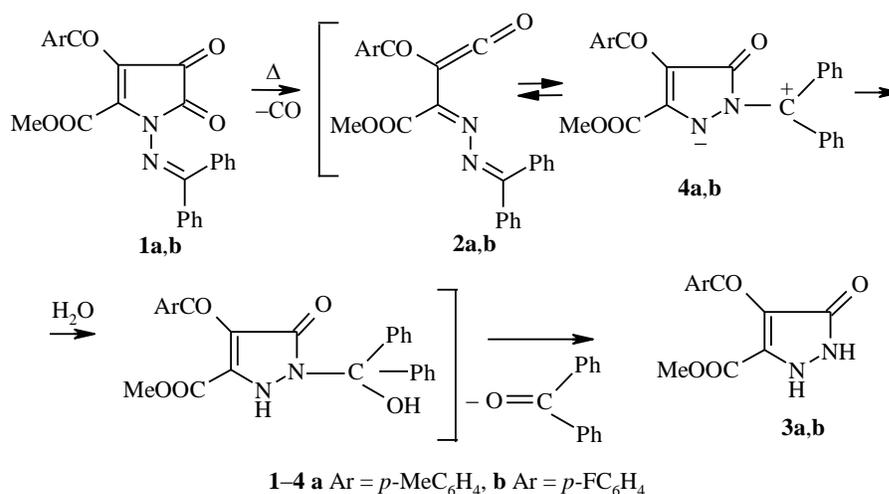


ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 1-АМИНО-2,3-ДИГИДРО-2,3-ПИРРОЛДИОНОВ В 2,3-ДИГИДРО-1Н-ПИРАЗОЛ-3-ОНЫ

Ключевые слова: ацил(гидразоноил)кетен, 2,3-дигидро-1Н-пиразол-3-он, 2,3-дигидро-2,3-пирролдион, термическое декарбонилирование, термическая рециклизация.

Термическое декарбонилирование замещенных 4-ацил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов приводит к генерированию неустойчивых ацил(имидоил)-кетенов. В отсутствие потенциальных партнеров по взаимодействию ацил(имидоил)кетены стабилизируются путем внутримолекулярной циклизации до замещенных фуранонов [1], фууроизохинолинонов [2] или хинолонов [3] либо путем участия в межмолекулярных реакциях [4+2]-цикло-присоединения с образованием замещенных пиридобензоксазиндионов [4] или пиридохиноксалинтрионов [5].

Нами изучен термолиз 4-ароил-1-дифенилметиленамино-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов (**1a,b**), полученных по методу [6], при котором можно было ожидать образования первых представителей класса ароил(гидразоноил)кетенов – кетенов **2a,b**. При выдерживании пирролдионов **1a,b** в *n*-ксилоле при 138–140°C в течение 50–60 мин получены 4-ароил-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-1Н-пиразол-3-оны **3a,b**.



Кетены **2a,b**, образующиеся при термическом декарбонилировании пирролдионов **1a,b**, вероятно, способны внутримолекулярно циклизоваться до замещенных 2,3-дигидро-3-оксо-2-метилиопиразolidов **4a,b** (аналогов известных устойчивых замещенных 2,3,4,5-тетрагидро-3-оксо-2-метилиопиразolidов [7, 8]), гидролизующихся под действием следов воды в растворителе с отщеплением бензофенона до пиразолонов **3a,b**. Альтернативный путь образования пиразолонов **3a,b** – гидролиз самих кетенов **2a,b** – представляется маловероятным.

5-Метоксикарбонил-4-*n*-толуоил-2,3-дигидро-1Н-пиразол-3-он (3a). Раствор 1.19 г (0.026 моль) пирролдиона **1a** в 7 мл *n*-ксилола выдерживают при 138°C в течение 60 мин, охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.08 г (12%). Т. пл. 210–212°C (из толуола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3230 (NH), 1745 (COO), 1645 (C₃=O, *n*-MeC₆H₄CO). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-d₆, δ , м. д., *J* (Гц)): 2.40 (3H, с, Me), 3.60 (3H, с, MeO), 7.26 (2H, д, *J* = 8.0, 2CH_(m)), 7.61 (2H, д, *J* = 8.0, 2CH_(o)), 10.35 (1H, уш. с, NH), 13.20 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 60.10; Н 4.71; N 10.93. С₁₃H₁₂N₂O₄. Вычислено, %: С 60.00; Н 4.65; N 10.76.

5-Метоксикарбонил-4-*n*-фторбензоил-2,3-дигидро-1Н-пиразол-3-он (1b). Выход 0.09 г (15%). Т. пл. 184–186°C (из толуола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3280 (NH), 1745 (COO), 1695 (C₃=O), 1635 (*n*-FC₆H₄CO). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-d₆, δ , м. д., *J* (Гц)): 3.53 (3H, с, MeO), 7.25 (2H, д, *J* = 7.5, 2CH_(m)), 7.80 (2H, д, *J* = 7.5, 2CH_(o)), 10.48 (1H, уш. с, NH), 13.10 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 54.76; Н 3.48; N 10.93. С₁₂H₈FN₂O₄. Вычислено, %: С 54.55; Н 3.43; N 10.60.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, О. С. Степанов, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2150 (1999).
2. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 563 (1997).
3. А. Н. Масливец, О. П. Красных, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **25**, 1045 (1989).
4. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2154 (1999).
5. А. Н. Масливец, О. В. Головина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, 699 (2000).
6. Н. А. Конюхова, О. П. Красных, А. Н. Масливец, *ХГС*, 700 (2001).
7. H. Dorn, T. Kreher, *Tetrah. Lett.*, **29**, 2939 (1988).
8. H. Dorn, in *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR*, Akademie-Verlag, Berlin, 1988, 1N, 21.

Н. А. Конюхова, О. П. Красных, А. Н. Масливец

*Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru*

Поступило в редакцию 06.04.2001

ХГС. – 2001. – № 6. – С. 842