

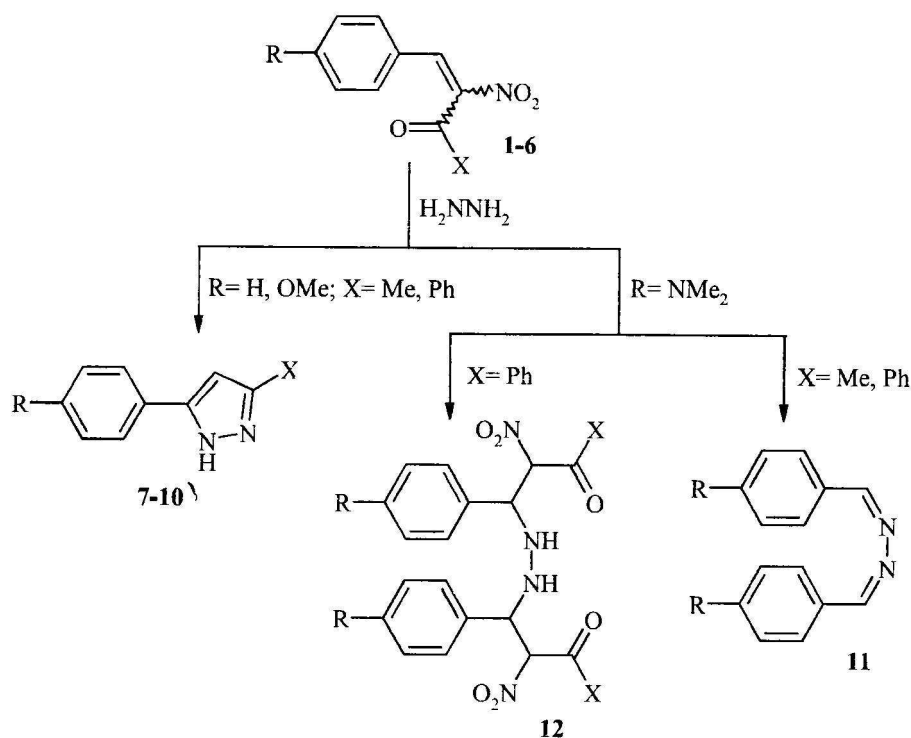
гем-АЦИЛНИТРОСТИРОЛЫ В РЕАКЦИЯХ С ГИДРАЗИНОМ

Смирнова Н.Н., Фельгендлер А.В., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М.

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,
191186, г. Санкт-Петербург, наб.р.Мойки, д.48, chemis@herzen.spb.ru*

Ранее нами было показано, что ацилнитроэтенны ароматического ряда, содержащие у одного атома углерода при кратной связи одновременно две электроноакцепторные группы, а именно нитро- и карбонильную функции, взаимодействуют с СН-кислотами с образованием аддуктов Михаэля (малоновый и ацетино-малоновый эфиры), продуктов переалкилирования (малонодинитрил, цианоуксусный эфир), замещенных дигидрофурана и гексагидробензофурана (ацетилацетон, дигидрорезорцин, димедон) и т.д. [1, 2].

С целью дальнейшего изучения химии нитроенкетонов мы ввели β -ацил- β -нитростирола (1–6) в реакцию с гидразином. Показано, что взаимодействие протекает в этаноле в присутствии *n*-толуол-сульфокислоты при комнатной температуре в течение 35–45 минут и в большинстве случаев приводит к замещенным пиразолам (7–10) – потенциально биологически активным веществам. Возможно, первоначально образующиеся продукты присоединения по кратной С=C-связи (ранее было показано на гетерильных аналогах [3]) легко гетероциклизуются с формированием пиразолиновых производных, превращающихся путем самопроизвольного элиминирования HNO_2 в устойчивые ароматические пиразольные системы.



X= Me: R= H (1, 7), OMe (2, 8), NMe₂ (3);
X= Ph: R= H (4, 9), OMe (5, 10), NMe₂ (6, 12); R= NMe₂ (11)

В случае гем-ацилнитростирола (3,6), содержащих в *пара*-положении ароматического кольца *N,N*-диметиламиногруппу, при взаимодействии с гидразином выделен азин *n*-диметиламинобензальдегида (11) с высокими выходами (95% для соединения 3). Вероятно, образующиеся на начальной стадии из моно-аддуктов бис-аддукты (2 моля нитроенкетона с 1 молем гидразином) расщепляются с выбросом ацетил- и бензоилнитрометильных анионов и превращением в азин (11). Для гем-бензоил- β -нитростирола (6) помимо азина (11) удалось выделить бис-аддукт (12). Этот факт подтверждает, что на первоначальной стадии атака гидразином идет по кратной С=C-связи ацилнитроэтена.

Строение полученных соединений доказано методами ИК, ЯМР ¹H спектроскопии (соед. 7–10, 12) и встречным синтезом (соед. 11). Температуры плавления синтезированных нами замещенных пиразолов (7, 9, 10) и описанных в литературе образцов, полученных другими способами, совпадают.

[1] Фельгендлер А.В., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // ЖОХ, 2000, 70, (7), 1158–1164.

[2] Абоскалова Н.И., Фельгендлер А.В., Шеремет Е.А. и др. // ЖОрХ, 2003, 39, (5), 790–792.

[3] Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М., Бахарева С.В. и др. // ХГС, 2002, (10), 1462–1463.