

А. А. Аветисян, Г. Г. Токмаджян, Л. В. Карапетян

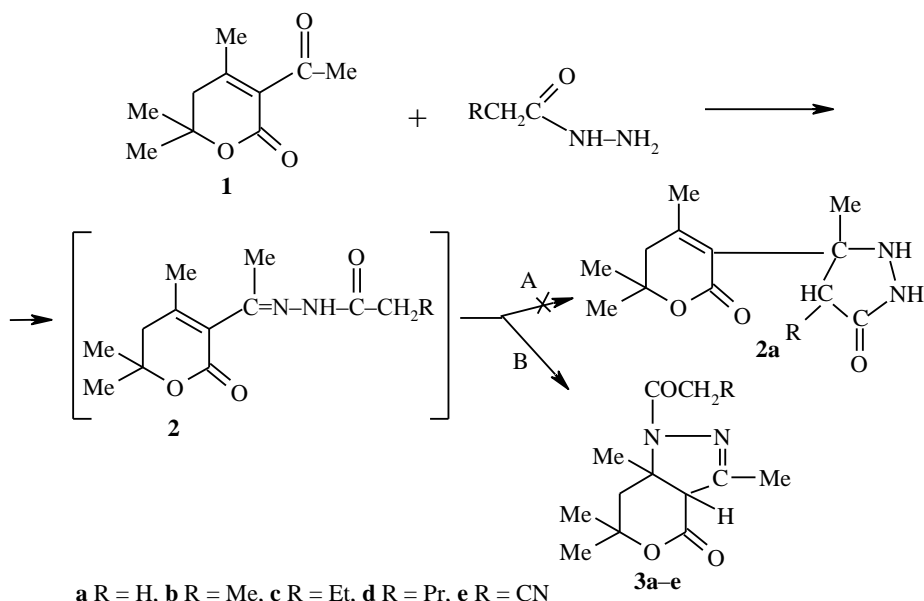
**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 3-АЦЕТИЛ-4,6,6-ТРИМЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2-ПИРОНА С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Взаимодействием 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирона с гидразидами ряда карбоновых кислот синтезированы 3,5а,7,7-тетраметил-5-алкил(цианометил)карбонилпиразолино[4,5-с]тетрагидро-2-пироны – продукты циклизации промежуточно образующихся алкил(цианометил)гидразонов 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирона.

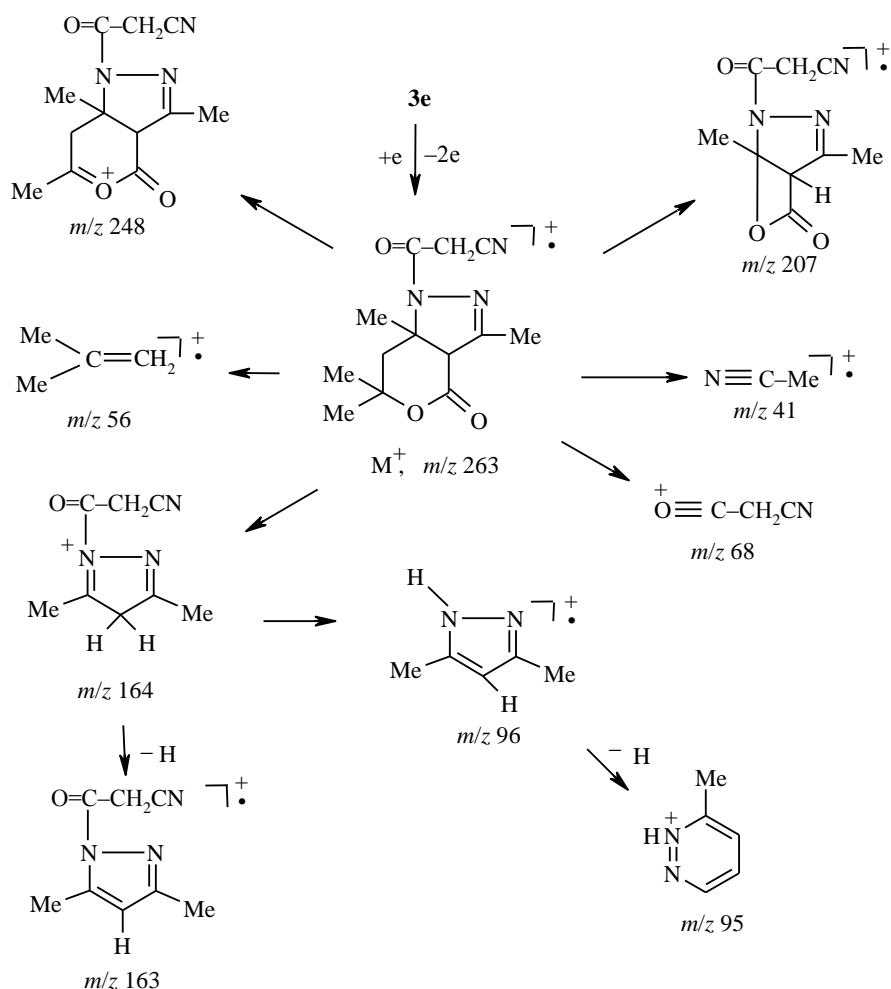
**Ключевые слова:** 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон, гидразиды, гидразоны, 3,5а,7,7-тетраметил-5-алкил(цианометил)карбонилпиразолино[4,5-с]тетрагидро-2-пироны, циклизация.

В продолжение исследований по изучению реакций гидразидов карбоновых кислот с соединениями, содержащими карбонильную группу [1–3], нами изучено взаимодействие 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирона (**1**) с гидразидами ряда карбоновых кислот – уксусной, пропионовой, масляной, валериановой и циануксусной.

Реакция проводилась при кипячении в течение 10–12 ч эквимольных количеств исходных компонентов в абсолютном этаноле и приводила к получению кристаллических соединений с хорошими выходами (64–71%). Предполагалось, что при этом могут образоваться как линейные продукты первоначального взаимодействия, т. е. алкил(циан)ацетилгидразоны 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирона (**2**), так и продукты их внутримолекулярной циклизации, которая может протекать по двум направлениям (А и В).



Согласно ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и ИК спектрам, полученные нами соединения являются продуктами циклизации гидразонов **2**, протекающей по пути В и приводящей к конденсированной гетероциклической системе – 3,5а,7,7-тетраметил-5-алкил(цианометил)карбонилпиразолино[4,5-с]тетрагидро-2-пиронам (**3а–е**). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  это подтверждается отсутствием сигналов протонов группы NH, а также наличием сигнала протона метинной группы ( $-\text{CH}-$ ) в области 3.75–3.95 м. д., в зависимости от конкретного соединения, и сигналов группы  $\text{CH}_3$  при насыщенном атоме углерода (1.0–1.25 м. д.).



Для соединения **3e** был снят масс-спектр, в котором наблюдается интенсивный пик молекулярного иона, а характер его фрагментации подтверждает бициклическую **3e** (а не линейную **2** или биядерную **2a**) структуру соединения.

Таким образом, анализ масс-спектров ЭУ, наряду с данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров однозначно доказывает строение синтезированных систем.

Таблица 1

## Спектры соединений 3а–е

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ (ДМСО- $d_6$ ), $\delta$ , м. д.
<b>3а</b>	1120, 1170 (C–O–C), 1625 (C=N), 1640 (C=O), 1710 (C=O лактонный)	1.25 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.4 и 1.5 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 1.9 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 2.0 (6H, с, <u>CH</u> <sub>3</sub> C=N, <u>CH</u> <sub>3</sub> CO); 3.1 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 3.75 (1H, с, CH)
<b>3б</b>	1120, 1160 (C–O–C), 1620 (C=N), 1645 (C=O), 1710 (C=O лактонный)	1.1 (3H, т, $J = 7.5$ , <u>CH</u> <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO); 1.2 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.4 и 1.5 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 1.9 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 2.15 (H, с, <u>CH</u> <sub>3</sub> C=N); 2.55 (2H, к, $J = 7.5$ , CH <sub>3</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> CO); 3.05 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 3.75 (1H, с, CH)
<b>3с</b>	1120, 1160 (C–O–C), 1625 (C=N), 1645 (C=O), 1710 (C=O лактонный)	0.95 (3H, т, $J = 7.5$ , <u>CH</u> <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO); 1.2 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.4 и 1.5 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 1.6–1.75 (2H, м, CH <sub>3</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO); 2.1 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 2.2 (3H, с, <u>CH</u> <sub>3</sub> C=N); 2.5 (2H, т, $J = 7.5$ , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> CO); 3.1 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 3.8 (1H, с, CH)
<b>3д</b>	1120, 1160 (C–O–C), 1620 (C=N), 1645 (C=O), 1710 (C=O лактонный)	0.9 (3H, т, $J = 7.5$ , <u>CH</u> <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO); 1.0 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.4 и 1.5 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 1.6–1.8 (4H, м, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO); 2.1 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 2.25 (3H, с, <u>CH</u> <sub>3</sub> C=N); 2.55 (2H, т, $J = 7.5$ , CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> CO); 3.1 (1H, д, $J = 15.2$ , CH <sub>2</sub> ); 3.9 (1H, с, CH)
<b>3е</b>	1120, 1160 (C–O–C), 1620 (C=N), 1645 (C=O), 1710 (C=O лактонный)	1.25 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.42 и 1.55 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 2.05 (1H, д, $J = 15.3$ , CH <sub>2</sub> ); 2.2 (3H, с, <u>CH</u> <sub>3</sub> C=N); 2.9 (1H, д, $J = 15.3$ , CH <sub>2</sub> ); 3.8 (2H, с, CH <sub>2</sub> CN); 3.95 (1H, с, CH)

Таблица 2

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 3в,е

Соединение	Химические сдвиги (ДМСО- $d_6$ /CCl <sub>4</sub> , 1:3), $\delta$ , м. д.*									
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C=N	CH <sub>2</sub>	CH	N–C	O–C	C=N	C=O	CH <sub>2</sub>	R
<b>3а</b>	25.52, 26.17, 29.91	14.57	38.33	59.44	62.67	80.57	149.16	163.91, 170.08	27.25	8.43
<b>3е</b>	25.62, 25.76, 25.81	14.71	38.25	59.49	63.40	80.56	152.66	158.84, 163.63	27.25	113.82

\* Отнесение сигналов сделано на основании двумерных корреляционных спектров ЯМР  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  методом НМЖС.

## Физико-химические характеристики соединений 3а–е

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Выход, %
		С	Н	N	О			
<b>3а</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.65	7.45	11.80	20.10	126	0.42	70
		60.50	7.56	11.76	20.17			
<b>3б</b>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.10	7.85	11.00	19.35	136	0.44	71
		61.90	7.94	11.11	19.05			
<b>3с</b>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63.48	8.10	10.85	17.56	161	0.45	67
		63.16	8.27	10.53	18.04			
<b>3д</b>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.33	8.68	10.12	16.97	152	0.49	64
		64.28	8.57	10.00	17.14			
<b>3е</b>	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	59.35	6.41	15.99	18.34	122	0.45	68
		59.32	6.46	15.97	18.25			

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре Specord IR-75 в вазелиновом масле, спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C – на спектрометре Varian Mercury 300 (300 и 75 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр ЭУ (прямой ввод) получен на приборе МХ-1321А, энергия ионизации 50 эВ. Чистота синтезированных соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон–бензол, 1:2, проявление – парами иода.

**3-Ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (1)** был синтезирован по известной методике [4], а гидразиды карбоновых кислот – взаимодействием этиловых эфиров соответствующих кислот с гидразингидратом по методикам [5, 6].

**Соединения 3а–е.** Смесь 0.45 г (2.5 ммоль) пирона **1**, 2.5 ммоль гидразида карбоновой кислоты и 8 мл абсолютного этанола кипятят с обратным холодильником в течение 10–12 ч. После отгонки части растворителя выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром, перекристаллизовывают из спирта и сушат на воздухе.

Масс-спектр\* соединения **3е**, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 263 (55), 248 (15), 207 (11), 164 (60), 163 (39), 140 (12), 135 (38), 121 (14), 109 (13), 97 (37), 96 (100), 95 (47), 94 (14), 68 (21), 57 (10), 56 (58), 55 (22), 41 (20), 39(14)

Физико-химические характеристики, данные ИК и ЯМР спектров приведены в табл. 1–3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. А. Аветисян, А. А. Каграманян, Ш. А. Маркарян, Г. С. Меликян, *Арм. хим. журн.*, **41**, 385 (1988).
2. В. В. Овчаренко, П. Б. Терентьев, А. А. Аветисян, А. А. Каграманян, *ХГС*, 1525 (1995).
3. А. А. Аветисян, Г. Г. Токмаджян, Л. В. Карапетян, С. А. Согомонян, *Арм. хим. журн.*, **55**, 78 (2002).
4. А. А. Аветисян, Б. К. Каспарян, А. Н. Джанджапанян, М. Т. Дангян, *Арм. хим. журн.*, **35**, 326 (1982).
5. *Органические реакции*, под ред. К. А. Кочешкова, Изд-во иностр. лит., Москва, 1951, сб. 3, с. 366.
6. И. Хейльброн, Г. М. Бенбери, *Словарь органических соединений*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1949, **1**, с. 6, с. 372, **3**, с. 517.

Ереванский государственный университет,  
Ереван 375025, Республика Армения  
e-mail: kitiakan@sun.ysu.am

Поступило в редакцию 25.01.2003

\* Представлены фрагменты с интенсивностью больше 10%.