

7,7-Диметил-3,5-диоксо-2,4-дифенил-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2Н-тиохромен (IIIб). $T_{пл}$ 125...126 °С (этанол). Выход 94%. ИК спектр (вазелиновое масло): 1705, 1665 (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,09 (6H, с, два 7-Me); 2,21 (2H, с, 8-CH₂); 2,45 (2H, д, $^5J = 1,4$ Гц, 6-CH₂); 4,93 (1H, д, $^4J = 2,7$ Гц, 2-H); 5,19 (1H, д, $^4J = 2,6$ Гц, 4-H); 7,32 (6H, м, Наром); 7,52 (2H, м, Наром); 7,86 м. д. (2H, м, Наром). Найдено, %: С 76,03; Н 6,31; S 8,53. C₂₃H₂₂O₂S. Вычислено, %: С 76,24; Н 6,07; S 8,84.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридланд С. В., Чернокальский Б. Д. // Успехи химии. — 1978. — Т. 47. — С. 1397.
2. Кормачев В. В., Митрасов Ю. Н., Кухтин В. А. // Ж. общ. химии. — 1981. — Т. 51. — С. 248.
3. Общая органическая химия / Под ред. Дж. Ф. Стоддарта. Пер. с англ. Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1982. — Т. 2. — С. 595.
4. Levine S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76. — P. 1382.

Л. И. Маркова, Н. Г. Коробочкина, В. Г. Харченко

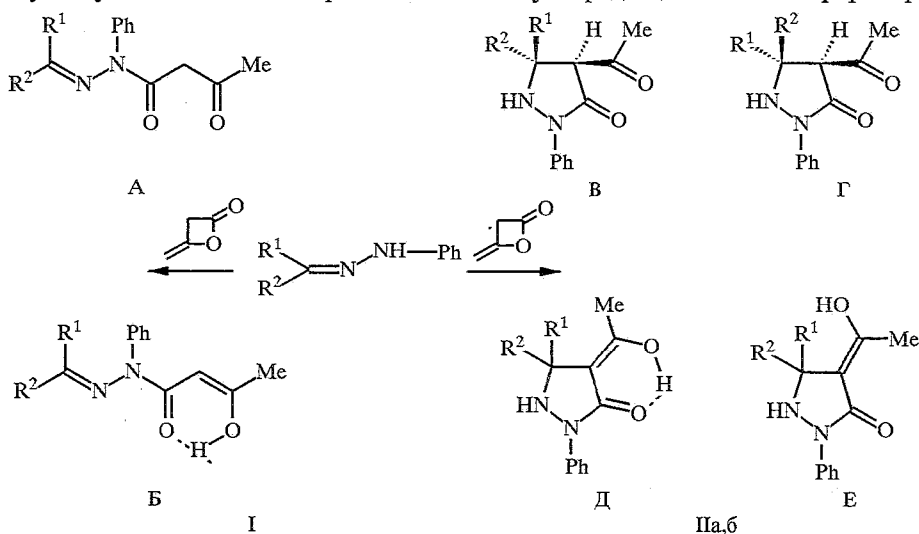
Саратовский государственный университет,
им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410026, Россия

Поступило в редакцию 27.01.99
После переработки 12.04.99

ТАУТОМЕРИЯ 4-АЦИЛ-2-ФЕНИЛ-2-ПИРАЗОЛИДИН-3-ОНОВ

Реакция дикетена с гидразонами была изучена лишь для нескольких фенилгидразонов [1]. Утверждалось, что из альдофенилгидразонов образуются соответствующие N-ацетоацетилгидразоны, а реакции фенилгидразонов кетонов приводят к 4-ацил-2-фенил-2-пиразолидин-3-онам. Детально строение этих веществ не изучалось. Мы нашли по данным спектроскопии ПМР, что они в начальный момент растворения отвечают предложенной структуре, однако через несколько часов состав растворов существенно меняется.

Соединение I в растворе ДМСО является смесью линейных таутомеров — гидразона А (89%) и энгидразина Б. В его спектрах ЯМР ¹H и ¹³C присутствуют сигналы групп HC=N, CH₂ и OH, HC=C соответственно, и отсутствуют сигналы четвертичных атомов углерода циклических форм при



I R¹ = H, R² = C₆H₄OMe-*p*; IIa R¹ = R² = Me;

IIIб R¹ = Me, R² = Ph

60...80 м. д. Слабополюный сигнал группы ОН при 13,84 м. д. свидетельствует о существовании ВМВС в таутомере Б.

Иной результат наблюдается при переходе к производному ацетона Па, существующему как смесь циклических форм В (95%) и Д. В его спектре ЯМР ^{13}C имеются сигналы атомов углерода $\text{C}(5)$ и $\text{C}(4)$ при 56,6, 59,3 и 67,1, 110,5 м. д. соответственно. Енольный изомер Д обладает ВМВС (сигнал группы ОН при 12,25 м. д.).

Замена метильной группы фенильной (соединение Пб) вызывает появление четырех циклических таутомеров, что видно из набора в спектре сигналов четвертичных атомов углерода $\text{C}(4)$ и $\text{C}(5)$ в области 61,7...68,2 м. д. Два из этих таутомеров являются диастереомерами В и Г (68 и 14% соответственно). Два других представляют собой энгидазные формы Д и Е (6 и 12% соответственно). Их структура подтверждается наличием сигналов «олефиновых» атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C при 110,3, 111,6, 168,7 и 170,3 м. д.

N-Ацетоацетил-*N'*-*m*-метоксибензилиден-*N*-фенилгидразин (I, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$). Получен по методике работы [1] для производного бензальдегида. $T_{\text{пл}}$ 109...111 °С (из смеси этилацетат—гептан). Спектр ПМР (CDCl_3): форма А — 2,35 (3H, с, CH_3); 3,78 (3H, с, CH_3O); 4,07 (2H, с, CH_2); 6,24 (1H, уш. с, $\text{CH}=\text{C}$); 6,8...7,6 ($9\text{H}_{\text{аром}}$); форма Б — 2,08 (3H, с, CH_3); 3,78 (3H, с, CH_3O); 6,59 (1H, уш. с, $\text{CH}=\text{C}$); 6,8...7,6 ($9\text{H}_{\text{аром}}$); 13,84 м. д. (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): форма А — 29,6 (CH_3); 50,6 (CH_2); 55,0 (CH_3O); 113,4...135,5; 168,6 (C_{Ar}); 142,2 ($\text{HC}=\text{N}$); 160,9 [$\text{N}-\text{C}(\text{O})$]; 201,5 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); форма Б — 21,8 (CH_3); 55,0 (CH_3O); 88,4 ($\text{CH}=\text{C}$); 113,4...135,5; 168,6 (C_{Ar}); 142,2 ($\text{HC}=\text{N}$); 172,0 [$\text{N}-\text{C}(\text{O})$]; 175,6 м. д. [$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$]. Выход 53%.

4-Ацетил-5,5-диметил-2-фенилпиразолидин-3-он (Па, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$). Синтезирован аналогично. $T_{\text{пл}}$ 110...112 °С (из смеси хлороформ—гептан) ($T_{\text{пл}}$ 111...113 °С [1]). Спектр ПМР (CDCl_3): формы В, Г — 1,22 (3H, с, CH_3); 1,30 (3H, с, CH_3); 2,27 (3H, с, CH_3CO); 3,46 (1H, с, 4-Н); 4,97 (1H, с, NH); 7,0...7,9 ($5\text{H}_{\text{аром}}$); форма Д — 1,22 (3H, с, CH_3); 1,30 (3H, с, CH_3); 1,95 [3H, с, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$]; 4,43 (1H, уш. с, NH); 7,0...7,9 ($5\text{H}_{\text{аром}}$); 12,25 м. д. (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): формы В, Г — 20,5 (CH_3); 26,5 (CH_3); 32,2 (CH_3CO); 59,3 ($\text{C}(5)$); 67,1 ($\text{C}(4)$); 117,6...138,7 (C_{Ar}); 168,8 ($\text{C}(3)$); 203,9 (CH_3CO); форма Д — 18,0 (2 CH_3); 25,6 [$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$]; 56,6 ($\text{C}(5)$); 110,5 ($\text{C}(4)$); 117,6...138,7 ($\text{C}_{\text{аром}}$); 164,0 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$]; 170,3 м. д. ($\text{C}(3)$). Выход 51%.

4-Ацетил-5-метил-2,5-дифенилпиразолидин-3-он (Пб, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$). $T_{\text{пл}}$ 114...115 °С (из смеси хлороформ—гептан) (114...115 °С [1]). Спектр ПМР ($\text{DMCO}-D_6$): форма В — 1,50 (3H, с, CH_3); 2,51 (3H, с, CH_3CO); 4,23 (1H, с, 4-Н); 6,69 (1H, с, NH); 7,0...8,0 ($10\text{H}_{\text{аром}}$); форма Г — 1,63 (3H, с, CH_3); 2,44 (3H, с, CH_3CO); 4,31 (1H, с, 4-Н); 6,77 (1H, с, NH); 7,0...8,0 ($10\text{H}_{\text{аром}}$); форма Д — 1,75 (3H, с, CH_3); 1,89 (3H, с, CH_3CO); 6,45 (1H, уш. с, NH); 7,0...8,0 ($10\text{H}_{\text{аром}}$); 12,35 (1H, с, ОН); форма Е — 1,80 [3H, с, CH_3]; 1,93 (3H, с, CH_3CO); 6,10 (1H, уш. с, NH); 7,0...8,0 ($10\text{H}_{\text{аром}}$); 10,24 м. д. (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-D_6$): форма В — 23,1 (CH_3); 32,4 (CH_3CO); 64,4 ($\text{C}(5)$); 68,1 ($\text{C}(4)$); 116...148 (C_{Ar}); 168,8 ($\text{C}(3)$); 204,4 (CH_3CO); форма Г — 25,6 (CH_3); 31,5 (CH_3CO); 64,5 ($\text{C}(5)$); 68,2 ($\text{C}(4)$); 116...148 (C_{Ar}); 168,6 ($\text{C}(3)$); 203,9 (CH_3CO); форма Д — 18,9 (CH_3); 61,7 ($\text{C}(5)$); 110,3 ($\text{C}(4)$); 116...148 (C_{Ar}); 165,1 ($\text{C}(3)$); 170,3 [$\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$]; форма Е — 17,5 (CH_3); 28,0 (CH_3CO); 63,8 ($\text{C}(5)$); 111,6 ($\text{C}(4)$); 116...148 (C_{Ar}); 160,7 ($\text{C}(3)$); 168,7 м. д. [$\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$]. Выход 63%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato T., Katagiri N. // Chem. Pharm. Bull. — 1970. — Vol. 18. — P. 2269.

С. В. Олейник, К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, А. А. Потехин

Поступило в редакцию 23.02.99

Военно-медицинская академия,
Санкт-Петербург 194044, Россия

Санкт-Петербургский государственный
университет,
Санкт-Петербург 198904, Россия
e-mail: zelenin@infopro.spb.su