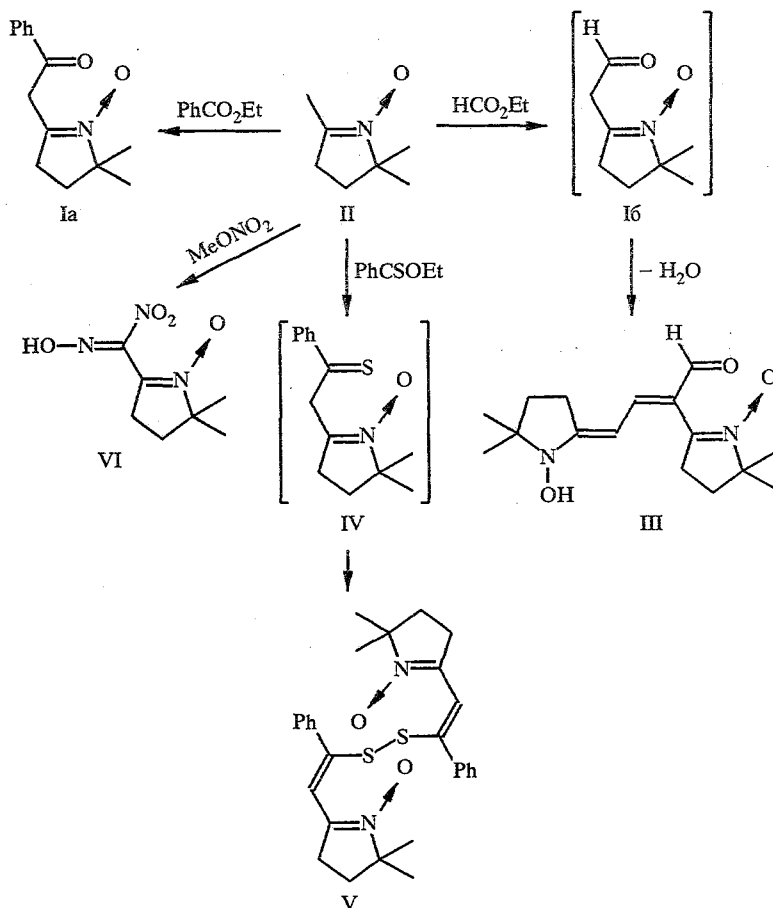


В. А. Резников, Л. Б. Володарский

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
5,5-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНАЦИЛПИРРОЛИН-1-ОКСИДА —
ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОГО β -ОКСОНИТРОНА —
С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Изучено взаимодействие 2,5,5-триметилпирролин-1-оксида с этилформиатом, этилтиобензоатом и метилнитратом. Показано, что реакция 5,5-диметил-2-фенацилпирролин-1-оксида с метилмагниййодидом и фениллитием происходит по нитронной группе с сохранением карбонильной группы, приводя после окисления к нитроксильным радикалам ряда пирролидина. При взаимодействии того же N-оксида с азотистыми бинуклеофилами происходит рециклизация с образованием производных изоксазола и пиразола.

Ранее нами было показано, что β -оксонитроны, в молекулах которых имеются два электрофильных центра, являются интересными синтонами, в частности для получения стабильных нитроксильных радикалов. На примере экзоциклических β -оксонитронов ряда 3-имидазолин-3-оксида и эндоциклических — производных 1-пирролин-1-оксида — показано, что направление реакции с нуклеофильными реагентами зависит от топологии оксонитронной группы [1, 2]. Целью настоящей работы является изучение взаимодействия



экзоциклических β -оксонитронов — производных 1-пирролин-1-оксида (I) — с нуклеофильными реагентами.

5,5-Диметил-2-фенацил-1-пирролин-1-оксид (Ia) получают взаимодействием триметилпирролиноксида (II)^а с этилбензоатом в присутствии NaH [3]. Нами было показано, что эта реакция протекает и в присутствии диизопропиламида лития (LDA), приводя к тому же соединению Ia с выходом ~50%. Осуществить взаимодействие нитрона II с диэтилкарбонатом или этил-N,N-диметилкарбаматом в присутствии LDA или NaH не удается. При взаимодействии соединения II с этилформиатом в этих условиях образуется альдегид Ib, однако выделить его в индивидуальном аналитически чистом виде также не удалось, поскольку при нагревании или при хроматографировании на силикагеле он с высоким выходом превращается в «димер» III. Согласно данным элементного анализа, соединение III не является продуктом окислительной димеризации (ср. [4]), а образуется в результате конденсации двух молекул альдегида с отщеплением молекулы воды. На основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединению III приписана указанная в схеме структура.

β -Тиоксонитрон (IV), образующийся при взаимодействии II с О-этилтибензоатом, неустойчив и легко превращается в дисульфид V в процессе выделения (ср. [5]).

Единственным продуктом, который удалось выделить в результате реакции нитрона II с метилнитратом в присутствии LDA, является нитрооксим (VI). Удвоенный набор сигналов в спектре ЯМР ^{13}C соединения VI свидетельствует о том, что это соединение существует в виде смеси E- и Z-изомеров.

Одним из методов трансформации эндоциклической β -оксонитронной группировки в оксонитрокислую группу является взаимодействие с магнием- или литийорганическими соединениями [1]. Ранее нами было показано, что при действии избытка метилмагниййодида на оксонитрон VII происходит присоединение по нитронной группе с образованием гидроксиламинкетона VIII; реакция же производного 3-имидазолин-3-оксида (IX) с метилмагниййодидом в этих условиях не происходит. Различное поведение оксонитронов VII и IX связано, по-видимому, с пространственной затрудненностью нитронной группы в составе молекулы последнего [2]. В настоящей работе показано, что менее пространственно-затрудненный пирролин Ia медленно реагирует как с метилмагниййодидом, так и с фениллитием. Реакция протекает с сохранением карбонильной группы, и после окисления были выделены нитрооксильные радикалы Xa, б соответственно. Интересно отметить, что в ИК-спектрах соединений Xa, б (раствор в CCl_4) наблюдаются по две полосы карбонильной группы при 1670 и 1680 или 1685 cm^{-1} соответственно. В ИК-спектре соединения Xa в КВг содержится одна полоса карбонильной группы при 1680 cm^{-1} , что, очевидно, связано с затрудненностью вращения вокруг одинарной связи C—C, вызванной стерическими особенностями молекулы.

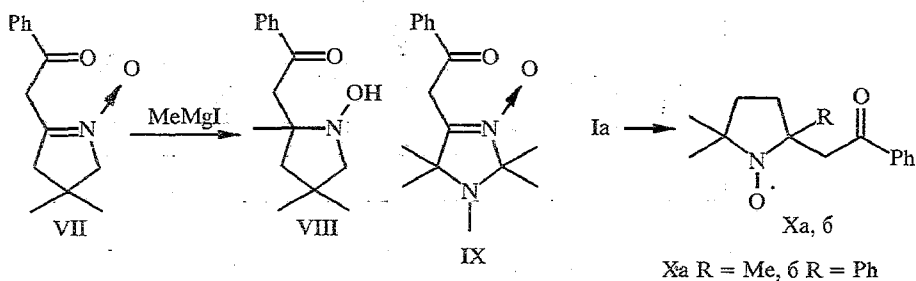


Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			Т _{пл} , °С, растворитель	ИК спектр (КВг), ν , см ⁻¹	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ)	Выход, %
		С	Н	Н				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Іб	C ₈ H ₁₃ NO ₂					1550, 1600 (O=C—C=C—N)	233 (3,76), 297 (4,08)	50
ІІІ	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>66,0</u> 65,8	<u>8,4</u> 8,2	<u>9,6</u> 9,6	140...142, гептан—этилацетат	1550, 1630 (O=C—C=C—N)	258 (3,62), 339 (4,50)	50*
V	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₂ S ₂ * ²	<u>68,0</u> 68,3	<u>6,7</u> 6,5	<u>5,7</u> 5,7		1480, 1495 (C=C—S)	248 (4,19), 343 (4,40)	20*
VI	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₄	<u>41,8</u> 41,8	<u>5,7</u> 5,5	<u>20,9</u> 20,9	116...117, этанол	1550, 1565 (C=N)	276 (3,72)	30
Ха	C ₁₅ H ₂₀ NO ₂	<u>73,0</u> 73,2	<u>8,4</u> 8,1	<u>5,7</u> 5,7	72...74, гексан	1680 (C=O)	244 (4,15)	30
Xб	C ₂₀ H ₂₂ NO ₂	<u>77,6</u> 77,9	<u>6,9</u> 7,1	<u>4,5</u> 4,5	Масло	1670, 1685 (C=O)* ³	246 (4,06)	40
XI	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	<u>68,6</u> 68,4	<u>7,1</u> 7,3	<u>11,1</u> 11,4	123...125* ⁴	1610, 1630 (C=C, C=N)	240 (2,40)	90
XIIa	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₂	<u>68,3</u> 68,6	<u>6,9</u> 6,9	<u>11,2</u> 11,4				
					109...111, гексан		247 (4,10)	85

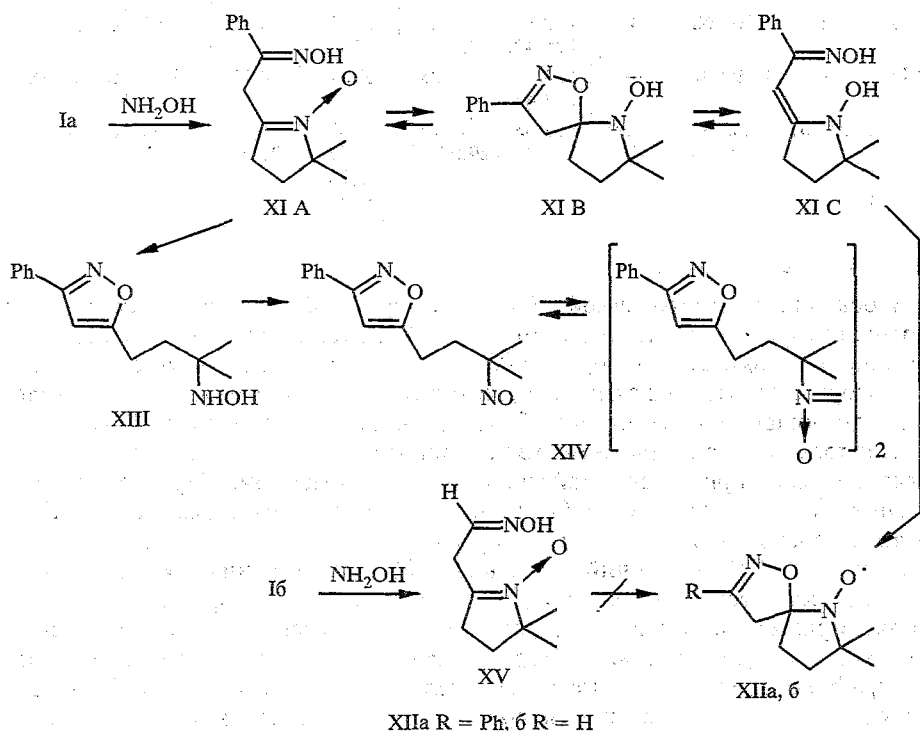
1	2	3	4	5	6	7	8	9
XIII	$C_{14}H_{18}N_2O_2$	<u>68,4</u> 68,4	<u>7,4</u> 7,3	<u>11,6</u> 11,4	127...128, этанол	1575, 1600 (C=C, C=N)	244 (4,17)	75
XIV	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	<u>68,6</u> 68,8	<u>6,3</u> 6,5	<u>11,4</u> 11,4	82...84, метанол	1575, 1600 (C=C, C=N)	242 (4,17)	75
XV	$C_8H_{14}N_2O_2$	<u>56,3</u> 56,4	<u>8,2</u> 8,2	<u>16,2</u> 16,5	131...133, этилацетат	1655 (C=N)	237 (4,02)	70
XVIa	$C_{20}H_{23}N_3O$	<u>74,7</u> 74,8	<u>7,2</u> 7,2	<u>13,0</u> 13,1	134...136, этанол	1500, 1550, 1600 (C=C, C=N)	262 (4,03)	90
XVIб	$C_{14}H_{19}N_3O$	<u>68,7</u> 68,6	<u>7,6</u> 7,8	<u>17,0</u> 17,2	116...117, $CHCl_3$	1560 (C=C, C=N)	252 (4,16)	90
XVIIa	$C_{20}H_{21}N_3O$	<u>75,4</u> 75,2	<u>6,8</u> 6,6	<u>13,2</u> 13,2	120...122, гептан-этилацетат	1540, 1595 (C=C, C=N)	263 (4,23)	80
XVIIб	$C_{14}H_{17}N_3O$	<u>69,0</u> 69,2	<u>7,2</u> 7,0	<u>17,3</u> 17,3	120...121, этилацетат	1565, 1580 (C=C, C=N), 3290 (NH)	254 (4,31)	75

*₂ В расчете на пирролин 2.
*₃ Найдено, % / Вычислено, % (S) 13,2/13,0, молекулярная масса (осмометрически в $CHCl_3$) 485/492.
*₃ В растворе CCl_4 .
*₄ Хроматографическая очистка.

Спектры ЯМР производных пирролина

Соединение	^{13}C					^1H			Растворитель
	C-2	C-3, C-4	C-5	$(\text{CH}_3)_2$	R-2	$(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	R-2	
III	141,10, 152,63	24,46, 27,94, 32,02, 33,38	71,30, 72,97	24,97, 25,07	103,73 ($\text{C}=\text{CH}$), 111,02 ($\text{C}=\text{CH}$), 133,06 ($\text{CH}=\text{CN}$), 172,56 ($\text{CH}=\text{O}$)	1,27 (6H, c), 1,31 (6H, c)	1,90 (2H, т, $J = 6,5$ Гц), 2,00 (2H, т, $J = 6,5$ Гц), 2,59 (2H, т, $J = 7,5$ Гц), 2,88 (2H, т, $J = 7,5$ Гц)	6,51, 6,58 (2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J_{\text{AB}} = 16$ Гц), 7,87 (1H, c, $\text{CH}=\text{O}$), 14,0 (1H, уш. с, OH)	CDCl_3
V	139,30, 139,50	26,17, 27,11, 32,55, 32,78	72,49, 72,73	25,19, 25,31	127,82...129,70 (м, Ph), 142,28, 143,39 ($\text{C}=\text{C}-\text{S}$), 128,17 ($\text{CH}=\text{CS}$)	1,26 (6H, c), 1,29 (6H, c)	1,7...3,0 (8H, м)	7,0...7,6 (12H, Ph ₂ , $\text{CH}=\text{O}$)	CDCl_3
VI	126,35, 126,72	24,23, 24,93, 31,50, 32,70	74,43, 76,56	24,53, 24,78	146,40	1,31 (6H, c)	2,2 (2H, м), 2,9 (2H, м)	13,21 (1H, уш. с, OH)	$\text{DMSO}-\text{D}_6$
XI	148,46	25,88, 28,53	75,39	25,69	32,98 (CH_2), 153,01 ($\text{C}=\text{N}$), 129,21, 129,62, 130,140 (Ph)	1,36 (6H, c)	1,97 (2H, т, $J = 7,5$ Гц), 2,54 (2H, т, $J = 7,5$ Гц)	3,92 (2H, уш. с), 7,3...7,7 (5H, м, Ph)	CD_3OD
XV	138,55	23,79, 26,79, 27,31, 31,61	72,55, 72,71	25,00	31,61 (CH_2), 143,26, 143,94 ($\text{CH}=\text{N}$)	1,21 (6H, c)	1,9 (2H, м), 2,5 (2H, м)	6,74 (1H, т, $J = 5$ Гц), 7,34 (1H, т, $J = 5,5$ Гц), 11,7 (1H, уш. с, OH), 3,19 (2H, д, $J = 5,5$ Гц), 3,29 (2H, д, $J = 5$ Гц)	$\text{DMSO}-\text{D}_6$

Взаимодействие экзоциклических β -оксонитронов с азотистыми бинуклеофилами является другим методом для превращения нитронной группы в нитроксильную [2]. При взаимодействии оксонитрона Ia с гидроксиламином образуется оксим (XI). Ранее нами было показано, что соответствующий продукт взаимодействия с гидроксиламином соединения IX в растворе ДМСО существует в виде смеси двух таутомерных форм — нитроноксимной (А) и спиробициклической (В) [2]. По данным спектров ЯМР, соединение XI существует в метанольном растворе в несопряженной нитроноксимной таутомерной форме А.



Окисление оксима XI MnO_2 гладко приводит к спиробициклическому нитроксильному радикалу XIIa. При попытке перекристаллизации оксима XI из этанола происходит его превращение в продукт XIII, который, по данным элементного анализа, является изомером XI, однако при окислении MnO_2 образует не нитроксильный радикал XII, а бесцветное диамагнитное соединение XIV, растворы которого окрашены в голубой цвет, что связано, очевидно, с наличием нитрозогруппы в молекуле. Данные спектров ЯМР соединений XIII и XIV показывают, что эти соединения являются производными изоксазола. Следует отметить, что образование спиробициклического радикала XIIa при окислении оксима XI, как и его рециклизация, происходит с участием спиробициклической таутомерной формы XI B. Взаимодействие альдегида Ib с гидроксиламином приводит к оксиму (XV), который, по данным спектров ЯМР 1H и ^{13}C , существует в несопряженной таутомерной форме типа А в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении ~1 : 1. В частности, в спектре ПМР наблюдаются два триплета альдоксимного протона при 7,33 и 6,7 м. д., а в спектре ЯМР ^{13}C — два сигнала оксимного атома углерода при 143,94 и 143,26 м. д., а также два сигнала атома C-5 при 72,71 и 72,55 м. д. Выделить соответствующий спиробициклический радикал при окислении оксима XV не удастся.

На основании спектров ЯМР соединения XVIa, образующегося при взаимодействии Ia с фенилгидразином, можно было полагать, что это соединение существует в сопряженной енгидразинонитронной (В) или

Таблица 3

Спектры ЯМР ^{13}C производных пиразола и изоксазола

Соединение	C-3	C-4	C-5	3-Ph	(CH ₂) ₂	(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	Растворитель
XIII	161,66	98,75	174,91	126,41, 128,93, 129,85	21,23, 35,64	24,16	55,69	DMSO-D ₆
XIV*	163,95	100,32	174,98	127,74, 130,01, 131,14	22,39, 35,65	20,97	99,29	CD ₃ OD
XVIa	151,42	102,68	144,93	139,82, 133,22, 125,42...128,98	21,03, 37,41	23,98	56,83	CDCl ₃
XVIб	—	99,91	—	124,86, 127,05, 128,45	37,90	24,17	56,93	DMSO-D ₆
XVIIa	151,51	102,79, 98,20	143,96, 143,66	139,63, 133,14, 125,3...129,07	23,82, 24,02, 36,23, 36,65	20,68, 21,35	79,02	CDCl ₃

* Соотношение мономер—димер 1 : 9.

енгидроксиламиногидразонной (С) таутомерной форме, что находится в противоречии с УФ спектром этого соединения, в котором наблюдается поглощение с λ_{max} 266 нм ($\lg \epsilon = 4,03$), в то время как исходный оксонитрон Ia, который также существует преимущественно в енолизированном виде, имеет поглощение в значительно более длинноволновой области [3].

Аналогичные спектральные характеристики имеет и соединение XVIб, образующееся при взаимодействии Ia с гидразином. При окислении соединений XVI образуются бесцветные диамагнитные соединения XVII. Раствор соединения XVIIa в хлороформе окрашен в зеленый цвет, соединения XVIIб — в синий. По данным ТСХ, соединения XVII состоят из двух компонентов, причем один из них окрашен, а другой бесцветен. Хроматографирование в двух направлениях показывает, что эти компоненты находятся в равновесии, которое устанавливается в процессе хроматографирования. Эти данные свидетельствуют о том, что XVII — это нитрозосоединения, димерные в кристаллическом состоянии, а в растворе

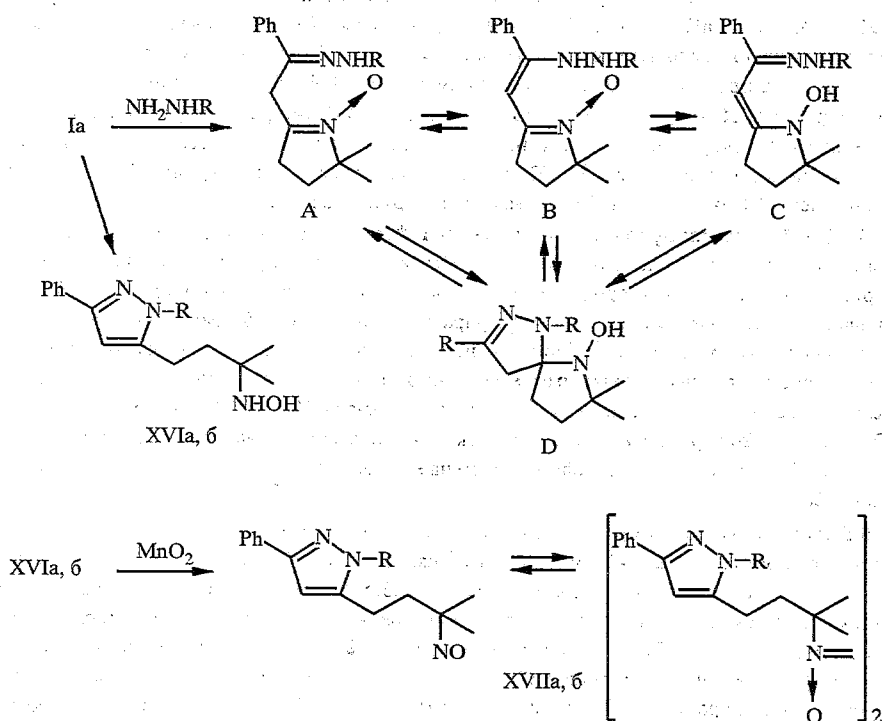
Таблица 4

Спектры ПМР производных пиразола и изоксазола

Соединение	CH=	CH ₂ CH ₂	(CH ₃) ₂	3-Ph	Растворитель
XIII	6,75 (1H, c)	1,75 (2H, м), 2,8 (2H, м)	1,02 (6H, c)	7,4...7,8 (5H, м)	DMSO-D ₆
XIV*	6,61 (1H, c)	2,5 (2H, м), 2,7 (2H, м)	1,21 (6H, c), 1,68 (6H, c)	7,4...7,8 (5H, м)	CD ₃ OD
XVIa	6,54 (1H, c)	1,76 (2H, м), 2,63 (2H, м)	1,02 (6H, c)	7,3...7,9 (10H, м)* ²	CDCl ₃
XVIб	6,43 (1H, c)	1,72 (2H, м), 2,60 (2H, м)	1,03 (6H, c)	7,3...7,8 (5H, м)* ³	DMSO-D ₆
XVIIa	6,53 (1H, c), 6,59 (1H, c)	2,35 (2H, м), 2,53 (2H, м)	1,10 (6H, c), 1,46 (6H, c)	7,4...7,9 (5H, м)	CDCl ₃
XVIIб	6,47 (1H, c)	2,4 (4H, м)	1,16 (6H, c), 1,59 (6H, c)	7,3...7,8 (5H, м)* ³	DMSO-D ₆

* Соотношение мономер—димер 1 : 9.

*² 1,3-Ph₂.*³ 12,4 (1H, уш. с, NH), XVIб; 12,65 (1H, уш. с, NH), XVIIб.



существующие в виде смеси мономера и димера. По данным спектров ПМР, содержание мономера в растворе CHCl_3 составляет ~15%. На основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединениям XVII приписано строение производных пиразола. Спектры ЯМР и УФ спектры соединений XVI и XVII близки, на основании чего соединениям XVI также было приписано строение производных пиразола.

В заключение отметим, что движущей силой обнаруженной нами ранее реакции рециклизации енаминокетонов — производных имидазолидина и β -оксонитронов ряда 3-имидазолин-3-оксида — в пирролины является гидролитическая лабильность гетероцикла имидазолидина, обусловленная наличием в нем двух атомов азота, расположенных у одного атома углерода [2, 6, 7, 8]. В результате реакции образуется гидролитически более устойчивый гетероцикл с одним атомом азота. Причина реализации найденной в настоящей работе реакции рециклизации производных пирролина заключается, по-видимому, в том, что в результате реакции образуются ароматические гетероциклические системы — изоксазола и пиразола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Spesord M-80 в таблетках KBr (концентрация 0,25%) и в растворах CCl_4 и CHCl_3 (концентрация 5%). УФ спектры измерены на спектрометре Spesord UV-vis в этаноле, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C — на приборе Bruker AC-200 при 300 K (концентрация растворов 5%). Величину химических сдвигов определяли относительно сигнала растворителя. Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице 1, данные спектров ЯМР — в таблицах 2—4.

2-(5,5-Диметилпирролин-1-оксид-2-ил)-4-(1-гидрокси-5,5-диметилпирролидин-2-илид-ен)-2-бутеналь (III). К смеси 3 г NaH (80% суспензия в силиконовом масле, 0,1 ммоль) и 5,7 г (70 ммоль) этилформиата в 50 мл абс. эфира добавляют по каплям при перемешивании и нагревании до кипения раствор 3 г (23,6 ммоль) пирролина II в 10 мл эфира в течение 30 мин.

Реакцию проводят в атмосфере аргона. Перемешивание продолжают 3 ч при кипячении и еще 10 ч при 20 °С. Избыток NaNH разлагают 5 мл метанола, добавляют 40 мл воды, водный слой отделяют, эфирный раствор экстрагируют 2 × 10 мл 3% NaOH. Объединенный водный раствор промывают эфиром (3 × 30 мл), подкисляют до pH 6 5% HCl, насыщают NaCl и экстрагируют CHCl₃ (5 × 25 мл). Экстракт сушат MgSO₄, раствор упаривают, остаток кристаллизуется при растирании с гексаном, осадок 5,5-диметил-2-(2-оксоэтил)пирролин-1-оксида 1б отфильтровывают, вес 1,8 г. При хроматографировании соединения 1б на силикагеле (элюент смесь CHCl₃—метанол, 30 : 1) выделяют соединение III.

Бис[2-(5-диметилпирролин-1-оксид-2-ил)-1-фенилэтен-1-ил]дисульфид (V) получают при взаимодействии пирролина II с этилтиобензоатом в условиях [3]. Из водного раствора тион IV экстрагируют при pH 7 хлороформом, предварительно насытив раствор NaCl. Экстракт упаривают, остаток растворяют в 40 мл эфира и экстрагируют 2% раствором NaOH в воде. Щелочную вытяжку промывают эфиром, нейтрализуют 5% HCl и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат MgSO₄, раствор упаривают, в остатке — тиокетон IV в виде легко окисляющегося красного масла. Соединение IV растворяют в 30 мл CHCl₃ и перемешивают с 5 г MnO₂ в течение 20 мин при 20 °С. Избыток окислителя отфильтровывают, раствор упаривают, дисульфид V выделяют хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент смесь CHCl₃—метанол, 30 : 1.

5,5-Диметил-(2-оксиминонитрометил)пирролин-1-оксид (VI). К раствору PhLi, приготовленному из 4,5 мл (42,5 ммоль) бромбензола и 0,6 г (85 ммоль) лития в 30 мл эфира, добавляют по каплям при перемешивании 5 мл (35,5 ммоль) диизопропиламина. Реакцию проводят в атмосфере аргона. Перемешивание продолжают 15 мин при 20 °С, реакционную смесь охлаждают до -10 °С и добавляют за один прием раствор 2,3 мл (35,5 моль) метилнитрата в 5 мл эфира. Перемешивание продолжают 30 мин без охлаждения, добавляют 15 мл воды, водный раствор отделяют, промывают 10 мл эфира и нейтрализуют 5% HCl. При встряхивании водного раствора с 15 мл CHCl₃ выпадает осадок соединения VI, который отфильтровывают после выдерживания смеси в течение 2 ч при 0 °С, промывают CHCl₃, сушат.

2,5,5-Триметил-2-фенацилпирролидин-1-оксид (Ха). К раствору метилмагниййодида, приготовленному из 0,36 г (15 ммоль) магния и 1,1 мл (10 ммоль) йодистого метила в 20 мл эфира, добавляют по каплям при перемешивании раствор 0,7 г (3 ммоль) пирролина Ia в 10 мл ТГФ. Перемешивание продолжают 72 ч при 20 °С, добавляют водный раствор NH₄Cl до образования раствора, органический слой отделяют, водный — экстрагируют эфиром. Объединенный экстракт сушат MgSO₄, осушитель отфильтровывают, к раствору добавляют 3 г MnO₂ и перемешивают 30 мин при 20 °С. Избыток окислителя отфильтровывают, раствор упаривают, соединение Ха выделяют хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент CHCl₃.

5,5-Диметил-2-фенацил-2-фенилпирролидин-1-оксид (Хб). К раствору фениллития, приготовленному из 0,34 г (48 ммоль) лития и 2,5 мл (24 ммоль) бромбензола в 20 мл эфира, добавляют по каплям при перемешивании раствор 0,7 г (3 ммоль) пирролина Ia в ТГФ. Реакцию проводят в атмосфере аргона. Перемешивание продолжают 2 ч при 20 °С, добавляют 10 мл воды, органический слой отделяют, водный — экстрагируют эфиром. Соединение Хб выделяют в указанных выше условиях, элюент для хроматографии — смесь гексана с этилацетатом, 10 : 1.

5,5-Диметил-2-(2-оксимино-2-фенилэтил)пирролин-1-оксид (XI). Раствор 0,5 г (2,2 ммоль) кетона Ia, 0,76 г (11 ммоль) хлоргидрата гидроксиламина и 0,36 г (6,5 ммоль) CH₃ONa в 15 мл метанола выдерживают 5 ч при 20 °С, упаривают. К остатку добавляют 10 мл насыщенного водного раствора NaCl, осадок оксима XI отфильтровывают, промывают водой, гексаном, сушат. Оксим XI может быть очищен хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент смесь CHCl₃—метанол, 20 : 1.

Нитроксильный радикал XIIa получают окислением 0,2 г оксима XI 1 г MnO₂ в 10 мл CHCl₃ в течение 10 мин.

При растворении оксима XI в кипящем этаноле и последующем охлаждении в осадок выпадает 5-(3-гидроксиламино-3-метилбутил)-3-фенилизоксазол (XIII). Соединение XIII образуется также в небольшом количестве при хроматографировании XI на силикагеле.

2-(2-Оксиминоэтил)-5,5-диметилпирролин-1-оксид (XV). К раствору гидроксиламина, приготовленному из 1,3 г (19 ммоль) хлоргидрата гидроксиламина и 0,6 г (11,4 ммоль) CH₃ONa в 20 мл метанола, добавляют 0,6 г (3,8 ммоль) альдегида 1б и выдерживают 1 ч при 20 °С. Раствор упаривают, к остатку добавляют 10 мл насыщенного раствора NaCl в воде и экстрагируют CHCl₃ (6 × 15 мл). Экстракт сушат MgSO₄, раствор упаривают, остаток кристаллизуется при растирании

с небольшим количеством смеси гексана с этилацетатом (3 : 1), осадок оксима XV отфильтровывают.

5-(3-Гидроксиамино-3-метилбутил)-1,3-дифенилпиразол (XVIa). К раствору 0,5 г (2,2 ммоль) кетона Ia в метаноле добавляют раствор 0,32 мл (3,3 ммоль) фенилгидразина в смеси 2 мл метанола и 2 мл воды, нейтрализованного CH_3COOH (pH 7) и оставляют смесь на 72 ч при 20 °С, упаривают. К остатку добавляют 5 мл воды и экстрагируют CHCl_3 (2×20 мл). Экстракт сушат, раствор упаривают, соединение XVIa выделяют хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент смесь CHCl_3 —метанол, 30 : 1.

5-(3-Гидроксиамино-3-метилбутил)-3-фенилпиразол (XVIb). Раствор 0,5 г (2,2 ммоль) кетона Ia и 1 мл гидразина в 10 мл метанола выдерживают 12 ч при 20 °С, упаривают. К остатку добавляют 10 мл насыщенного водного раствора NaCl и экстрагируют CHCl_3 (4×15 мл). При стоянии на холоду из экстракта выпадает осадок пиразола XVIb, который отфильтровывают, промывают гексаном.

5-(3-Нитрозо-3-метилбутил)-1,3-дифенилпиразол (XVIIa). Раствор 0,2 г пиразола XVIa в CHCl_3 перемешивают с 2 г MnO_2 в течение 30 мин, избыток окислителя отфильтровывают, раствор упаривают. Нитрозосоединение XVIIa очищают хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент смесь CHCl_3 —метанол, 30 : 1.

В аналогичных условиях при окислении соединений XIII и XVIb получают нитрозосоединения XIV и XVIIb, а при окислении оксима XI — нитроксильный радикал XIIa.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников В. А., Володарский Л. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 2. — С. 390.
2. Резников В. А., Володарский Л. Б. // ХГС. — 1991. — № 7. — С. 912.
3. Black D. St. C., Clark V. M., Odell B. G., Todd A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1976. — P. 1944.
4. Резников В. А., Мартин В. В., Володарский Л. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 6. — С. 1398.
5. Резников В. А., Володарский Л. Б. // ХГС. — 1991. — № 1. — С. 192.
6. Резников В. А., Володарский Л. Б. // ХГС. — 1990. — № 7. — С. 921.
7. Резников В. А., Володарский Л. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 2. — С. 437.
8. Резников В. А., Уржунцева И. А., Володарский Л. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 3. — С. 682.

Новосибирский институт органической
химии СО РАН, Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 09.01.96