

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ГИДРАЗНИЛХИНОКСАЛИН-2(1H)-ОНА С 2-ГИДРОКСИМИНО-1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2022 г. П. С. Бобров<sup>а, \*</sup>, Е. С. Семиченко<sup>а</sup>, А. А. Кондрасенко<sup>б</sup>, Г. А. Субоч<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева», Россия, 660037 Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

<sup>б</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

\*e-mail: pavel.bobrov96@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 26.03.2022 г.

Конденсация 3-гидразинилхиноксалин-2(1H)-она с этил 2-гидроксиимино-3-оксобутаноатом, 1-Аг-2-гидроксиимино-1,3-бутандионами (Аг = Ph, 4-Ме-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-Ф-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-Сl-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-Вг-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, нафталин-1-ил), а также с 2-(гидроксиимино)-3-оксобутаналем приводит к соответствующим этил-2-(гидроксиимино)-3-[2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)гидразино]бутоноату, 3-{2-[3-(гидроксиимино)-4-оксо-4-арилбутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1H)-онам (Аг = Ph, 4-Ме-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-Ф-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-Сl-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-Вг-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, нафталин-1-ил) и 3-(2-[2-(гидроксиимино)-3-оксобутилиден]гидразинил)хиноксалин-2(1H)-ону. Продукты конденсации находятся в растворе ДМСО в виде смеси *Z,E*-гидразиноформ. Реакцией 3-гидразинилхиноксалин-2(1H)-она и 1-(пиридин-4-ил)-2-гидроксиимино-1,3-бутандиона получали циклический 3-[5-гидрокси-4-(гидроксиимино)-3-метил-5-(пиридин-4-ил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил]-хиноксалин-2(1H)-он.

**Ключевые слова:** 3-гидразинилхиноксалин-2(1H)-он, хиноксалин, гидразон, 5-гидроксипиразолин, 2-гидроксиимино-1,3-дикетон, 2-гидроксиимино-3-оксобутаналь, конденсация

**DOI:** 10.31857/S0514749222110106, **EDN:** LSRFDX

## ВВЕДЕНИЕ

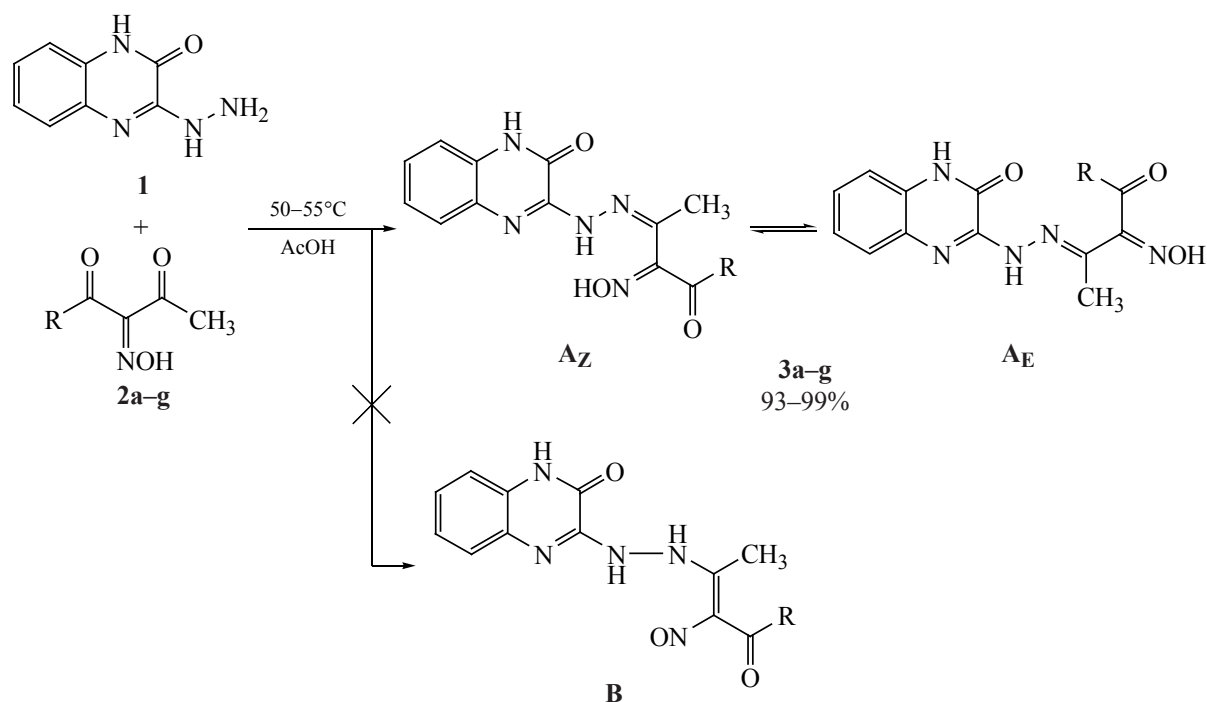
Известно, что взаимодействие 3-гидразинилхиноксалин-2(1H)-она с 1,3-дикетонами приводит к циклоконденсации с образованием пиразолов [1]. Образование промежуточных моногидразонов только постулировалось [2]. При исследовании нами взаимодействия гидразинилхиноксалинов и 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов с целью получения хиноксалил-4-нитропиразолов обнаружено, что циклоконденсация протекает через образование промежуточных соединений, предположительно гидразонов. В этой связи представлялось важным изучить строение этих соединений, поскольку структура промежуточных гидразонов может оказывать влияние на направление и успех

циклоконденсации. Кроме того, среди хиноксалилгидразонов [3-(2-арилиденгидразинил)хиноксалин-2(1H)-онов и 3-(2-алкилиденгидразинил)хиноксалин-2(1H)-онов] обнаружены соединения с противоопухолевой активностью [3, 4].

Целью работы стало изучение конденсации 3-гидразинилхиноксалин-2(1H)-оном с арил- и пиридилзамещенными 2-гидроксиимино-1,3-бутандионами, с этил 2-гидроксиимино-3-оксобутаноатом и 2-гидроксиимино-3-оксобутаналем для выяснения влияния заместителей в карбонильных соединениях на регионаправленность реакции и строение продуктов.

Исследования проводились на примерах взаимодействия 3-гидразинилхиноксалин-2(1H)-она

Схема 1



**2, 3**, R = Ph (**a**), 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**), 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**e**), нафталин-1-ил (**f**), EtO (**g**).

с 2-гидроксимино-3-оксобутаналем, 1-арилзамещёнными 2-гидроксимино-1,3-бутандионами, 1-(пиридин-4-ил)-2-гидроксимино-1,3-бутандионом и этиловым эфиром 2-гидроксимино-3-оксобутановой кислоты.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию 3-гидразинилхиноксалин-2(1*H*)-она **1** с 2-гидроксимино-1,3-дикарбонильными соединениями **2a-g** проводили в эквимольном соотношении в среде уксусной кислоты при 50–55°C. В течение 1 ч образуются соединения жёлтого цвета **3a-g** с количественными выходами (схема 1).

Состав соединений **3a-g** соответствует данным элементного анализа, в ИК спектрах продуктов **3a-g** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний групп OH (3334–3150 см<sup>-1</sup>), NH (3050–2800 см<sup>-1</sup>), карбонильной группы C=O (1689–1660 см<sup>-1</sup>) и иминной группы C=N (1609–1602 см<sup>-1</sup>), а в масс-спектрах полученных соединений **3a-g** присутствуют пики молекулярных ионов.

Известно, что в растворе ДМСО продукты взаимодействия 1,3-дикетонов с гидразинами с акцепторными заместителями [5] находятся в эн-

гидразинных формах. Энгидразинные формы **B** соединений **3a-g** не обнаружены в растворах ДМСО-*d*<sub>6</sub>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений **3a-g** в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> имеются по два набора сигналов двух гидразонных форм **A<sub>Z</sub>** и **A<sub>E</sub>** (схема 1), являющихся конфигурационными изомерами *Z* и *E*. Соотношение между основным и минорным изомерами указано в таблице.

Оба гидразонных изомера **3a-g** являются продуктами реакции по ацетильной связи C=O соединений **2a-g**. Региоселективность подтверждается наличием корреляций в спектрах <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМВС соединений **3a-g** между сигналом углерода C<sup>2</sup>=N в области 150–160 м.д. и сигналами протонов метильной группы в области 2.17–2.33 м.д. Кроме того, в спектре <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМВС соединений **3a-g** сигнал протонов H<sup>2'</sup>, H<sup>6'</sup> арильного заместителя в формах основного и минорного изомера имеет корреляцию с сигналом углерода карбонильной группы C<sup>4</sup>=O в области 192–195 м.д. (схема 2). Для соединения **3g** имеется корреляция сигнала протонов группы OCH<sub>2</sub> с сигналом C=O (162.9 м.д.).

По данным спектра ЯМР <sup>1</sup>H соединения **3a-g** находятся в гидроксиминой форме, что под-

Соотношение между конфигурационными изомерами соединений **3a–g**

№ соединения	Основной изомер	Минорный изомер
<b>3a</b>	68	32
<b>3b</b>	69	31
<b>3c</b>	71	29
<b>3d</b>	75	25
<b>3e</b>	69	31
<b>3f</b>	69	31
<b>3g</b>	79	21

тверждает наличие сигнала протона гидроксиминогруппы в области 12.00–12.19 м.д. для основного изомера и 12.21–12.39 для минорного изомера. В спектре НМВС  $^{15}\text{N}$ – $^1\text{H}$  соединений **3a–g** имеется корреляция между сигналом протона гидроксиминогруппы в области 12.0–12.2 м.д. и сигналом азота в области 371–377 м.д., отнесённого к азоту в составе гидроксиминогруппы (схема 2). Кроме того, в электронном спектре продукта **3c** в ДМСО отсутствует максимум поглощения  $n \rightarrow \pi^*$  перехода NO-группы в области 600–700 нм.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ) соединений **3a–g** сигнал протона NH–N= группы основного изомера находится при 9.71–9.76 м.д., то есть в более слабом поле по сравнению с минорным изомером (8.66–8.70 м.д.). Можно предположить, что основной изомер – это изомер Az, в котором имеется возможность образования дополнительной ВВС (схема 3).

Отнесение сигналов протонов хиноксалинового фрагмента основного и минорного изомера проведено на основании имеющихся корреляций

(схема 4) в спектрах  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  НМВС (ДМСО- $d_6$ ) соединений **3a–g**. Дополнительные сведения для отнесения сигнала протона  $\text{H}^8$  основного изомера соединений **3b–f** получены из спектров НМВС  $^{15}\text{N}$ – $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ), в которых отмечена корреляция (схема 4) между дублетным сигналом протона  $\text{H}^8$  в области 7.18–7.19 м.д. и сигналом ядра азота  $\text{N}^{1''}$ .

Отнесение сигналов протонов метильных групп в соединении **3b** сделано на основе корреляций в спектре НМВС  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ) которые приведены на схеме 5.

Химические сдвиги сигналов протонов нафтильного фрагмента в соединении **3f** установлены на основании корреляций в спектрах  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  НМВС (ДМСО- $d_6$ ) и  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  COSY (ДМСО- $d_6$ ), которые показаны на схеме 6.

Конденсация гидразинилхиноксалона **1** с 2-гидроксимино-1-(пиридин-4-ил)-1,3-бутандионом **4** успешно протекает в уксусной кислоте при 50–55°C с образованием 3-[5-гидрокси-4-(гидрокси-

Схема 2

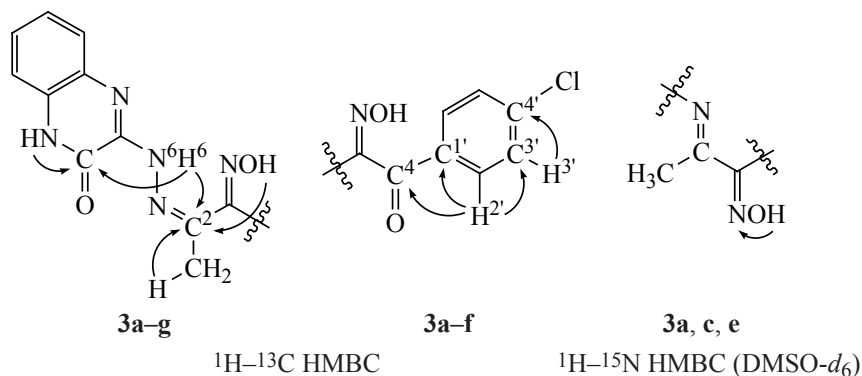


Схема 3

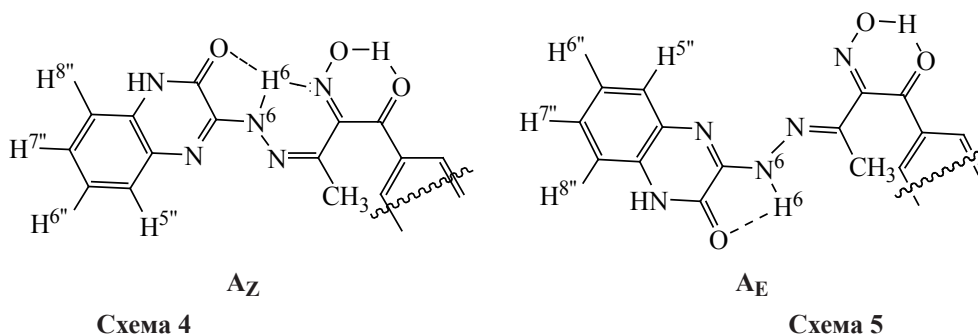


Схема 4

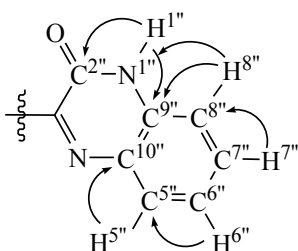
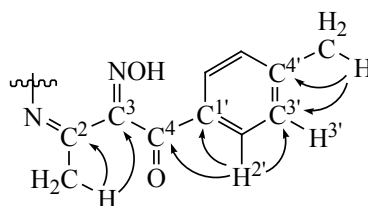


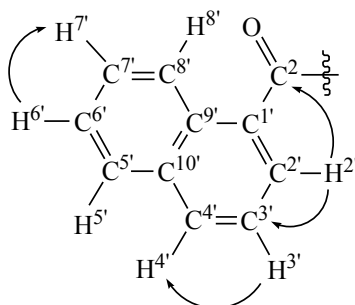
Схема 5



мино)-3-метил-5-(пиридин-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил]хиноксалин-2(1*H*)-она **5**, не растворимого в толуоле, хлороформе, гексане и растворимого в ДМСО, ДМФА. В ИК спектре соединения **5** присутствуют полосы поглощения в области 3200, 2800  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для групп OH, NH, а также в области 1653 и 1600  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для карбонильной C=O и иминной C=N групп соответственно. Масс-спектр образца содержит пик молекулярного иона  $m/z$  351 с интенсивностью 100%. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  полученного продукта **5** (схема 7) имеют существенные отличия от спектров соединений **3a–g**.

Образование пиразолина **5** подтверждается наличием в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  характерного сигнала  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода C<sup>5</sup> на 89.74 м.д., связанного с кислородом. В спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС (ДМСО- $d_6$ ) синглетный сигнал

Схема 6



протона гидроксильной группы на 7.95 м.д. коррелирует с сигналами углеродов C<sup>1'</sup> пиридила и C<sup>5</sup>. Кроме того, имеется корреляция между сигналом протона метильной группы и атомом углерода гидразонной группы (схема 8).

Взаимодействие гидразинилхиноксалина **1** с 2-(гидроксимино)-3-оксобутаналем **6** (схема 9) проводили в мягких условиях. К водному раствору соединения **6**, полученного нитрозированием 3-оксобутанала [6], при перемешивании добавляли гидразинилхиноксалин **1** при 0–5°C (схема 9), через 30 мин отделяли осадок желтого цвета – 3-{2-[2-(гидроксимино)-3-оксобутилен]гидразинил}хиноксалин-2(1*H*)-он **7**.

Соединение **7** в растворе ДМСО находится в гидроксимино-гидразонной форме. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ) сигнал протона гидроксиминогруппы находится в слабом поле 13.15 м.д., сигнал протона группы CH=N на 8.53 м.д., сигнал протона гидразонной группы C=NNH– на 11.66 м.д., сигналы протонов хинксалинового фрагмента выходят в области 7.50–7.18 м.д. Реакция проходит по альдегидной группе, что подтверждается корреляцией (схема 10) в спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС сигнала протона группы CH=N на 8.5 м.д. с сигналом углерода на 135.9 м.д., тогда как сигнал протона ацетильной группы на 2.4 м.д. коррелирует с сигналом карбонильного углерода на 195.6 м.д.

Схема 7

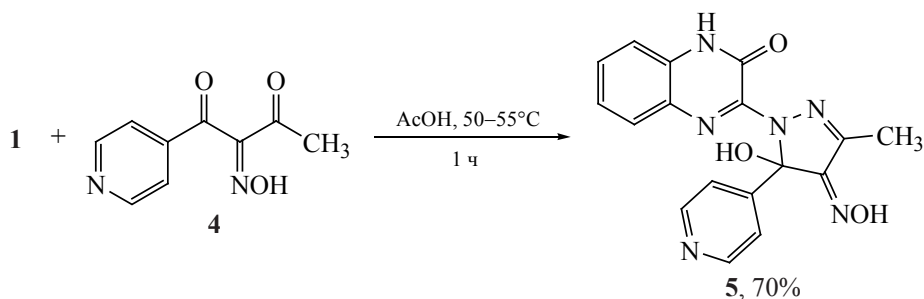
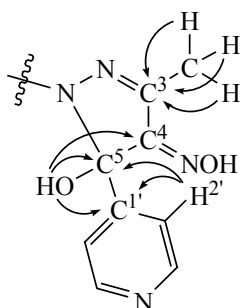


Схема 8



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход реакции и чистоту соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием пластинок Sorbfil марки ПТСХ-П-В-УФ (Россия) в качестве стационарной фазы и элюента толуол–ацетонитрил (2:3), пятна детектировали в йодной камере и ультрафиолетовом свете. Все коммерческие реагенты использованы без предварительной очистки. ИК спектры регистрировали с помощью ИК микроскопа Spec TRA TECH InspectIR на базе ИК Фурье-спектрофотометра Impact 400. Исследуемый образец наносили на позолоченную пластину, раскатывали с помощью роликового ножа, укладывали на столик микроскопа и записывали спектр НПВО. Диапазон волновых чисел  $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ , детектор MCT/A, объектив Si Carlugs, с разрешением  $1.928\text{ см}^{-1}$ , количество сканирований 64, ПО OMNIC 5.1 E.S.P.

ВЭЖХ-МС анализ осуществлён на приборе Shimadzu LC/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 (100).

Электронные спектры записаны на спектрофотометре HELIOS OMEGA в кварцевых кюветах (1 см) в ДМСО при концентрации  $0.5 \times 10^{-2}$  моль/л в диапазоне 400–800 нм. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе Bruker Avance III 600 Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц) и  $^{13}\text{C}$  (150 МГц) регистрировали в ДМСО- $d_6$ . Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  определяли относительно пиков ДМСО- $d_6$  (2.5 и 39.5 м.д., соответственно). Спектры  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HSQC записаны с использованием вариации с редактированием. Спектры НМВС  $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$  записаны для констант около 5 Гц. Шкала химических сдвигов  $^{15}\text{N}$  на спектре  $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$  НМВС дана относительно  $\text{NH}_3$  в качестве стандарта.

Исходный 3-гидразинилхиноксалин-2(1*H*)-он (1) получен по методике [7] из хиноксалин-2,3(1*H*,4*H*)-диона и гидразингидрата. Этиловый эфир 2-гидроксимино-3-оксобутановой кислоты (2*g*) получен нитрозированием этил 3-оксобуаноата нитритом натрия в уксусной кислоте [8]. Арилзамещённые 2-гидроксимино-1,3-бутандионы 2*a*–*f* синтезированы в соответствии с методами [9, 10]. 2-Гидроксимино-1-(пиридин-4-ил)-1,3-бутандион (4) получен нитрозированием соответ-

Схема 9

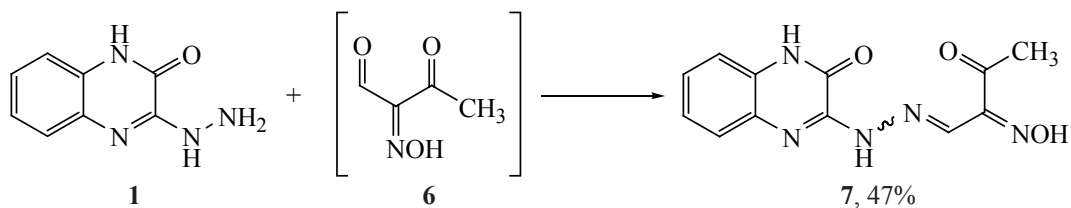
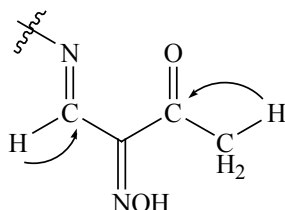


Схема 10



ствующего дикетона с использованием изоамилнитрита [11].

**3-{2-[3-(Гидроксимино)-4-оксо-4-арилбутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1H)-оны 3a-f и этил 2-(гидроксимино)-3-[2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)гидразино]бутаноат (3g) (общая методика).** К смеси 0.4 г (2.27 ммоль) 3-гидразинилхиноксалин-2(1H)-она (**1**) и 2.27 ммоль соответствующего 2-гидроксиминопроизводного **2a-g** добавляли 7 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивали в течение 1 ч при 50–55°C. Реакционную массу охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 1 мл уксусной кислоты, 20 мл воды и сушили.

**3-{2-[4-Фенил-3-(гидроксимино)-4-оксобутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1H)-он (3a).** Выход 0.745 г (94%),  $R_f$  0.55 ( $C_6H_5CH_3-CH_3CN$ , 2:3), желтый порошок, т.пл. 172–175°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3200 (ОН), 3000 (NH), 1681 (C=O), 1606 (C=N). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 2.33 с (3H,  $CH_3$ ), 7.14 д.д.д (1H,  $H^{7''}$ ,  $J$  8.5, 8.0, 1.6 Гц), 7.19 д (1H,  $H^{8''}$ ,  $J$  7.8 Гц), 7.20–7.26 м (2H,  $H^{5''}$ ,  $H^{6''}$ ), 7.57 д (2H,  $H^{3'}$ ,  $H^{5'}$ ,  $J$  7.8 Гц), 7.67 т (1H,  $H^{4'}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.82 д (2H,  $H^{2'}$ ,  $H^{6'}$ ,  $J$  7.3 Гц), 9.72 с (1H,  $N^6H^6$ ), 12.05 с (1H, NOH), 12.51 с (1H,  $N^{1''}H^{1''}$ ); минорный изомер: 2.29 с (3H,  $CH_3$ ), 6.67 д (1H,  $H^{8''}$ ,  $J$  7.2 Гц), 6.93–6.98 м (2H,  $H^{6''}$ ,  $H^{7''}$ ), 6.99–7.01 м (1H,  $H^{5''}$ ), 7.62 т (2H,  $H^{3'}$ ,  $H^{5'}$ ,  $J$  7.6 Гц), 7.75–7.70 м (1H,  $H^{4'}$ ), 7.90 д (2H,  $H^{2'}$ ,  $H^{6'}$ ,  $J$  7.7 Гц), 8.49 с (1H,  $N^6H^6$ ), 11.64 с (1H,  $N^{1''}H^{1''}$ ), 12.26 с (1H, NOH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 10.78 ( $CH_3$ ), 115.13 ( $C^{8''}$ ), 123.51 ( $C^{7''}$ ), 125.43 ( $C_{\text{хиноксалил}}$ ), 125.88 ( $C_{\text{хиноксалил}}$ ), 128.52 ( $C^{2'}$ ,  $C^{6'}$ ), 128.89 ( $C^{3'}$ ,  $C^{5'}$ ), 128.98 ( $C^{10''}$ ), 132.07 ( $C^{9''}$ ), 133.77 ( $C^{4'}$ ), 135.21 ( $C^{1'}$ ), 145.22 ( $C^{2''}$ ), 149.27 ( $C^{3''}$ ), 150.68 ( $C^2$ ), 156.26 ( $C^3=NOH$ ), 193.54 ( $C^4=O$ ); минорный изомер: 12.75 ( $CH_3$ ), 114.30 ( $C^{8''}$ ), 115.09 ( $C^{5''}$ ), 122.33 ( $C_{\text{хиноксалил}}$ ), 123.04 ( $C_{\text{хиноксалил}}$ ), 124.71

( $C^{9''}$ ), 125.18 ( $C^{10''}$ ), 128.47 ( $C^{2'}$ ,  $C^{6'}$ ), 129.17 ( $C^{3'}$ ,  $C^{5'}$ ), 133.99 ( $C^{4'}$ ), 135.21 ( $C^{1'}$ ), 142.64 ( $C^{3''}$ ), 154.12 ( $C^{2''}$ ), 156.42 ( $C^3=NOH$ ), 159.85 ( $C^2$ ), 193.64 ( $C^4=O$ ). Масс спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 349 (35)  $[M]^+$ , 348 (100)  $[M-H]^+$ , 330 (40), 137 (20), 80 (15). Найдено, %: C 61.92; H 4.30; N 20.01.  $C_{18}H_{15}N_5O_3$ . Вычислено, %: C 61.89; H 4.33; N 20.05.

**3-{2-[3-(Гидроксимино)-4-оксо-4-п-толил-бутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1H)-он (3b).** Выход 0.783 г (95%),  $R_f$  0.61 ( $C_6H_5CH_3-CH_3CN$ , 2:3), желтый порошок, т.пл. 220–222°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3170 (ОН), 3050 (NH), 1681 (C=O), 1606 (C=N). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 2.32 с (3H,  $CH_3$ ), 2.37 с (3H,  $CH_3Ar$ ), 7.14 д.д.д (1H,  $H^{7''}$ ,  $J$  8.5, 8.2, 1.6 Гц), 7.18 д.д (1H,  $H^{8''}$ ,  $J$  7.8, 7.8 Гц), 7.22 д.д.д (1H,  $H^{6''}$ ,  $J$  8.2, 6.9, 1.4 Гц), 7.26 д (1H,  $H^{5''}$ ,  $J$  8.0 Гц), 7.37 д (2H,  $H^{3'}$ ,  $H^{5'}$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.71 д (2H,  $H^{2'}$ ,  $H^{6'}$ ,  $J$  8.2 Гц), 9.70 с (1H,  $N^6H^6$ ), 12.00 с (1H, NOH), 12.52 с (1H,  $N^{1''}H^{1''}$ ); минорный изомер: 2.29 с (3H,  $CH_3$ ), 2.41 с (3H,  $CH_3Ar$ ), 6.60 д.д (1H,  $H^{8''}$ ,  $J$  7.3, 1.8 Гц), 6.96–6.98 м (2H,  $H^{6''}$ ,  $H^{7''}$ ), 7.01 д.д (1H,  $H^{5''}$ ,  $J$  7.2, 2.1 Гц), 7.42 д (2H,  $H^{3'}$ ,  $H^{5'}$ ,  $J$  8.0 Гц), 7.82–7.77 м (2H,  $H^{2'}$ ,  $H^{6'}$ ), 8.41 с (1H,  $N^6H^6$ ), 11.65 с (1H,  $N^{1''}H^{1''}$ ), 12.21 с (1H, NOH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 10.74 ( $CH_3$ ), 21.21 ( $CH_3Ar$ ), 115.16 ( $C^{8''}$ ), 123.53 ( $C^{7''}$ ), 125.43 ( $C^{6''}$ ), 125.90 ( $C^{5''}$ ), 128.69 ( $C^{2'}$ ,  $C^{6'}$ ), 128.88 ( $C^{10''}$ ), 129.42 ( $C^{3'}$ ,  $C^{5'}$ ), 132.10 ( $C^{9''}$ ), 144.30 ( $C^{4'}$ ), 144.58 ( $C^{1'}$ ), 145.20 ( $C^{2''}$ ), 149.26 ( $C^{3''}$ ), 150.72 ( $C^2$ ), 156.35 ( $C^3=NOH$ ), 192.94 ( $C^4=O$ ); минорный изомер: 12.72 ( $CH_3$ ), 21.51 ( $CH_3Ar$ ), 114.17 ( $C^{8''}$ ), 115.12 ( $C^{5''}$ ), 122.33 ( $C_{\text{хиноксалил}}$ ), 123.02 ( $C_{\text{хиноксалил}}$ ), 124.69 ( $C^{10''}$ ), 124.18 ( $C^{9''}$ ), 128.63 ( $C^{2'}$ ,  $C^{6'}$ ), 129.69 ( $C^{3'}$ ,  $C^{5'}$ ), 142.67 ( $C^{2''}$ ), 143.30 ( $C^{4'}$ ), 144.58 ( $C^{1'}$ ), 149.12 ( $C^{3''}$ ), 156.49 ( $C^3=NOH$ ), 159.85 ( $C^2$ ), 193.07 ( $C^4=O$ ). Масс спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 364 (98)  $[M+1]^+$ , 365 (28)  $[M+2]^+$ , 135 (100), 142 (80). Найдено, %: C 62.87; H 4.71; N 19.24.  $C_{19}H_{17}N_5O_3$ . Вычислено, %: C 62.80; H 4.72; N 19.27.

**3-{2-[4-(4-Фторфенил)-3-(гидроксимино)-4-оксобутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1H)-он (3c).** Выход 0.815 г (98%),  $R_f$  0.63 ( $C_6H_5CH_3-CH_3CN$ , 2:3), желтый порошок, т.пл. 176–178°C (разл.). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 2.32 с (3H,  $CH_3$ ), 7.15 д.д.д (1H,  $H^{7''}$ ,  $J$  7.4, 7.3, 1.5 Гц), 7.18 д.д (1H,  $H^{8''}$ ,  $J$  7.9,

1.3 Гц), 7.23–7.26 м (2H, H<sup>6''</sup>, H<sup>5''</sup>), 7.41 д.д (2H, H<sup>3'</sup>, H<sup>5'</sup>, *J* 8.9, 8.8 Гц), 7.89 д.д (2H, H<sup>2'</sup>, H<sup>6'</sup>, *J* 8.9, 5.5 Гц), 9.74 с (1H, N<sup>6</sup>H<sup>6</sup>), 12.09 с (1H, NOH), 12.51 с (1H, N<sup>1''</sup>H<sup>1''</sup>); минорный изомер: 2.29 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.81 д.д (1H, H<sup>8''</sup>, *J* 7.5, 1.9 Гц), 6.96–7.00 м (2H, H<sup>6''</sup>, H<sup>7''</sup>), 7.02 д.д (1H, H<sup>5''</sup>, *J* 7.3, 2.2 Гц), 7.43–7.45 м (2H, H<sup>3'</sup>, H<sup>5'</sup>), 7.98 д.д (2H, H<sup>2'</sup>, H<sup>6'</sup>, *J* 5.3 8.5 Гц), 8.70 с (1H, N<sup>6</sup>H<sup>6</sup>), 11.64 с (1H, N<sup>1''</sup>H<sup>1''</sup>), 12.28 с (1H, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д., основной изомер: 10.79 (CH<sub>3</sub>), 115.13 (C<sup>8''</sup>), 116.08 д (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, *J* 22.1 Гц), 123.52 (C<sub>хиноксалил</sub>), 125.45 (C<sup>7''</sup>), 125.88 (C<sub>хиноксалил</sub>), 128.88 (C<sub>хиноксалил</sub>), 131.51 (C<sub>хиноксалил</sub>), 131.55 (C<sup>1'</sup>, *J* 9.5 Гц), 131.73 д (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, *J* 91.2 Гц), 145.24 (C<sup>2''</sup>), 149.17 (C<sub>хиноксалил</sub>), 150.66 (C<sup>2</sup>), 156.04 (C<sup>3</sup>=NOH), 165.27 д (C<sup>4'</sup>, *J* 252.7 Гц), 192.13 (C<sup>4</sup>=O); минорный изомер: 12.74 (CH<sub>3</sub>), 114.48 (C<sup>8''</sup>), 115.04 (C<sup>5''</sup>), 116.25 д (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>, *J* 22.3 Гц), 122.31 (C<sub>хиноксалил</sub>), 123.02 (C<sub>хиноксалил</sub>), 124.82 (C<sup>10''</sup>), 125.51 (C<sup>9''</sup>), 131.50 д (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>, *J* 9.7 Гц), 131.60 (C<sup>1'</sup>), 142.43 (C<sup>2''</sup>), 154.19 (C<sup>3''</sup>), 156.24 (C<sup>3</sup>=NOH), 159.64 (C<sup>2</sup>), 165.29 (C<sup>4'</sup>, *J* 252.6 Гц), 192.12 (C<sup>4</sup>=O). Масс спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 368 (100) [*M* + 1]<sup>+</sup>, 369 (45) [*M* + 2]<sup>+</sup>, 350 (20). Найдено, %: C 58.84; H 3.84; N 19.10. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 58.85; H 3.84; N 19.07.

**3-{2-[4-(4-Хлорфенил)-3-(гидроксимино)-4-оксобутан-2-илиден]гидразинил}-хиноксалин-2(1H)-он (3d).** Выход 0.82 г (94%), *R*<sub>f</sub> 0.61 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>CN, 2:3), желтый порошок, т.пл. 178–180°C (разл.). ИК спектр, *v*, см<sup>-1</sup>: 3150 (OH), 2925 (NH), 1685 (C=O), 1604 (C=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д., основной изомер: 2.32 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.15 т (1H, H<sup>7''</sup>), 7.19 д (1H, H<sup>8''</sup>), 7.23–7.25 м (2H, H<sup>6''</sup>, H<sup>5''</sup>), 7.65–7.69 м (2H, H<sup>3'</sup>, H<sup>5'</sup>, сигналы для основного и минорного изомера не различимы и находятся в одном интервале), 7.83 д (2H, H<sup>2'</sup>, H<sup>6'</sup>, *J* 8.2 Гц), 9.76 с (1H, N<sup>6</sup>H<sup>6</sup>), 12.14 с (1H, NOH), 12.52 с (N<sup>1''</sup>H<sup>1''</sup>); минорный изомер: 2.29 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.79 д (1H, H<sup>8''</sup>, *J* 7.4 Гц), 6.97–7.00 м (2H, H<sup>6''</sup>, H<sup>7''</sup>) 7.02 д (1H, H<sup>5''</sup>, *J* 7.3 Гц), 7.65–7.69 м (2H, H<sup>3'</sup>, H<sup>5'</sup>, сигналы для основного и минорного изомера не различимы и находятся в одном интервале), 7.91 д (2H, H<sup>2'</sup>, H<sup>6'</sup>, *J* 8.2 Гц), 8.70 с (1H, N<sup>6</sup>H<sup>6</sup>), 11.65 с (1H, N<sup>1''</sup>H<sup>1''</sup>), 12.33 с (1H, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д., основной изомер: 11.30 (CH<sub>3</sub>), 115.16 (C<sup>8''</sup>), 125.49 (C<sup>7''</sup>), 125.92 (C<sub>хиноксалил</sub>), 129.15 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>), 129.31 (C<sub>хиноксалил</sub>), 129.31 (C<sup>10''</sup>), 130.32 (2C<sub>аром</sub>), 132.08 (C<sup>9''</sup>), 133.96

(C<sup>1'</sup>), 138.68 (C<sup>4'</sup>), 145.27 (C<sup>2''</sup>), 149.10 (C<sup>3''</sup>), 150.69 (C<sup>2</sup>), 155.94 (C<sup>3</sup>=NOH), 192.67 (C<sup>4</sup>=O); минорный изомер: 12.81 (CH<sub>3</sub>), 114.49 (C<sup>8''</sup>), 115.08 (C<sup>5''</sup>), 122.33 (C<sub>хиноксалил</sub>), 123.00 (C<sub>хиноксалил</sub>), 124.79 (C<sup>9''</sup>), 125.22 (C<sup>10''</sup>), 129.31 (2C<sub>аром</sub>), 130.37 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>), 133.90 (C<sup>1'</sup>), 138.84 (C<sup>4'</sup>), 142.52 (C<sup>2''</sup>), 154.20 (C<sup>3''</sup>), 156.11 (C<sup>3</sup>=NOH), 159.75 (C<sup>2</sup>), 192.59 (C<sup>4</sup>=O). Масс спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 382 (100), 384 (38) [*M* + 1]<sup>+</sup>, 383 (20), 385 (8). Найдено, %: C 56.30; H 3.70; N 18.22. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 56.33; H 3.68; N 18.25.

**3-{2-[4-(4-Бромфенил)-3-(гидроксимино)-4-оксобутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1H)-он (3e).** Выход 0.96 г (99%), *R*<sub>f</sub> 0.58 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>CN, 2:3), желтый порошок, т.пл. 204–205°C (разл.). ИК спектр, *v*, см<sup>-1</sup>: 3250 (OH), 2950 (NH), 1660 (C=O), 1602 (C=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д., основной изомер: 2.31 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.15 д.д.д (1H, H<sup>7''</sup>, *J* 7.8, 7.3, 1.3 Гц), 7.17 д.д (1H, H<sup>8''</sup>, *J* 7.8, 1.0 Гц), 7.23 д.д.д (1H, H<sup>6''</sup>, *J* 7.8, 7.3, 1.3 Гц), 7.24 д (1H, H<sup>5''</sup>, *J* 7.9 Гц), 7.74 д (2H, H<sup>3'</sup>, H<sup>5'</sup>, *J* 8.8 Гц), 7.83 д (2H, H<sup>2'</sup>, H<sup>6'</sup>, *J* 8.8 Гц), 9.75 с (1H, N<sup>6</sup>H<sup>6</sup>), 12.12 с (1H, NOH), 12.51 с (N<sup>1''</sup>H<sup>1''</sup>); минорный изомер: 2.29 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.78–6.79 м (1H, H<sup>8''</sup>), 6.95–7.00 м (2H, H<sup>6''</sup>, H<sup>7''</sup>) 7.01–7.03 м (1H, H<sup>5''</sup>), 7.82–7.84 м (4H, H<sup>2'</sup>, H<sup>3'</sup>, H<sup>5'</sup>, H<sup>6'</sup>), 8.66 с (1H, N<sup>6</sup>H<sup>6</sup>), 11.65 с (1H, N<sup>1''</sup>H<sup>1''</sup>), 12.32 с (1H, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д., основной изомер: 10.77 (CH<sub>3</sub>), 115.13 (C<sup>8''</sup>), 123.52 (C<sup>6''</sup>), 125.49 (C<sup>7''</sup>), 125.91 (C<sup>5''</sup>), 127.87 (C<sup>4'</sup>), 128.91 (C<sup>10''</sup>), 130.37 (C<sup>3'</sup>, C<sup>5'</sup>), 132.08 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>), 132.25 (C<sub>аром</sub>), 145.24 (C<sub>хиноксалил</sub>), 149.07 (C<sub>хиноксалил</sub>), 150.65 (C<sup>2</sup>), 155.88 (C<sup>3</sup>=NOH), 192.86 (C<sup>4</sup>=O); минорный изомер: 12.81 (CH<sub>3</sub>), 114.50 (C<sup>8''</sup>), 115.07 (C<sup>5''</sup>), 122.99 (C<sub>хиноксалил</sub>), 122.33 (C<sub>хиноксалил</sub>), 124.73 (C<sup>9''</sup>), 125.24 (C<sup>10''</sup>), 128.41 (C<sup>4'</sup>), 130.44 (2C<sub>аром</sub>), 132.11 (2C<sub>аром</sub>), 134.23 (C<sup>1'</sup>), 142.53 (C<sup>2''</sup>), 154.02 (C<sup>3''</sup>), 155.91 (C<sup>3</sup>=NOH), 159.64 (установлено из HMBC C<sup>2</sup>), 192.79 (C<sup>4</sup>=O). Масс спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 428 (100) [*M* + 1]<sup>+</sup>, 430 (85), 429 (20), 431 (5). Найдено, %: C 50.42; H 3.30; N 16.36. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 50.48; H 3.30; N 16.35.

**3-{2-[3-(Гидроксимино)-4-(нафтален-1-ил)-4-оксобутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1H)-он (3f).** Выход 0.84 г (93%), *R*<sub>f</sub> 0.53 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>CN, 2:3), желтый порошок, т.пл.

222°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3334 (ОН), 2800 (NH), 1683 (C=O), 1609 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 2.33 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.05 д (1H,  $\text{H}^{5''}$ ,  $J$  8.0 Гц), 7.10 т.д (1H,  $\text{H}^{7''}$ ,  $J$  7.2, 1.3 Гц), 7.16 д.д (1H,  $\text{H}^{8''}$ ,  $J$  8.2, 1.1 Гц), 7.19 д.д.д (1H,  $\text{H}^{6''}$ ,  $J$  7.3, 7.6, 1.1 Гц), 7.61–7.73 м ( $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^{6'}$ ), 7.76–7.80 м ( $\text{H}^{7'}$  сигналы для основного и минорного изомера не различимы и находятся в одном интервале), 7.88 д (1H,  $\text{H}^{2'}$ ,  $J$  7.4 Гц), 8.05 д (1H,  $\text{H}^{5'}$ ,  $J$  8.0 Гц), 8.20 д (1H,  $\text{H}^{4'}$ ,  $J$  8.3 Гц), 9.09 д (1H,  $\text{H}^{8'}$ ,  $J$  8.5 Гц), 9.73 с (1H,  $\text{N}^6\text{H}^6$ ), 12.08 с (1H, NOH), 12.46 с ( $\text{N}^{1''}\text{H}^{1''}$ ); минорный изомер: 2.33 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.00 д (1H,  $\text{H}^{8''}$ ,  $J$  7.9 Гц), 6.85 т (1H,  $\text{H}^{7''}$ ,  $J$  7.6 Гц), 6.92 д (1H,  $\text{H}^{6''}$ ,  $J$  7.6 Гц), 6.94–6.96 м (1H,  $\text{H}^{5''}$ ,  $J$  7.9 Гц), 7.69–7.72 м (2H,  $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^{6'}$ ), 7.76–7.80 м ( $\text{H}^{7'}$  сигналы для основного и минорного изомера не различимы и находятся в одном интервале), 7.95 д (1H,  $\text{H}^{2'}$ ,  $J$  7.2 Гц), 8.13 д (1H,  $\text{H}^{5'}$ ,  $J$  8.2 Гц), 8.27 д (1H,  $\text{H}^{4'}$ ,  $J$  8.2 Гц), 8.38 с (1H,  $\text{N}^6\text{H}^6$ ), 9.17 д (1H,  $\text{H}^{8'}$ ,  $J$  8.6 Гц), 11.60 с (1H,  $\text{N}^{1''}\text{H}^{1''}$ ), 12.35 с (1H, NOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 10.78 ( $\text{CH}_3$ ), 115.07 ( $\text{C}^{8''}$ ), 123.42 ( $\text{C}^{7''}$ ), 124.95 ( $\text{C}_{\text{нафт}}$ ), 125.40 ( $\text{C}^{6''}$ ), 125.84 ( $\text{C}^{5''}$ ), 125.84 ( $\text{C}^{8'}$ ), 126.57 ( $\text{C}_{\text{нафт}}$ ), 128.25 ( $\text{C}^{5'}$ ), 128.39 ( $\text{C}^{7'}$ ), 128.83 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 128.88 ( $\text{C}_{\text{нафт}}$ ), 129.58 ( $\text{C}_{\text{нафт}}$ ), 131.73 ( $\text{C}^{2'}$ ), 132.08 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 133.55 ( $\text{C}_{\text{нафт}}$ ), 134.00 ( $\text{C}^{8'}$ ), 145.22 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 149.15 ( $\text{C}^{2'}$ ), 150.64 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 157.22 ( $\text{C}^3=\text{NOH}$ ), 195.53 ( $\text{C}^4=\text{O}$ ). Найдено, %: С 66.21; Н 4.28; N 17.51.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 66.16; Н 4.29; N 17.53.

**Этил 2-(гидроксимино)-3-[2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)гидразино]бутаноат (3g).** Выход 0.680 г (94%),  $R_f$  0.64 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{CN}$ , 2:3), желтый порошок, т.пл. 149–151°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3160 (ОН), 3000 (NH), 1689 (C=O), 1602 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., основной изомер: 1.40 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 2.19 с (3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ ), 4.35 к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.21–7.25 м (2H,  $\text{H}^{7''}$ ,  $\text{H}^{8''}$ ), 7.27–7.28 м (1H,  $\text{H}^{6''}$ ), 7.41 д.д (1H,  $\text{H}^{5''}$ ,  $J$  7.9, 1.0 Гц), 9.75 с (1H,  $\text{N}^6\text{H}^6$ ), 12.19 с (1H, NOH), 12.57 с (1H,  $\text{N}^{1''}\text{H}^{1''}$ ); минорный изомер: 1.31 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 2.18 с (3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ ), 4.36 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  1.3, 7.1 Гц), 7.05–7.07 м (1H,  $\text{H}^{6''}$ ), 6.99–7.04 м (2H,  $\text{H}^{7''}$ ,  $\text{H}^{8''}$ ), 7.18–7.21 м (1H,  $\text{H}^{5''}$ ), 9.44 с (1H,  $\text{N}^6\text{H}^6$ ), 11.70 с (1H,  $\text{N}^{1''}\text{H}^{1''}$ ), 12.39 с (1H, NOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 10.33 ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ ), 14.17 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 60.82 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 115.22 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ),

123.64 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 125.55 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 125.88 ( $\text{C}^{5''}$ ), 129.01 ( $\text{C}^{10''}$ ), 132.33 ( $\text{C}^{9''}$ ), 145.48 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 146.76 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 150.74 ( $\text{MeC}=\text{N}$ ), 152.06 ( $\text{C}=\text{NOH}$ ), 162.98 ( $\text{EtO}-\text{C}=\text{O}$ ); минорный изомер: 12.64 ( $\text{CH}_3$ ), 14.07 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 60.91 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 114.95, 115.02 ( $\text{C}^{5''}$ ), 123.04, 123.25, 125.16, 125.30, 142.73, 144.91, 152.33 ( $\text{C}=\text{NOH}$ ), 152.34 ( $\text{MeC}=\text{N}$ ), 162.92 ( $\text{C}^3=\text{O}$ ). Масс спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 317 (20)  $[M]^+$ , 193 (100), 178 (99). Найдено, %: С 53.00; Н 4.75; N 22.03.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 52.99; Н 4.76; N 22.07.

**3-[5-Гидрокси-4-(гидроксимино)-3-метил-5-(пиридин-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил]-хиноксалин-2(1*H*)-он (5).** К смеси 0.3 г (1.7 ммоль) 3-гидразинилхиноксалин-2(1*H*)-она (1), 0.326 г (1.7 ммоль) 2-гидроксимино-1-(пиридин-4-ил)-1,3-бутандиона 4 добавляли 6 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивали в течение 1 ч при 50–55°C, затем в течение 1 ч при 25°C. Полученный осадок отфильтровывали, промывали 20 мл воды и сушили. Выход 0.417 г (70%),  $R_f$  0.18 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{CN}$ , 2:3), бежевый порошок, т.пл. 222–224°C (разл.) (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200 (ОН), 2800 (NH), 1653 (C=O), 1600 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.22 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.18 д.д (1H,  $\text{H}^{8''}$ ,  $J$  7.9, 1.0 Гц), 7.25 д.д.д (1H,  $\text{H}^{7''}$ ,  $J$  8.4, 7.4, 1.5 Гц), 7.28 д (2H,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^{6'}$ ,  $J$  6.0 Гц), 7.32 д.д.д (1H,  $\text{H}^{6''}$ ,  $J$  8.6, 8.1, 1.3 Гц), 7.57 д.д (1H,  $\text{H}^{5''}$ ,  $J$  8.1, 1.2 Гц), 7.95 с (1H,  $\text{C}^5\text{OH}$ ), 8.43 д (2H,  $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^{5'}$ ,  $J$  5.9 Гц), 12.00 с (1H, NOH), 12.62 с (1H,  $\text{N}^{1''}\text{H}^{1''}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.68 ( $\text{CH}_3$ ), 89.22 ( $\text{C}^5-\text{OH}$ ), 115.09 ( $\text{C}^{8''}$ ), 120.82 ( $\text{C}^{2'}$ ,  $\text{C}^{6'}$ ), 124.07 ( $\text{C}^{7''}$ ), 126.48 ( $\text{C}^{5''}$ ), 127.12 ( $\text{C}^{6''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{10''}$ ), 131.73 ( $\text{C}^{9''}$ ), 146.38 ( $\text{C}^{2'}$ ), 147.33 ( $\text{C}^3$ ), 147.58 ( $\text{C}^{1'}$ ), 148.99 ( $\text{C}^{3'}$ ,  $\text{C}^{5'}$ ), 151.67 ( $\text{C}^{3''}$ ), 156.11 ( $\text{C}^4=\text{NOH}$ ). Масс спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %) 351 (100)  $[M + 1]^+$ , 352 (55)  $[M + 2]^+$ , 333 (25). Найдено, %: С 58.19; Н 4.05; N 24.01.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 58.28; Н 4.03; N 23.99.

**3-{2-[2-(Гидроксимино)-3-оксобутилиден]-гидразинил}хиноксалин-2(1*H*)-он (7).** 0.70 г (5.3 ммоль) 4,4-диметоксибутан-2-она в 5.3 мл (5.3 ммоль) 1*n* соляной кислоты перемешивали при 20°C в течение 30 мин, охлаждали до 0°C и по каплям добавляли раствор 0.40 г (5.83 ммоль) нитрита натрия, растворенного в 4 мл воды. Далее из реакционной смеси удаляли окислы азота в ва-



кууме водоструйного насоса в течение 30 мин. К 8 мл полученного водного раствора 2-(гидроксимино)-3-оксобутанала **6** (5.3 ммоль) прикапывали 0.45 г (2.56 ммоль) 3-гидразинхиноксалин-2(1*H*)-она в 15 мл этилового спирта при 0°C при интенсивном перемешивании. Через 30 мин продукт отфильтровывали и промывали этанолом. Выход 0.325 г (47%), порошок желтого цвета, т.пл. 240°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.44 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.18–7.30 м (3H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^8$ ), 7.50 д.д (1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.0, 1.4 Гц), 8.53 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 11.66 с (1H,  $\text{N}=\text{NH}$ ), 12.49 с (1H,  $\text{NH}$ ), 13.32 с (1H,  $\text{NOH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 27.13 ( $\text{CH}^3$ ), 115.10 ( $\text{C}^8$ ), 123.51 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 125.51 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 125.90 ( $\text{C}^5$ ), 129.11 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 132.22 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 135.93 ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 145.98 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 150.57 ( $\text{C}_{\text{хиноксалил}}$ ), 151.20 ( $\text{C}=\text{NOH}$ ), 195.63 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 52.69; Н 4.05; N 25.67.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 52.75; Н 4.06; N 25.63.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конденсация 3-гидразинилхиноксалин-2(1*H*)-она с этил 2-гидроксимино-3-оксобутаноатом и 1-арил-2-гидроксимино-1,3-бутандионами протекает региоселективно с участием ацетильной группы с образованием, соответственно, этил-2-(гидроксиимино)-3-[2-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)гидразино]бутоноата и 3-{2-[3-(гидроксиимино)-4-оксо-4-арилбутан-2-илиден]гидразинил}хиноксалин-2(1*H*)-онов.

При вступлении в реакцию с 3-гидразинилхиноксалин-2(1*H*)-оном 2-(гидроксиимино)-3-оксобутанала образуется продукт конденсации по альдегидной группе – 3-{2-[2-(гидроксиимино)-3-оксобутилиден]гидразинил}хиноксалин-2(1*H*)-он.

Установлено на основании спектральных данных, что полученные продукты конденсации находятся в растворе ДМСО в виде смеси *Z,E*-гидразиноформ.

Реакция 3-гидразинилхиноксалин-2(1*H*)-она и 1-(пиридин-4-ил)-2-гидроксимино-1,3-бутандиона приводит к циклическому 3-[5-гидрокси-4-(гидроксиимино)-3-метил-5-(пиридин-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пирозол-1-ил]хиноксалин-2(1*H*)-ону.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Регистрация спектров ЯМР проводилась для Института химии и химической технологии

Сибирского отделения Российской академии наук на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Регистрация спектров ЯМР проводилась в рамках бюджетного проекта № 0287-2021-0012.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бобров Павел Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3465-2536>

Кондрасенко Александр Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3885-8400>

Субоч Георгий Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2027-8512>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bayoumi A.H., Ghiaty A.H., Abd El Gilil S.M., Husseiny E.M., Ebrahim M.A. *J. Heterocycl. Chem.* **2019**, *56*, 3215–3235. doi 10.1002/jhet.3716
2. El-Bendary E.R., Goda F.E., Maarouf A.R., Badria F.A. *Sci. Pharm.* **2004**, *72*, 175–185. doi 10.3797/scipharm.aut-04-15
3. Galal S.A., Abdelsamie A.S., Soliman S.M., Mortier J., Wolber G., Ali M.M., Tokuda H., Suzuki N., Lida A., Ramadan R.A., El Diwani H.I. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *69*, 115–124. doi 10.1016/j.ejmech.2013.07.049
4. Sumran G., Aggarwal R., Mittal A., Aggarwal A., Gupta A. *Bioorg. Chem.* **2019**, *88*, 102932. doi 10.1016/j.bioorg.2019.102932
5. Пакальнис В.В., Зерова И.В., Алексеев В.В., Якимович С.И. *Вест. СПбГУ. Сер. 4. Физ. Хим.* **2011**, *4*, 69–75.
6. Ярофеева А.А., Цуцуро О.А., Фроленко Т.А., Семиченко Е.С., Кондрасенко А.А., Субоч Г.А. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 9–13. [Yarofeeva A.A., Tsutsura O.A., Frolenko T.A., Semichenko E.S., Kondrasenko A.A., Suboch G.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1–5.] doi 10.1134/S1070428017010018
7. Fatimah A.S.A., Nabilah A.A., Makarem M.S.K. *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* **2015**, *2*, 14–23.

8. Адамс Р., Блейт А., Коп А., Мак-Грю Ф., Ниман К., Снайдер Г. *Органические реакции*. Ред. Р. Адамс. М.: Издательство иностранной литературы, **1956**, 7, 433–434.
9. Wolff L. *Lieb. Ann.* **1902**, 325, 129–195. doi 10.1002/jlac.19023250202
10. Bobrov P.S., Kirik S.D., Krasnov P.O., Lyubyashkin A.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. *ChemistrySelect.* **2020**, 5, 8289–8294. doi 10.1002/slct.202002574
11. Беляев Е.Ю., Субоч Г.А., Ельцов А.В. *ЖОрХ.* **1978**, 14, 1506–1511.

## Interaction of 3-Hydrazinylquinoxaline-2(1H)-one with 2-Hydroxyimino-1,3-dicarbonyl Compounds

P. S. Bobrov<sup>a, \*</sup>, E. S. Semichenko<sup>a</sup>, A. A. Kondrasenko<sup>b</sup>, and G. A. Suboch<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarskii Rabochii prosp., 31, Krasnoyarsk 660037, Russia

<sup>b</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,

Federal Research Center 'Krasnoyarsk Science Center SB RAS', Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk 660036, Russia

\*e-mail: pavel.bobrov96@mail.ru

Received March 20, 2022; revised March 25, 2022; accepted March 26, 2022

3-Hydrazinylquinoxalin-2(1H)-one interact with ethyl 2-hydroxyimino-3-oxobutanoate or 1-Ar-2-hydroxyimino-1,3-butanediones (Ar = Ph, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, naphthalen-1-yl) in acetic acid to obtain a mixture of *E* and *Z* hydrazones in excellent yields. The reaction of 3-hydrazinylquinoxalin-2(1H)-one with 1-(pyridin-4-yl)-2-hydroxyimino-1,3-butanedione gave 3-[5-hydroxy-4-(hydroxyimino)-3-methyl-5-(pyridin-4-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl]quinoxalin-2(1H)-one. Interaction with 2-hydroxyimino-3-oxobutanal in ethanol leads to 3-[2-(2-(hydroxyimino)-3-(oxobutylidene)hydrazinyl]quinoxalin-2(1H)-one. The structures of the obtained compounds were determined by UV-Vis, IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, chromatography–mass spectrometry, and elemental analysis. Assignment of proton signals was performed using 2D homo- (<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY) and heteronuclear (<sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBC, <sup>1</sup>H–<sup>15</sup>N HMBC) experiments.

**Keywords:** 3-hydrazinylquinoxalin-2(1H)-one, quinoxaline, hydrazone, 5-hydroxypyrazoline, 2-hydroxyimino-1,3-diketone, 2-hydroxyimino-3-oxobutanal, condensation