

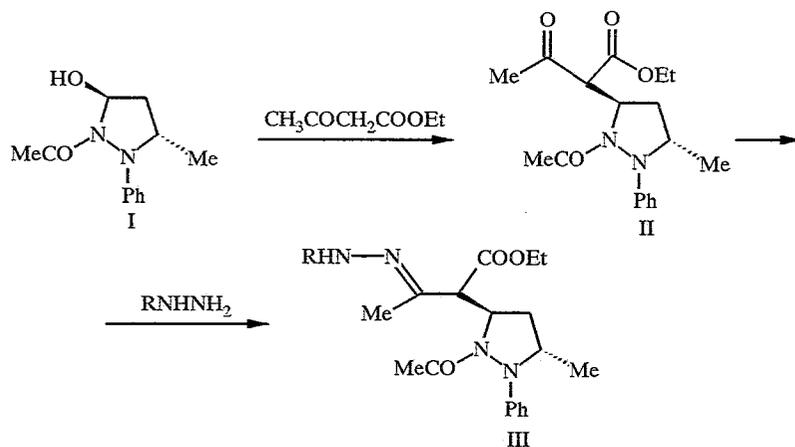
Л. А. Свиридова, Г. А. Голубева, И. В. Длинных,
И. Ф. Лещева, В. Н. Нестеров

ГИДРАЗОНЫ α -ПИРАЗОЛИДИНИЛАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

para-Нитрофенил- и ацилгидразоны *транс*- α -(1-ацетил-2-фенил-3-метил-пирозолидинил-5)ацетоуксусного эфира получены в виде смеси диастереомерных пар *син*-изомеров. Выделенные индивидуальные диастереомерные пары не претерпевают таутомерных превращений в неполярных растворителях. Гетероциклизация полученных гидразонов затруднена.

В предыдущих работах мы показали [1, 2], что 5-гидрокси-пирозолидины I легко реагируют с β -дикарбонильными соединениями на поверхности адсорбента без растворителя, образуя соответствующие полифункциональные производные пирозолидина. Однако невысокие выходы в сочетании с трудоемкой методикой выделения продуктов твердофазных реакций, а также неустойчивость во многих случаях β -дикарбонильного заместителя в этих соединениях существенно осложняют их дальнейшее синтетическое применение. В настоящей работе предпринято исследование реакций β -дикарбонильных соединений, содержащих в α -положении пирозолидиновый цикл с производными гидразина.

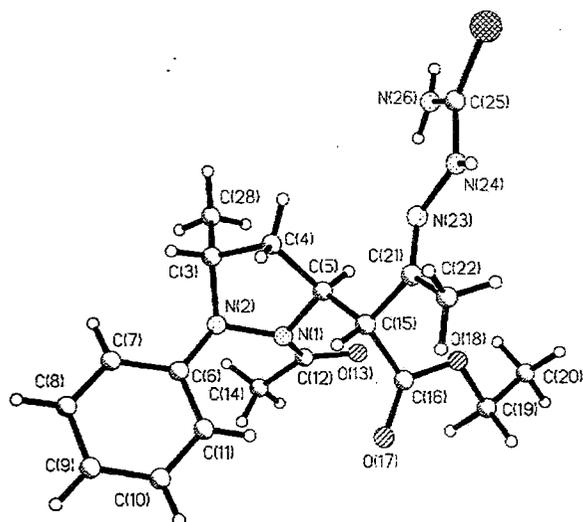
Для этой цели нами был выбран α -пирозолидинилацетоуксусный эфир II, обладающий достаточно активной в реакциях с нуклеофильными агентами карбонильной группой и относительно устойчивый к распаду в условиях его синтеза. Единственный известный его *транс*-изомер образуется на поверхности адсорбента без растворителя, причем, как мы показали ранее [2], использование вместо Al_2O_3 полиамида позволяет увеличить выход соединения II до 20%.



III а R = MeCO; б R = CHO; в R = *p*-NO₂C₆H₄; г R = C₆H₅CO;

д R = CONH₂; е R = CSNH₂; ж R = Ts

Лабильность NH-свободных пирозолидинов предопределяет неустойчивость производных 1-ацилпирозолидина в условиях снятия ацильной защиты, в том числе и при действии сильных оснований. Нам не удалось провести реакцию α -пирозолидинилацетоуксусного эфира с гидразином — в этих условиях происходит полное разложение исходного соединения. В случае фенилгидразина мы наблюдали сильное осмоление реакционной



Общий вид молекулы IIIe(2)

смеси: выделить и идентифицировать продукты реакции нам не удалось. Взаимодействие соединения II с *para*-нитрофенилгидразином и гидразидами кислот протекает без побочных процессов и приводит к образованию смесей диастереомерных пар (~1 : 1) монозамещенных *син*-гидразонов α -пиразолидинилацетоуксусного эфира III. *син*-Конфигурация одной из диастереомерных пар гидразона IIIe(2)* установлена рентгеноструктурными исследованиями (рис., табл. 1—4). В молекуле соединения IIIe(2) пиразолидиновый гетероцикл имеет конформацию слегка искаженного конверта (табл. 3). Отклонение атома C(3) от плоскости N(1)N(2)C(5)C(4) (плоскость выполняется с точностью $\pm 0,013$ Å) составляет $-0,493$ Å. Двугранный угол с рассматриваемой плоскостью, а также плоскостью, проведенной через

Таблица 1

Длины связей в молекуле IIIe(2)

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
S(27)—C(25)	1,693(3)	C(3)—C(4)	1,518(4)
O(13)—C(12)	1,224(3)	C(4)—C(5)	1,537(4)
O(17)—C(16)	1,217(3)	C(5)—C(15)	1,536(4)
O(18)—C(16)	1,321(3)	C(6)—C(11)	1,391(4)
O(18)—C(19)	1,463(3)	C(6)—C(7)	1,402(4)
N(1)—C(12)	1,368(3)	C(7)—C(8)	1,386(4)
N(1)—N(2)	1,430(3)	C(8)—C(9)	1,387(4)
N(1)—C(5)	1,483(3)	C(9)—C(10)	1,387(4)
N(2)—C(6)	1,423(3)	C(10)—C(11)	1,387(4)
N(2)—C(3)	1,489(3)	C(12)—C(14)	1,502(4)
N(23)—C(21)	1,288(3)	C(15)—C(21)	1,519(3)
N(23)—N(24)	1,384(3)	C(15)—C(16)	1,519(4)
N(24)—C(25)	1,369(3)	C(19)—C(20)	1,478(5)
N(26)—C(25)	1,315(4)	C(21)—C(22)	1,491(4)
C(3)—C(28)	1,511(4)		

* Цифрой (1) обозначена диастереомерная пара с большей хроматографической подвижностью, цифрой (2) — с меньшей.

Валентные углы (град.) в молекуле Ше(2)

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(16)—O(18)—C(19)	115,1 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	120,2(3)
C(12)—N(1)—N(2)	118,5 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	119,0(3)
C(12)—N(1)—C(5)	120,6 (2)	C(11)—C(10)—C(9)	121,5(3)
N(2)—N(1)—C(5)	112,0 (2)	C(10)—C(11)—C(6)	119,5(3)
C(6)—N(2)—N(1)	116,7 (2)	O(13)—C(12)—N(1)	120,2(2)
C(6)—N(2)—C(3)	117,5 (2)	O(13)—C(12)—C(14)	123,1 (2)
N(1)—N(2)—C(3)	104,7 (2)	N(1)—C(12)—C(14)	116,6 (2)
C(21)—N(23)—N(24)	118,2 (2)	C(21)—C(15)—C(16)	112,1 (2)
C(25)—N(24)—N(23)	117,2 (2)	C(21)—C(15)—C(5)	112,1 (2)
N(2)—C(3)—C(28)	110,1 (2)	C(16)—C(15)—C(5)	111,5 (2)
N(2)—C(3)—C(4)	104,0 (2)	O(17)—C(16)—O(18)	124,2(2)
C(28)—C(3)—C(4)	113,3 (3)	O(17)—C(16)—C(15)	122,6(2)
C(3)—C(4)—C(5)	105,3 (2)	O(18)—C(16)—C(15)	113,2(2)
N(1)—C(5)—C(15)	112,5 (2)	O(18)—C(19)—C(20)	107,4(3)
N(1)—C(5)—C(4)	102,9 (2)	N(23)—C(21)—C(22)	126,3 (2)
C(15)—C(5)—C(4)	111,8 (2)	N(23)—C(21)—C(15)	115,9 (2)
C(11)—C(6)—C(7)	119,2 (2)	C(22)—C(21)—C(15)	117,8 (2)
C(11)—C(6)—N(2)	123,9 (2)	N(26)—C(25)—N(24)	117,1 (2)
C(7)—C(6)—N(2)	116,9 (2)	N(26)—C(25)—S(27)	123,7 (2)
C(8)—C(7)—C(6)	120,6 (3)	N(24)—C(25)—S(27)	119,2(2)

атомы N(2)C(3)C(4), равен 32,3°. Заместители в гетероцикле имеют взаимное *транс*-расположение, что уменьшает стерические невалентные взаимодействия между ними (рис., табл. 3). Сходная конформация гетероцикла и ориентация заместителей установлены ранее [2, 3] в родственных молекулах. Заметное перераспределение длин связей в тиаамидном фрагменте молекулы указывает на сопряжение в нем. Остальные значения длин связей и углов в молекуле Ше(2) совпадают с наблюдаемыми в замещенных пиразолидинах [2, 3] и близки к стандартным значениям [4].

Т а б л и ц а 3

Основные торсионные углы τ в молекуле Ше(2)

Угол	τ	Угол	τ
N(1)—N(2)—C(3)—C(4)	-32,6	C(5)—C(15)—C(16)—O(17)	-93,7
N(2)—C(3)—C(4)—C(5)	31,1	C(19)—O(18)—C(16)—C(15)	-169,0
C(3)—C(4)—C(5)—N(1)	-17,5	C(5)—C(15)—C(21)—C(22)	163,3
N(2)—N(1)—C(5)—C(4)	-2,9	C(5)—C(15)—C(21)—N(23)	-15,3
C(5)—N(1)—N(2)—C(3)	22,6	C(16)—O(18)—C(19)—C(20)	158,5
N(1)—N(2)—C(6)—C(7)	-178,1	O(17)—C(16)—O(18)—C(19)	10,3
C(12)—N(1)—N(2)—C(6)	103,0	C(21)—C(15)—C(16)—O(17)	139,6
N(2)—N(1)—C(12)—O(13)	161,2	N(24)—N(23)—C(21)—C(15)	175,5
N(2)—N(1)—C(12)—C(14)	-22,1	C(21)—N(23)—N(24)—C(25)	-173,5
C(12)—N(1)—C(5)—C(15)	-95,5	N(24)—N(23)—C(21)—C(22)	-2,9
N(1)—C(5)—C(15)—C(16)	51,4	N(23)—N(24)—C(25)—N(26)	-13,9
N(1)—C(5)—C(15)—C(21)	178,1	N(23)—N(24)—C(25)—S(27)	164,7

Координаты ($\times 10^4$) и изотропные эквивалентные
(H — изотропные) тепловые параметры атомов в молекуле $\text{Ше}(2)$

Атом	x	y	z	U_{eq}
1	2	3	4	5
S(27)	2294(1)	922(1)	5711(1)	36(1)
O(13)	-100(1)	-1673(2)	1366(1)	38(1)
O(17)	838(1)	-192(2)	824(1)	43(1)
O(18)	624(1)	956(2)	1708(1)	33(1)
N(1)	729(1)	-2923(2)	1703(1)	24(1)
N(2)	962(1)	-4300(2)	1790(1)	25(1)
N(23)	1573(1)	-64(2)	3491(1)	26(1)
N(24)	1892(1)	680(2)	4170(1)	27(1)
N(26)	1342(1)	-409(3)	4713(1)	35(1)
C(3)	1296(1)	-4494(3)	2653(1)	30(1)
C(4)	1531(1)	-3055(3)	2954(2)	35(1)
C(5)	1070(1)	-2042(3)	2395(1)	25(1)
C(6)	1250(1)	-4665(3)	1307(1)	25(1)
C(7)	1463(1)	-6028(3)	1373(2)	31(1)
C(8)	1733(1)	-6482(3)	907(2)	36(1)
C(9)	1783(1)	-5600(3)	357(2)	33(1)
C(10)	1561(1)	-4262(3)	281(1)	30(1)
C(11)	1298(1)	-3783(3)	752(1)	25(1)
C(12)	136(1)	-2741(3)	1289(1)	28(1)
C(14)	-192(1)	-3866(4)	716(2)	36(1)
C(15)	1359(1)	-793(3)	2188(1)	25(1)
C(16)	915(1)	20(3)	1499(1)	26(1)
C(19)	119(1)	1579(4)	1060(2)	43(1)
C(20)	-276(2)	2145(5)	1389(2)	62(1)
C(21)	1690(1)	128(3)	2895(1)	24(1)
C(22)	2124(1)	1134(3)	2844(2)	33(1)
C(25)	1804(1)	358(3)	4821(1)	26(1)
C(28)	895(2)	-5067(5)	2996(2)	58(1)
H(3)	1644(12)	-5109(29)	2744(16)	27(7)
H(41)	1921(13)	-2921(28)	2908(15)	29(7)
H(42)	1623(16)	-2955(40)	3477(23)	66(11)
H(5)	795(10)	-1744(25)	2583(13)	12(6)
H(7)	1411(13)	-6680(33)	1732(17)	39(8)
H(8)	1880(14)	-7458(39)	945(19)	55(9)
H(9)	2001(14)	-5927(32)	32(18)	45(8)
H(10)	1627(11)	-3613(27)	-56(15)	23(6)
H(11)	1136(11)	-2886(31)	704(15)	27(7)
H(141)	-157(16)	-4748(44)	953(22)	64(11)
H(142)	21(20)	-3941(44)	373(25)	88(14)
H(143)	-585(16)	-3563(34)	423(19)	48(9)
H(15)	1672(11)	-1108(26)	2027(15)	24(7)

1	2	3	4	5
H ₍₁₉₁₎	-79(15)	804(38)	658(21)	60(10)
H ₍₁₉₂₎	295(16)	2303(43)	811(22)	70(11)
H ₍₂₀₁₎	-634(15)	2591(35)	960(19)	52(9)
H ₍₂₀₂₎	-372(16)	1350(41)	1671(22)	57(11)
H ₍₂₀₃₎	-41(19)	2876(47)	1778(25)	83(13)
H ₍₂₂₁₎	2514(17)	865(37)	3187(21)	55(10)
H ₍₂₂₂₎	2102(15)	1212(34)	2302(22)	56(10)
H ₍₂₂₃₎	2068(17)	1986(46)	3057(23)	73(12)
H ₍₂₄₎	2218(15)	1128(33)	4248(18)	40(9)
H ₍₂₆₁₎	1047(13)	-670(30)	4239(18)	31(7)
H ₍₂₆₂₎	1216(14)	-528(35)	5070(20)	45(9)
H ₍₂₈₁₎	705(19)	-5900(46)	2739(25)	78(13)
H ₍₂₈₂₎	1144(15)	-5164(35)	3558(23)	55(9)
H ₍₂₈₃₎	531(23)	-4515(51)	2875(28)	97(16)

На образование диастереомерных пар указывают данные спектров ЯМР, где наблюдается удвоение всех сигналов. Для гидразонов IIIа,б,в,е диастереомерные пары удается разделить хроматографически. Характеристики и соотношения полученных изомеров приведены в табл. 5, данные спектров ЯМР — в табл. 6, 7.

Взаимный переход диастереомеров в α -пирозолидинилацетоуксусном эфире и его гидразонах, включающих три хиральных центра, напрямую связан с возможностью таутомерных превращений кето-енольного типа в этих соединениях. Как мы отмечали ранее [2], для исходного кетоэфира II в растворе имеет место енолизация, поскольку в спектрах ЯМР диастереомерные пары не различаются. В случае его гидразонов III подобный гидразон-енгидразинный переход в этих условиях не происходит; выделенные индивидуальные диастереомерные пары устойчивы и не переходят друг в друга при хранении. Однако мы обнаружили, что изомер IIIа(1) при длительном кипячении в изобутиловом спирте образует смесь диастереомерных пар.

Данные спектроскопии ПМР с применением ЯЭО для индивидуальных диастереомерных пар IIIб(1) и IIIб(2) также указывают на *син*-конфигурацию гидразонного фрагмента (табл. 8). При насыщении протонов метильной группы при связи C=N наблюдается ЯЭО на протонах групп NH и CHO, и, наоборот, при насыщении протонов групп NH и CHO — на метильной группе, но не наблюдается на протоне в α -положении ацетоуксусного остатка.

Гидразоны III в растворах способны к образованию как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей. По данным ИК спектроскопии, в тозилгидразоне IIIж ВВС возникает между группой NH гидразинной части молекулы и кислородом ацетильного заместителя пирозолидинового цикла. В его спектрах при замене растворителя CCl₄ на ТГФ плечо на полосе поглощения амидной группы (1660 см⁻¹) исчезает, полоса группы NH смещается в своем максимуме с 3240 см⁻¹ в область 3310 см⁻¹. Следует отметить также тот факт, что у тиосемикарбазона ВВС наблюдается лишь в изомере IIIе(1). По данным РСА соединения IIIе(2), межмолекулярные водородные связи (N₍₂₆₎—H₍₂₆₁₎...O₍₁₃₎ (-x, y, 0,5 - z) [N₍₂₆₎...O₍₁₃₎ 3,152(4), N₍₂₆₎—H₍₂₆₁₎ 0,92(3), H₍₂₆₁₎...O₍₁₃₎ 2,36(3) Å, угол N₍₂₆₎—H₍₂₆₁₎...O₍₁₃₎ 144(3)°] и N₍₂₆₎—H₍₂₆₂₎...O₍₁₇₎ (x, -y, 0,5 + z) [N₍₂₆₎...O₍₁₇₎ 2,921(4), N₍₂₆₎—H₍₂₆₂₎ 0,86(3), H₍₂₆₂₎...O₍₁₇₎ 2,13(3) Å, угол N₍₂₆₎—H₍₂₆₂₎...O₍₁₇₎ 153(3)°] объединяют молекулы гидразона IIIе в кристалле. Других сокращенных межмолекулярных невалентных контактов (меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов атомов [5]) в кристаллическом состоянии для молекул IIIе(2) не обнаружено.

Характеристики монозамещенных гидразонов α -пиразолидинилацетоуксусного эфира III

Соединение	Время реакции, ч	Т _{пл.} °С	R _f	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			ИК спектр (CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄)	Масс-спектр M ⁺ , m/z	Выход, %
					С	Н	Н			
IIIa (1)	2 сут*	145...147	0,25	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₄	<u>62,40</u>	<u>7,27</u>	<u>14,77</u>	1610, 1680, 1740, 3380	388	46
IIIa (2)		158...160	0,15		62,02	6,98	14,47			
IIIб (1)	6	155...158	0,25	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄	<u>60,58</u>	<u>7,05</u>	<u>15,16</u>	1605, 1675, 1715, 1740, 3360		44
IIIб (2)		172...174	0,15		61,00	7,00	15,00			
IIIв (1)	5	208 (разл.)	0,55	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₅				1545, 1610, 1660, 1730, 3280	467	29
IIIв (2)		158...160	0,45							
IIIг (1)	12	190...192	0,45	C ₂₅ H ₃₀ N ₄ O ₄				1605, 1680, 1690 (пл.), 1740, 3350, 3400	450	43
IIIг (2)		135...137	0,30							
IIIд	1	113...115	0,15	C ₁₉ H ₂₇ N ₅ O ₄	<u>58,42</u> 58,6	<u>7,08</u> 6,9	<u>18,19</u> 18,0	1600, 1685 (пл.), 1695, 1740, 3390, 3420, 3520, 3540	389	93
IIIе (1)	6	147...150	0,60	C ₁₉ H ₂₇ N ₅ O ₃ S		<u>6,79</u> 6,7	<u>16,89</u> 17,3	1610, 1680, 1740, 3300 (связн.), 3385, 3500, 3525		30
IIIе (2)		191 (разл.)	0,40							
IIIж	5	89	0,45	C ₂₅ H ₃₂ N ₄ O ₃ S	<u>59,98</u> 60,0	<u>6,35</u> 6,4	<u>11,19</u> 11,2	1605, 1660 (пл.), 1680, 1740, 3240 (связн.), 3310 (своб.)		54

* Реакция протекает при комнатной температуре, остальные — при кипячении в спирте.

Спектры ПМР монозамещенных гидразонов α -пиразолидинилацетоуксунного эфира III (δ , м. д.)

Соединение	5-Н, м	α -СН, д	3-Н, м	CH ₃ CO, с	4-Н, м	3-CH ₃ , д	CH ₃ (Et), т	CH ₂ (Et), к	NH	CH ₃ C=N
IIIa (1)	4,95	3,37	4,14	2,42	1,95, 2,23	1,24	1,21	4,17	8,85	2,20
IIIa (2)	5,05	3,23	4,18	2,19	1,90, 2,10	1,25	1,33	4,24	9,48	1,92
IIIб (1)	5,05	3,36	4,15	2,05	1,90, 2,05	1,25	1,32	4,13	8,55	1,89
IIIб (2)	4,98	3,24	4,25	2,15	2,15, 2,20	1,28	1,21	4,22	8,65	1,95
IIIв (1)	4,88	3,40	4,12	2,02	2,14, 2,23	1,12	1,14	4,07	10,0	1,89
IIIв (2)	5,10	3,29	4,23	2,09	1,90, 2,02	1,25	1,27	4,14	10,0	1,96
IIIг (1)	4,87	3,60	4,18	2,14	1,89, 2,20	1,18	1,19	4,11	9,14	2,00
IIIг (2)	5,02	3,44	4,10	2,05	1,90...2,05	1,20	1,32	4,19	9,08	2,04
IIIд*	4,98 (5,19)	3,12 (3,05)	4,10...4,20	2,01 (1,98)	1,90...2,05	1,25 (1,18)	1,15 (1,25)	4,00...4,10	8,63 (8,75)	1,86 (1,83)
IIIе (1)	5,25	3,00	4,07	1,97	2,04, 2,15	1,30	1,16	4,08	8,50	1,82
IIIе (2)	4,95	3,17	4,06	2,00	1,89, 2,00	1,18	1,25	4,15	8,50	1,89
IIIж*	4,65 (4,83)	3,34 (3,11)	3,99...4,09	2,27 (2,39)	1,60...2,20	1,14 (1,11)	1,18 (1,24)	4,06...4,12	7,90 (7,74)	1,96 (2,02)

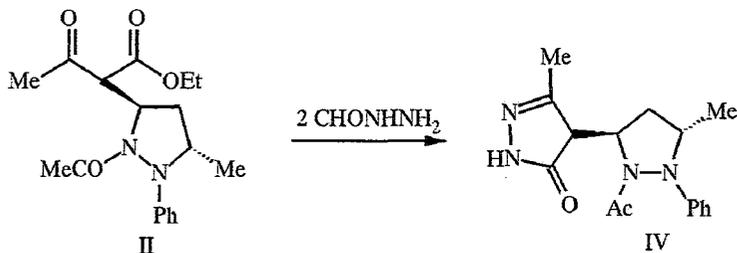
* Для соединений IIIд и IIIж приведены данные спектров смеси диастеромерных пар.

Спектры ЯМР ^{13}C монозамещенных гидразонов α -пиразолидинилацетоуксусного эфира III (δ , м. д.)

	IIIa(1)	IIIa(2)	IIIб(1)	IIIб(2)	IIIв(1)	IIIв(2)	IIIг(1)	IIIг(2)	IIIд	IIIе(1)	IIIе(2)	IIIж ³
CH_3CO^*	20,50	20,43	21,23	21,35	21,18	21,45	21,43	20,94	21,18 (21,20)	21,50	21,25	21,37
C_4	38,23	38,40	38,17	38,43	38,30	38,38	38,45	37,97	38,02 (38,72)	38,73	38,02	37,73
C_5	60,15	59,05	58,97	60,03	58,85	60,50	60,05	58,68	58,37 (58,83)	57,60	58,95	60,04
C_3	55,40	55,97	55,97	55,60	56,05	55,80	55,62	55,78	55,11 (56,04)	54,83	55,98	55,65
3- CH_3	14,03	15,02	15,05	14,05	14,05	14,13	14,05	13,80	14,08 (14,67)	14,55	14,78	13,93
$\text{CH}_3\text{CO}^{*2}$	173,00	173,97	176,12	176,38	176,13	176,40	176,20	175,93	176,40 (176,58)	176,75	176,40	176,10
α -CH	61,20	61,55	61,72	61,40	61,60	61,35	61,20	61,50	61,36 (61,51)	61,63	61,93	61,23
EtOCO^{*2}	169,90	169,77	169,75	169,90	170,20	170,33	170,17	169,80	169,69 (169,89)	168,85	169,32	169,90
$\text{CH}_2(\text{Et})$	60,70	60,28	60,47	60,58	60,35	60,70	60,70	60,30	59,99 (60,38)	59,90	60,43	61,05
$\text{CH}_3(\text{Et})$	12,87	13,82	13,93	13,35	13,87	12,55	13,08	13,60	13,90 (13,99)	13,92	13,98	13,46
CH_3CN^*	19,70	19,86	20,00	19,90	19,95	19,90	19,65	19,50	20,11 (20,11)	21,13	20,05	21,15
$\text{C}=\text{N}$	149,72	149,90	150,00	150,45	149,95	150,15	149,35	149,70	149,98 (150,03)	150,02	149,95	149,45
Ph C^o	114,60	114,35	114,42	114,63	114,35	114,80	115,05	114,30	114,29 (113,32)	112,80	114,42	115,16
C^p	120,40	121,27	121,40	121,55	121,30	121,75	121,67	121,30	121,03 (121,30)	121,30	121,58	121,73
C^m	129,00	129,12	129,27	129,15	129,15	129,22	128,60	128,45	128,21 (129,20)	129,47	129,37	129,19
C^i	147,65	146,47	149,37	149,63	144,13	146,30	146,82	146,95	144,79 (144,52)	146,38	147,17	143,56
R	21,20	21,15	166,17	165,53	112,00	111,95	127,25	127,30	157,85 (158,07)	179,30	179,37	19,17
	176,12	176,00			125,80	126,05	129,34	129,10				128,03
					140,22	140,22	133,72	131,96				129,47
					144,13	144,13	144,00	149,70				135,90
												153,60

* *2 Возможно обратное отнесение сигналов в спектре.
 *3 Приведен спектр преобладающей диастереомерной пары.

Следует отметить необычную для этого класса соединений устойчивость монозамещенных гидразонов III к внутримолекулярной конденсации с выходом к производным пиразолона. Действием различных реагентов (неорганических кислот и оснований) нам также не удалось провести их циклизацию в соответствующие бистетероциклические соединения. Реакционные смеси содержали лишь следы ожидаемых продуктов циклизации.



Единственным примером подобного количественного превращения может служить реакция α -пиразолидинилацетоуксусного эфира с двойным избытком формилгидразина при длительном нагревании в спиртовом растворе, приводящая только к одному циклическому соединению IV, идентичному описанному нами ранее в работе [3].

Т а б л и ц а 8

Величины ЯЭО (η , %) для соединения ШБ

Наблюдаемый сигнал	ШБ(1)			ШБ(2)		
	Облучаемые протоны			Облучаемые протоны		
	CH ₃ CN	NH	α -CH	CH ₃ CN	NH	α -CH
CH ₃ CN	*	4,0	—	*	4,2	—
NH	1,2	*	—	3,3	*	—
α -CH	1,5	—	*	2,5*	—	*
HCO	1,8	3,5	—	0,9	4,7	—

* Определение точного значения η затруднено, так как сигнал CH₃CN изомера ШБ(2) перекрывается с сигналом 4-Н в пиразолидиновом цикле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены на приборе UR-20 в растворах CCl₄ и CH₂Cl₂, спектры ПМР и ЯМР ¹³C — на приборах Bruker AC-200 и Varian VXR-400 в растворах хлороформа, с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Для экспериментов по ЯЭО использовалась программа NOEDIF [7]. Масс-спектры сняты на приборе Kratos MS-890 с прямым вводом образца при температурах, близких к температурам плавления, энергия ионизации 70 эВ.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол—этилацетат, 1 : 1, проявление парами иода и спиртовым раствором хлорида железа III. Очистка полученных соединений проводилась методом высокоэффективной флеш-хроматографии на силикагеле марки L 40/100, а также методом хроматографии на сухой колонке на силикагеле L 5/40.

Рентгеноструктурные исследования. Кристаллы соединения ШБ(2) моноклинные, при -80 °C: $a = 25,072(10)$, $b = 9,630(3)$, $c = 18,813(6)$ Å, $\beta = 115,08(3)^\circ$, $V = 4114(2)$ Å³, $d_{\text{вкл}} = 1,310$ г/см³, $Z = 8$, пространственная группа C2/c. Параметры ячейки и интенсивности 3709 отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Syntex P2₁ (λMoKα, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование до $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структура расшифрована прямым методом, выявившим все неводородные атомы, и уточнена полномаатричным МНК в анизотропном приближении

для неводородных атомов. Все атомы водорода объективно выявлены разностными Фурье-синтезами и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,052$ по 2629 независимым отражениям с $I > 3\sigma(I)$, $wR_2 = 0,138$ по 3626 отражениям. Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS и SHELXTL-93 (версия PC). Координаты и изотропные эквивалентные (для H изотропные) тепловые параметры неводородных атомов даны в табл. 4.

Монозамещенные гидразоны α -(1-ацетил-2-фенил-3-метилпиразолидинил-5)ацетоуксусного эфира (Ша,б,в,г,е,ж). Нагревают α -(1-ацетил-2-фенил-3-метилпиразолидинил-5)ацетоуксусный эфир II и полуторамольное количество соответствующего монозамещенного гидразина в абсолютном этиловом спирте. Контроль осуществляют методом ТСХ. После завершения реакции растворитель отгоняют в вакууме, сухой остаток отмывают водой от избытка гидразина, сушат в эксикаторе над CaCl_2 и хроматографируют на сухой колонке или методом флеш-хроматографии.

Семикарбазон α -(1-ацетил-2-фенил-3-метилпиразолидинил-5)ацетоуксусного эфира (Шд). К раствору 0,11 г (1,98 ммоль) едкого кали и 0,29 г (1,98 ммоль) солянокислого семикарбазида в 10 мл абсолютного спирта при кипении добавляют раствор 0,33 г (0,99 ммоль) α -(1-ацетил-2-фенил-3-метилпиразолидинил-5)ацетоуксусного эфира II в 8 мл абсолютного спирта. Растворитель отгоняют, остаток промывают водой, эфиром и перекристаллизовывают из смеси клоуроформа с эфиром.

3-Метил-4-(1-ацетил-2-фенил-3-метилпиразолидинил-5)пиразолон-5 (IV). Кипятят 0,30 г (0,90 ммоль) α -(1-ацетил-2-фенил-3-метилпиразолидинил-5)ацетоуксусного эфира II и 0,12 г (2,0 ммоль) формилгидразина в абсолютном спирте 10 ч. Растворитель удаляют в вакууме, остаток отмывают от избытка гидразида водой, затем сушат над CaCl_2 . Хроматографируют на сухой колонке SiO_2 в системе бензол—этилацетат, в градиенте 1 : 1...1 : 5. Выход 0,11 г (41 %).

Авторы выражают благодарность РФФИ (гранты 96-03-32507 и 97-03-33783а) за финансовую поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридова Л. А., Голубева Г. А., Лещева И. Ф., Мизгунов А. В. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1489.
2. Свиридова Л. А., Голубева Г. А., Мизгунов А. В., Длинных И. В., Нестеров В. Н. // ХГС. — 1997. — № 4. — С. 509.
3. Довгилевич А. В., Зеленин К. Н., Еспенбетов А. А., Стручков Ю. Т., Бежан И. П., Свиридова Л. А., Голубева Г. А., Малов М. Ю., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1985. — № 9. — С. 1242.
4. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1.
5. Rowland R. S., Taylor R. // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 7384.
6. Свиридова Л. А., Голубева Г. А., Длинных И. В. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1657.
7. Kinns M., Sanders J. K. M. // J. Magn. Res. — 1984. — Vol. 56. — P. 518.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899
e-mail: svirid@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 24.09.97