

Л. А. Свиридова, А. Н. Тавторкин<sup>а</sup>, П. Б. Терентьев, И. Ф. Лещева,  
Н. Г. Колотыркина<sup>б</sup>, К. А. Кочетков<sup>а</sup>

## РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 3- И 5-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИДИНА

### 1. СИНТЕЗ КЕТОНОВ ПИРАЗОЛИДИНОВОГО РЯДА

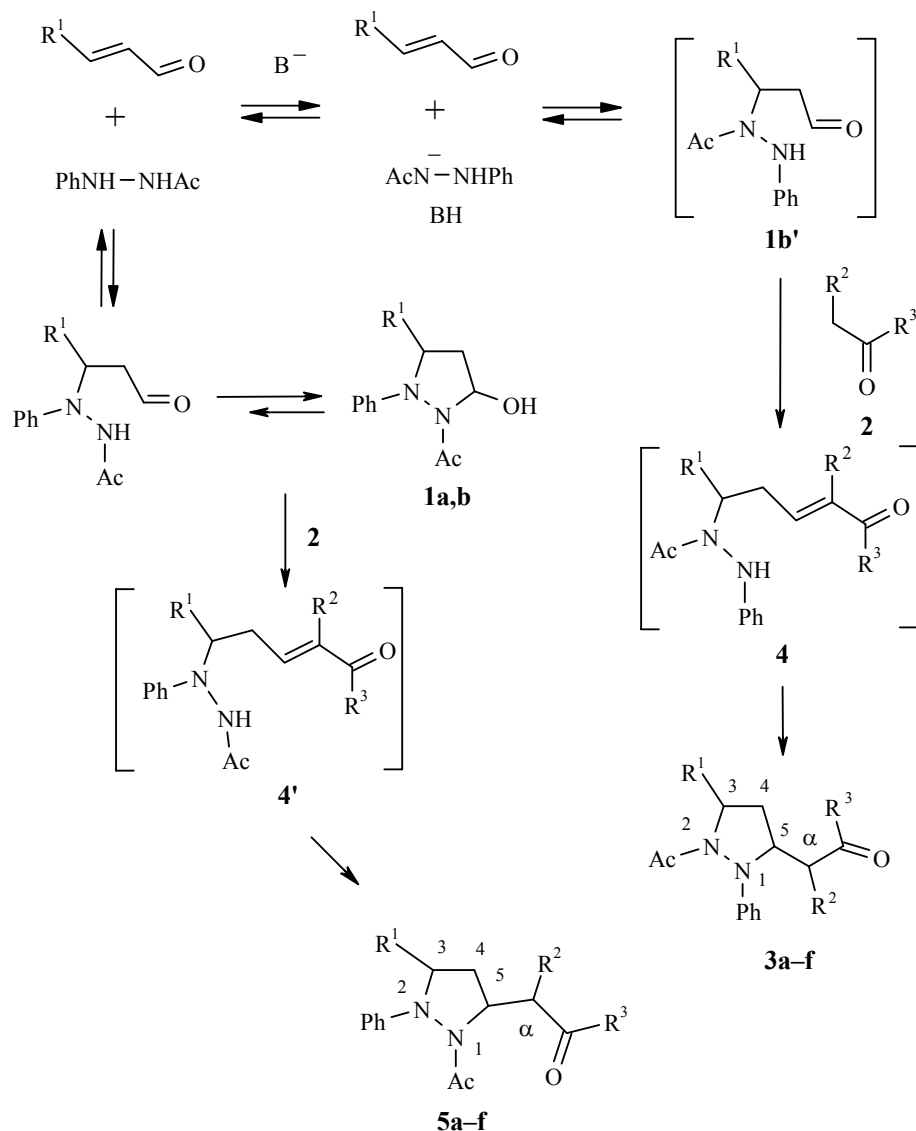
При взаимодействии 5-гидроксипиразолидинов с кетонами на поверхности основных адсорбентов наряду с ожидаемыми 5-оксоалкилпиразолидинами получены их 3-региоизомеры. Найдены условия регионаправленного проведения процесса.

**Ключевые слова:** кетоны, 3- и 5-оксоалкилпиразолидины, диастереоселективность, изомеризация, масс-спектральный анализ изомеров, реакции на поверхности адсорбентов.

Ранее нами было показано [1], что 5-гидроксипиразолидины **1a,b** взаимодействуют с СН-кислотами на поверхности оксида алюминия без растворителя при 60 °С с образованием соответствующих 5-функциональных производных ряда пиразолидина; в частности, гидроксисоединение **1a** реагирует с некоторыми кетонами. Гидроксипиразолидин **1b**, имеющий *транс*-расположенную метильную группу в положении 3, в этих условиях с кетонами не реагирует по стерическим причинам – замещение гидроксильной группы в соединении **1b** требует более жестких условий, чем для соединения **1a** [1]. Недавно мы сообщали [2], что гидроксипиразолидины **1a,b** взаимодействуют с ацетофеноном на поверхности фторида калия, нанесенного на оксид алюминия (при 80 °С), или гидроксида бария (при комнатной температуре) с образованием смеси региоизомеров **3a,b** и **5a,b** (табл. 1).

Можно полагать, что причиной образования региоизомеров **3** является участие в реакции линейного таутомера гидроксипиразолидина **1**, легко претерпевающего "ретромихаэлевский" распад до гидразида и кротонового альдегида и последующее "обратное" присоединение гидразида по двойной связи в условиях основного катализа.

Региоизомерный гидразиноальдегид **1b'** существует, по-видимому, только в линейной форме (как и его аналог, полученный из гидразобензола [3]) и реагирует непосредственно с ацетофеноном. В модельном опыте на поверхность KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были нанесены 1-ацетил-2-фенилгидразин, кротоновый альдегид и ацетофенон и соблюдены условия реакции с гидроксипиразолидином [2]. В результате получено близкое к обычной реакции соотношение региоизомеров **3** и **5**, что служит доводом в пользу предложенной схемы процесса.



**1 a**  $\text{R}^1 = \text{H}$ , **b**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ; **2 a**  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ; **b**  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ ; **c**  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p$ ;  
**d**  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ; **e**  $\text{R}^2 + \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_4$ ; **3-5 a**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ; **b**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ;  
**c**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ ; **d**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p$ ; **e**  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  
**f**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 + \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_4$

Взаимодействие гидроксипиразолидина **1b** с другими кетонами – *n*-бром-ацетофеноном, *n*-метоксиацетофеноном, ацетоном и циклогексаноном – в найденных условиях также приводит к смеси 3- и 5-изомеров соответствующих кетонов. Соотношение изомеров в реакционных смесях определяется природой исходного кетона и используемого основания (табл. 1).

Взаимодействие кетонов с пиразолидином **1b** на поверхности  $\text{KF/Al}_2\text{O}_3$  мало зависит от природы кетона и приводит к преимущественному образованию 3-функциональных производных, что, вероятно, объясняется

Соотношение региоизомеров в реакциях кетонов с гидроксипиразолидинами на поверхности основных адсорбентов

Изомеры 3 и 5	KF (A)		Ba(OH) <sub>2</sub> (Б)		
	3 : 5	Время реакции, ч	3 : 5	Время реакции, сут	Конверсия 1a,b, %
a	2:1	4	1:2.5	4	60
b	1:2	2	–	–	–
c	2:1	4	1:4	4	80
d	2:1	4	10:11	9	40
e	2.5:1	3	1:2.5	4	–
f	3:1	3	1:5.5	3	70

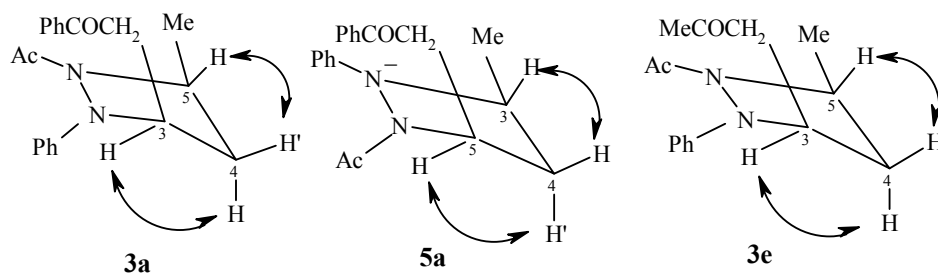
не только характером адсорбента, но и более высокой температурой реакции (80 °С), которая повышает количество линейного таутомера **1b** и ускоряет его распад. На поверхности гидроксида бария при комнатной температуре соотношение изомеров иное – преимущественно получены производные **5** и природа кетона оказывает существенное влияние. Так, в реакции пиразолидина **1b** с *n*-метоксиацетофеноном на гидроксиде бария вследствие замедления процесса, приводящего к изомеру **5d**, повышается содержание линейной формы исходного гидроксипиразолидина и возрастает количество изомера **3d**.

Спектры ИК и ЯМР 3- и 5-изомеров не противоречат ожидаемым структурам, но, несмотря на заметные различия, не позволяют окончательно идентифицировать полученные соединения. Строение соединений **3a,e** и **5a** дополнительно изучено методом ЯМР с применением ЯЭО. По данным ЯЭО, все они являются *транс*-изомерами (H' – слабopольный сигнал):

**3a**  $\eta_{H-3}$  (H-4) = 4.1,  $\eta_{H-5}$  (H'-4) = 3.65%;

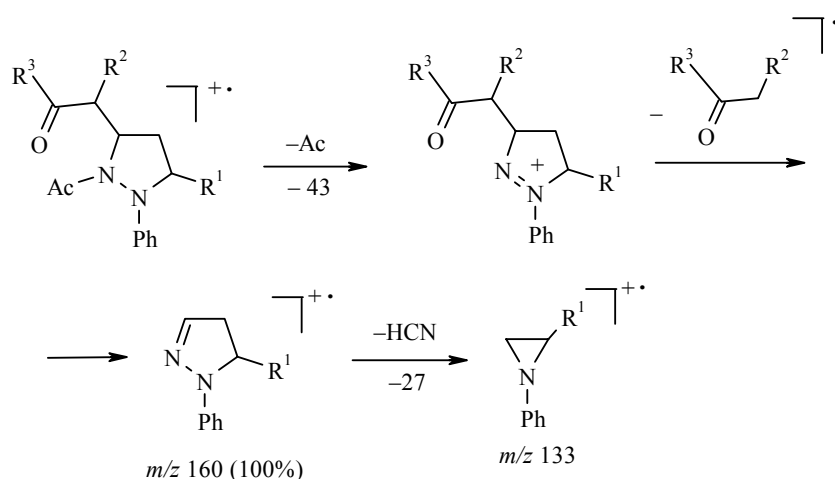
**5a**  $\eta_{H-4}$  (H-3) = 6.3,  $\eta_{H'-4}$  (H-5) = 8.8%;

**3e**  $\eta_{H-4}$  (H-3) = 9.1,  $\eta_{H'-4}$  (H-5) = 3.1,  $\eta_{H-3}$  (H-4) = 8.0,  $\eta_{H-5}$  (H'-4) = 6.9%.



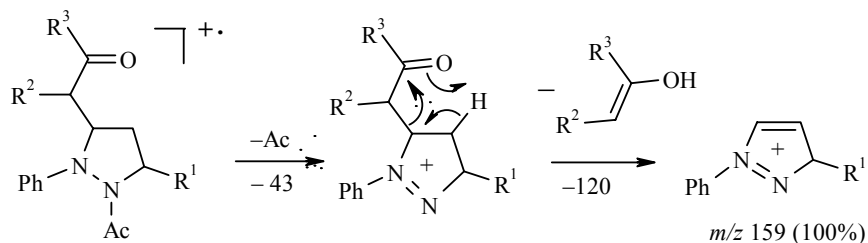
Это позволило исключить предположение о *цис*-строении изомеров **3** или **5**.

Достоверные доказательства строения региоизомеров получены с помощью метода масс-спектропии: как 3-, так и 5-функциональные производные имеют характерную для каждого ряда соединений основную фрагментацию (табл. 2). Для соединений **5** наблюдали отщепление кетонного фрагмента в виде радикала:



Образующийся при этом ион-радикал пиразолиния с массой  $m/z$  160 является максимальным или достаточно интенсивным в спектрах всех изомеров данного ряда, что объясняется его стабилизацией имеющимся при атоме N-2 фенильным заместителем. Данная картина распада типична для всех 1-ацетил-2-фенил-5-замещенных пиразолидинов [4].

В случае производных **3** в результате перегруппировки Мак-Лафферти отщепляется енольная форма кетона с образованием стабильного иона пиразолия с  $m/z$  159, максимального во всех спектрах. Ни потери радикала кетона с образованием иона  $m/z$  160, ни отщепления молекулы HCN в масс-спектрах 3-функциональных соединений не наблюдается. Те же закономерности наблюдались нами для производных пиразолидина **1a** – кетонов **3b** и **5b**.



Т а б л и ц а 2

Масс-спектры β-оксоалкилпиразолидинов

Соединение	$m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
<b>5a</b>	322 $[M]^+$ (29.7), 279 (94.1), <b>160</b> (100), 159 (21), 145 (24.8), 133 (5), 118 (32.7)
<b>3a</b>	322 $[M]^+$ (15.9), 279 (7), <b>159</b> (100), 118 (32.7), 105 (72.3)
<b>5b</b>	308 $[M]^+$ (4.2), 265 (52.8), <b>146</b> (62.0), 145 (21.1), 105 (100)
<b>3b</b>	308 $[M]^+$ (4.2), 265 (12.0), <b>145</b> (100), 105 (31.7)
<b>5c</b>	400, 402 $[M]^+$ (5.6), 357, 359 (29.7), 182 (49), 184 (34.3), <b>160</b> (100), 159 (28.7), 133 (4.9)
<b>3c</b>	400, 402 $[M]^+$ (5.6), 357, 359 (6.3), 182, 184 (13.3), <b>159</b> (100)
<b>5e</b>	260 $[M]^+$ (40.6), 217 (100), <b>160</b> (35.6), 159 (20.8), 145 (16.3), 133 (7.4)
<b>3e</b>	260 $[M]^+$ (21.3), 217 (22.3), <b>159</b> (100)
<b>5f<sup>d</sup></b>	300 $[M]^+$ (14.0), 257 (100), <b>160</b> (37.1), 159 (11.2), 133 (9.1), 118 (49.0)
<b>3f</b>	300 $[M]^+$ (14.0), 257 (21.0), <b>159</b> (100), 118 (12.6)

Для производных циклогексанона **3f** и **5f**, вследствие появления еще одного центра асимметрии (метинная группа циклогексанового фрагмента), оба региоизомера представлены двумя диастереомерами. В реакции на фториде калия для 5-функционального производного соотношение диастереомеров составило **5f<sup>1</sup>–5f<sup>2</sup>**, 2:1, для 3-функционального производного – **3f<sup>1</sup>–3f<sup>2</sup>**, 1.5:1. В реакции на гидроксиде бария для 5-функционального производного соотношение диастереомеров составило **5f<sup>1</sup>–5f<sup>2</sup>**, 3.5:1, для 3-функционального производного – **3f<sup>1</sup>–3f<sup>2</sup>**, 1.5:1. Диастереомеры 5-функционального производного разделены хроматографически и выделены в чистом виде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получали на приборе UR-20 в вазелиновом масле или пленках. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C измеряли на приборе Varian VXR-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) регистрировали на приборе Finnigan SSQ-7000 с прямым вводом образцов в источник. Чистоту полученных соединений контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol в системе петролейный эфир–этилацетат, 1:1, проявление парами иода и в растворе FeCl<sub>3</sub> в спирте. Хроматографическую очистку полученных соединений проводили методом флэш-хроматографии на сухой колонке с силикагелем марки L 5/40 по методу [5].

**β-Оксоалкилпиразолидины 3 и 5** (общие методики). Вся работа проводится в инертной атмосфере вплоть до экстракции реакционной смеси с адсорбента. А. В ампулу помещают 2.2 г фторида калия, нанесенного на оксид алюминия [6], вносят раствор 1 ммоль гидроксипиразолидина и 1 ммоль кетона в бензоле, растворитель отгоняют в вакууме без нагревания и перемешивают смесь. Ампулу вакуумируют, запаивают и нагревают 4 ч при 80 °С. Ампулы вскрывают и реакционную смесь экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают, остаток разделяют флэш-хроматографией на сухой колонке с SiO<sub>2</sub>, элюируя смесью петролейный эфир (40–70 °С)–этилацетат в градиенте от 10:1 до 1:1. Выделенные соединения перекристаллизовывают из эфира.

Б. В ампулу помещают 8.8 г безводного гидроксида бария, вносят раствор 2 ммоль гидроксипиразолидина и 3 ммоль кетона в 2 мл бензола. Растворитель отгоняют в вакууме без нагревания, перемешивают и вакуумируют ампулу. Смесь встряхивают два раза в 1 сут (продолжительность процесса см. табл. 1). После вскрытия ампулы реакционную смесь экстрагируют эфиром. Дальнейшую обработку проводят по методу А.

**1-Ацетил-5-бензоилметил-3-метил-2-фенилпиразолидин (5a)** получают взаимодействием 2.2 г (10 ммоль) пиразолидина **1b** с 2.4 мл (15 ммоль) ацетофенона. Выход 0.8 г [25% (А) и 5% (Б)], т. пл. 98–99 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1650 (СО амид.), 1690 (СО кет.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.21 (3H, д, J = 6.8, 3-CH<sub>3</sub>); 2.02 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 1.85 (1H, м, H-4); 2.25 (1H, м, H-4); 2.83 (1H, д, J<sub>αα</sub> = 16.2, J<sub>α5</sub> = 10.6, H-α); 4.10 (1H, д, J<sub>αα</sub> = 16.0, J<sub>α5</sub> = 3.5, H-α); 4.15 (1H, м, H-3); 4.76 (1H, м, H-5); 6.95–7.27 (5H, м, N–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.40–7.90 (5H, м, СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 19.5 (CH<sub>3</sub>); 21.3 (CH<sub>3</sub>); 38.2 (C-4); 44.6 (C-α); 53.7 (C-3); 61.7 (C-5); 115.0 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 121.7 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 128.1 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 128.5 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 129.2 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 133.2 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 136.3 (i-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 150.4 (i-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 174.6 (COCH<sub>3</sub>); 197.8 (СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: С 74.78; Н 6.78; N 8.60. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 74.53; Н 6.83; N 8.70.

**1-Ацетил-3-бензоилметил-5-метил-2-фенилпиразолидин (3a)** получают взаимодействием 2.2 г (10 ммоль) соединения **1b** с 2.4 мл (15 ммоль) ацетофенона. Выход 0.5 г [16% (Б) и 7% (А)], т. пл. 124–125 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1650, 1690. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.50 (3H, д, J = 6.4, 5-CH<sub>3</sub>); 1.83 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 1.95 (1H, м, H-4); 2.10 (1H, м, H-4); 2.83 (1H, д, J<sub>αα</sub> = 17.1, J<sub>α3</sub> = 5.0, H-α); 3.38 (1H, д, J<sub>αα</sub> = 17.0, J<sub>α3</sub> = 9.0, H-α); 4.40 (1H, м, H-5); 4.70 (1H, м, H-3); 6.95–7.55 (10H, м, Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.18 (CH<sub>3</sub>); 21.25 (CH<sub>3</sub>); 38.2 (C-4); 40.1 (C-α); 52.6 (C-3); 62.9 (C-5); 115.6 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 121.9 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 127.9 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 128.6 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 128.9 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 133.3 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 136.6 (i-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 150.2 (i-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N); 173.8 (COCH<sub>3</sub>); 197.6 (СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: С 75.29; Н 6.99; N 8.83. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 74.53; Н 6.83; N 8.70.

**1-Ацетил-5-бензоилметил-2-фенилпиразолидин (5b)** получают взаимодействием 0.41 г (2 ммоль) пиразолидина **1a** с 0.36 мл (3 ммоль) ацетофенона по методу Б. Выход 0.03 г (5%), т. пл. 102–103 °С. (По данным работы [1] – масло.) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.10 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.70 (1H, м, H-4); 2.50 (1H, м, H-4); 2.88 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 16.4$ ,  $J_{\alpha 5} = 10.6$ , H- $\alpha$ ); 4.12 (1H, д,  $J = 15.3$ , H- $\alpha$ ); 3.35 (1H, м, H-3); 3.82 (1H, м, H-3); 4.75 (1H, м, H-5); 7.0–7.9 (10H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**1-Ацетил-3-бензоилметил-2-фенилпиразолидин (3b)** получают взаимодействием 0.41 г (2 ммоль) соединения **1a** с 0.36 мл (3 ммоль) ацетофенона по методу Б. Выход 0.02 г (3%), масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.85 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.90 (1H, м, H-4); 2.25 (1H, м, H-4); 2.82 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 16.9$ ,  $J_{\alpha 3} = 5.0$ , H- $\alpha$ ); 3.40 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 16.8$ ,  $J_{\alpha 3} = 9.2$ , H- $\alpha$ ); 3.46 (1H, м, H-5); 4.10 (1H, м, H-5); 4.62 (1H, м, H-3); 7.0–7.45 (10H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: C 74.20; H 6.65; N 8.87.  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 74.03; H 6.49; N 9.09.

**1-Ацетил-5-*n*-бромбензоилметил-3-метил-2-фенилпиразолидин (5c)** получают взаимодействием 0.22 г (1 ммоль) пиразолидина **1b** с 0.2 г (1 ммоль) *n*-бромацетофенона. Выход 0.053 г (12%, А), т. пл. 108–109 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1650, 1690. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.20 (3H, д,  $J = 6.8$ , 3- $\text{CH}_3$ ); 1.79 (1H, м, H-4); 2.05 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2.20 (1H, м, H-4); 2.80 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 16.0$ ,  $J_{\alpha 5} = 10.5$ , H- $\alpha$ ); 3.95 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 16.1$ ,  $J_{\alpha 5} = 3.4$ , H- $\alpha$ ); 4.10 (1H, м, H-3); 4.50 (1H, м, H-5); 6.95–7.28 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.65, 7.80 (4H, два д,  $J = 8.6$ , *p*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CO}$ ). Найдено, %: C 60.01; H 5.40; N 6.95.  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 59.85; H 5.24; N 6.98.

**1-Ацетил-3-*n*-бромбензоилметил-5-метил-2-фенилпиразолидин (3c)** получают взаимодействием 0.22 г (1 ммоль) пиразолидина **1b** с 0.2 г (1 ммоль) *n*-бромацетофенона. Выход 0.13 г (32%, Б), т. пл. 149–150 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1650, 1690. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.47 (3H, д,  $J = 6.4$ , 5- $\text{CH}_3$ ); 1.84 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.98 (1H, м, H-4); 2.12 (1H, м, H-4); 2.80 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 17.3$ ,  $J_{\alpha 3} = 4.8$ , H- $\alpha$ ); 3.35 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 17.0$ ,  $J_{\alpha 3} = 8.9$ , H- $\alpha$ ); 4.50 (1H, м, H-5); 4.75 (1H, м, H-3); 7.0–7.3 (5H, м,  $\text{N-C}_6\text{H}_5$ ); 7.60, 7.83 (4H, два д,  $J = 8.6$ ,  $\text{ArCO}$ ). Найдено, %: C 60.14; H 5.29; N 7.21.  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 59.85; H 5.24; N 6.98.

**1-Ацетил-3-метил-5-*n*-метоксибензоилметил-2-фенилпиразолидин (5d)** получают взаимодействием 0.220 г (1 ммоль) пиразолидина **1b** с 0.165 г (1.1 ммоль) *n*-метоксиацетофенона. Выход 0.06 г (17%, А), т. пл. 95–96 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1660, 1680. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, д,  $J = 7.0$ , 3- $\text{CH}_3$ ); 2.10 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.85 (1H, м, H-4); 2.22 (1H, м, H-4); 2.82 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 15.6$ ,  $J_{\alpha 5} = 10.6$ , H- $\alpha$ ); 3.88 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.05 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 15.9$ ,  $J_{\alpha 5} = 3.2$ , H- $\alpha$ ); 4.15 (1H, м, H-3); 4.80 (1H, м, H-5); 6.85, 7.93 (4H, два д,  $J = 8.9$ ,  $\text{ArCO}$ ); 7.00–7.23 (5H, м,  $\text{N-C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: C 71.40; H 6.99; N 7.69.  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 71.59; H 6.82; N 7.95.

**1-Ацетил-5-метил-3-*n*-метоксибензоилметил-2-фенилпиразолидин (3d)** получают взаимодействием 0.22 г (1 ммоль) пиразолидина **1b** с 0.15 г (1 ммоль) *n*-метоксиацетофенона. Выход 0.47 г (13%, Б), т. пл. 146–147 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1660, 1690. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.44 (3H, д,  $J = 6.3$ , 5- $\text{CH}_3$ ); 1.82 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.98 (1H, м, H-4); 2.12 (1H, м, H-4); 2.75 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 16.7$ ,  $J_{\alpha 3} = 4.9$ , H- $\alpha$ ); 3.37 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 16.6$ ,  $J_{\alpha 3} = 9.0$ , H- $\alpha$ ); 3.88 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.45 (1H, м, H-5); 4.72 (1H, м, H-3); 6.95–7.95 (9H, м,  $\text{Ar}$ ). Найдено, %: C 71.60; H 7.02; N 8.14.  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 71.59; H 6.82; N 7.95.

**1-Ацетил-5-ацетонил-3-метил-2-фенилпиразолидин (5e)** получают взаимодействием 2.2 г (10 ммоль) пиразолидина **1b** с 6 мл (100 ммоль) ацетона. Выход [30% (А) и 4% (Б)], т. пл. 69–70 °С. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1650, 1720. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, д,  $J = 6.8$ , 3- $\text{CH}_3$ ); 1.85 (1H, м, H-4); 2.05 (3H, с, 1- $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2.15 (3H, с, 5- $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2.22 (1H, м, H-4); 2.44 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 17.2$ ,  $J_{\alpha 5} = 10.2$ , H- $\alpha$ ); 3.40 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 17.1$ ,  $J_{\alpha 5} = 3.7$ , H- $\alpha$ ); 4.12 (1H, м, H-3); 4.61 (1H, м, H-5); 6.96–7.26 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: C 69.00; H 7.85; N 10.90.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 69.23; H 7.69; N 10.77.

**1-Ацетил-3-ацетонил-5-метил-2-фенилпиразолидин (3e)** получают взаимодействием 2.2 г (10 ммоль) пиразолидина **1b** с 6 мл (100 ммоль) ацетона. Выход 0.74 г (28%, Б), т. пл. 95–96 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1650, 1710. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.45 (3H, д,  $J = 6.4$ , 5- $\text{CH}_3$ ); 1.90 (1H, м, H-4); 1.95 (3H, с, 1- $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2.00 (1H, м, H-4); 2.20 (3H, с, 3- $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2.40 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 17.7$ ,  $J_{\alpha 5} = 4.9$ , H- $\alpha$ ); 2.80 (1H, д, д,  $J_{\alpha\alpha} = 17.1$ ,  $J_{\alpha 3} = 9.2$ , H- $\alpha$ ); 4.40 (1H, м, H-5); 4.49 (1H, м, H-3); 6.98–7.13 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: C 69.23; H 8.52; N 11.19.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 69.23; H 7.69; N 10.77.

**1-Ацетил-3-метил-5-(2-оксоциклогексил)-2-фенилпиразолидин (5f<sup>1</sup>)** получают взаимодействием 0.44 г (2 ммоль) пиразолидина **1b** с 0.2 мл (2 ммоль) циклогексанона. Выход 0.248 г [40% (А) и 10% (Б)], т. пл. 143–144 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1660, 1710. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.22 (3H, д, *J* = 6.4, 3-CH<sub>3</sub>); 1.55, 1.70, 1.75, 1.88, 2.01, 2.20–2.32 (11H, м, 4-CH<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O); 2.10 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 4.15 (1H, м, H-3); 4.71 (1H, м, H-5); 6.95–7.28 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: С 71.83; Н 7.88; N 9.12. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 72.00; Н 8.00; N 9.33.

**1-Ацетил-3-метил-5-(2-оксоциклогексил)-2-фенилпиразолидин (5f<sup>2</sup>)** получают взаимодействием 0.44 г (2 ммоль) пиразолидина **1b** с 0.2 мл (2 ммоль) циклогексанона. Выход 0.248 г [40% (А) и 10% (Б)], масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1660, 1710. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.20 (3H, д, *J* = 6.5, 3-CH<sub>3</sub>); 1.50–2.40, 2.65, 2.87 (11H, м, H-4, H'-4 + C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O); 2.05 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 4.20 (1H, м, H-3); 4.83 (1H, м, H-5); 6.90–7.30 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**1-Ацетил-5-метил-3-(2-оксоциклогексил)-2-фенилпиразолидин (3f<sup>1</sup> и 3f<sup>2</sup>)** получают взаимодействием 0.55 г (2.5 ммоль) пиразолидина **1b** с 1 мл (10 ммоль) циклогексанона. Выход 0.303 г (40%, Б), т. пл. 134–135 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1680, 1710. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.38, 1.43 (3H, два д, *J*(f<sup>1</sup>) = 6.5, *J*(f<sup>2</sup>) = 6.2, 5-CH<sub>3</sub>); 1.80 (1H, м, H-4); 1.93 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.08 (1H, м, H'-4); 1.72, 2.18, 2.38, 2.48 (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O); 4.33 (2H, м, H-3,5); 6.98–7.28 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: С 72.22; Н 7.99; N 9.67. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 72.00; Н 8.00; N 9.33.

**Модельный опыт.** В пробирку помещают 4.4 г фторида калия, нанесенного на оксид алюминия, вносят раствор 0.32 г (2 ммоль) ацетилфенилгидразина в 3 мл бензола, растворитель отгоняют в вакууме, вносят 0.18 мл (2 ммоль) кротонового альдегида и 0.36 мл (3 ммоль) ацетофенона, заливают смесь октаном на 0.5 см выше поверхности адсорбента и нагревают 5 ч (контроль ТСХ). Дальнейшую обработку проводят по методу А. Выход соединения **5a** 0.080 г (12%), **3a** 0.010 г (1.5%).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. М. Мусатов, Л. А. Свиридова, И. А. Моторина, И. Ф. Лещева, Г. А. Голубева, *ХГС*, 483 (1994).
2. L. A. Sviridova, G. A. Golubeva, A. N. Tavtorkin, *Mendeleev Commun.*, 66 (2005).
3. V. Hanus, H. Hroztica, O. Exher, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 45, 2417 (1980).
4. А. Г. Каландаришвили, П. Б. Терентьев, С. В. Афанасьева, Л. А. Свиридова, Р. Р. Разаков, Ю. Г. Бундель, А. С. Садыков, Н. С. Куликов, *ХГС*, 1334 (1986).
5. Дж. Шарп, И. Госни, А. Роули, *Практикум по органической химии*, Мир, Москва, 1993, с. 193.
6. D. E. Bergbreiter, J. J. Lalonde, *J. Org. Chem.*, 52, 1604 (1987).

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет  
Москва 119992, Россия  
e-mail:svirid@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 29.04.2005

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Москва 119991  
e-mail:const@ineos.ac.ru

<sup>b</sup>Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991