1710, 1680 (C=O), 1600 (CH=CH аром.) 1180 (C=S), 3300 (NH_2), (табл. 2).

Таблица 2

Пропионовые кислоты III

Ar	Выход, %	Т. пл., °С (гор. вода)	Вычислено, %	Найдено, %
			N	N
C_6H_5	82	135-136	15,7	16,1
n-$CH_3C_6H_4$	64	154-155	14,7	14,2
n-BrC_6H_4	51	142-143	12,1	12,2

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schroeder D. C.* — Chem. Rev., 1955, vol. 55, p. 181.
2. *Хачикян Р. Дж., Григорян Г. В., Агбалян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 373.
3. *Bougault T., Chabrier P.* — Compt. rend., 1949, vol. 228, p. 1952.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 454—456 (1986 г.)

УДК 547.556.9+547.772.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИДИНА ЧЕРЕЗ 3+2 ЦИКЛИЗАЦИЮ

А. Ц. КАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, Э. А. ГРИГОРЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

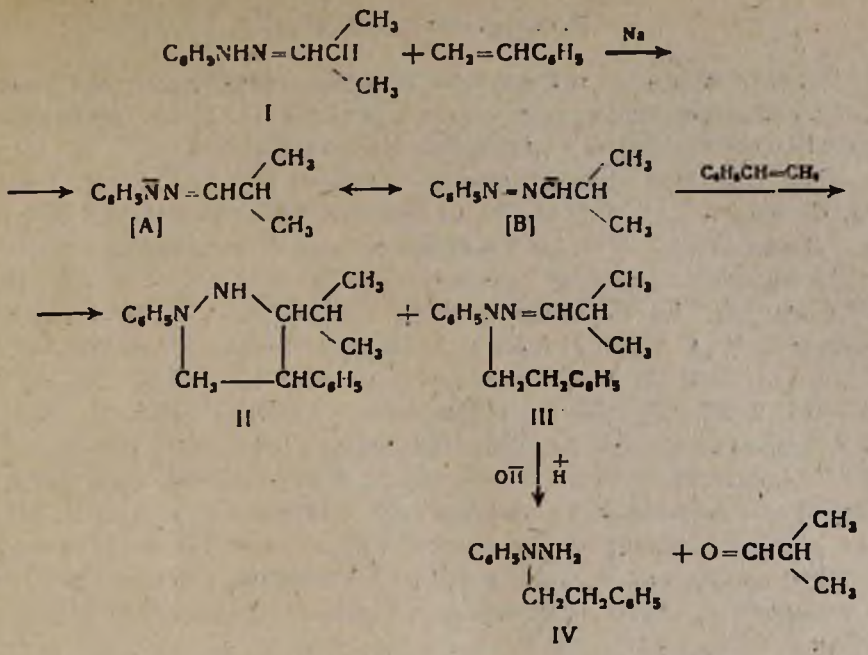
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 II 1986

В ряде работ по алкилированию N-бензилальд- и кетиминов стиролом в присутствии каталитических количеств сильноосновных агентов было показано, что имеют место 3+2 циклоалкилирование, α-С-алкилирование и имин-иминная изомеризация [1—3]. Поскольку фенилгидразоны являются своеобразными азотистыми аналогами N-бензилиминов, нами было сделано предположение, что они могут вступать в реакции 3+2 анионного циклоприсоединения с образованием производных пиразолидина.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия фенилгидразона изомасляного альдегида (I) со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия.

Показано, что взаимодействие I со стиролом в бензоле при нагревании в течение 4 ч приводит к образованию 3-изопропил-1,4-дифенилпиразолидина (II) и N-фенил- N-(β-фенилэтил)гидразона изомасляного альдегида (III) с выходами 7 и 4%, соответственно.

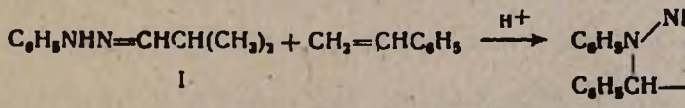


При осуществлении реакции в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и дальнейшей обработке кислотой выходы II и IV составляют 35 и 30%. Повышение выходов продуктов реакции в сильнополярном растворителе можно объяснить тем, что промежуточный анион А из-за своей устойчивости имеет малую реакционную способность; при применении полярных растворителей реакционноспособность нуклеофила повышается [4].

Строение продуктов реакции установлено на основании данных элементного и ИК спектрального анализов, встречным синтезом, а индивидуальность—тонкослойной хроматографией.

Как видно из вышеприведенной схемы, получающийся в ходе реакции анион А может переанионизироваться в анион В, поэтому не исключено образование 1,5-дифенилизопропилпиразолидина (V), изомерного с II.

Для доказательства строения II осуществлен синтез V алкилированием фенилгидразона изомасляного альдегида стиролом в присутствии серной и уксусной кислот по [5]. При этом получен V с выходом 55%, который не идентичен с II.



Строение III установлено синтезом его из N-фенил- N-(β-фенилэтил)гидразина (IV) и изомасляного альдегида. Выход III 75%.

Чистота исходных и продуктов реакции определялась при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (ч. д. а.), проявитель—йод. ИК спектры сняты на приборах ИКС-14 и UR-10.

Взаимодействие I со стиролом в бензоле. Смесь 16,2 *г* (0,1 моля) I, 10,4 *г* (0,1 моля) стирола, 30 *мл* бензола, 0,05 *г* натрия и 0,05 *г* неозона Д кипятили 4 *ч*. После удаления растворителя и непрореагировавших исходных продуктов получено 1,86 *г* (7%) II с т. кип. 183—185°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5970. Найдено %: C 81,40; H 8,37; N 10,42. $C_{18}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 81,20; H 8,27, N 10,53. R_f 0,69 (гексан—толуол, 25 : 35). ИК спектр: 3320 $см^{-1}$ (NH). Получено также 1,1 *г* (4%) III с т. кип. 166—167°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5840. Найдено %: C 81,07; H 8,27; N 10,53. R_f 0,81 (гексан—толуол, 25 : 35). ИК спектр: 1640 $см^{-1}$ (C=N).

При кипячении реакционной смеси с 30% серной кислотой в течение 3 *ч* и дальнейшем подщелочении получается только II, III же подвергается гидролизу с образованием IV с т. кип. 171— 172°/3 *мм* [6].

При проведении реакции в ГМФТА в течение 4 *ч* при 120—130° и дальнейшей обработке 30% серной кислотой получаются II с выходом 35% и IV с выходом 30%.

Взаимодействие I со стиролом в присутствии серной и уксусной кислот. К смеси 16,2 *г* (0,1 моля) I, 14,7 *г* (0,15 моля) серной кислоты, 20 *мл* уксусной кислоты и 25 *мл* воды прикапывали в течение 15 *мин* 10,4 *г* (0,1 моля) стирола. Смесь после 16-часового отстаивания разбавляли 50% раствором едкого натра и экстрагировали бензолом. Получено 14,6 *г* (54,8%) V с т. кип. 194—198°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5860. Найдено %: C 81,07; H 8,47; N 10,42. $C_{18}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 81,20; H 8,27; N 10,53. R_f 0,72 (гексан—толуол, 25 : 35). ИК спектр: 3300 $см^{-1}$ (—NH).

Взаимодействие IV с изомасляным альдегидом. К смеси 10 *г* (0,047 моля) IV и 25 *мл* этилового спирта при комнатной температуре медленно прикапали 3,4 *г* (0,04 моля) изомасляного альдегида. После прикапывания смесь нагревали в течение 0,5 *ч* при 50—60°. Получено 10 *г* (75%) III с т. кип. 166—167°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5840.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Мартиросян Г. Г.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 674.
2. *Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 9, с. 763.
3. *Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Ревазова Л. В., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 316.
4. *Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Белецкая И. П.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, № 1, с. 15.
5. *Le Fevre G., Sinbandhit S., Hamelin J.* — Tetrah., 1979, vol. 35, № 15, p. 1821.
6. *Малхасян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 611.