместителей в систему 1,6-дигидропиридазина снижает его основность и повышает устойчивость к окислению [14, 15]. С другой стороны, снижение реакционной способности  $\gamma$ -бромкетонов **1c,d** приводит к увеличению времени нагревания реакционной смеси, что обеспечивает необходимое условие для дальнейшего окисления в соль пиридазиния **7**. В случае же  $\gamma$ -бромкетона **1d** низкая растворимость продукта реакции **6b** в спирте позволяет вывести большую его часть из реакционной среды и предотвратить его дальнейшее окисление.

Выводы о строении продуктов реакции **6, 7** были сделаны на основании данных их спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Критерием для отнесения структуры в этом случае являются наличие и положение сигнала протонов метиленовой группы. В спектрах соединений **6a,b** наблюдается двухпротонный синглет при 4.85 (**6a**) и 4.70 м. д. (**6b**) в области, характерной для 1,6-дигидропиридазинов [14]. Отсутствие сигналов в алифатической части спектра продукта **7a** и наличие однопротонных синглетов при 10.64 (H-6) и 9.53 м. д. (H-4) указывает на образование ароматической системы 1,3,5-тризамещенного пиридазиния.

Таким образом, можно сделать вывод, что реакционная способность 1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онов зависит от природы заместителей в бензольном цикле: для реакций, проводимых в протонном растворителе (спирт), снижение донорных свойств заместителя приводит к уменьшению реакционной способности, которая коррелирует с рядом  $\sigma$ -констант Гаммета для *para*-заместителей [16]. Следствием введения электроноакцепторных заместителей в структуру 1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онов является увеличение их устойчивости и снижение тенденции к образованию продуктов внутримолекулярной циклизации при нагревании или в присутствии оснований. Введение донорных заместителей приводит к обратному эффекту, что снижает вероятность получения желаемых продуктов в реакциях с нуклеофилами.

С целью оценки биологического потенциала описанных в работе 1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онов был рассчитан спектр биологической активности. В расчетах была использована программа PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [17–19]. В основу выборки активных соединений положена многоуровневая оценка ближайшего окружения атомов и сравнение рассчитанных 2D дескрипторов с набором таковых, отвечающих либо высокой активности, либо ее отсутствию. Конечный результат представляется программой как вероятность проявления соединением активности ( $p_a$ ) и неактивности ( $p_i$ ) в долях единицы. Был рассчитан спектр для более 3000 типов активностей для каждого соединения, порогом активности было выбрано  $p_a > 0.9$ ,  $p_i < 0.02$ . Среди

активностей, характерных для соединений **1a–d**, следует отметить предсказанное свойство эффективного торможения синтеза белковых структур в качестве неспецифического ингибитора ферментных комплексов: пролиламинопептидазы, фосфоенолпируватпротеинфосфотрансферазы, (–)-(4*S*)-лимоненсинтазы, треоинальдолазы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Pye-Unicam SP3-300, таблетки CsI. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Varian Mercury 400 (400 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. УФ спектры получены на приборе UV/VIS Spectrometer Lambda 20 в метаноле. Облучение растворов соединений **1a–d** в метаноле осуществлялось с помощью ртутной лампы ПРК-4. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

**1,3-Бис(арил)-2-бутен-1-оны 2a,c,d** получают по методике [20].

**Соединение 2a.** Выход 60%. Т. пл. 94–96 °С (из EtOH), т. пл. 95 °С [21].

**Соединение 2c.** Выход 75%. Т. пл. 74–76 °С (из EtOH), т. пл. 79 °С [22].

**Соединение 2d.** Выход 70%. Т. пл. 105–106 °С (из EtOH), т. пл. 107 °С [23].

**Z-1,3-Бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-оны 1a,c,d.** К раствору 50 ммоль 1,3-бис(арил)-2-бутен-1-она **2a,c,d** в 50 мл безводного тетрагидрофурана прибавляют 8.9 г (50 ммоль) N-бромсукцинимид. Смесь нагревают до кипения, прибавляют 0.3 г пероксида бензоила и кипятят 1–1.5 ч. Охлаждают и отфильтровывают сукцинимид. Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из 2-пропанола.

**Соединение 1a.** Выход 9.93 г (55%). Т. пл. 92–93 °С (из *i*-PrOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 (C=O); 1600, 1570, 1485, 1297, 1265, 1220, 1178 (C–O); 1030 (C–O); 828. УФ спектр (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ): 226 (22.28), 286 (19.55). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.06 (2H, д,  $^3J = 8.5$ , H-2',6'); 7.77 (2H, д,  $^3J = 8.5$ , H-2'',6''); 7.41 (1H, с, C(2)-H); 7.05 (2H, д,  $^3J = 8.5$ , H-3',5'); 7.02 (2H, д,  $^3J = 8.5$ , H-3'',5''); 5.07 (2H, с, C(4)-H); 3.85 (3H, с, 4'-OCH<sub>3</sub>); 3.82 (3H, с, 4''-OCH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 59.80; H 4.65; Br 22.15. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 59.85; H 4.74; Br 22.12.

**Соединение 1c.** Выход 13.88 г (75%). Т. пл. 107–108 °С (из *i*-PrOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1698 (C=O), 1595, 1490, 1410, 1215, 820. УФ спектр (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ): 226 (23.48); 298 (22.69). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.09 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-2',6'); 7.84 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-2'',6''); 7.61 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-3',5'); 7.55 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-3'',5''); 7.48 (1H, с, C(2)-H); 5.02 (2H, с, C(4)-H). Найдено, %: C 51.84; H 2.92; Br 21.61; Cl 19.19. C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>BrCl<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 51.93; H 3.00; Br 21.59; Cl 19.16.

**Соединение 1d.** Выход 16.06 г (70%). Т. пл. 117–119 °С (из *i*-PrOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1705 (C=O), 1585, 1210, 1070, 1055, 1010, 995, 825. УФ спектр (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ): 230 (25.32), 274 (25.10), 302 (24.00). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.99 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-2',6'); 7.71 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-2'',6''); 7.68 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-3',5'); 7.60 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H-3'',5''); 7.40 (1H, с, C(2)-H); 5.01 (2H, с, C(4)-H). Найдено, %: C 41.79; H 2.33; Br 52.24. C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 41.87; H 2.42; Br 52.23.

**2,4-Бис(4-метоксифенил)фуран (3a).** Раствор 0.4 г (1.1 ммоль) соединения **1a** в 10 мл этанола кипятят 40 мин. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают спиртом и кристаллизуют из этанола. Выход 0.25 г (80%). Т. пл. 190–192 °С (из EtOH), т. пл. 192 °С [24].

**2,4-Бис(4-хлорфенил)фуран (3c).** К раствору 0.4 г (1.08 ммоль) соединения **1c** в 10 мл этанола прибавляют 1 мл конц. HCl и кипятят 1 ч. Выпавший после

охлаждения осадок отфильтровывают, промывают спиртом и кристаллизуют из этанола. Выход 0.17 г (56%). Т. пл. 127–129 °С (из EtOH), т. пл. 128 °С [24].

**2,4-Бис(4-бромфенил)фуран (3d).** К раствору 0.4 г (0.87 ммоль) соединения **1d** в 20 мл этанола прибавляют 0.1 г (1.0 ммоль) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и кипятят 3 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой и спиртом. Кристаллизуют из нитрометана. Выход 0.13 г (40%). Т. пл. 159–160 °С (из MeNO<sub>2</sub>), т. пл. 160 °С [24].

**2,4-Бис(арил)тиофены 4a,c,d.** К раствору 2.0 ммоль соединения **1a,c,d** в 30 мл этанола прибавляют 0.15 г (2.0 ммоль) тиоацетамида и кипятят полученную смесь 10 мин (в случае соединения **1a**), 50 мин (в случае соединения **1c**) или 2 ч (в случае соединения **1d**). Охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают спиртом.

**Соединение 4a.** Выход 0.30 г (51%). Т. пл. 219–220 °С (из EtOH), т. пл. 221 °С [25].

**Соединение 4c.** Выход 0.38 г (62%). Т. пл. 139–140 °С (из MeNO<sub>2</sub>), т. пл. 140 °С [26].

**Соединение 4d.** Выход 0.44 г (56%). Т. пл. 173–175 °С (из MeNO<sub>2</sub>), т. пл. 174.5 °С [26].

**[(2*R*,3*S*)-3-Арил-3-бромметил-2-оксиранил](арил)метаноны 5c,d.** К раствору 0.65 ммоль соединения **1c,d** в 10 мл этанола прибавляют при перемешивании 2 мл 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 1 мл 1 н. раствора NaOH. Смесь перемешивают при 40–50 °С в течение 1 ч. Прибавляют 30 мл воды, осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой и спиртом. Перекристаллизовывают из 2-пропанола.

**Соединение 5c.** Выход 0.14 г (54%), т. пл. 131–132 °С (из *i*-PrOH), т. пл. 131 °С [12].

**Соединение 5d.** Выход 0.20 г (65%), т. пл. 119–120 °С (из *i*-PrOH), т. пл. 119 °С [13].

**1-(4-Нитрофенил)-3,5-бис(4-хлорфенил)-1,6-дигидропиридазин (6a).** Смесь 0.4 г (1.08 ммоль) соединения **1c** и 0.2 г (1.08 ммоль) 4-нитрофенилгидразина в 20 мл этанола кипятят 3 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают спиртом. Выход 0.27 г (60%). Т. пл. 250–253 °С (разл., из MeNO<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1580, 1495, 1320, 1280, 1165, 1085, 810. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.20 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 9.0, H-3',5'); 8.01 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-2'',6''); 7.96 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-2''',6'''); 7.66 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 9.0, H-2',6'); 7.48 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-3'',5''); 7.44 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-3''',5'''); 7.33 (1H, с, H-4); 4.85 (2H, с, H-6). Найдено, %: С 62.21; Н 3.49; Cl 16.75; N 9.91. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 62.28; Н 3.56; Cl 16.71; N 9.90.

**3,5-Бис(4-бромфенил)-1-фенил-1,6-дигидропиридазин (6b).** Смесь 0.4 г (0.87 ммоль) соединения **1d** и 0.01 мл (1.0 ммоль) фенилгидразина в 20 мл этанола кипятят 1 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают спиртом. Перекристаллизовывают из нитрометана. Выход 0.27 г (67%). Т. пл. 143–145 °С (из MeNO<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1600, 1595, 1210, 1080, 1010, 805. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.88 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-2'',6''); 7.79 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-2''',6'''); 7.62–7.47 (6H, м, H-2',6', H-3'',5'', H-3''',5'''); 7.34 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-3',5'); 7.24 (1H, с, H-4); 6.98 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H-4'); 4.70 (2H, с, H-6). Найдено, %: С 56.37; Н 3.39; Br 34.18; N 6.00. C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 56.44; Н 3.44; Br 34.13; N 5.98.

**Бромид 1-фенил-3,5-бис(4-хлорфенил)пиридазин-1-ия (7a).** Смесь 0.4 г (1.08 ммоль) соединения **1c** и 0.11 мл (1.08 ммоль) фенилгидразина в 20 мл этанола кипятят 2 ч. Растворитель упаривают, к остатку добавляют 10 мл метилтретбутилового эфира. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Выход 0.24 г (48%). Т. пл. 321–323 °С (разл., из *i*-PrOH). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1595, 1390, 1090, 820, 752. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 10.64 (1H, с, H-6); 9.53 (1H, с, H-4); 8.50 (4H, м, H-2',6', H-2'',6''); 8.29 (2H, м, H-2''',6'''); 7.79 (3H, м, H-3'–H-5'); 7.71 (4H, м, H-3'',5'', H-3''',5'''). Найдено, %: С 57.63; Н 3.28; Br 17.45; Cl 15.46; N 6.14. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>BrCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 57.67; Н 3.30; Br 17.44; Cl 15.48; N 6.11.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. К. Моисеев, М. Н. Земцова, Н. В. Макарова, *ХГС*, 867 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 745 (1994)].
2. R. S. Fuson, *Chem. Rev.*, **16**, 1 (1935).
3. S. Krishnamurthy, *J. Chem. Educ.*, **59**, 543 (1982).
4. R. Nadzhafova, G. Ibragimov, *Азерб. хим. журн.*, № 3, 32 (2001).
5. Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко, *ХГС*, 848 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 741 (2006)].
6. Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко, *ХГС*, 625 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 521 (2007)].
7. Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко, *ХГС*, 626 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 523 (2007)].
8. H. H. Wassermann, N. E. Aubrey, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 96 (1953).
9. C. L. Stevens, R. J. Church, V. J. Traynelis, *J. Org. Chem.*, **19**, 522 (1954).
10. R. Faragher, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 336 (1976).
11. С. О. Коротков, В. Д. Орлов, В. Ф. Лаврушин, *Вест. Харьк. ун-та*, 72 (1972).
12. L. Szotyori, L. Fey, Al. Kovendi, *Rev. Roum. Chim.*, **15**, 1615 (1970).
13. Т. И. Темникова, А. С. Днепровский, В. Д. Барашкин, А. И. Кобзева, *ЖОрХ*, **6**, 76 (1970).
14. Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко, А. В. Туров, *ХГС*, 1031 (2009).
15. M. E. Scott, Y. Bethuel, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1482 (2007).
16. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, с. 167.
17. D. A. Filimonov, V. V. Poroikov, Yu. V. Borodina, T. Glorizova, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **39**, 666 (1999).
18. V. V. Poroikov, D. A. Filimonov, Yu. V. Borodina, A. A. Lagunin, A. Kos, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **40**, 1349 (2000).
19. V. V. Poroikov, D. A. Filimonov, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **16**, 819 (2002).
20. Z. Hu, J. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **51**, 581 (2004).
21. L. J. Mazza, A. Guarna, *Synthesis*, 41 (1980).
22. H. E. Crabtree, R. K. Smalley, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 2730 (1968).
23. R. W. Roeske, D. B. Bright, R. L. Johnson, W. J. DeJarlais, R. W. Bush, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 3128 (1960).
24. F. Barba, M. D. Velasco, A. Guirado, *Synthesis*, 625 (1981).
25. T. Sone, M. Inoue, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3779 (1988).
26. E. Campaigne, Wm. Bradley Reid, Jr, J. D. Pera, *J. Org. Chem.*, **24**, 1229 (1959).

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина  
e-mail: potikha\_l@meil.ru

Поступило 09.08.2008  
После доработки 29.04.2009