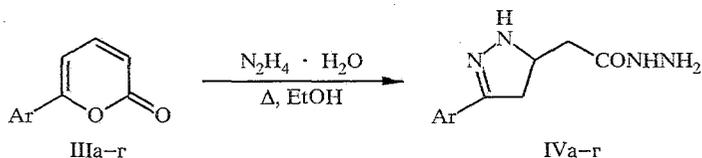


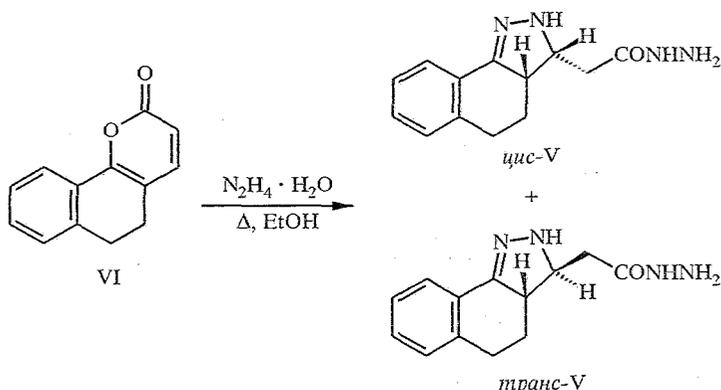


пиразолины [9]. Взаимодействие 6-арилзамещенных пиранов-2 III с гидразинами ранее не изучалось.

Мы показали, что пираны IIIa—г при кипячении с избытком гидразингидрата в этаноле превращаются в гидразиды 3-арилзамещенных  $\Delta^2$ -пиразолинил-5-уксусных кислот (IVa—г) с выходами 67...95%

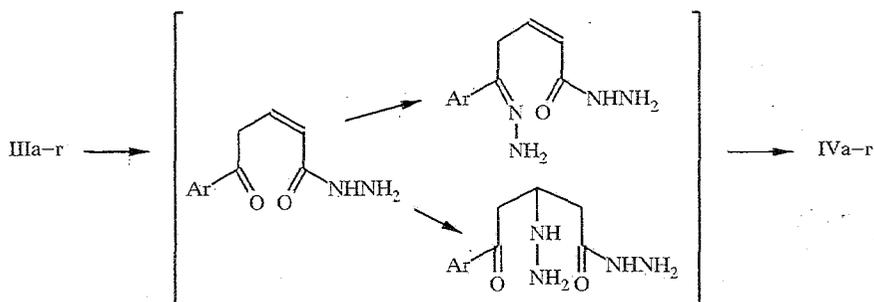


Аналогичная реакция, но с образованием смеси стереоизомеров (по данным ЯМР, см. ниже) гидразида 3,3a,4,5-тетрагидро-(2H)-бензо-[g]индазолил-3-уксусной кислоты (V) происходит в случае 5,6-дигидро-(2H)-нафто[1,2-b]пиранона-2 (VI), полученного из  $\alpha$ -тетралона и альдегида I.



6-Арилпираны-2 III можно рассматривать как удобные интермедиаты при трансформации диенонов II, в ходе которой фрагмент  $COCH=CH$  используется для построения гетероцикла, а дихлорвинильная группа — для построения остатка уксусной кислоты в образующихся пиразолинилацетгидразидах IV.

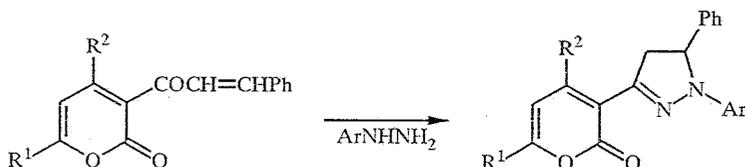
Первичным актом рециклизации является, по-видимому, атака гидразином положения 2 пирана по аналогии с гидразинолизом эфиров карбоновых кислот [10], приводящая к раскрытию пиранового цикла. Затем вторая молекула гидразина присоединяется по карбонильной группе или по двойной связи, после чего происходит циклизация с образованием 3-арил- $\Delta^2$ -пиразолина:



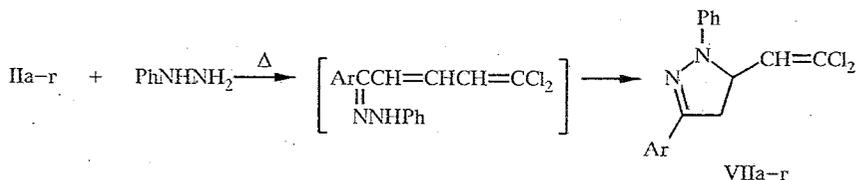
Предложенный механизм рециклизации  $\alpha$ -пиранов в какой-то мере подтверждается данными работы [11], в которой показано, что при обработке кумарина избытком гидразингидрата при 30 °С образуется гидразид  $\beta$ -гидразино-*o*-гидроксидигидрокоричной кислоты.

При проведении реакции с эквимольными количествами исходных пиранов III и гидразингидрата нам не удалось обнаружить методом ТСХ в реакционной смеси промежуточные продукты. На хроматограммах присутствовали только пятна исходных пиранов III и пиразолинов IV. Очевидно, что стадия взаимодействия со второй молекулой гидразина является более быстрой, чем гидразиолиз  $\alpha$ -пиранов III.

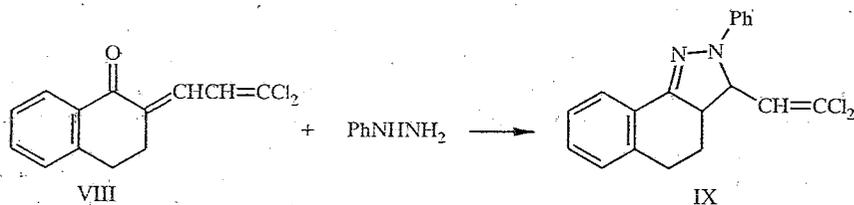
С фенилгидразином и другими арилгидразинами пираны типа III в кипящем этанольном растворе не взаимодействуют. Можно полагать, что фенилгидразин, являющийся более слабым нуклеофилом, чем гидразин, не способен к раскрытию пиранового цикла. Индифферентность  $\alpha$ -пиранов по отношению к фенилгидразину продемонстрирована в работе [12]. Так, было показано, что соединения, содержащие как пирановый, так и халконовый фрагменты, реагируют с арилгидразинами исключительно по халконовому фрагменту с образованием N-арилзамещенных  $\Delta^2$ -пиразолинов:



Диеноны II, на наш взгляд, являются достаточно близкими аналогами халконов, и реакции, характерные для халконов, в частности образование пиразолинов при взаимодействии с гидразином или с замещенными гидразинами [12, 13], могут, как мы полагали, реализоваться и в случае соединений типа II. Это предположение подтверждается результатами изученного нами взаимодействия эквимольных количеств диенонов IIа—г и гидрохлорида фенилгидразина в кипящем этанольном растворе. При этом с выходами порядка 60...70% были получены 3-арил-1-фенил-5-дихлорвинил- $\Delta^2$ -пиразолины (VIIа—г). Поскольку соединения II легко образуют гидразоны [5], то наиболее вероятно, что пиразолины VII являются продуктами их последующей циклизации:



В случае производного тетралона (VIII) образуется смесь стереоизомеров 2-фенил-3-(2,2-дихлорвинил)-3,3a,4,5-тетрагидро-(2H)-бензо[g]индазола (IX), которые можно различить с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (см. ниже).



При взаимодействии пентадиенонов II с более сильным нуклеофилом — гидразингидратом — легко происходит осмоление, причиной которого, возможно, является наличие в соединениях II сопряженной терминальной дихлорвинильной группы.

Строение всех впервые полученных соединений хорошо согласуется с данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (см. табл. 1—8) и результатами элементного анализа (табл. 9).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов кротоновой конденсации дихлоракролеина с кетонами (в  $\text{CDCl}_3$ ), химические сдвиги,  $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц

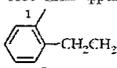
Соединение	Боковая цепь $\text{Cl}_2\text{C}^1=\text{C}^2-\text{C}^3=\text{C}^4-\text{C}^5\text{O}$			Аг. Нет или фрагмент $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$
	2-Н	3-Н	4-Н	
Па	6,70 д $J_{23} = 11,0$	7,57 дд $J_{34} = 15,1$	7,08 д	7,88 м (2- и 6-Н); 7,30 м (3- и 5-Н); 2,44 с (4- $\text{CH}_3$ )
Пб	6,75 д $J_{23} = 11,0$	7,65 дд $J_{34} = 15,1$	7,10 д	8,76 дд (2-Н); 8,45 ддд (4-Н); 7,72 т (5-Н); 8,29 д (6-Н), $J_{24} = 2,1$ ; $J_{46} = 1,0$ ; $J_{45} = 8,0$ ; $J_{56} = 8,0$
Пв	6,69 дд $J_{23} = 11,1$	7,53 дд $J_{34} = 15,1$	7,07 дд $J_{24} = 0,8$	7,92 м (2- и 6-Н); 7,47 м (3-, 4- и 5-Н)
Пг	6,67 д $J_{23} = 11,1$	7,53 дд $J_{34} = 15,1$	6,99 д	7,78 м (2- и 6-Н); 7,59 м (3- и 5-Н)
Пд	6,66 д $J_{23} = 11,1$	7,53 дд $J_{34} = 15,1$	7,00 д	7,86 м (2- и 6-Н) 7,43 м (3- и 5-Н)
Пе	6,61 дд $J_{23} = 11,1$	7,49 дд $J_{34} = 15,2$	6,86 дд $J_{24} = 0,7$	7,15 дк (3-Н); 6,15 дк (4-Н); 2,36 дд (5- $\text{CH}_3$ ) $J_{34} = 3,5$ ; $J_{4\text{Me}} = 0,9$ ; $J_{3\text{Me}} = 0,5$
Пж	6,69 д $J_{23} = 11,0$	7,58 дд $J_{34} = 14,8$	6,96 д	7,77 дд (3-Н); 7,17 дд (4-Н); 7,69 дд (5-Н) $J_{34} = 3,7$ ; $J_{45} = 4,7$ ; $J_{35} = 1,3$
VIII	6,77 д $J_{23} = 11,6$	7,45 д $J_{23} = 11,6$	—	7,46 м (3-Н); 7,28 м (4- и 5-Н); 8,05 д (6-Н); 2,90 м ( $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ ), $J_{56} = 7,7$

Имеется сравнительно небольшое число работ, в которых приводятся и анализируются данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  б-замещенных пиранов-2 [14, 15], а сведения о спектрах кетонов типа II, 3-арил-1-фенил-5-(2,2-дихлорвинил)- $\Delta^2$ -пиразолинов VII и гидразидов  $\Delta^2$ -пиразолинилуксусных кислот IV, по-видимому, отсутствуют совсем. В настоящем сообщении впервые подробно изучены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений типа II—IX, данные которых приведены в таблицах 1—8.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (в  $\text{CDCl}_3$ ) всех синтезированных нами соединений Па—ж (см. табл. 1) наблюдаются характеристичные для системы AMX сигналы протонов 2-Н в области 6,61...6,75 (д или дд), 3-Н — 7,45...7,65 (дд) и 4-Н — 6,86...7,10 м. д. (д или дд) со следующими КССВ:  $J_{23} = 11,0...11,1$ ,  $J_{24} = 0,7...0,8$ ,  $J_{34} = 14,8...15,2$  Гц. Приведенное отнесение сигналов системы AMX легко осуществляется при сравнении спектров кетонов Па—ж со спектром их аналога — кетона VIII, в котором отсутствует протон, соответствующий 4-Н. Кроме того, константа  $J_{23}$  всегда меньше константы  $J_{34}$ , что также однозначно подтверждает указанное отнесение сигналов 2-Н и 4-Н. Величины КССВ  $J_{23}$  и  $J_{34}$  свидетельствуют о взаимном *транс*-расположении протонов 2-Н и 3-Н, 3-Н и 4-Н. О том же говорит и величина КССВ  $J_{24}$  в спектрах соединений Пв, е.

При рассмотрении спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений Па—ж и VIII — близких аналогов халконов — необходимо отметить, что сигнал атома  $\text{C}(3)$  всегда находится в более слабом поле, чем сигналы атомов  $\text{C}(1)$ ,  $\text{C}(2)$  и  $\text{C}(4)$  (см. табл. 2). Приведенная особенность спектров достаточно убедительно свидетельствует в пользу нашего предположения о том, что атом  $\text{C}(3)$  в структурах II является наиболее подходящим электрофильным центром для атаки нуклеофилами, в частности в реакциях присоединения по Михаэлю. Величины химических сдвигов атомов  $\text{C}(1)$ ,  $\text{C}(2)$ ,  $\text{C}(3)$  и  $\text{C}(4)$  претерпевают лишь незначительные изменения в зависимости от природы арильного или гетарильного заместителя и колеблются соответственно в следующих пределах: 130,04...132,36 ( $\text{C}(1)$ ); 127,26...127,73 ( $\text{C}(2)$ ); 135,46...138,93 ( $\text{C}(3)$ ) и 125,93...127,59 м. д. ( $\text{C}(4)$ ). Для химических сдвигов атома углерода карбонильной группы также характерен довольно узкий интервал значений: 186,38...189,53 м. д. Исключение составляют лишь химические сдвиги атома  $\text{C}(5)$  в спектрах соединений Пе и Пж (176,27 и 181,68 м. д. соответственно), что можно объяснить специфическим электронодонорным эффектом

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов кротоновой конденсации дихлоракролеина с кетонами (в  $\text{CDCl}_3$ ), химические сдвиги,  $\delta$ , м.д., КССВ ( $J$ ), Гц

Соединение	Боковая цепь $\text{Cl}_2\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C}^4-\text{C}^5\text{O}$					Аг, Нет или фрагмент 
	$\text{C}^{(1)}$	$\text{C}^{(2)}$	$\text{C}^{(3)}$	$\text{C}^{(4)}$	$\text{C}^{(5)}$	
Па	130,24	127,73	136,71	127,59	189,20	135,10 ( $\text{C}^{(1)}$ ); 144,06 ( $\text{C}^{(4)}$ ); 128,63 ( $\text{C}^{(2)}$ и $\text{C}^{(6)}$ ); 129,44 ( $\text{C}^{(3)}$ и $\text{C}^{(5)}$ ); 21,70 ( $\text{CH}_3$ )
Пб*	132,36	127,36	138,93	125,93	187,44	138,88 ( $\text{C}^{(1)}$ ); 123,30 ( $\text{C}^{(2)}$ ); 148,47 ( $\text{C}^{(3)}$ ); 127,40 ( $\text{C}^{(4)}$ ); 130,10 ( $\text{C}^{(5)}$ ); 134,00 ( $\text{C}^{(6)}$ )
Пв*	130,39 $^3J = 4,6$	127,58 $^1J = 163,4$	136,94 $^1J = 160,6$	127,32 $^1J = 157,9$	189,53	137,41 ( $\text{C}^{(1)}$ , $^3J = 7,2$ ); 128,34 ( $\text{C}^{(2)}$ и $\text{C}^{(6)}$ ); 128,61 ( $\text{C}^{(3)}$ и $\text{C}^{(5)}$ ); 133,04 ( $\text{C}^{(4)}$ , $^1J = 161,2$ )
Пг	130,87	127,26	137,33	126,54	188,30	136,00 ( $\text{C}^{(1)}$ ); 127,18 ( $\text{C}^{(4)}$ ); 129,68 ( $\text{C}^{(2)}$ и $\text{C}^{(6)}$ ); 131,79 ( $\text{C}^{(3)}$ и $\text{C}^{(5)}$ )
Пе*	130,04 $^3J = 6,3$	127,47 $^1J = 163,2$ , $^3J = 7,5$	135,46 $^1J = 160,2$	126,97 $^1J = 158,5$ , $^3J = 4,3$	176,27	152,02 ( $\text{C}^{(1)}$ , $^3J = 8,9$ ); 120,09 ( $\text{C}^{(2)}$ , $^1J = 175,8$ ); 109,44 ( $\text{C}^{(3)}$ , $^1J = 176,2$ ); 158,55 ( $\text{C}^{(4)}$ ); 14,00 ( $\text{CH}_3$ )
Пж	130,99	127,57	136,82	127,28	181,68	145,20 ( $\text{C}^{(1)}$ ); 128,53 ( $\text{C}^{(3)}$ ); 132,23 ( $\text{C}^{(2)}$ ); 134,58 ( $\text{C}^{(4)}$ )
Пш	129,49	126,87	133,19	133,07	186,38	136,91 ( $\text{C}^{(1)}$ ); 143,00 ( $\text{C}^{(2)}$ ); 127,94; 128,07; 124,16; 128,22 ( $\text{C}^{(3)}$ ); ( $\text{C}^{(4)}$ ), ( $\text{C}^{(5)}$ ), ( $\text{C}^{(6)}$ ); 26,32 и 28,28 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ )

\* Для точного отнесения сигналов использована методика селективного гетероядерного двойного резонанса.

Таблица 3

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  6-арилпионов-2 Ша—д и соединения VI (в  $\text{CDCl}_3$ ), химические сдвиги,  $\delta$ , м.д., КССВ ( $J$ ), Гц\*

Соединение	Протоны $\alpha$ -пиринового цикла			Аг или фрагмент $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$
	3-Н	4-Н	5-Н	
Ша	6,11 д $J_{34} = 9,3$	7,29 дд $J_{45} = 6,9$	6,49 д	7,55 м (2- и 6-Н); 7,09 м (3-Н и 5-Н); 2,25 с ( $\text{CH}_3$ )
Шб	6,38 д $J_{34} = 9,3$	7,50 дд $J_{45} = 6,8$	6,81 д	8,63 дд (2-Н); 8,29 ддд (4-Н); 8,16 ддд (6-Н); 7,67 т (5-Н), $J_{24} = 2,1$ ; $J_{26} = 1,4$ ; $J_{46} = 0,9$ ; $J_{45} = J_{56} = 8,0$
Шв	6,20 дд $J_{34} = 9,3$	7,36 дд $J_{45} = 6,8$	6,60 дд $J_{35} = 0,8$	7,73 м (2- и 6-Н); 7,37 м (3-, 4- и 5-Н)
Шг	6,21 д $J_{34} = 9,3$	7,35 дд $J_{45} = 6,8$	6,58 д	7,56 м (2- и 6-Н); 7,46 м (3- и 5-Н)
Шд	6,28 д $J_{34} = 9,3$	7,40 дд $J_{45} = 6,8$	6,64 д	7,72 м (2- и 6-Н); 7,37 м (3- и 5-Н)
VI	6,13 д $J_{34} = 9,1$	7,22 дд $J_{34} = 9,1$	—	7,71 м (6-Н); 7,10...7,30 м (3-, 4- и 5-Н); 2,85 м и 2,62 м ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )

\* Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  незамещенного пирона-2 [17]: 7,77 ддд (6-Н); 7,56 ддд (4-Н); 6,43 ддд (5-Н); 6,38 ддд (3-Н);  $J_{34} = 9,4$ ;  $J_{35} = 1,5$ ;  $J_{36} = 1,3$ ;  $J_{45} = 6,3$ ;  $J_{46} = 2,4$ ;  $J_{56} = 5,0$ .

гетарильного заместителя. На основании полученных данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений II электронный эффект группы  $\text{COCN}=\text{CHCN}=\text{CCl}_2$ , связанной с фенилом (арилом, гетарилом), можно оценить как акцепторный и близкий по величине к эффекту групп COR в ацетофеноне или бензофеноне (ср. [16]).

Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных 6-арилзамещенных пиранов-2 IIIа—д (табл. 3) хорошо согласуются с известными единичными литературными данными для незамещенного пирана-2 [17], 6-метоксикарбонилпирана-2 [15], а также 6-формилпирана-2 [14] и характеризуются наличием трехспиновой системы AMX (3-Н, 4-Н, 5-Н) с КССВ  $J_{34} = 9,3$ ,  $J_{45} = 6,8\dots 6,9$  и  $J_{35} = 0,8$  Гц.

Следует отметить, что в спектрах 6-замещенных пиранов-2 четкое отнесение сигналов 3-Н и 5-Н, химические сдвиги которых достаточно близки, представляет определенные затруднения, которые, по-видимому, явились причиной неправильной интерпретации сигналов указанных протонов в спектре 6-фенилпирана-2 IIIв [18]. Однако сопоставление известных из литературы химических сдвигов и КССВ протонов в положениях 3 и 5 незамещенного пирана-2 [17], а также 6-формил- и 6-метоксикарбонилпиранов-2 [14, 15] с наблюдаемыми характеристичными химическими сдвигами (6,13 м. д.) и КССВ ( $J_{34} = 9,1$  Гц) для 3-Н в спектре соединения VI позволяет четко и надежно провести отнесение сигналов 3-Н и 5-Н всех арилпиранов IIIа—д.

В табл. 4 впервые приведены подробные данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  синтезированных 6-арилзамещенных пиранов-2 IIIа—д и содержащего фрагмент пирана-2 соединения VI. Из них следует отметить несколько больший для всех соединений слабый сдвиг атома гетероцикла C(2)

Т а б л и ц а 4

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  6-арилпиранов-2 IIIа—д и соединения VI (в  $\text{CDCl}_3$ ), химические сдвиги,  $\delta$ , м. д., КССВ ( $J_{\text{C-H}}$ ), Гц\*

Соединение	Атомы углерода $\alpha$ - пиранового цикла					Ag или фрагмент $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$
	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	
IIIа	161,69 $^2J = 5,3$ , $^3J = 11,7$	112,90	143,75	100,17	160,80	140,90 (C(4)); 129,25 (C(3) и C(5)); 128,10 (C(1)); 125,08 (C(2) и C(6)); 21,04 (CH <sub>3</sub> )
IIIб	160,99	115,80	143,31	102,51	158,18	148,90 (C(3)); 133,00 (C(1)); 131,10 (C(6)); 130,25 (C(5)); 125,10 (C(4)); 120,45 (C(2))
IIIв	161,98	113,90	143,96	101,14	160,95	131,26 (C(1)); 130,86 (C(4)); 128,92 (C(3) и C(5)); 125,52 (C(2) и C(6))
IIIг	161,32 $^2J = 4,8$ , $^3J = 11,5$	114,16 $^1J = 173,0$ , $^3J = 6,6$	143,54 $^1J = 164,0$	101,13 $^1J = 169,0$ , $^3J = 7,5$	159,57	129,90 (C(1)); 125,13 (C(4)); 126,74 (C(2) и C(6), $^1J = 164,0$ ); 131,94 (C(3) и C(5), $^1J = 168,0$ , $^2J = 5,2$ )
IIIд	161,55	114,27	143,65	101,19	159,76	136,90 (C(4)); 129,67 (C(1)); 129,17 (C(3) и C(5)); 126,75 (C(2) и C(6))
VI	161,80	113,49	145,61	111,87	154,75	127,62 (C(1)); 136,90 (C(2)); 122,80, 126,83, 127,70, 130,00 (C(3), C(4), C(5) и C(6)); 24,05 и 27,11 (CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> )

\* Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  незамещенного пирана-2 [17]: 161,6 (C(2)), 117,0 (C(3)), 142,9 (C(4)), 106,0 (C(5)), 152,1 (C(6)).

(160,99...161,98 м. д.) по сравнению с химическими сдвигами атома С(6) (158,18...160,80 м. д.), что косвенно свидетельствует в пользу более предпочтительной атаки гидразина по электрофильному центру в положении 2, нежели в положении 6.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $D_6$ ) гидразидов  $\Delta^2$ -пиразолинил-5-уксусных кислот IVа—г (табл. 5) характеризуются наличием двух трехспиновых систем: АВХ (4-Н<sub>А</sub>, 4-Н<sub>В</sub> и 5-Н) и MNХ (6-Н<sub>М</sub>, 6-Н<sub>Н</sub> и 5-Н) с общей Х-частью (5-Н). В зависимости от характера арильного заместителя параметры этих систем изменяются в следующих узких интервалах: ( $\delta$ , м. д.): 2,65...2,75 (4-Н<sub>А</sub>); 3,01...3,10 (4-Н<sub>В</sub>); 4,01...4,10 (5-Н);  $J_{AB} = 16,4...16,5$ ,  $J_{AX} = 7,6...7,8$ ,  $J_{BX} = 10,0...10,3$  Гц; 2,21...2,25 (6-Н<sub>М</sub>); 2,31...2,34 (6-Н<sub>Н</sub>);  $J_{MN} = 14,0...14,1$ ,  $J_{MX} = 7,0...7,2$ ,  $J_{NX} = 6,6...6,8$  Гц. Значения химических сдвигов протона группы CONH для всех гидразидов практически одинаковы и составляют 9,05...9,08 м. д. Напротив, химические сдвиги протона фрагмента =N—NH<sup>-</sup> заметно различаются: для соединений IVб—г область их значений 6,94...7,65 м. д., а в случае гидразида IVа сигнал указанного протона смещен в значительно более сильное поле (4,61 м. д.) и перекрывается сигналами протонов группы NH<sub>2</sub> (4,0...5,2 м. д.). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  гидразида V наблюдаются удвоенные сигналы атомов 4-, 5- и 6-Н (соотношение интенсивностей 1 : 1), что наряду

Т а б л и ц а 5

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  гидразидов IVа—г и V (в ДМСО- $D_6$ ), химические сдвиги,  $\delta$ , м. д., КССВ (J), Гц

Соединение	Фрагмент*			Сигнал NH		Ag или фрагмент $\alpha$ $\beta$ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
	4-Н (Н <sub>А</sub> , Н <sub>В</sub> для IV)	5-Н (Н <sub>Х</sub> )	6-Н (Н <sub>М</sub> , Н <sub>Н</sub> для IV)	=N—NH CONH	NH <sub>2</sub>	
IVа	2,65; 3,01 $J_{AB} = 16,4$ ; $J_{AX} = 7,7$ ; $J_{BX} = 10,0$	4,01 $J_{MX} = 7,1$ ; $J_{NX} = 6,8$	2,22; 2,31 $J_{MN} = 14,1$	4,61 уш. с 9,08 уш. с	4,0...5,2 шир. с	7,48 м (2- и 6-Н); 7,16 м (3- и 5-Н); 2,30 с (CH <sub>3</sub> )
IVб	2,75; 3,10 $J_{AB} = 16,5$ ; $J_{AX} = 7,8$ ; $J_{BX} = 10,3$	4,10 $J_{MX} = 7,2$ ; $J_{NX} = 6,7$	2,25; 2,34 $J_{MN} = 14,1$	7,28 с 9,05 с	3,2...4,4 шир. с	8,27 дд (2-Н); 8,08 дд* <sup>2</sup> (4-Н); 7,94 т (5-Н); 7,63 д (6-Н)
IVв	2,68; 3,04 $J_{AB} = 16,4$ ; $J_{AX} = 7,6$ ; $J_{BX} = 10,0$	4,03 $J_{MX} = 7,1$ ; $J_{NX} = 6,7$	2,22; 2,32 $J_{MN} = 14,0$	6,94 с 9,05 с	4,23 уш. с	7,60 м (2- и 6-Н); 7,34 м (3-, 4- и 5-Н)
IVг	2,67; 3,03 $J_{AB} = 16,4$ ; $J_{AX} = 7,8$ ; $J_{BX} = 10,1$	4,04 $J_{MX} = 7,2$ ; $J_{NX} = 6,7$	2,21; 2,32 $J_{MN} = 14,1$	7,65 уш. с 9,06 уш. с	4,40 уш. с	7,53 м (2-, 3-, 5- и 6-Н)
V* <sup>3</sup>	3,11 $J_{AP} = 13,3$ ; $J_{BP} = 4,7$ ; $J_{PX} = 9,3$  2,75 $J_{AP} = 13,0$ ; $J_{BP} = 4,8$ ; $J_{PX} = 13,3$	4,07 $J_{PX} = 13,3$  3,66 $J_{PX} = 13,3$	2,04 $J_{MX} = 6,0$ ; $J_{NX} = 8,3$  2,49 $J_{MX} = 6,6$ ; $J_{NX} = 6,7$	5,01 уш. с 9,05 уш. с	4,5...5,5 шир. с	7,74 м (6-Н); 7,18 м (3-, 4- и 5-Н)  2,84 м ( $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 2,04 м и 1,58 м ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> )

\* Системы АВХ и MNХ с общей Х-частью для соединений IVа—д и АВРХ и MNРХ с общими Р- и Х-частями для соединения V.

<sup>2</sup> Величины КССВ идентичны таковым для ароматических протонов соединения IVб (см. табл. 1).

<sup>3</sup> Приведены данные для смеси двух стереоизомеров (~1:1) без полного отнесения сигналов каждого изомера. Значения химических сдвигов атомов 4-Н, 5-Н и 6-Н и соответствующие КССВ приведены последовательно для *цис*- и *транс*-изомера.

Таблица 6

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  гидразидов IVa—г и V (в ДМСО- $D_6$ ;  $\delta$  39,5 м. д.), химические сдвиги,  $\delta$ , м. д., КССВ ( $J_{\text{C—(H)}}$ ), Гц

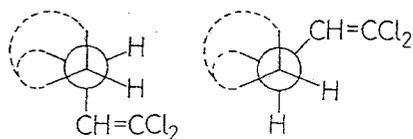
Соединение	Пиразольный цикл			Фрагмент $\text{C}^6\text{H}_2\text{C}^7\text{ONHNH}_2$		Аг или фрагмент $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$
	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	
IVa	149,46	37,23 $^1J = 132,0$	56,96 $^1J = 144,7$	38,51 $^1J = 128,0, ^3J = 6,0$	169,59	137,46 (C(4)); 130,60 (C(1)); 125,35 (C(2) и C(6), $^1J = 158,0$ ); 128,97 (C(3) и C(5), $^1J = 157,0$ ); 20,80 ( $\text{CH}_3$ )
IVб	147,04	36,61 $^1J = 134,8$	57,52 $^1J = 146,0$	38,41	169,34	147,99 (C(3), $^3J = 10,0$ ); 135,01 (C(1), $^3J = 7,9$ ); 131,20 (C(6), $^1J = 163,0$ ); 129,95 (C(5), $^1J = 165,0$ ); 122,02 (C(4), $^1J = 169,0$ ); 119,15 (C(2), $^1J = 167,0$ )
IVв	149,19	37,05 $^1J = 132,0$	57,02 $^1J = 144,0$	38,47 $^1J = 128,0, ^3J = 6,3$	169,47	133,28 (C(1), $^3J = 6,8$ ); 128,34 (C(3) и C(5), $^1J = 168,0$ ); 127,92 (C(4), $^1J = 161,0$ ); 125,30 (C(2) и C(6), $^1J = 160,0$ )
IVг	148,15	36,84 $^1J = 131,0$	57,24 $^1J = 144,0$	38,44 $^1J = 128,0, ^3J = 6,3$	169,45	132,52 (C(1)); 131,30 (C(3) и C(5), $^1J = 168,0$ ); 127,20 (C(2) и C(6), $^1J = 163,0$ ); 120,95 (C(4), $^1J = 7,6$ )
V*	149,42	46,18	59,24	33,18	170,01	<u>137,70</u> <u>128,69</u> 137,60 (C(2)); 128,52 (C(1));
	152,35	48,87	64,19	37,43	169,39	<u>128,60</u> <u>128,20</u> <u>123,10</u> 128,20   128,00   122,90 (C(3), C(4), C(5)); 126,07 (C(6));
						<u>29,09</u> <u>21,31</u> 28,72   26,50 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )

\* Приведены химические сдвиги атомов C для каждого из двух стереоизомеров.

с величинами КССВ ( $J_{45} = 9,3$  и  $13,3$  Гц) позволяет рассматривать это соединение как смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

В табл. 6 впервые представлены данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  гидразидов  $\Delta^2$ -пиразолинил-5-уксусных кислот IVa—г и их аналога — гидразида V. Приведенные характеристики четко подтверждают пиразолиновую структуру указанных соединений (образующихся при рециклизации 6-арилпировов-2 III и нафтопирона VI), которая характеризуется наличием сигналов атомов C(3), C(4) и C(5) при 147,04...149,46, 36,61...37,23 и 56,96...57,52 м. д. соответственно. Сигнал атома C(7) группы  $\text{CONHNH}_2$  в этих гидридах наблюдается при 169,34...170,34, а химические сдвиги атома C(6) метиленовой группы изменяются в еще более узком интервале — 38,41...38,51 м. д. (за исключением химических сдвигов атомов C(6) изомеров гидразида VI — 33,18 и 37,43 м. д.). Следует отметить несколько характерных гетероядерных КССВ, найденных нами для атомов C(4) и C(6):  $^1J_{4-\text{CH}} = 131,2...132$ ,  $^1J_{6-\text{CH}} = 128$ ,  $^3J_{6-\text{CH}} = 6,3$ , а также КССВ  $^1J_{5-\text{CH}} = 144,1...144,7$  Гц. Использование методики селективного гетероядерного двойного резонанса для точного отнесения сигналов атомов C(4) и C(6) гидразида IVb позволило надежно различить в спектрах соединений IVa—г сигналы, химические сдвиги которых очень близки сигналам аналогичных атомов. Заслуживает внимания возможность полного отнесения сигналов для каждого из двух вышеупомянутых стереоизомеров гидразида V.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (в  $\text{CDCl}_3$ ) 1-фенил-3-арил-5-(2,2-дихлорвинил)- $\Delta^2$ -пиразолинов VIIa—г (табл. 7) имеются двухспиновая система МХ (5-Н, 6-Н) и трехспиновая АВМ (4-Н<sub>А</sub>, 4-Н<sub>В</sub>, 5-Н) с общей М-частью. Параметры системы АВМ весьма характерны для  $\Delta^2$ -пиразолинового цикла и хорошо согласуются с обсужденными выше данными для системы АВХ гидразидов IVa—г (см. табл. 5). Так, химические сдвиги протонов 4-Н<sub>А</sub> и 4-Н<sub>В</sub> находятся соответственно в узких интервалах 3,03...3,10 и 3,58...3,65 м. д., а КССВ системы АВМ также имеют очень близкие значения:  $J_{\text{AB}} = 16,9...17,0$ ,  $J_{\text{AM}} = 6,3...6,4$ ,  $J_{\text{BM}} = 11,5...11,8$  Гц. Сигналы протонов 5-Н (М) наблюдаются в области 5,07...5,17 м. д., т.е. приблизительно на 1 м. д. смещены в более слабое поле по сравнению с сигналами аналогичных протонов в родственной  $\Delta^2$ -пиразолиновой структуре соединений IVa—г (4,01...4,10 м. д.). Такой слабополюный сдвиг протонов 5-Н легко объяснить электронноакцепторным влиянием как дихлорвинильной группы, так и фенильного заместителя в положении 1 пиразолинового цикла. Электронодонорный эффект гетероцикла вызывает заметный сильнополюный сдвиг сигнала протона дихлорвинильной группы (6,02...6,05 м. д.) по сравнению с химическим сдвигом протона той же группы в диенонах IIa—ж и VIII (6,61...6,77 м. д.). Спектр соединения IX содержит сигналы протонов двух стереоизомеров (соотношение 1 : 1), для которых было проведено полное отнесение сигналов 4-Н, 5-Н и 6-Н с использованием методики двойного гомоядерного резонанса  $1\text{H}-\{^1\text{H}\}$ . Для спектров обоих изомеров характерно наличие двухспиновой системы РХ, трехспиновой МРХ и четырехспиновой АВМХ. Для одного изомера они имеют следующие параметры: 3,28 (4-Н АВМХ, М-часть),  $J_{\text{MX}} = J_{45} = 11,9, 4,57$  (5-Н, МРХ, Х-часть),  $J_{56} = J_{\text{PX}} = 8,4, 6,26$  м. д. (6-Н, РХ, Р-часть), которые хорошо соотносятся с таковыми же для пиразолинов VIIa—г (см. табл. 7). Спектр ПМР другого изомера имеет следующие характеристики указанных спиновых систем: 3,60 м. д. (4-Н, АВМХ, М-часть),  $J_{\text{MX}} = J_{45} = 10,5; 5,30$  м. д. (5-Н, МРХ, Х-часть),  $J_{\text{PX}} = J_{56} = 9,4$  Гц; 5,74 м.д. (6-Н, РХ, Р-часть). Небольшие различия приведенных выше значений  $J_{45}$  можно объяснить близостью величин диэдрических углов  $\text{HC}_{(4)}\text{C}_{(5)}\text{H}$  для *цис*- и *транс*-изомеров в конденсированной системе IX.



Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  1-фенил-3-арил-5-дихлорвинил- $\Delta^2$ -пиразолинов VIа—г и соединения IX  
(в  $\text{CDCl}_3$ ), химические сдвиги,  $\delta$ , м. д., КССВ ( $J_{\text{C—(H)}}$ ), Гц

Соединение	Системы АВМ (АМ) и МХ с общей М-частью				3-Аг или $\alpha$ $\beta$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$	1-Ph
	4-И <sub>А</sub>	4-И <sub>В</sub>	5-И <sub>М</sub>	6-И <sub>Х</sub>		
	$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{N} & -\text{N} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & =\text{CCl}_2 \\ & & & \text{---} & & \end{array}$					
VIа	3,07 АВМ $J_{\text{AB}} = 16,9, J_{\text{AM}} = 6,4$	3,62 АВМ $J_{\text{BM}} = 11,5$	5,07 АВМХ $J_{\text{MX}} = 8,4$	6,04 МХ	7,62 м (2- и 6-Н); 7,22 м (3- и 5-Н); 2,41 с ( $\text{CH}_3$ )	7,32 м (2Н, <i>m</i> -Н); 7,16 м (2Н, <i>o</i> -Н); 6,91 м (1Н, <i>n</i> -Н)
VIб	3,10 АВМ $J_{\text{AB}} = 17,0, J_{\text{AM}} = 6,4$	3,65 АВМ $J_{\text{BM}} = 11,8$	5,17 АВМХ $J_{\text{MX}} = 8,4$	6,02 МХ	8,42 дд* (2-Н); 8,15 ддд (4-Н); 8,02 ддд (6-Н); 7,55 т (5-Н)	7,33 м (2Н, <i>m</i> -Н); 7,15 м (2Н, <i>o</i> -Н); 6,95 м (1Н, <i>n</i> -Н)
VIв	3,09 АВМ $J_{\text{AB}} = 17,0, J_{\text{AM}} = 6,3$	3,63 АВМ $J_{\text{BM}} = 11,6$	5,10 АВМХ $J_{\text{MX}} = 8,4$	6,05 МХ	7,74 м (2- и 6-Н); 7,36...7,48 м (3-, 4- и 5-Н)	7,35 м (2Н, <i>m</i> -Н); 7,19 м (2Н, <i>o</i> -Н); 6,94 м (1Н, <i>n</i> -Н)
VIг	3,03 АВМ $J_{\text{AB}} = 17,0, J_{\text{AM}} = 6,4$	3,58 АВМ $J_{\text{BM}} = 11,7$	5,09 АВМХ $J_{\text{MX}} = 8,4$	6,02 МХ	7,45 м (2-, 3-, 5- и 6-Н, AA'BB')	7,32 м (2Н, <i>m</i> -Н); 7,15 м (2Н, <i>o</i> -Н); 6,93 м (1Н, <i>n</i> -Н)
IX* <sup>2</sup>	3,28 АМ $J_{\text{AM}} = 11,9,$ 3,60 $\Delta\text{M } J_{\text{AM}} = 10,5$		4,57 АМХ $J_{\text{MX}} = 8,4,$ 5,30 АМХ $J_{\text{MX}} = 9,4$	6,26 МХ  5,74 МХ	7,97...8,16 м (6-Н) 7,12...7,38 м (3-, 4- и 5-Н); 2,92...3,06 м ( $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ); 1,76...2,50 м ( $\beta$ - $\text{CH}_2$ )	7,12...7,38 м (4Н, <i>o</i> - и <i>m</i> -Н); 6,89 и 6,97 м (по 0,5Н, <i>n</i> -Н)

\* КССВ протонов идентичны таковым для соединений IIб и IIIб (см. табл. 1, 3).  
\*<sup>2</sup> Приведены данные для двух стереоизомеров (соотношение ~1 : 1).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  1-фенил-3-арил-5-дихлорвинил- $\Delta^2$ -пиразолинов VII и соединения IX (в  $\text{CDCl}_3$ ), химические сдвиги,  $\delta$ , м. д., КССВ ( $J_{\text{C-N}}$ ), Гц

Соединение	Пиразолиновый цикл и дихлорвинильная группа					3-Ar или $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$	1-Ph
	$  \begin{array}{ccccccc}  1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\  \text{N} & - & \text{N} & = & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{CCl}_2  \end{array}  $						
	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)		
VIIa	148,10	39,43	59,86	130,66	122,90	129,68 (C(1)); 125,83 (C(2), C(6)); 129,37 (C(3), C(5)); 139,09 (C(4)); 21,42 (CH <sub>3</sub> )	144,82 (C <sub>n</sub> ); 113,74 (C <sub>o</sub> ); 129,22 (C <sub>m</sub> ); 119,88 (C <sub>n</sub> )
VIIб	145,20	38,98	60,09	129,90	123,70	134,24 (C(1)); 120,73 (C(2)); 148,70 (C(3)); 123,66 (C(4)); 129,60 (C(5)); 131,03 (C(6))	143,75 (C <sub>n</sub> ); 113,88 (C <sub>o</sub> ); 129,37 (C <sub>m</sub> ); 120,27 (C <sub>n</sub> )
VIIв	147,90	39,36	59,92	130,59	123,00	132,46 (C(1)); 125,88 (C(2), C(6)); 128,71 (C(3), C(5)); 128,99 (C(4))	144,67 (C <sub>n</sub> ); 113,81 (C <sub>o</sub> ); 129,30 (C <sub>m</sub> ); 120,06 (C <sub>n</sub> )
VIIг	146,70	39,12	59,97	130,33	122,90	131,40 (C(1)); 127,20 (C(2), C(6)); 131,84 (C(3), C(5)); 123,24 (C(4))	144,32 (C <sub>n</sub> ); 113,79 (C <sub>o</sub> ); 129,30 (C <sub>m</sub> ); 120,28 (C <sub>n</sub> )
IX*	150,10	48,40	63,13	129,42	123,20	127,96	144,39
	151,10	52,53	68,30	130,61	123,40	128,30 (C(1)); 138,05 (C(2)); 128,98, 129,18 (C(3) и C(4)); 124,46, 124,57 (C(5)); 126,80 (C(6))	146,89 (C <sub>n</sub> ); 113,93 (C <sub>o</sub> ); 114,96 (C <sub>o</sub> ); 129,25 (C <sub>m</sub> ); 119,62 (C <sub>n</sub> ); 121,02 (C <sub>n</sub> )

\* Приведены химические сдвиги смеси двух стереоизомеров; сигналы фрагмента  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  находятся при 23,24; 27,41; 28,41 и 29,57 м. д.

При рассмотрении данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\Delta^2$ -пиразолинов VIIa—г (табл. 8), как и в случае гидразидов IVa—г, следует отметить характеристичные химические сдвиги атомов C(3), C(4) и C(5) гетероцикла, находящиеся в следующих узких интервалах: 145,22...148,09, 38,98...39,43 и 59,86...60,09 м. д. соответственно. Характеристичными являются также и химические сдвиги углеродных атомов дихлорвинильной группы 129,90...130,66 м. д. (C(6)) и 122,91...123,66 м. д. (C(7)Cl<sub>2</sub>). Сравнение приведенных данных со значениями химических сдвигов аналогичных атомов дихлорвинильной группы (C(2) и C(1)) кетонов IIa—ж (табл. 2) позволяет легко заметить слабopольный (до 3 м. д.) сдвиг сигналов атома C(6) и более значительный по величине (до 7...8 м. д.) сдвиг в сильное поле сигнала атома C(7) в спектрах пиразолинов VIIa—г. Отметим также, что величины химических сдвигов углеродных атомов фенильного заместителя в положении 1.  $\Delta^2$ -пиразолина колеблются в очень узких пределах, что позволяет легко идентифицировать сигналы этих атомов в спектрах соединений типа VII и IX. В табл. 8 приведены также данные спектра смеси двух стереоизомеров соединения IX, для которых не проводилось полное отнесение сигналов. Заслуживает внимания довольно существенное различие (4...5 м. д.) химических сдвигов атомов C(4) и C(5) каждого изомера.

Таким образом, впервые проведенный нами анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений II—IX позволяет легко проводить отнесение сигналов атомов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в спектрах их близких аналогов. Кроме того, полученные характеристики спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  кетонов IIa—ж и пиранов-2 III позволяют

судить о повышенной электрофильности центров С(3) и С(2) соответственно, а следовательно, прогнозировать предпочтительную атаку этих центров нуклеофилами. Проведенное нами полное отнесение сигналов спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений IIв, IIIв, IVв и VIIа—г позволяет оценить электронные эффекты соответствующих заместителей и определить инкременты последних для соответствующих монозамещенных бензолов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на приборах Bruker AC 200P, Bruker WM-250, Bruker AM-300 в растворах ДМСО- $D_6$  и  $\text{CDCl}_3$ . Идентификация четвертичных атомов С в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  проведена с использованием стандартной методики JMOD HX.AO для редактирования спектра. Для точного отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений IIб, в, е, IIIа, б, г, IVв использована методика селективного гетероядерного двойного резонанса.

Температуры плавления определены на микроскопном столике Voetius и не корректировались. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь гексана с этилацетатом (4 : 1...1 : 1 по объему).

5-Арил(гетарил)-1,1-дихлорпентадиен-1,3-оны-5 (IIа—ж) и 2-(3,3-дихлораллиден)тетралон-1 (VIII) получены известным методом [5] конденсацией соответствующих арил(гетарил)метилкетонов или  $\alpha$ -тетралона с 3,3-дихлорпропеналем I.

5-(л-Толил)-1,1-дихлорпентадиен-1,3-он-5 (IIа). Выход 63%.  $T_{\text{пл}}$  97...98 °С. Лит.  $T_{\text{пл}}$  98...99 °С [19].

5-(м-Нитрофенил)-1,1-дихлорпентадиен-1,3-он-5 (IIб). Выход 64%.  $T_{\text{пл}}$  147...148,5 °С. Лит.  $T_{\text{пл}}$  148...150 °С [20].

5-Фенил-1,1-дихлорпентадиен-1,3-он-5 (IIв). Выход 62%.  $T_{\text{пл}}$  76...77,5 °С. Лит.  $T_{\text{пл}}$  76...77 °С [3].

Таблица 9

Характеристики соединений IIе, IVа—г, VIIа—г и IX

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				$T_{\text{пл}}$ , °С	Выход, %
		С	Н	Cl	N		
IIе	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$	<u>52,12</u>	<u>3,67</u>	<u>30,67</u>	—	111...113	53
		51,98	3,49	30,69			
IVа	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	<u>62,08</u>	<u>7,09</u>	—	<u>23,75</u>	146...147	67
		62,05	6,94		24,12		
IVб	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$	<u>50,32</u>	<u>5,27</u>	—	—	136	92
		50,18	4,97				
IVв	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	<u>60,66</u>	<u>6,69</u>	—	<u>25,47</u>	137...138	95
		60,53	6,46		25,67		
IVг*	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{O}$	<u>44,33</u>	<u>4,56</u>	—	<u>18,84</u>	159...160	92
		44,45	4,41		18,86		
V	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	<u>63,93</u>	<u>6,92</u>	—	<u>22,99</u>	125	69
		63,91	6,60		22,94		
VIIа	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$	<u>65,92</u>	<u>4,88</u>	<u>21,33</u>	—	146	82
		65,27	4,87	21,41			
VIIб	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$	<u>56,49</u>	<u>3,80</u>	<u>19,57</u>	<u>10,73</u>	148	63
		56,37	3,62	19,58	11,60		
VIIв	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$	<u>64,42</u>	<u>4,52</u>	<u>21,66</u>	<u>9,33</u>	125	71
		64,37	4,45	22,35	8,83		
VIIг* <sup>2</sup>	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrCl}_2\text{N}_2$	<u>51,88</u>	<u>3,52</u>	<u>18,12</u>	<u>6,95</u>	115	74
		51,55	3,31	17,90	7,07		
IX	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$	<u>66,77</u>	<u>4,85</u>	<u>20,66</u>	<u>8,03</u>	140...141	87
		66,48	4,70	20,66	8,16		

\* Вг, %, найдено: 26,48; вычислено: 26,89.  
<sup>2</sup> Вг, %, найдено: 20,42; вычислено: 20,17.

5-(*п*-Бромфенил)-1,1-дихлорпентадиен-1,3-он-5 (IIг). Выход 76%.  $T_{пл}$  130...132 °С. Лит.  $T_{пл}$  130,5...131,5 °С [18].

5-(*п*-Хлорфенил)-1,1-дихлорпентадиен-1,3-он-5 (IIд). Выход 70%.  $T_{пл}$  122...123 °С. Лит.  $T_{пл}$  122 °С [5].

5-(Тиснил-2)-1,1-дихлорпентадиен-1,3-он-5 (IIж). Выход 54%.  $T_{пл}$  114...116 °С. Лит.  $T_{пл}$  114,5...115,5 °С [20].

5-(5-Метилфурил-2)-1,1-дихлорпентадиен-1,3-он-5 (IIе). синтезирован впервые. Характеристики соединения IIе см. в табл. 9.

2-(3,3-Дихлораллилиден)тетралон-1 (VIII). Выход 84%.  $T_{пл}$  95...96 °С. Лит.  $T_{пл}$  94,5...95,5 °С [21].

Спектральные данные соединений IIа—ж и VIII см. в табл. 1, 2.

6-Арилпироны-2 (IIIа—д) и 5,6-дигидро(2Н)нафто[1,2-*b*]пиранон-2 (VI) получены описанным ранее методом [5] путем циклизации кетонов IIа—д или замещенного тетралона VIII.

6-(*п*-Толлил)пирон-2 (IIIа). Выход 74%.  $T_{пл}$  105...106 °С. Лит.  $T_{пл}$  104,5...106 °С [19].

6-(*м*-Нитрофенил)пирон-2 (IIIб). Выход 82%.  $T_{пл}$  160...162 °С. Лит.  $T_{пл}$  161...161,5 °С [20].

6-Фенилпирон-2 (IIIв). Выход 60%.  $T_{пл}$  67 °С. Лит.  $T_{пл}$  67 °С [5].

6-(*п*-Бромфенил)пирон-2 (IIIг). Выход 71%.  $T_{пл}$  87,5...88 °С. Лит.  $T_{пл}$  87...88 °С [19].

6-(*п*-Хлорфенил)пирон-2 (IIIд). Выход 81%.  $T_{пл}$  93...93,5 °С. Лит.  $T_{пл}$  93...94 °С [5].

5,6-Дигидро(2Н)нафто[1,2-*b*]пиранон-2 (VI). Выход 63,5%.  $T_{пл}$  96,5...97,5 °С. Лит.  $T_{пл}$  96...98 °С [21].

Спектральные данные соединений IIIа—д и VI см. в табл. 3, 4.

Гидразиды 3-арил- $\Delta^2$ -пиразолинил-5-уксусных кислот (IVа—г) и гидразид 3,3а,4,5-тетрагидро(2Н)бензо[*g*]индазол-3-уксусной кислоты (V). Растворяют при нагревании 0,01 моль арилпирона IIIа—г в минимальном количестве спирта (15...25 мл), добавляют 0,1 моль гидразингидрата и полученную смесь кипятят 5 ч. Охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок и кристаллизацией его из спирта или водного спирта выделяют соответствующий гидразид IV. Аналогично из 5,6-дигидро(2Н)нафто[1,2-*b*]пиранона-2 VI получают гидразид V в виде смеси стереоизомеров. Характеристики полученных соединений см. в табл. 9. Спектральные данные — в табл. 5, 6.

3-Арил-5-(2,2-дихлорвинил)- $\Delta^2$ -пиразолины (VIIа—г) и 2-фенил-3-(2,2-дихлорвинил)-3,3а,4,5-тетрагидро(2Н)бензо[*g*]индазол (IX). Раствор 0,01 моль кетона IIа—г и 0,011 моль гидрохлорида фенилгидразина в 15...20 мл этанола кипятят 4 ч, далее выдерживают ~10 ч при ~20 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизацией его из спирта или водного спирта выделяют соответствующий пиразолин VII. Аналогично из VIII синтезируют соединение IX в виде смеси стереоизомеров. Характеристики полученных продуктов см. в табл. 9, спектральные данные — в табл. 7, 8.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-03-09748).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов Д. М., Бельский Л. И., Дудинов А. А., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1994. — № 4. — С. 450.
2. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И. // ДАН. — 1954. — Т. 99. — С. 781.
3. Дудинов А. А., Бельский Л. И., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1990. — № 1. — С. 42.
4. Дудинов А. А., Бельский Л. И., Богданов В. С., Уграк Б. И., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1990. — № 9. — С. 1250.
5. Захаркин Л. И., Сорокина Л. П. // Изв. АН СССР. ОХН. — 1958. — № 12. — С. 1445.
6. Al-Hajjar F. H. // Ann. Res. Rep. Kuwait Inst. Sci. Res. — 1980. — P. 244; C. A. — 1982. — Vol. 97. — 144839.
7. Васильевский С. Ф., Поздняков А. В., Шварцберг М. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1985. — № 6. — С. 1367.
8. Al-Farkh Y. A., Al-Hajjar F. H., El-Rayyes N. R., Hamoud H. S. // J. Heterocycl. Chem. — 1978. — Vol. 15. — P. 759.
9. Santos A., de March P., Moreno-Manas M., Pla A., Sanchez-Ferrando A., Virgili A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1987. — Vol. 60. — P. 4425.
10. Meyer H., Mally J. // Monatsh. Chem. — 1912. — Bd 33. — S. 400.

11. *Chiodoni U.* // *Chim. Ind. (Milan)*. — 1963. — Vol. 45. — P. 968 // *C. A.* — 1964. — Vol. 60. — 10590.
12. *Manesh V. K., Sharma C. L., Vashista S., Sharma R.* // *J. Ind. Chem. Soc.* — 1979. — Vol. 56. — P. 718.
13. *Hosni G., Saad S. F.* // *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* — 1975. — T. 86. — P. 263.
14. *Kurek J. T., Vogel G.* // *J. Heterocycl. Chem.* — 1968. — Vol. 5. — P. 275.
15. *Imagawa T., Haneda A., Kawanisi M.* // *Org. Magn. Reson.* — 1980. — Vol. 13. — P. 244.
16. *Ewing D. F.* // *Org. Magn. Reson.* — 1979. — Vol. 12. — P. 499.
17. *Chalmers A. A., Pachler K. G. R.* // *Can. J. Chem.* — 1975. — Vol. 53. — P. 1980.
18. *Chmielewski M., Jurczak J.* // *J. Org. Chem.* — 1981. — Vol. 46. — P. 2230.
19. *Julia M., Bullot J.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* — 1960. — № 1. — P. 23.
20. *Сорокина Л. П., Захаркин Л. И.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1964. — № 1. — С. 73.
21. *Захаркин Л. И., Сорокина Л. П.* // *Изв. АН СССР. ОХН.* — 1962. — № 3. — С. 287.

*Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913*

*Поступило в редакцию 14. 11. 95*