

Н. Л. Нам, И. И. Грандберг

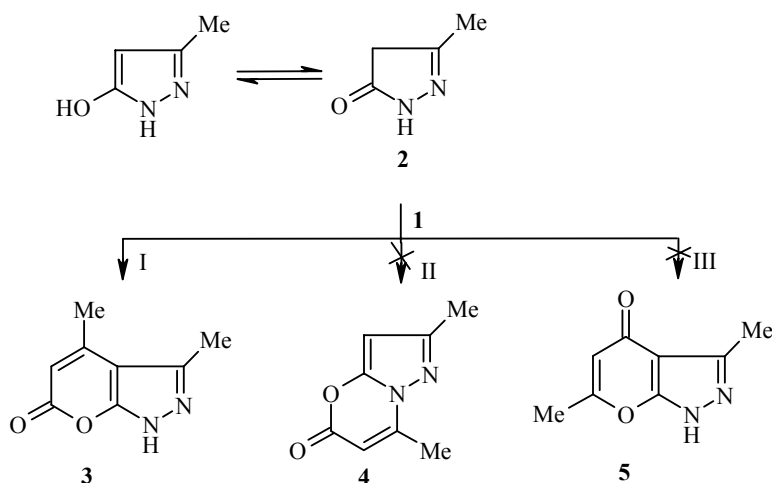
**КОНДЕНСАЦИЯ НЕЗАМЕЩЕННЫХ В ПОЛОЖЕНИИ 1  
ПИРАЗОЛОНОВ-5 С ЭФИРАМИ  $\beta$ -КЕТОКИСЛОТ.  
СИНТЕЗ ПИРАНО[2,3-*c*]ПИРАЗОЛ-6-ОНОВ**

Термическая конденсация  $\beta$ -кетокислот и N-незамещенных пиразолонов-5 приводит к пирано[2,3-*c*]пиразол-6-онам с хорошими выходами. Другие возможные направления конденсации не реализуются.  $\beta$ -Дикетоны реагируют по другой схеме с образованием нециклических продуктов реакции.

**Ключевые слова:** пиразолоны-5, пиранопиразол-6-оны, эфиры  $\beta$ -кетокислот.

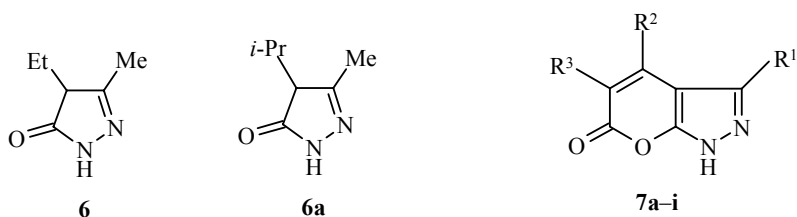
Ранее мы детально исследовали конденсации аминопиразолов с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, приводящие в зависимости от строения аминопиразолов к пиразолопиримидинам или пиразолопиримидинам [1, 2]. В настоящей работе мы исследовали возможность незамещенных в положении 1 5-оксипиразолов (пиразолонов-5) вступать в подобного рода конденсации.

Впервые 3,4-диметилпирано[2,3-*c*]пиразол-6-он (**3**) был получен Вольфом [3] при нагревании 3-метилпиразолона-5 с избытком ацетоуксусного эфира. Позднее получение и некоторые реакции (нитрование, хлорирование и бромирование) пирано[2,3-*c*]пиразол-6-онов, где синтез последних также осуществлялся по схеме Вольфа, были описаны в работе [4]. Авторы использовали в основном разнообразные пиразолоны-5 с различными заместителями в положении 1, а в качестве  $\beta$ -кетокислот — только ацето- и бензоилуксусный эфиры.



В настоящей работе мы исследовали поведение незамещенных в поло-  
444

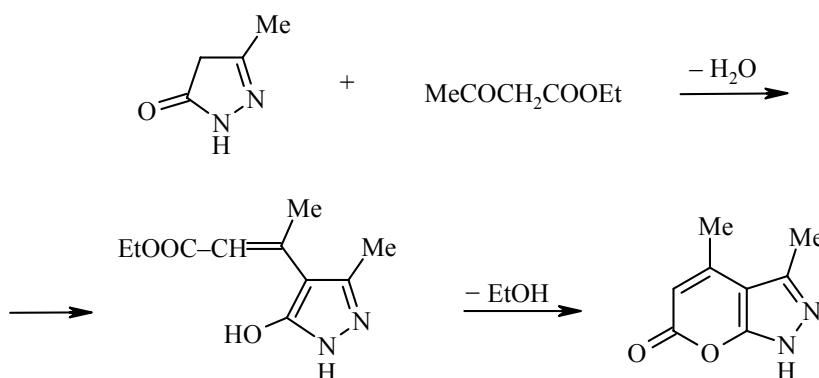
жении 1 5-оксипиразолов (пиразолонов-5) и разнообразных  $\beta$ -кетозэфиров в подобного рода конденсациях. Реакция между ацетоуксусным эфиром (1) и 3-метилпиразолоном-5 (2) могла пойти по нескольким путям (I, II или III). Соединение 5 в данных условиях не образовывалось. 3,6-Диметилпиразол-4-он 5, полученный по другой схеме, имел иные характеристики, его структура была строго доказана [5]. Проблема выбора между структурами 3 и 4 была решена анализом спектров ЯМР  $^1\text{H}$  – продукт конденсации действительно отвечал структуре 3, что согласуется с данными [3, 4]. Для окончательного решения этого вопроса мы попытались ввести в эту конденсацию 3-метил-4-этил- и 4-изопропил-3-метилпиразолоны-5 (6 и 7). В этих случаях реакция могла пойти лишь по пути II, так как в обоих пиразолонах положение 4 занято. Однако конденсации не наблюдалось и пиразолоны 6 и 6a возвращались из реакции неизменными.



7 a R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = H; b R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me; c R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = Et; d R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = *n*-Pr; e R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = H; f R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H; g R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>COOEt; h R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = H; i R<sup>1</sup> = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = H

Таким образом, реакция идет с участием свободного положения 4 и кислородной функции в положении 5, причем группа NH в положении 1 не затрагивается.

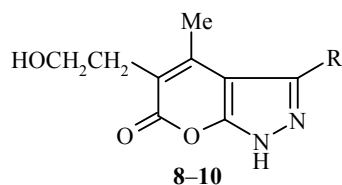
Как было показано [3], первой стадией реакции является конденсация с отщеплением воды и участием группы CH<sub>2</sub> пиразолона-5. В дальнейшем отщепляется молекула спирта и образуется пиранопиразол-6-он.



Мы вводили в реакцию 3-метил-, 3-фенил- и 3-*n*-метоксифенилпиразолоны-5; в качестве  $\beta$ -кетозэфиров использовали ацетоуксусный, метилацетоуксусный, этилацетоуксусный, пропилацетоуксусный, изопропилацетоуксусный, бензоилацетоуксусный, *n*-метоксибензоилацетоуксусный, ацетилянтарный эфиры и  $\alpha$ -ацетилбутиролактон. Во всех случаях конденсацию проводили однотипно – нагреванием при температуре бани 145–190 °С (см. экспериментальную часть) в течение 2–4 ч с образованием продуктов

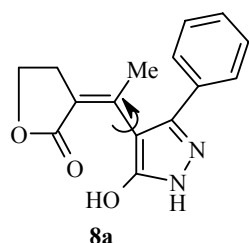
**7a–i.** Выходы от 20 до 90% (особенно низкие выходы отмечены для бензоилуксусного эфира). Заместители в ацетоуксусном эфире заметно ухудшали выход: для изопропилацетоуксусного эфира вообще не удалось выделить чистое вещество, хотя, по данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , оно присутствовало в смеси. Это, по-видимому, связано с пространственными затруднениями при конденсации. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  достаточно информативны. Протон в положении 5 ядра пирана давал синглет в области 5.8–5.9 м. д. со сверхтонким расщеплением 1.1 Гц на соседней группе  $\text{CH}_3$  в положении 4, которая, в свою очередь, расщеплялась в дублет с  $J = 1.1$  Гц. Таким образом, у 5-незамещенных соединений можно всегда отнести сигналы групп  $\text{CH}_3$  в положениях 3 и 4, находящиеся рядом в области 2.5–2.3 м. д. Все пиранопиразолы давали отрицательную реакцию с  $\text{FeCl}_3$ , в то время как все оксипиразолы окрашивались в водно-спиртовом растворе  $\text{FeCl}_3$  в темно-коричневый цвет.

Необычно вступал в реакцию с 3-фенил- и 3-*n*-метоксифенилпиразолонами-5  $\alpha$ -ацетилбутиролактон. При конденсации в стандартных условиях (170 °С, 3 ч) 3-фенилпиразолона-5 и 3-*n*-метоксифенилпиразолона-5 с  $\alpha$ -ацетилбутиролактоном в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений отмечен аномально высокий химический сдвиг триплета для группы  $\text{OCH}_2$  (~4.15 м. д.), в то время как в спиртах с ожидаемыми структурами **8** и **9** сдвиг группы  $\text{CH}_2\text{O}$  находится в области ~3.5 м. д.

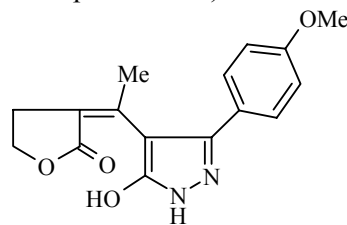


**8** R = Ph; **9** R = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **10** R = Me

В спектре соединения **10** химический сдвиг находится при 3.48 м. д. (см. экспериментальную часть). При ацилировании же группы OH спиртов этот сигнал сдвигается в слабое поле на ~0.5–0.8 м. д., что позволило предположить для соединений **8** и **9** альтернативные структуры **8a** и **9a**, в пользу которых свидетельствует наличие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  слабых сигналов в области 10 и 12 м. д. (протоны NH и фенольной OH групп) и отсутствие сигнала спиртовой группы OH в области 3–5 м. д. (для соединения **10** сигнал протона группы OH находится в области 4.4 м. д.). Кроме того, соединения **8a** и **9a** давали положительную реакцию с  $\text{FeCl}_3$  (появление темно-коричневого окрашивания).



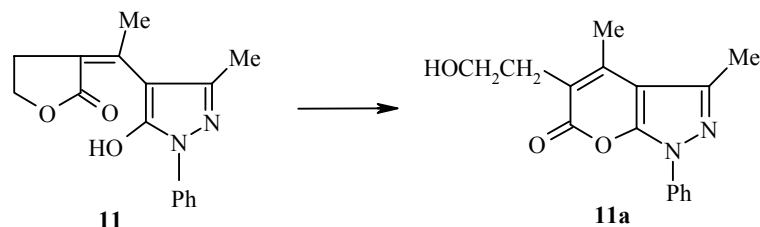
**8a**



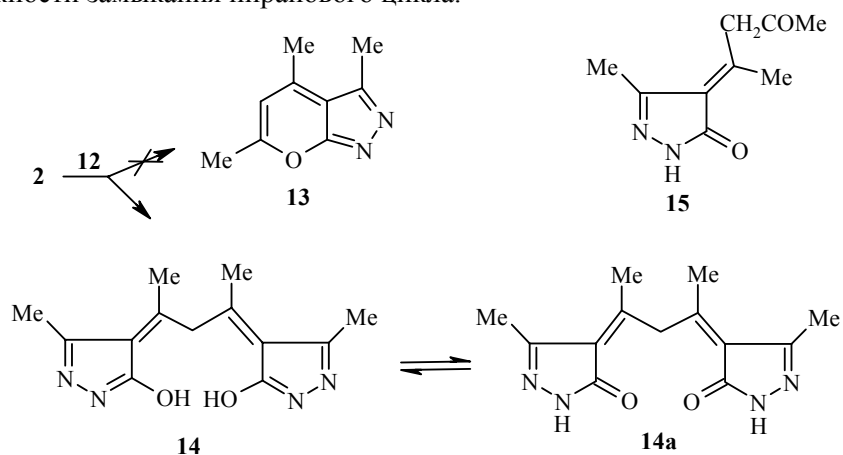
**9a**

Однако в масс-спектре соединения **8a** имеется интенсивный пик  $[\text{M}-31]^+$  (второй по интенсивности после  $[\text{M}]^+$ ), соответствующий  $[\text{M}-$

$\text{CH}_2\text{OH}]^+$ , что нехарактерно для бутиролактонов. В связи с этим был снят масс-спектр модельного соединения **11** с доказанной структурой, в котором также наблюдался интенсивный пик  $[\text{M}-31]^+$ . Дальнейшие исследования показали, что при нагревании до  $180^\circ\text{C}$  соединение **11** перегруппировывается в **11a** и эта перегруппировка, происходящая в ионизационной камере в условиях прямого ввода за счет высокой температуры ( $300^\circ\text{C}$ ), и является причиной появления иона  $[\text{M}-31]^+$ .



При выяснении условий возможной перегруппировки пиразололактона **8a** в пиранопиразол **8** мы обнаружили, что перегруппировка частично происходит при  $280^\circ\text{C}$ , так как в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  полученного продукта реакции помимо сигналов исходного **8a** (см. экспериментальную часть) появлялись сигналы, отвечающие структуре **8**: 3.60 (т,  $\text{OCH}_2$ ), 2.71 (т,  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (с,  $\text{CH}_3$ ), 7.50–7.38 м. д. (м,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Причиной остановки конденсации на первой стадии (**8a** и **9a**) являются пространственные затруднения из-за объемного заместителя в положении 3 ядра пиразолона, что приводит к повороту по оси  $\text{C}-\text{C}$ , удалению группы  $\text{OH}$  от фрагмента  $\text{O}-\text{CO}$  и невозможности замыкания пиранового цикла.



Конденсация ацетилацетона **12** с пиразолоном **2** могла привести к пиранопиразолу **13**, однако нагревание до кипения пиразолона **2** с избытком **12** в течение 6 ч привело только к продукту конденсации двух молекул пиразолона с одной молекулой ацетилацетона и образованием соединения **14**. Интересно, что продукт моноконденсации **15** выделить не удалось, несмотря на избыток ацетилацетона. Продукт конденсации **14a** (полученный ранее в работе [3]) не растворялся в щелочи, но и не имел полос поглощения в области  $1620\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре и, таким образом, не содержал группы  $\text{C}=\text{O}$ . Это может быть объяснено его существованием

в таутомерной форме **14**, которой хорошо соответствует спектр ЯМР  $^1\text{H}$ . Гидроксильные группы в соединении **14**, по-видимому, не обладают достаточной кислотностью, отсюда нерастворимость его в щелочах. Однако вещество дает положительную реакцию с  $\text{FeCl}_3$  (темно-коричневое окрашивание). Пиразолон **2** не реагировал при нагревании с дибензоилметаном при  $160^\circ\text{C}$  в течение 3 ч и был выделен из реакции неизменным.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ ; внутренний стандарт ТМС. УФ спектры регистрировали на приборе Specord M-40 в спирте, ИК спектры – на приборе Perkin–Elmer в КВр.

**Синтез пирано[2,3-с]пиразол-6-онов** (общая методика). Нагревают 0.05 моль пиразолон-5 и 0.055 моль соответствующего  $\beta$ -кетозфира в 50 мл колбе на металлической бане 2–4 ч до  $150\text{--}190^\circ\text{C}$ , отгоняя отщепляющиеся воду и спирт. После охлаждения колбы добавляют 20 мл этилацетата и нагревают 15 мин до кипения. Реакционную массу охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок и перекристаллизовывают из соответствующего растворителя.

**3,4-Диметилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7a)**. Нагревают 2 ч при  $145\text{--}155^\circ\text{C}$ , выход 78%, т. пл.  $252^\circ\text{C}$  (в запаянном капилляре) (из 60% спирта). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1520, 1610, 1700 ( $\text{C}=\text{O}$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 227 (3.31), 299 (4.26). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.47 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -3); 2.36 (3H, д,  $J = 1.1$ ,  $\text{CH}_3$ -4); 5.8 (1H, кв,  $J = 1.1$ , H-5); 12.9 (1H, ш. с, NH). Реакция с  $\text{FeCl}_3$  отрицательная (т. пл.  $245^\circ\text{C}$  [4]).

**3,4,5-Триметилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7b)**. Нагревают 3 ч при  $180^\circ\text{C}$ , выход 65%, т. пл.  $257^\circ\text{C}$  (в запаянном капилляре) (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1540, 1610, 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 223 (3.65); 231 (3.65); 282 (4.38). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.98 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -5); 2.34 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -4); 2.49 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -3); 12.7 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 60.3; H 5.8; N 15.9;  $[\text{M}]^+$  178.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 60.7; H 5.6; N 15.9;  $[\text{M}]^+$  178. Реакция с  $\text{FeCl}_3$  отрицательная.

**3,4-Диметил-5-этилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7c)**. Нагревают 3 ч при  $180^\circ\text{C}$ , выход 42%, т. пл.  $206^\circ\text{C}$  (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1535, 1610, 1715 ( $\text{C}=\text{O}$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 220 (3.49); 228 (3.44); 296 (4.11). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.03 (3H, т,  $\text{CH}_3$ -5); 2.32 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -4); 2.49 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -3); 2.52 (2H, к,  $\text{CH}_2$ -5); 12.7 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 62.1; H 6.3; N 15.1;  $[\text{M}]^+$  192.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 62.5; H 6.3; N 14.6;  $[\text{M}]^+$  192. Реакция с  $\text{FeCl}_3$  отрицательная.

**3,4-Диметил-5-пропилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7d)**. Нагревают 3 ч при  $180^\circ\text{C}$ , выход 43%, т. пл.  $182^\circ\text{C}$  (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1540, 1610, 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 231 (3.59); 303 (4.19). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.96 (3H, т,  $\text{CH}_3$ -5); 1.43 (2H, м,  $\text{CH}_2$ -5- $\beta$ ); 2.36 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -4); 2.44 (2H, т,  $\text{CH}_2$ -5- $\alpha$ ); 2.52 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -3); 12.7 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 64.1; H 6.7; N 13.6.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 64.4; H 6.5; N 13.3. Реакция с  $\text{FeCl}_3$  отрицательная.

**3,4-Диметил-5- $\beta$ -оксиэтилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (10)**. Нагревают 3 ч при  $175^\circ\text{C}$ , выход 60%, т. пл.  $282\text{--}284^\circ\text{C}$  (в запаянном капилляре) (из этанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1535, 1610, 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 227 (3.48); 266 (3.62); 303 (4.12). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -3); 2.52 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -4); 2.63 (2H, т,  $\text{CH}_2$ -5- $\alpha$ ); 3.48 (2H, т,  $\text{CH}_2$ -O-5- $\beta$ ); 12.85 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 57.2; H 5.7; N 13.4.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 57.7; H 5.7; N 13.5. Реакция с  $\text{FeCl}_3$  отрицательная.

**3-Метил-4-фенилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7e)**. Нагревают 3 ч при  $155^\circ\text{C}$ , выход 21%, т. пл.  $192\text{--}194^\circ\text{C}$  (из 50% уксусной кислоты). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1510, 1595, 1670, 1730 ( $\text{C}=\text{O}$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 257 (3.81); 312 (4.04). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.09 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -3); 5.86 (1H, с, H-5); 7.52 (5H, с,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 13.0 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 68.7; H 4.6; N 12.3.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 69.0; H 4.4; N 12.4.

**3-Метил-4-*n*-метоксифенилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7f)**. Нагревают 3 ч при  $155^\circ\text{C}$ , выход 17%, т. пл.  $195\text{--}197^\circ\text{C}$  (из 70% уксусной кислоты). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1510, 1585, 1685 ( $\text{C}=\text{O}$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 303 (4.24). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.14 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -3); 3.84 (3H, с, O- $\text{CH}_3$ ); 5.81 (1H, с, H-5); 7.17 (2H, д, *o*- $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.50 (2H, д, *m*- $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 13.0 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 66.1; H 4.6; N 10.7.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 65.6; H 4.7;

N 10.9. Реакция с FeCl<sub>3</sub> отрицательная.

**3,4-Диметил-5-карбэтоксиметилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7g).** Нагревают 2 ч при 175 °С, выход 29%, т. пл. 170–172 °С (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1580, 1610, 1695 (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 220 (3.65); 302 (4.19). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.20 (3H, т, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.44 (3H, с, CH<sub>3</sub>-4); 2.55 (3H, с, CH<sub>3</sub>-3); 3.52 (2H, с, CH<sub>2</sub>-5); 4.10 (2H, к, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 12.8 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 57.3; H 5.6; N 11.3. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 57.6; H 5.6; N 11.3. Реакция с FeCl<sub>3</sub> отрицательная.

**3-Фенил-4-метилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7h).** Нагревают 3 ч при 180 °С, выход 69%, т. пл. 194–195 °С (из этанола). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1510, 1590, 1690 (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 250 (3.98); 302 (4.18). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.14 (3H, д, *J* = 1.1, CH<sub>3</sub>-4); 5.83 (1H, к, *J* = 1.1, H-5); 7.35–7.42 (5H, м, H<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 69.1, H 4.4; N 12.1. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 69.0; H 4.4; N 12.0. Реакция с FeCl<sub>3</sub> отрицательная (т. пл. 190 °С [4]).

**3-*n*-Метоксифенил-4-метилпирано[2,3-с]пиразол-6-он (7i).** Нагревают 3 ч при 160 °С, выход 86%, т. пл. 231–233 °С (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1525, 1600, 1710 (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 229 (4.19); 250 (4.03); 307 (4.40). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.12 (H, д, *J* = 1.1, CH<sub>3</sub>-4); 3.84 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.86 (1H, к, *J* = 1.1, H-5); 2.12 (2H, д, *m*-H<sub>аром</sub>); 7.9 (2H, д, *J* = 6, *o*-H<sub>аром</sub>); 11.8 (1H, оч. ш. с, NH). Найдено, %: C 66.1; H 4.8; N 11.2. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 65.6; H 4.7; N 10.9. Реакция с FeCl<sub>3</sub> отрицательная.

**4,5-Дигидро-3-[1-(5-гидрокси-3-фенил-1H-пиразол-4-ил)этилиден]фуранон-2 (8a).** Нагревают 3 ч при 170 °С, выход 69%, т. пл. 282–284 °С (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1515, 1630, 1710 (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 235 (4.48); 250 (4.42); 290 (4.33). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.29 (3H, с, CH<sub>3</sub>-4); 2.60 (2H, т, CH<sub>2</sub>-5- $\alpha$ ); 4.14 (2H, т, CH<sub>2</sub>-5- $\beta$ ); 7.35–7.42 (5H, м, H<sub>аром</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 270 [M]<sup>+</sup> (100); 255 (51); 239 [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OH] (88); 211 (74); 77 (68). Найдено, %: C 66.7; H 5.4; N 10.4. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 66.7; H 5.4; N 10.4. Реакция с FeCl<sub>3</sub> отрицательная.

**4,5-Дигидро-3-[1-[5-гидрокси-3-(4-метоксифенил)-1H-пиразол-4-ил]этилиден]-фуранон (9a).** Нагревают 3 ч при 170 °С, выход 59%, т. пл. 273–275 °С (из этилацетата). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1500, 1525, 1610, 1635, 1710 (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 251 (4.05); 286 (3.90). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.29 (3H, с, CH<sub>3</sub>-4); 2.59 (2H, т, CH<sub>2</sub>-5- $\alpha$ ); 3.78 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.13 (2H, т, CH<sub>2</sub>-5- $\beta$ ); 6.98 (2H, д, *m*-H<sub>аром</sub>); 7.37 (2H, д, *o*-H<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 64.0; H 5.3; N 9.4. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 64.0; H 5.3; N 9.3. Реакция с FeCl<sub>3</sub> положительная.

**2,4-Бис(3-метил-5-оксопиразол-4-илиден)пентандилен (14).** Смесь 2.94 г (0.03 моль) 3-метилпиразолона-5 и 4 г (0.04 моль) ацетилацетона нагревают на металлической бане 6 ч при 140 °С, отгоняя отщепляющуюся воду. В процессе нагревания добавляют порциями еще 2 г ацетилацетона. Реакционную массу охлаждают и нагревают до кипения со смесью 10 мл бензола и 4 мл гексана. Осадок отфильтровывают и промывают гексаном, а затем для очистки от окрашенных примесей нагревают до кипения с 10 мл ацетона, снова отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2.6 г (67%) соединения **14** с т. пл. 232–234 °С (в запаянном капилляре). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1270, 1450, 1505, 1530, 1600, 2800–3180. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.79 (3H, с, CH<sub>3</sub>-алиф.); 1.98 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2.31 (3H, с, CH<sub>3</sub> пиразола); 11.5 (1H, ш. с, OH). Найдено, %: C 60.1; H 6.3; N 21.5. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 60.0; H 6.15; N 21.5. Реакция с FeCl<sub>3</sub> положительная (т. пл. 206 °С [3]).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, В. И. Сорокин, *XГС*, 1555 (2002).
2. Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, В. И. Сорокин, *XГС*, 1080 (2003).
3. L. Wolf, *Ber.*, **38**, 3036 (1905).
4. M. A. Khan, A. G. Cosenza, *J Heterocycl. Chem.*, **19**, 1077 (1982).
5. M. A. Khan, M. C. Pogotto, G. P. Ellis, *Heterocycles*, **6**, 983 (1977).

Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550, Россия  
e-mail: intelbioscan@mtu-net.ru

Поступило в редакцию 01.03.2002  
После доработки 04.12.2004