

Кипячение диэфира (II) в концентрированной соляной кислоте приводит к хлоргидрату описанной ранее [1] 3-карбоксипиразол-4-илуксусной кислоты (III).

1(Н)-3-Бензилоксикарбонил-4-метоксикарбонилметилпиразол (II, $C_{14}H_{14}N_2O_4$). Выход 85%. $T_{пл}$ 89 °С (из воды). Спектр ПМР (300 МГц, $(CD_3)_2CO$): 3,59 (3H, с, OCH_3), 3,82 (2H, с, CH_2COOCH_3), 5,34 (2H, с, CH_2Ph), 7,3...7,5 (5H, м, Ph), 7,71 м. д. (1H, с, 5-H).

Гидрохлорид 3-карбоксипиразол-4-илуксусной кислоты (III, $C_6H_6N_2O_4 \cdot HCl$). Выход 95%. $T_{разл}$ 243...244 °С. Спектр ПМР (300 МГц, $DMCO-D_6$): 3,67 (2H, с, CH_2COOH), 7,63 (1H, с, 5-H).

Данные элементного анализа соединений II и III соответствуют расчетным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corsano S., Capito L., Bonamico M. // *Ann. Chim. (Rome)*. — 1958. — Vol. 48. — P. 140.

Ю. М. Пустовит, П. И. Огойко, В. П. Назаретян

Институт органической химии НАН
Украины, Киев 253660

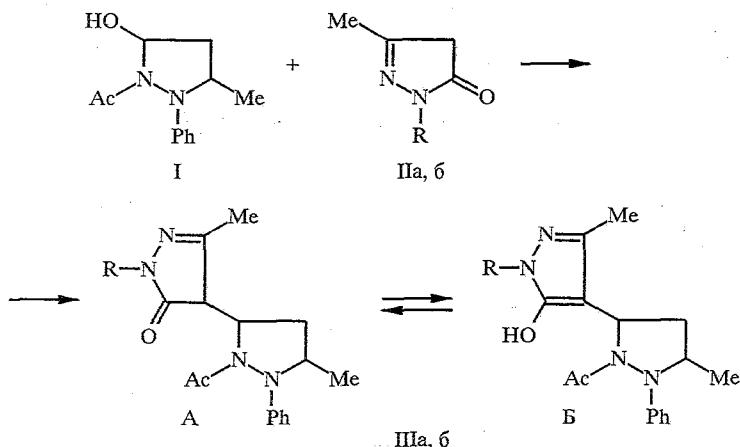
Поступило в редакцию 08.10.96

ХГС. — 1996. — № 11/12. — С.1656

ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ ПИРАЗОЛИДИНОВОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ЯДРО ПИРАЗОЛОНА

Взаимодействие гидроксипиразолидина с индолом до недавнего времени являлось единственным примером прямого введения пиразолидинового заместителя в π -донорные гетероциклические молекулы [1].

Нами обнаружено, что 1-ацетил-2-фенил-3-метил-5-гидроксипиразолидин (I) реагирует с 3-метилпиразолонами-5 IIa,б без предварительной активации на поверхности адсорбента (ДЭАЭ-целлюлозы, полиамида) в отсутствие растворителя, образуя не доступные ранее 4-(1-ацетил-2-фенил-3-метил-5-гидроксипиразолидинил)-3-метилпиразолоны-5 IIIa,б.



Соединение IIIa, подобно другим пиразолонам-5 [2], в растворах существует в виде смеси двух таутомерных форм А и Б, аддукт IIIб преимущественно имеет строение оксипиразола Б (ПМР, ИК).

Надо отметить, что несмотря на невысокие выходы, твердофазный способ является на сегодняшний день единственным методом синтеза пиразолидинилпиразолонов IIIa и IIIб, представляющих интерес для исследования их биологической активности.

3-Метил-4-(1-ацетил-2-фенил-3-метил-5-гидроксипиразолидинил)пиразолон-5 (IIIa, C₁₆H₂₀N₄O₂). На 20-кратное по весу количество полиамида (фирма Woelm) наносят последовательно растворы 3-метилпиразолона-5 (IIa) в минимальном количестве абсолютного метанола и 1-ацетил-2-фенил-3-метил-5-гидроксипиразолидина (I) в бензоле, растворители удаляют в вакууме. Смесь нагревают в термостате 4 сут при 60 °С. Продукты реакции экстрагируют этанолом, очистку производят методом флеш-хроматографии на SiO₂. Выход 28%. T_{пл} 143 °С. ИК спектр: 1640 (C=N, CH₃CO), 1735 (C=O цикл), 3000...3400 см⁻¹ (OH, NH). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,24 (3H, д, 3'-CH₃); 2,05 (3H, с, 3-CH₃); 2,13 (3H, с, CH₃CO); 2,43 (2H, м, 4'-H); 3,40 (0,7H, м, 4-H); 4,22 (1H, м, 3'-H); 5,21 (1H, м, 5'-H); 6,8...7,5 м. д. (5H, м, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 12,29 (3'-CH₃); 21,05 (CH₃CO); 33,52 (C_{4'}); 50,69 (C_{3'}); 62,25 (C_{5'}); 177,98 (CH₃CO); 19,07 (3-CH₃); 99,69 (C₄); 148,85 (C₃); 156,88 (C₅); 115,35, 122,90, 129,53, 142,35 м. д. (C₆H₅). Масс-спектр, m/z (I, %): M⁺ 300(2), 257(3), 185(3), 177(10), 176(11), 161(18), 160(17), 150(29), 149(13), 108(13), 107(65), 93(22), 91(42), 77(100), 65(18).

1-Фенил-3-метил-4-(1-ацетил-2-фенил-3-метил-5-гидроксипиразолидинил)пиразолон-5 (IIIб, C₂₂H₂₄N₄O₂). Получают аналогично соединению IIIa на поверхности ДЭАЭ-целлюлозы (фирма Реапал), выделяют хроматографически на SiO₂. Выход 12%. ИК спектр: 1620, 1640 (C=N, CH₃CO), 2500...3000 см⁻¹ (OH). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,30 (3H, д, 3'-CH₃); 1,86 (3H, с, 3-CH₃); 2,15 (3H, с, CH₃CO); 2,47 (2H, м, 4'-H); 4,28 (1H, м, 3'-H); 5,25 (1H, м, 5'-H); 6,7...7,9 (10H, м, 2 C₆H₅); 11,40 м. д. (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 15,62 (3-CH₃); 21,12 (CH₃CO); 33,13 (C_{4'}); 52,12 (C_{3'}); 62,70 (C_{5'}); 176,45 (CH₃CO); 18,84 (3-CH₃); 96,76 (C₄); 149,20 (C₃); 152,90 (C₅); 116,00; 121,15; 125,57; 128,25; 128,70; 129,35; 138,63; 145,24 м. д. (2 C₆H₅). Масс-спектр, m/z (I, %): M⁺ 376(7), 358(7), 333(12), 232(8), 226(59), 211(65), 200(76), 185(80), 161(85), 107(64), 105(40), 93(74), 91(57), 77(100).

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансирование исследований в области химии гетероциклических соединений (код проекта 96-03-32507a), а также ТК РФ по ВО НТП «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридова Л. А., Афанасьева С. В., Голубева Г. А., Терентьев П. Б., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1990. — № 9. — С. 1204.
2. Elguero J., Jacquier R., Tarrago G. // Bull. Soc. chim. France. — 1967. — N 10. — P. 3780.

Л. А. Свиридова, Г. А. Голубева, И. В. Длинных

МГУ им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет,
Москва 119899

Поступило в редакцию 02.10.96

ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1657