

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԿԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԿԱՎԱՌՈՒՄ

ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ 4-ՄԵԹԻԼ-Δ<sup>3</sup>-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԸ ՄԻԽԱՅԵԼԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Տեղափոխված 4-մեթիլ-Δ<sup>3</sup>-բուտենոլիդների կոնդենսացումով ալրիլոնիտ-րիի և ալրիլաթթվի մեթիլալին էսթերի հետ ստացվում են համապատասխան 4-ցիան- և 4-կարբէթօքսի-Δ<sup>3</sup>-բուտենոլիդներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES.

SUBSTITUTED 4-METHYL-Δ<sup>3</sup>-BUTENOLIDES IN MICHAEL REACTION ;

A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN and G. S. MELIKIAN

The interaction of substituted 4-methyl-Δ<sup>3</sup>-butenolides with acrylonitrile and methyl ester of acrylic acids has been investigated. It has been shown that 4-methylsubstituted Δ<sup>3</sup>-butenolides act as the nucleophilic reagents in Michael reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Аветисян И. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 36.
2. Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т., Мацолян С. Г. — ЖОрХ, 1971, т. 7, № 3, с. 962.
3. Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Мангасарян Ц. А., Мацолян С. Г., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 3, с. 962.
4. Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 9, с. 777.
5. Cole Cr. — Chem. a. Ind., 1954, p. 661.
6. Taylor — Chem. a. Ind., 1954, p. 272.
7. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т. — Идентификация органических соединений. М., Мир, 1983, с. 185, 345.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 678—681 (1988 г.)

УДК 547.77

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛИДОНОВ  
НА ОСНОВЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

А. А. АВЕТИСЯН, Р. И. ГЕЗАЛЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

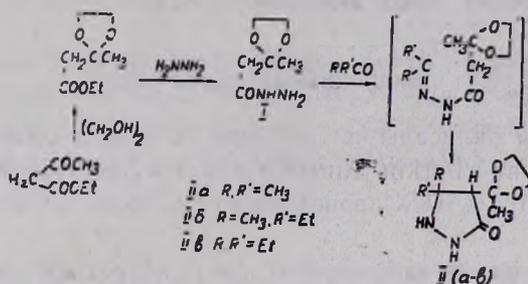
Поступило 28 X 1987

Взаимодействием гидразида этиленкетала ацетоуксусной кислоты с алифатическими кетонами синтезированы пиразолидоны-3 с диоксолановым заместителем в положении 4. Получены комплексы синтезированного пиразолидона-3 с некоторыми солями, рассмотрены схемы циклизации аминопроизводных ацетоуксусной кислоты.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

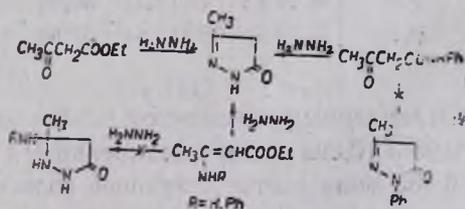
Ранее был разработан способ получения 4-циан-5,5-диалкилпиразолидонов-3 реакцией гидразида циануксусной кислоты с алифатическими кетонами [1]. Известно, что пиразолидоны-3 имеют широкое применение, а их биологическая активность в большей степени обусловлена наличием характерной группы при атоме углерода в положении 4 [2].

В продолжение исследований в области синтеза функционально замещенных пиразолидонов-3 в настоящей работе использован в качестве исходного соединения с активной метиленовой группой этиленкеталь ацетоуксусного эфира [3]. Последний был переведен в соответствующий гидразид нагреванием с гидразином в изопропиловом спирте. Показано, что полученный гидразид конденсируется с ацетоном, метилэтилкетон и диэтилкетон с образованием соответствующих пиразолидонов-3 с диоксолановым заместителем в положении 4. Реакцию проводили при кипячении эквимольных количеств исходных компонентов в изопропиловом спирте.



Строение полученных 4-(2'-метил-1',3'-диоксоланил-2')-5,5-диалкилпиразолидонов-3 установлено данными ИК и ПМР спектров. Синтезированные пиразолидоны-3 с диоксолановым заместителем в положении 4 могут представить определенный интерес с точки зрения биологической активности [4, 5].

Далее мы попытались расширить реакцию внутримолекулярной гетероциклизации путем присоединения аминогруппы по углерод-азотной двойной связи. В качестве исходных соединений были использованы этиловый эфир β-аминокротоновой кислоты, этиловый эфир β-анилинокротоновой кислоты [6] и фениламид ацетоуксусной кислоты [7]. Показано, что взаимодействие указанных исходных соединений с гидразином однозначно приводит к 5-метилпиразолону с высоким выходом, который встречно синтезирован по методу Кнорре из ацетоуксусного эфира и гидразида [8].



Учитывая перспективность применения комплексных соединений 1,2-азолов [9], нам представлялось интересным и перспективным по-

лучение комплексов на базе легкодоступных синтезированных замещенных пиразолидонов-3 и галогенидов двухвалентных металлов. Синтез молекулярных комплексов и соединения IIa с хлоридами никеля, кобальта и йодидом кадмия осуществили растворением компонентов в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Полученные комплексы представляли собой индивидуальные окрашенные вещества с четкими температурами плавления. Продукты реакций были очищены от исходных соединений благодаря их различной растворимости в этиловом спирте. Вопрос о строении комплексов мы попытались решить путем анализа ИК спектров исходного пиразолидола и продуктов реакций, а также на основании литературных данных [9, 10] об аналогичных комплексных соединениях. Установлено, что в результате комплексообразования частота колебаний карбонильной группы смещается в низкочастотную область на 15—20  $см^{-1}$  по сравнению с лигандом. Исходя из этого можно предположить, что связь молекулы лиганда с атомом металла происходит через атом кислорода.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Регкин Елтег» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. ТСХ проведена на силуфоле UV-254. Проявитель— пары йода.

*Получение пиразолидонов-3 II (ав).* 1,5 г (0,001 моля) гидразида этиленкетала ацетоуксусной кислоты и 0,01 моля соответствующего кетона в 15 мл безводного изопропанола оставили при комнатной температуре на двое суток. Отогнали спирт и остаток перекристаллизовали (табл. 1). ИК спектры,  $\nu$ ,  $см^{-1}$ : амидная (1680, 3050, 3190) и аминная группы (3370). ПМР спектры II а, б, м. д.: с 1,3 (2CH<sub>3</sub>, 6H), с 1,76 (CH<sub>3</sub>, 3H), с 2,6 (OH, 1H), с 3,9 (2CH<sub>2</sub> 4H).

Таблица 1

Замещенные пиразолидоны II (а-н)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Спирт—гексан—ацетон—2:1:1	Найдено, %			Вычислено, %			Пикраты, т. пл., °С
				С	Н	N	С	Н	N	
IIa	80	76—77	0,58	53,80	8,11	13,72	54,00	8,00	14,00	176—177
IIб	56	55—57	0,59	56,22	8,74	13,21	56,07	8,41	13,08	166—167
IIв	71	42—43	0,70	57,45	8,98	11,84	57,89	8,77	12,28	143—144

*Получение молекулярных комплексов соединения IIa с солями металлов.* Раствор 0,93 г (0,005 моля) соединения IIa в 10 мл CCl<sub>4</sub> добавили к раствору 0,005 моля соответствующей соли в 10 мл CCl<sub>4</sub>. Смесь оставили на сутки. Выпавшие кристаллы промыли эфиром и спиртом (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярные комплексы соединения IIIa  
с солями металлов

Соли металлов	Т. пл., °С	Цвет	ИК спектры
$\text{NiCl}_2$	182–183	сиреневый	3195, 3160, 3080 1665, 1640, 1605
$\text{CoCl}_2$	180–181	бирюзовый	3195, 3160, 3080 1660, 1605, 1560
$\text{CdI}_2$	154–155	белый	3300, 3240, 3165 1660, 1610

**ՏԵՂԱԿԱԿՎԱՍԾ ՊԻՐԱԶՈԼԻԴՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱՅՆՏՈՔԱՑԱԽԱԹՎԱԿԱՆ  
ԷՍԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Ի. ԳՅՈՉԱԼՅԱՆ Ե Գ. Ս. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Ացետոքացախաթթվի էթիլենկետալի հիդրազիդի փոխազդեցությամբ ալիֆատիկ կետոնների հետ ստացված են տեղակալված պիրազոլիդոններ և ուսումնասիրված է նրանց կոմպլեքսագոյացման ունակությունը որոշ աղերի ահետ: Քննարկվում է ացետոքացախաթթվի ամինոածանցյալների ցիկլացման սխեման:

**SYNTHESIS OF SUBSTITUTED PYRAZOLIDONES ON THE  
BASIS OF ACETOACETIC ESTER**

A. A. AVETISSIAN. R. I. GEZALIAN and G. S. MELIKIAN

4-Dioxolane substituted pyrazolidones-3 have been prepared on the basis of hydrazide of ethylen cetal of acetoacetic acid. Some chemical properties of the synthesized pyrazolidones-3 have been investigated.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Авт. свид. 1209687 (1985), СССР/Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. — Бюлл. изобр. 1986, № 9
2. *Наметкин С. С.* — Гетероциклические соединения. М., Наука, 1981, с. 48.
3. *Органикум. М., Мир, 1979, т. 2, с. 67.*
4. *Эльдерфильд Р.* — Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1951, т. 5, с. 42.
5. *Дорн Н.* — ХГС, 1981, № 1, с. 3.
6. *Органикум. М., Мир, 1979, т. 2, с. 58.*
7. *Фирц-Давид Г. Э., Бланже Л.* — Основные процессы синтеза красителей. М., ИЛ, 1957, с. 130.
8. *Словарь орг. соединений. М., ИЛ, 1949, т. 2, с. 803.*
9. *Дарбинян Э. Г., Мацюян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 153.
10. *Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богданов П. Н.* — Усп. хим., 1973, т. 42, № 2, с. 177.