

В. Мицкявичюс, Р. Вайцкялёнене

ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ
1-АРИЛ-4-ГИДРАЗИНОКАРБОНИЛ-2-ПИРРОЛИДИНОВ
С ДИКЕТОНАМИ

Исследованы реакции 1-арил-4-гидразинокарбонил-2-пирролидинонов с 2,4-пентандионом и 2,5-гександионом. Найдено, что при нагревании гидразинокарбонильных соединений с 2,4-пентандионом образуются 3,5-диметилпиразольные соединения, а в случае применения 2,5-гександиона – 1-замещенные 2,5-диметилпирролы.

Ключевые слова: 1-арил-4-гидразинокарбонил-2-пирролидиноны, 1-арил-N-(2,5-диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-3-пирролидинкарбоксамиды, 1-арил-4-(3,5-ди-метил-1-пиразолилкарбонил)-2-пирролидиноны, 2,5-гександион, 2,4-пентандион, конденсация.

Направление реакций карбонильных соединений с производными гидразина и строение образующихся продуктов часто зависят от условий проведения конденсации. Образование циклических продуктов вместо гидразонов особенно свойственно реакциями гидразинов с дикарбонильными соединениями [1–3].

В настоящей работе изучены реакции 1-арил-4-гидразинокарбонил-2-пирролидинонов **1a–d** с 2,4-пентандионом и 2,5-гександионом. Установлено, что в кипящем 2-пропаноле в присутствии каталитического количества соляной кислоты с хорошими выходами образуются 1-арил-4-(3,5-диметил-1-пиразолилкарбонил)-2-пирролидиноны **2a–d**. Применение в данной реакции в качестве катализатора ледяной уксусной кислоты продлевает время циклообразования до 3–5 раз. В спектрах ЯМР ^1H этих соединений (в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, DMCO-d_6 и CDCl_3) в интервале 2.20–2.55 м. д. наблюдаются характерные синглеты протонов метильных групп, а в интервале 6.01–6.31 м. д. – синглеты метиновой группы пиразольного кольца. В ИК спектрах пиразолилкарбонилпирролидинонов **2a–d** в интервале 1719–1701 cm^{-1} имеются ярко выраженные полосы поглощения, отвечающие карбонильным группам.

При конденсации 4-гидразинокарбонил-2-пирролидинонов **1a–d** с 2,5-гександионом в 2-пропаноле в качестве катализатора была использована ледяная уксусная кислота. В ходе реакций в течение 3–4 ч получены соединения, которые по данным спектроскопического анализа соответствуют структуре 1-арил-N-(2,5-диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-3-пирролидинкарбоксамидов **3a–d**. Взаимодействие выше названных реагентов, в присутствии концентрированной соляной кислоты в качестве катализатора, привело к осмолению реакционной смеси. В спектрах ЯМР ^1H замещенных (2,5-диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-3-пирролидинкарбоксамидов

1-(4-Бромфенил)-4-(3,5-диметил-1-пиразолилкарбонил)-2-пирролидинон

(2b). Выход 66%, т. пл. 147–148 °С (из гексана). Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м. д.: 2.21 и 2.49 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2$); 2.82–3.02 (2H, м, H-3); 3.93–4.32 (2H, м, H-5); 4.34–4.71 (1H, м, H-4); 6.22 (1H, с, C=CH); 7.44–7.75 (4H, м, ArH). Найдено, %: C 52.91; H 4.01; N 11.52. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 53.05; H 4.25; N 11.60.

4-(3,5-Диметил-1-пиразолилкарбонил)-1-(3-фторфенил)-2-пирролидинон

(2c). Выход 60%, т. пл. 133–134 °С (из 2-пропанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1716, 1703 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.20 и 2.48 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2$); 2.84–2.96 (2H, м, H-3); 4.05–4.27 (2H, м, H-5); 4.33–4.56 (1H, м, H-4); 6.23 (1H, с, C=CH); 6.95–7.94 (4H, м, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 12.93, 13.40 ($(\text{CH}_3)_2$); 34.59 (C-4 и C-3); 49.46 (C-5); 105.52, 105.87 (C'-4); 114.27, 129.63, 129.76, 139.90, 143.25, 151.53 (C_6H_5); 159.80 (C'-5); 163.01 (C'-2); 171.40, 171.84 (C-2 и CO). Найдено, %: C 63.52; H 5.44; N 13.76. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 63.78; H 5.35; N 13.95.

4-(3,5-Диметил-1-пиразолилкарбонил)-1-(4-фторфенил)-2-пирролидинон

(2d). Выход 86%, т. пл. 147–148 °С (из гексана). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1719, 1701 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.22 и 2.55 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2$); 2.92–3.13 (2H, м, H-3); 4.04–4.28 (3H, м, H-5 и H-4); 6.01 (1H, с, C=CH); 6.94–7.71 (4H, м, ArH). Масс-спектр, m/z (I , %): 302 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 63.61; H 5.28; N 13.83. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 63.78; H 5.35; N 13.95.

Получение 1-арил-N-(2,5-диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-3-пирролидинкарбоксамидов 3a–d (общий метод). Смесь 1 ммоль соответствующего 4-гидразинокарбонил-2-пирролидинона **1a–d**, 0.23 г (2 ммоль) 2,5-гександиона, 25 мл 2-пропанола и 0.5 мл уксусной кислоты кипятят в течение 3 ч и добавляют 25 мл воды. При охлаждении выделившиеся кристаллы соединений **3a–d** отфильтровывают, промывают водой, 2-пропанолом и кристаллизуют из смеси 2-пропанол–ДМФА.

N-(2,5-Диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-1-фенил-3-пирролидинкарбоксамид (3a).

Выход 72%, т. пл. 150–151 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3268 (NH), 1685, 1666 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 1.99 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2$); 2.68–2.98 (2H, м, H-3); 3.40–3.52 (1H, м, H-4); 3.92–4.22 (2H, м, H-5); 5.65 (2H, с, $(\text{CH}_2)_2$); 7.10–7.73 (5H, м, ArH); 10.91 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 10.87 ($(\text{CH}_3)_2$); 33.99 (C-4); 35.59 (C-3); 50.28 (C-5); 103.01 (C'-3 и C'-4); 119.43, 124.08, 126.66, 128.65, 139.01 (C_6H_5 , C'-2 и C'-5); 171.50, 171.79 (C-2 и CO). Масс-спектр, m/z (I , %): 298 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 68.43; H 6.51; N 14.03. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 68.67; H 6.44; N 14.13.

1-(4-Бромфенил)-N-(2,5-диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-3-пирролидинкарбоксамид (3b).

Выход 76%, т. пл. 178–179 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3275 (NH), 1702, 1698 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.99 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2$); 2.72–2.94 (2H, м, H-3); 3.39–3.57 (1H, м, H-4); 3.89–4.19 (2H, м, H-5); 5.64 (2H, с, $(\text{CH}_2)_2$); 7.55 и 7.66 (4H, 2d, $J = 9.0$, ArH); 10.91 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 10.87 ($(\text{CH}_3)_2$); 33.89 (C-4); 35.57 (C-3); 50.14 (C-5); 103.01 (C'-3 и C'-4); 115.91, 121.19, 126.65, 131.41, 138.29 (C_6H_5 , C'-2 и C'-5); 171.67, 171.75 (C-2 и CO). Масс-спектр, m/z (I , %): 376 $[\text{M}]^+$ (95), 378 $[\text{M} + \text{H} + 1]^+$ (100). Найдено, %: C 54.01; H 4.84; N 11.22. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 54.27; H 4.82; N 11.17.

N-(2,5-Диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-1-(3-фторфенил)-3-пирролидинкарбоксамид (3c).

Выход 65%, т. пл. 176–177 °С (из 2-пропанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3280 (NH), 1693 (C=O), 1671 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.00 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2$); 2.73–2.92 (2H, м, H-3); 3.41–3.53 (1H, м, H-4); 3.94–4.16 (2H, м, H-5); 5.65 (2H, с, $(\text{CH}_2)_2$); 6.93–7.76 (4H, м, ArH); 10.93 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 10.87 ($(\text{CH}_3)_2$); 33.84 (C-4); 35.74 (C-3); 50.26 (C-5); 103.01,

105.99, 106.34 (C'-3 и C'-4); 114.74, 114.77, 126.66, 130.23, 130.36, 140.52, 140.66, 160.41, 163.61 (C₆H₅, C'-2 и C'-5); 171.69, 172.00 (C-2 и CO). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 316 [M + H]⁺ (100). Найдено, %: С 65.45; Н 5.95; N 13.36. С₁₇Н₁₈FN₃O₂. Вычислено, %: С 64.75; Н 5.75; N 13.33.

N-(2,5-Диметилпиррол-1-ил)-5-оксо-1-(4-фторфенил)-3-пирролидинкарб-оксамид (3d). Выход 71%, т. пл. 142–143 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3239 (NH), 1707, 1681 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 2.00 (6H, с, (CH₃)₂); 2.70–2.98 (2H, м, H-3); 3.41–3.59 (1H, м, H-4); 3.90–4.22 (2H, м, H-5); 5.65 (2H, с, (CH)₂); 7.11–7.79 (4H, м, ArH); 10.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 10.72 ((CH₃)₂); 33.84 (C-4); 39.56 (C-3); 50.35 (C-5); 102.87 (C'-3 и C'-4); 114.95, 115.24, 121.28, 121.38, 126.52, 135.28, 156.75, 159.96 (C₆H₅, C'-2 и C'-5); 171.28, 171.60 (C-2) и CO). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 316 [M + H]⁺ (100). Найдено, %: С 64.20; Н 5.68; N 13.06. С₁₇Н₁₈FN₃O₂. Вычислено, %: С 64.75; Н 5.75; N 13.32.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974.
2. S. P. Singh, L. S. Tarar, R. K. Vaid, J. Elguero, A. Martinez, *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 733 (1989).
3. K. Brokaite, V. Mickevicius, G. Mikulskiene, *ARKIVOC*, xii, 61 (2006).

Каунасский технологический университет,
Каунас LT-50254, Литва
e-mail: Vytautas.Mickevicius@ktu.lt

Поступило 04.07.2007