

**ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ***Андреева Виктория Алексеевна*

аспирант

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Оренбургская область

*Муковоз Петр Петрович*

канд. хим. наук, инженер

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Оренбургская область

*Слепухин Павел Александрович*

канд. хим. наук, руководитель группы

ФГБУН «Институт органического

синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН»

г. Екатеринбург, Свердловская область

*Ельцов Олег Станиславович*

канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный

университет им. Б.Н. Ельцина»

г. Екатеринбург, Свердловская область

*Козьминых Елена Николаевна*

д-р хим. наук, профессор

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный

гуманитарно-педагогический университет»

г. Пермь, Пермский край

*Козьминых Владислав Олегович*

д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный

гуманитарно-педагогический университет»

г. Пермь, Пермский край

## СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ {1-[(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)АМИНО]-2-ГИДРОКСИ-3-ОКСО-5-АЛКИЛ-2,3-ДИГИДРО-1Н-ПИРРОЛ-2-ИЛ}УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

**Аннотация:** авторы в данной статье приводят результаты изучения реакции метиловых эфиров 3,4,6-триоксоалкановых кислот (Ia–в) с 2,4-динитрофенилгидразином, в результате которой получены метиловые эфиры {1-[(2,4-динитрофенил)амино]-2-гидрокси-3-оксо-5-алкил-2,3-дигидро-1Н-пиррол-2-ил}уксусной кислоты (IIa–в). Обсуждаются особенности строения синтезированных соединений на основании данных ИК, ЯМР спектроскопии и данных РСА.

**Ключевые слова:** метиловые эфиры 3,4,6-триоксоалкановых кислот, 2,4-динитрофенилгидразин, метиловые эфиры {1-[(2,4-динитрофенил)амино]-2-гидрокси-3-оксо-5-алкил-2,3-дигидро-1Н-пиррол-2-ил}уксусной кислоты.

Известно, что эфиры 3,4-диоксогексан-1,6-диовой кислоты [1; 2] взаимодействуют с 2,4-динитрофенилгидразином в зависимости от условий реакции с образованием эфиров 3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразон]гексан-1,6-диовой кислоты или эфиров 3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразон]гексан-1,6-диовой кислоты [3]. Реакции эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот [4] с 2,4-динитрофенилгидразином до наших исследований не изучались.

Нами изучена реакция метиловых эфиров 3,4,6-триоксоалкановых кислот (Ia–в, схема 1) с 2,4-динитрофенилгидразином, в результате которой получены метиловые эфиры {1-[(2,4-динитрофенил)амино]-2-гидрокси-3-оксо-5-алкил-2,3-дигидро-1Н-пиррол-2-ил}уксусной кислоты (IIa–в).

Соединения (IIa–в) представляют собой кристаллические вещества оранжевого цвета, не растворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. Строение соединений (IIa–в) установлено на основании данных ИК, ЯМР 1Н спектроскопии, двумерных экспериментов ЯМР 1Н-13С НМВС, данных РСА.

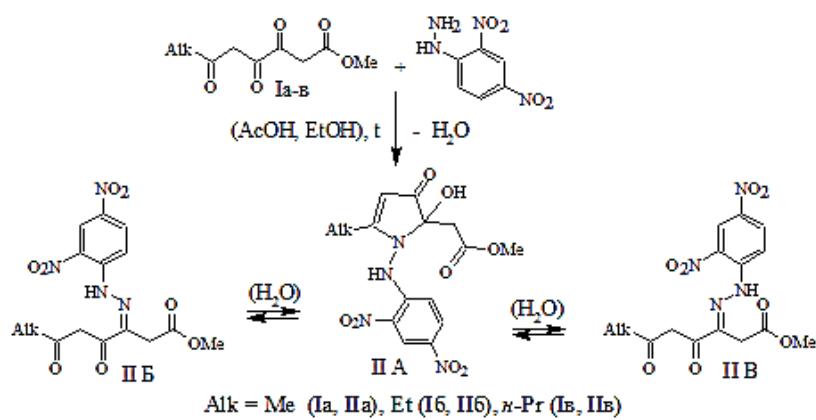


Рис. 1. Схема 1

Строение соединений (IIa-в) в кристаллическом состоянии в форме II A, подтверждают данные ИК спектров и данные РСА соединения (IIв) (рис. 2).

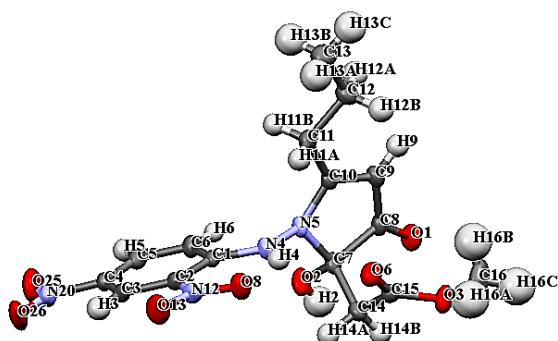


Рис. 2. Молекулярное строение соединения (IIв) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

В растворах неполярных растворителей (хлороформ) соединения (IIa-в) существуют в линейной форме метиловых эфиров 3-[(2,4-динитрофенил)гидразоно]-4,6-диоксоалкановых кислот в виде смеси двух геометрических изомеров – (3Z)-изомера II Б (50 %) и (3E)-изомера II В (50 %).

Такое строение соединений (IIa-в) подтверждают спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , в которых присутствуют маркерные синглеты группы  $\text{C}_2\text{H}_2$   $\delta$  3.90-4.12 м.д., группы  $\text{C}_5\text{H}_2$   $\delta$  4.18-4.36 м.д., а также сигналы NH-протонов (3E)-ориентированных гидразоновых фрагментов  $\delta$  11.14-11.52 м.д. изомера II В и сигналы NH-протонов (3Z)-гидразоновых фрагментов  $\delta$  11.83-11.88 м.д., соответствующие изомеру

II Б. Кольчатая форма II А, а также возможные енольные формы в растворах соединений (IIа-в) нами не обнаружены. Отметим, что образование линейных форм в процессе растворения кольчатой формы II А вероятно протекает при катализитическом участии воды и в принципе может приводить к двум региоизомерным продуктам – соединениям (II) или эфирам 6-[(2,4-динитрофенил)гидразоно]-3,4-диоксоалкановых кислот (III, рис. 3, схема 2).

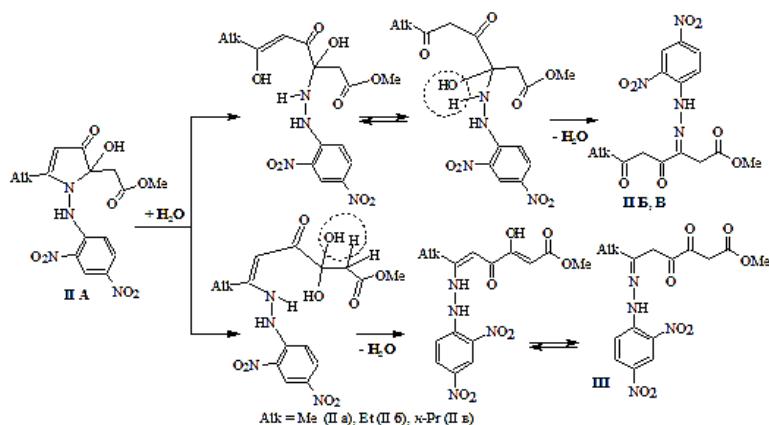


Рис. 3. Схема 2

Для подтверждения строения соединений (II) нами был записан двумерный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС соединения (IIа). Данные 2D спектра  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС соединения (IIа) позволяют отвергнуть региоизомерную структуру (III) и подтверждают строение соединений (II) в растворах неполярных растворителей в форме гидразонов II Б, В.

### *Список литературы*

1. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Дворская О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 96.
2. Муковоз П.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ярославль, 2010. – 23 с.
3. Муковоз П.П., Козьминых В.О. // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Серия «Химия». – 2009. – Т. 156. – Вып. 23. – С. 4.
4. Муковоз П.П., Тарасова В.А., Козьминых В.О. // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50. – Вып. 11. – С. 1698.