

РЕАКЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ ЕНИНОВ С ДИАЗОМЕТАНОМ

© 2021 г. С. А. Соков^{a, b}, И. С. Один^b, С. С. Злотский^a, А. Г. Денисова^b, А. А. Голованов^{b, *}

^a ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Россия, 450064 Уфа, ул. Космонавтов, 1

^b ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», Россия, 445020 Тольятти, ул. Белорусская, 14

*e-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Электронодефицитные сопряженные енины взаимодействуют с диазометаном в мягких условиях по двойной связи с образованием соответствующих азотсодержащих циклоаддуктов либо циклопропанов. Структура продуктов этих реакций зависит от числа акцепторных групп при двойной связи исходного енина: 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-оны образуют 2-пиразолины, эфиры пропаргилиденмалоновых кислот – 1-пиразолины, а ениновые производные кислоты Мельдрума – 5,7-диоксаспиро[2.5]октан-4,8-дионы. Разработаны некаталитические методы получения спироциклических циклопропанов, а также этинилзамещенных 1- и 2-пиразолинов с выходами 75–90%.

Ключевые слова: 1,3-енины, диазометан, 1,3-диполярное циклоприсоединение, циклопропанирование, 4,5-дигидро-1*H*-пиразолы, 4,5-дигидро-3*H*-пиразолы, 5,7-диоксаспиро[2.5]октан-4,8-дионы, термолиз пиразолинов, ЯМР, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0514749221100025

ВВЕДЕНИЕ

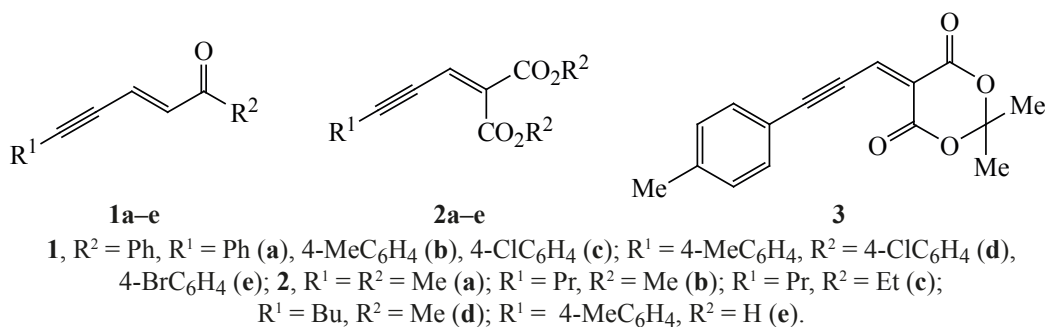
Взаимодействие α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с диазоалканами является универсальным методом получения производных пиразолов, пиразолинов и циклопропанов [1–3]. Хемо- и стереоселективность реакций, высокие выходы целевых продуктов в сочетании с развивающимися в последнее время методами безопасно генерирования диазосоединений [4, 5] открывают перспективы широкого применения упомянутых химических превращений для производства фармакологически активных веществ [6, 7].

Исследования в области химии диазосоединений развиваются по пути вовлечения в синтез новых субстратов [3]. Однако при рассмотрении реакций полифункциональных соединений, содержащих, например, сопряженные двойную и тройную углерод-углеродные связи, возникает проблема позиционной селективности [8]. Так, в

ряду сопряженных енинов $R^1C\equiv CCH=CHR^2$ направление реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений определяется, главным образом, заместителями R^1 , R^2 . Как правило, винилацетилен и 1,4-дизамещенные енины образуют с диазоалканами этинилпиразолины, а енины с терминальной тройной связью – этинилпиразолы [9, 10]. Вместе с тем известны исключения из этой закономерности: например, метиловый эфир пент-2-ен-4-иновой кислоты ($R^1 = H$, $R^2 = CO_2Me$) присоединяет диазометан по двойной углерод-углеродной связи [11].

К сожалению, литературные сведения о реакциях активированных енинов (R^1 или $R^2 = EWG$) с диазосоединениями немногочисленны [11, 12]. Однако существующие данные по реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения демонстрируют высокий синтетический потенциал электрофильных енинов и позволяют рассматривать подобные

Схема 1



химические превращения в качестве эффективного инструмента синтеза функционализированных карбо- и гетероциклов, труднодоступных для получения другими методами [13, 14]. Поэтому в рамках данной работы мы изучали реакционную способность активированных енинов по отношению к диазосоединениям на примере диазометана. При этом целью исследования являлся синтез производных пятичленных гетероциклов и циклопропанов с использованием реакции присоединения диазометана.

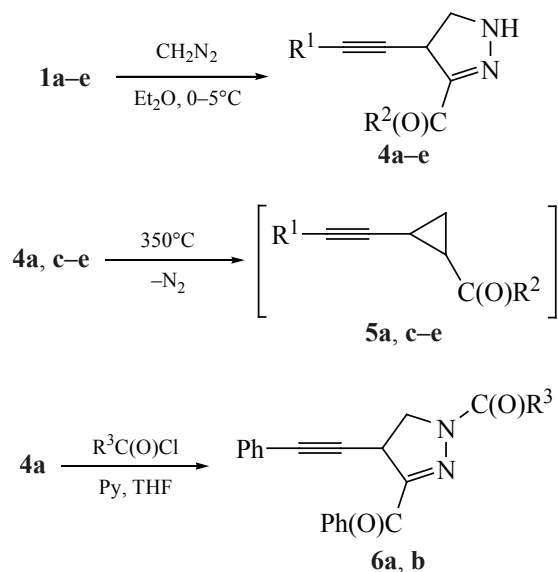
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве диполярофилов нами изучены енины, активированные карбонильными, карбоксильными и сложноэфирными группами **1–3** (схема 1). Реакции субстратов **1–3** с диазометаном проводи-

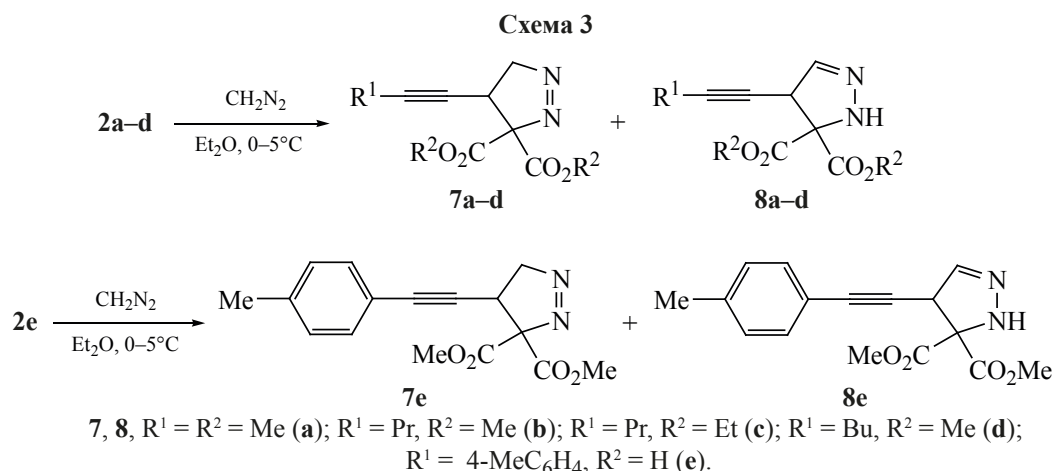
лись в эфирном растворе при температуре 0–5°C в условиях 3–4-кратного избытка реагента. Как оказалось, эти соединения по-разному взаимодействуют с диазометаном.

1,5-Диарилпент-2-ен-4-ин-1-оны **1** присоединяют CH₂N₂ исключительно по двойной связи, образуя 4-(арилэтинил)замещенные 2-пиразолины **4** с выходами 75–92% (схема 2). Соответствие циклоприсоединения правилу Ауверса подтверждается близкими значениями химических сдвигов групп CH, CH₂ соединений **4** и синтезированных ранее [15] 3-арил-5-(фенилэтинил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразолов. В спектрах ЯМР ¹H эти протоны гетероциклов **4** образуют дублеты дублетов при δ_H 3.8, 3.9 и 4.5 м.д. соответственно, а уширенный синглет группы NH находится в области δ_H 9.1–

Схема 2



4, 5, R² = Ph, R¹ = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**); R¹ = 4-MeC₆H₄, R² = 4-ClC₆H₄ (**d**), 4-BrC₆H₄ (**e**); **6**, R³ = Me (**a**), фуран-2-ил (**b**).



9.4 м.д. Ядра атомов углерода групп CH и CH₂ в спектрах ЯМР ¹³C резонируют при δ_C 55 и 33 м.д.

Повышение избытка диазометана до десятикратного, как и увеличение продолжительности контакта реагентов, не влияет на состав продуктов реакции. Во всех случаях 2-пиразолины **4** остаются единственными веществами, выделяемыми из реакционной смеси. Таким образом, эксперименты показывают, что тройная связь соединений **1** и **4** не активна в отношении диазометана.

2-Пиразолины **4** устойчивы при комнатной температуре и к действию света, но при нагревании, как и следовало ожидать, они разлагаются, образуя преимущественно циклопропаны **5**. К сожалению, нам не удалось выделить из содержащей смолистые вещества реакционной смеси данные продукты и полноценно охарактеризовать их. Однако такой ход реакции подтверждается разложением 2-пиразолинов **4** в инжекторе хроматомакс-спектрометра (см. масс-спектры в экспериментальной части). Кроме того, выделение азота в ходе термолиты было дополнительно зафиксировано с помощью газовой хроматографии с детектором по теплопроводности.

2-Пиразолины **4**, аналогично 3-арил-5-(фенилэтинил)-4,5-дигидро-1H-пиразолам [11], легко ацилируются хлорангидридами карбоновых кислот, давая N-ацильные производные **6**, что открывает дополнительные возможности для модификации полученных соединений остатками биологически активных карбоновых кислот.

Взаимодействие эфиров **2a-d** и кислоты **2e** с диазометаном в тех же самых условиях протекает

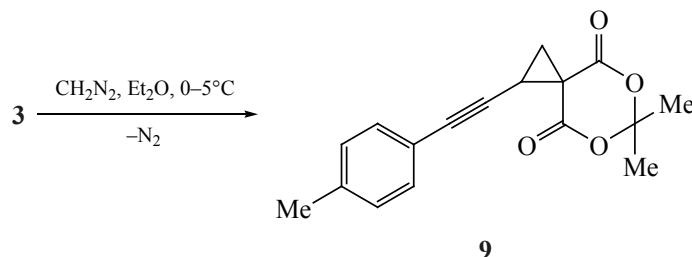
аналогично – с участием двойной углерод-углеродной связи. Однако спектральные характеристики выделенных продуктов и 2-пиразолинов **4** заметно различаются: в спектрах ЯМР ¹H отсутствует сигнал группы NH, а сигналы протонов групп CH₂ смещены в слабое поле примерно на δ_H 1.1 м.д. Эти данные в сочетании с результатами элементного микроанализа позволяют приписать продуктам структуру 1-пиразолинов **7a-e** (схема 3).

Согласно спектрам ЯМР ¹H, кроме основных продуктов **7**, образуются их минорные изомеры **8a-e**. При взаимодействии диазометана с алкильными эфирами **2a-d** содержание этих соединений в сырой реакционной смеси не превышает 10%. Однако в реакции кислоты **2e** доля минорного изомера **8e** возрастает до 20% от содержания основного продукта **7e**.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **8**, кроме уширенных синглетов групп NH в области δ_H 6.4–7.0 м.д., присутствуют сигналы при δ_H 4.6–5.1 и 6.6–6.7 м.д.¹, причем в случае соединений **8d, e** слабополюные сигналы представляют собой хорошо разрешенные дублеты с константой спин-спинового взаимодействия (KCCB) 1.7 и 1.5 Гц, соответствующие, согласно результатам двумерных гетероядерных экспериментов НМҚС и НМВС (¹H–¹³C), протону –HC=N– гетероцикла.

¹ В спектрах соединений **2a**, **7a** и **8a**, содержащих структурный фрагмент MeC≡CCH, сигнал метильной группы имеет вид дублета – по-видимому, из-за дальнего взаимодействия через тройную связь (см. экспериментальную часть).

Схема 4



Следует отметить, что для продуктов **7** и **8** не удается зарегистрировать масс-спектры высокого разрешения, поскольку в условиях электроспрея они, подобно 2-пиразолинам **4**, разлагаются с выделением азота; при этом фиксируется пик, соответствующий молекулярному иону циклопропана. Тем не менее состав этих продуктов надежно подтверждается количественным элементным микроанализом на углерод и водород.

Наконец, мы изучили реакцию енинового производного кислоты Мельдрума **3** [16]. При сливании охлажденных эфирных растворов реагентов наблюдается бурное выделение азота, и из реакционной смеси выделяется спироциклическое соединение **9** (схема 4).

Полученные данные свидетельствуют о том, что 3 типа активированных енинов **1–3** взаимодействуют с диазометаном по двойной углерод-углеродной связи, однако при этом образуются продукты различного строения. Вероятно, ход реакции определяется устойчивостью промежуточно образующихся 1-пиразолинов (схема 5).

В реакции енинов **1**, содержащих одну электроноакцепторную группу, 1-пиразолины тотчас перегруппировываются в стабильные 2-пиразолины **4** [8]. 1-Пиразолины **7**, образующиеся в реакции енинов **2** с двумя электроноакцепторными группами, перегруппировываются в 2-пиразолины **8** лишь частично. Соединения **4**, **7** и **8** устойчивы при температурах, близких к комнатным, и превращаются в соответствующие циклопропаны лишь в условиях термоллиза. В этом отношении спироциклический продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения CH_2N_2 к енину **3** отличается лабильностью, вызванной, очевидно, стерическим напряжением. Этот промежуточный циклоаддукт отщепляет азот уже при температуре синтеза ($0\text{--}5^\circ\text{C}$), что и объяс-

няет образование спироциклопропана **9** в качестве финального продукта. Вместе с тем нельзя исключить и механизм трансформации енина **3**, связанный с процессом aza-MIRC (Michael Initiated Ring Closure) (схема 5). Ранее такой механизм был стереохимически обоснован для некаталитических реакций циклопропанирования производных ариленмалоновых кислот этилдиазоацетатом [17].

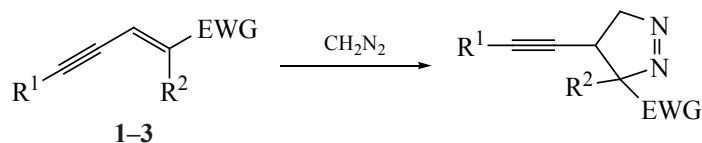
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах «Bruker AVANCE III 400» (США) (рабочие частоты 400.13 и 101.61 МГц соответственно) и «Bruker AM-300» (США) (рабочие частоты 300.13 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 или $\text{DMSO-}d_6$ при комнатной температуре (при 50°C в случае соединений **4**); внутренний стандарт – Me_4Si . Соединения **8** охарактеризованы в реакционной смеси, описание их спектров ЯМР содержат отдельные разрешенные сигналы (отмечены *).

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе «Bruker maXis HRMS-ESI-QTOF» (Германия). Масс-спектры ЭУ (70 эВ) продуктов разложения соединений **4** получали на хроматомасс-спектрометре «Shimadzu GCMS-QP2010Ultra» (Япония) с капиллярной колонкой Rtx-5MS (длина 30 м) при температуре инжектора 350°C ; вещества вводили в виде $\sim 1\%$ -ных растворов в ацетоне. Образование азота в ходе термоллиза соединений **4** фиксировали в аналогичных экспериментах на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (Россия) с катарометром и насадочной колонкой длиной 2 м, заполненной молекулярным ситом NaX (60/80 меш), газ-носитель – гелий.

Элементный микроанализ на углерод и водород проведен методом экспресс-гравиметрии с использованием стандартной аппаратуры [18].

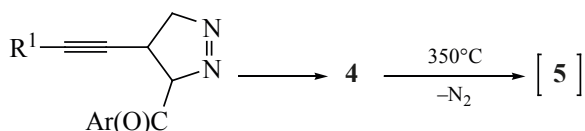
Схема 5



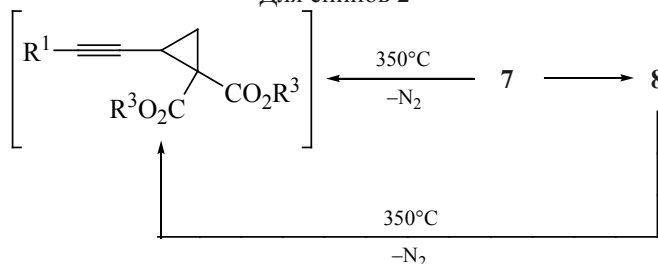
1–3

 $R^2 = \text{H}, \text{EWG} = \text{C}(\text{O})\text{Ar}; R^2 = \text{EWG} = \text{CO}_2\text{R}^3; R^2, \text{EWG} = -\text{CO}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{O}_2\text{C}-.$

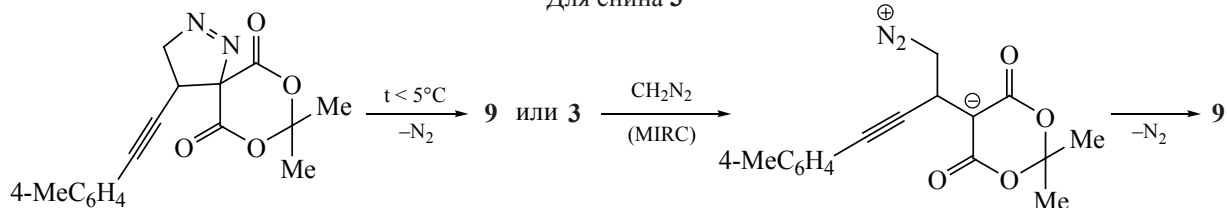
Для енинов 1


 $\text{Ar} = \text{Ph}, R^1 = \text{Ph}$ (a), $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (b), $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (c); $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (d), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (e).

Для енинов 2


 $R^1 = R^3 = \text{Me}$ (a); $R^1 = \text{Pr}, R^3 = \text{Me}$ (b); $R^1 = \text{Pr}, R^3 = \text{Et}$ (c); $R^1 = \text{Bu}, R^3 = \text{Me}$ (d); $R^3 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, R^3 = \text{H}$ (e).

Для енина 3



Протекание реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil в системе EtOAc–петролейный эфир при различных соотношениях. Температуры плавления веществ измеряли в открытых капиллярах и не исправляли.

Эфирный раствор CH_2N_2 концентрацией 0.45 М готовили по методике [19]. Исходные ениновые соединения 1–3 получены и охарактеризованы ранее [16, 20–24].

Диметилловый эфир 2-(бут-2-ин-1-илиден)малоновой кислоты (2a) [24]. Выход 9.73 г (70%), светло-желтая вязкая жидкость, т.кип. 126–128°C (4 мм рт.ст.) {85°C (0.4 мм рт.ст.) [24]}. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.09 д (3H, Me, J_{HH} 2.8 Гц), 3.81 с (3H, CO_2Me), 3.87 с (3H,

CO_2Me), 6.88–6.90 м (1H, $\text{HC}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 5.2 (Me), 52.5 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 75.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 104.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 126.7 ($\text{HC}=\text{C}$), 134.2 ($\text{HC}=\text{C}$), 163.9 ($\text{C}=\text{O}$), 164.9 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 59.27; Н 5.71. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 59.34; Н 5.53.

Диметилловый эфир 2-(гекс-2-ин-1-илиден)малоновой кислоты (2b) [24]. Выход 12.5 г (78%), светло-желтая вязкая жидкость, т.кип. 139–141°C (4 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.01 т (3H, Me, J_{HH} 7.4 Гц), 1.53–1.67 м (2H, CH_2), 2.37–2.46 м (2H, CH_2), 3.81 с (3H, CO_2Me), 3.86 с (3H, CO_2Me), 6.91–6.92 м (1H, $\text{HC}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 13.3 (Me), 21.7 (CH_2), 22.1 (CH_2), 52.4 (CO_2Me), 52.1 (CO_2Me), 76.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 108.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 126.7 ($\text{HC}=\text{C}$),

134.1 (HC=C), 163.9 (C=O), 164.9 (C=O). Найдено, %: С 62.64; Н 6.80. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 62.85; Н 6.71.

Диэтиловый эфир 2-(гекс-2-ин-1-илиден)малоновой кислоты (2c) [24]. Выход 14.2 г (78%), светло-желтая вязкая жидкость, т.кип. 143–145°C (3 мм рт.ст.). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 1.01 т (3H, Me, J_{HH} 7.4 Гц), 1.27–1.39 м (6H, OEt), 1.55–1.66 м (2H, CH_2), 2.36–2.46 м (2H, CH_2), 4.27 к (2H, OEt, J_{HH} 7.1 Гц), 4.34 к (2H, OEt, J_{HH} 7.1 Гц), 6.87–6.88 м (1H, HC=C). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 13.4 (Me), 14.06 (CH_2), 14.10 (CH_2), 21.7 (CH_2), 22.0 (CH_2), 61.5 (CO_2Et), 61.6 (CO_2Et), 76.4 (C \equiv C), 107.6 (C \equiv C), 125.7 (HC=C), 134.9 (HC=C), 163.4 (C=O), 164.5 (C=O). Найдено, %: С 65.35; Н 7.48. $C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено, %: С 65.63; Н 7.61.

Диметилловый эфир 2-(гепт-2-ин-1-илиден)малоновой кислоты (2d) [24]. Выход 14.0 г (82%), светло-желтая вязкая жидкость, т.кип. 143–144°C (3 мм рт.ст.) (79–82°C (0.01 мм рт.ст.) [24]). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 0.93 т (3H, Me, J_{HH} 7.3 Гц), 1.37–1.52 м (2H, CH_2), 1.49–1.63 м (2H, CH_2), 2.40–2.49 м (2H, CH_2), 3.81 с (3H, CO_2Me), 3.86 с (3H, CO_2Me), 6.90–6.92 м (1H, HC=C). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 13.5 (Me), 19.8 (CH_2), 21.8 (CH_2), 30.2 (CH_2), 52.4 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 76.3 (C \equiv C), 108.6 (C \equiv C), 126.7 (HC=C), 134.1 (HC=C), 163.9 (C=O), 164.9 (C=O). Найдено, %: С 64.01; Н 6.91. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено, %: С 64.27; Н 7.19.

2-[3-(4-Метилфенил)проп-2-ин-1-илиден]малоновая кислота (2e) [23]. Выход 2.94 г (64%), желтые иглы, т.пл. 220–222°C (AcOH). Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 2.34 с (3H, Me), 6.93 с (1H, HC=C), 7.27 д (2H_{аром}, J_{HH} 8.1 Гц), 7.37 д (2H_{аром}, J_{HH} 8.2 Гц), 12.91 с (2H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 21.1 (Me), 84.8 (C \equiv C), 102.6 (C \equiv C), 118.2, 121.3, 129.5, 131.7, 137.9, 140.2, 164.3 (C=O), 165.7 (C=O). Найдено, %: С 67.79; Н 4.38. $C_{13}H_{10}O_4$. Вычислено, %: С 67.82; Н 4.34.

Взаимодействие енинов 1–3 с диазометаном (общая методика). Все эксперименты проводили в реакционных сосудах, защищенных от света. К охлажденному льдом до 0–5°C раствору 1 ммоль

енина **1–3** в 1 мл сухого Et_2O добавляли 8 мл (~ 4 ммоль) свежеприготовленного эфирного раствора CH_2N_2 той же температуры. Реакционную смесь оставляли при 0–5°C на 10 ч (контроль методом ТСХ), затем в случае соединений **1** и **3** удаляли растворитель (приблизительно на 4/5) и непрореагировавший CH_2N_2 , пропуская через раствор аргон. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали на фильтре небольшим количеством сухого эфира. В случае соединений **2** растворитель удаляли полностью, маслянистый остаток растворяли в смеси $EtOAc$ –петролейный эфир (1:40), пропускали через короткую колонку с силикагелем и промывали колонку еще 70 мл элюента. Остаток после удаления элюента выдерживали в вакууме (10 мм рт.ст.) в течение 5 ч при комнатной температуре.

Фенил[4-(фенилэтинил)-4,5-дигидро-1H-пирозол-3-ил]метанол (4a). Получен из 232 мг енина **1a**. Выход 228 мг (83%), бесцветные иглы, т.пл. 143–145°C (с разл.) ($EtOH-H_2O$) {140°C (Et_2O) [12]}. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 3.82 д.д (1H, J_{HH} 11.4, 6.6 Гц) и 3.96 д.д (1H, H^5 , J_{HH} 12.1, 11.4 Гц), 4.50 д.д (1H, H^4 , J_{HH} 12.1, 6.6 Гц), 7.32–7.61 м (8H_{аром}), 8.03–8.06 м (2H_{аром}), 9.17 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 33.6 (C 5), 55.5 (C 4), 81.2 (C \equiv C), 88.8 (C \equiv C), 122.5, 127.9, 128.2, 128.5, 129.3, 131.3, 131.9, 137.4, 144.8, 185.1 (C=O). Найдено, %: С 78.65; Н 5.22. $C_{18}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 78.81; Н 5.14. Масс-спектр продукта термоллиза **5a**, m/z ($I_{отн}$, %): 246 (26) [M] $^+$, 139 (29), 115 (82), 105 (98), 89 (16), 77 (100), 63 (17), 51 (53), 50 (15).

4-[(4-Метилфенилэтинил)фенил-4,5-дигидро-1H-пирозол-3-ил]метанол (4b). Получен из 246 мг енина **1b**. Выход 216 мг (75%), бесцветные иглы, т.пл. 152–155°C (с разл.) ($EtOH-H_2O$). Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 2.29 с (3H, Me), 3.79 д.д (1H, J_{HH} 11.4, 6.5 Гц) и 3.93 д.д (1H, H^5 , J_{HH} 12.1, 11.4 Гц), 4.46 д.д (1H, H^4 , J_{HH} 12.1, 6.5 Гц), 7.15 д (2H_{аром}, J_{HH} 8.1 Гц), 7.27 д (2H_{аром}, J_{HH} 8.1 Гц), 7.47–7.62 м (3H_{аром}), 8.01–8.04 м (2H_{аром}), 9.17 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 20.0 (Me), 33.6 (C 5), 55.5 (C 4), 81.2 (C \equiv C), 88.0 (C \equiv C), 119.4, 128.0, 129.2, 129.3, 131.2, 131.9, 137.4, 137.9, 145.0, 185.2 (C=O). Найдено, %: С 79.07; Н 5.53. $C_{19}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: С 79.14; Н 5.59.

Фенил[4-(4-хлорфенилэтинил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил]метанон (4с). Получен из 267 мг енина **1с**. Выход 275 мг (89%), бесцветные иглы, т.пл. 158–160°C (с разл.) (EtOH–H₂O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 3.82 д.д (1H, *J*_{HH} 11.3, 6.6 Гц) и 3.96 д.д (1H, H⁵, *J*_{HH} 12.3, 11.4 Гц), 4.48 д.д (1H, H⁴, *J*_{HH} 12.3, 6.6 Гц), 7.34–7.39 м (5H_{аром}), 7.57 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.4 Гц), 8.06 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.4 Гц), 9.23 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 33.7 (C⁵), 55.5 (C⁴), 81.0 (C≡C), 88.9 (C≡C), 122.1, 127.8, 128.5, 129.0, 129.3, 130.9, 131.6, 137.9, 145.0, 185.6 (C=O). Найдено, %: С 69.79; Н 4.37. C₁₈H₁₃ClN₂O. Вычислено, %: С 70.02; Н 4.24. Масс-спектр продукта термолитиза **5с**, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 280 (25) [*M*]⁺, 252 (11), 215 (17), 202 (16), 150 (17), 141 (19), 139 (64), 126 (16), 115 (100), 111 (67), 89 (17), 75 (64), 63 (24), 50 (22).

[4-(4-Метилфенилэтинил)(4-хлорфенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил]метанон (4д). Получен из 281 мг енина **1д**. Выход 297 мг (92%), бесцветные иглы, т.пл. 195–196°C (с разл.) (EtOH–H₂O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.30 с (3H, Me), 3.80 д.д (1H, *J*_{HH} 11.4, 6.6 Гц) и 3.94 д.д (1H, H⁵, *J*_{HH} 12.1, 11.4 Гц), 4.45 д.д (1H, H⁴, *J*_{HH} 12.1, 6.6 Гц), 7.16 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.0 Гц), 7.26 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.0 Гц), 7.57 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.4 Гц), 8.05 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.4 Гц), 9.29 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 20.9 (Me), 33.4 (C⁵), 55.6 (C⁴), 81.3 (C≡C), 87.9 (C≡C), 119.5, 128.2 (2C), 131.15, 131.20, 136.0, 136.8, 137.9, 144.6, 183.7 (C=O). Найдено, %: С 70.31; Н 4.83. C₁₉H₁₅ClN₂O. Вычислено, %: С 70.70; Н 4.68. Масс-спектр продукта термолитиза **5д**, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 294 (8) [*M*]⁺, 279 (11), 266 (12), 226 (18), 216 (26), 152 (36), 139 (100), 115 (55), 111 (83), 89 (16), 75 (68), 63 (23), 51 (50).

(4-Бромфенил)[4-(4-метилфенилэтинил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил]метанон (4е). Получен из 325 мг енина **1е**. Выход 312 мг (85%), бесцветные иглы, т.пл. 190–191°C (с разл.) (EtOH–H₂O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.30 с (3H, Me), 3.80 д.д (1H, *J*_{HH} 11.4, 6.6 Гц) и 3.95 д.д (1H, H⁵, *J*_{HH} 12.1, 11.4 Гц), 4.45 д.д (1H, H⁴, *J*_{HH} 12.1, 6.6 Гц), 7.16 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.0 Гц), 7.26 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.0 Гц), 7.71 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.4 Гц), 7.97 д (2H_{аром}, *J*_{HH} 8.4 Гц), 9.31 с (1H, NH).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 20.9 (Me), 33.4 (C⁵), 55.6 (C⁴), 81.3 (C≡C), 87.9 (C≡C), 119.5, 125.9, 129.1, 131.1, 131.2, 131.3, 136.4, 137.9, 144.6, 183.8 (C=O). Найдено, %: С 62.01; Н 4.22. C₁₉H₁₅BrN₂O. Вычислено, %: С 62.14; Н 4.12. Масс-спектр продукта термолитиза **5е**, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 340 (30) [*M*]⁺, 325 (10), 312 (12), 272 (13), 244 (12), 215 (65), 196 (13), 189 (12), 183 (23), 155 (61), 139 (100), 115 (78), 108 (21), 76 (67), 63 (29), 50 (40).

Диметилловый эфир 4-(проп-1-ин-1-ил)-4,5-дигидро-3H-пиразолдикарбоновой кислоты (7а). Получен из 182 мг енина **2а**. Выход 195 мг (87%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 1.74 д (3H, MeC≡C, *J*_{HH} 2.6 Гц), 3.58–3.64 м (1H, H⁴), 3.84 с (3H, CO₂Me), 3.89 с (3H, CO₂Me), 4.69–4.75 м (1H) и 4.90 д.д (1H, H⁵, *J*_{HH} 17.7, 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 3.4 (Me), 30.3, 53.1 (CO₂Me), 53.9 (CO₂Me), 73.7, 80.4 (C≡C), 84.2 (C≡C), 104.4, 164.7 (CO₂Me), 164.9 (CO₂Me). Найдено, %: С 53.90; Н 5.72. C₁₀H₁₂N₂O₄. Вычислено, %: С 53.57; Н 5.39.

Диметилловый эфир 4-(проп-1-ин-1-ил)-2,4-дигидро-3H-пиразолдикарбоновой кислоты (C₁₀H₁₂N₂O₄) (8а). Частично охарактеризован в виде минорной примеси (~10%) в реакционной смеси. Спектр ЯМР ¹H* (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 1.81 д (3H, MeC≡C, *J*_{HH} 2.6 Гц), 3.82 с (3H, CO₂Me), 3.83 с (3H, CO₂Me), 6.42 уш.с (1H, NH), 6.58–6.52 м (1H, H³). Спектр ЯМР ¹³C* (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 3.5 (Me), 45.4, 53.2 (CO₂Me), 53.6 (CO₂Me), 70.7, 79.8 (C≡C), 83.1 (C≡C), 142.1 (C=N), 168.0 (CO₂Me), 168.2 (CO₂Me).

Диметилловый эфир 4-(пент-1-ин-1-ил)-4,5-дигидро-3H-пиразолдикарбоновой кислоты (7б). Получен из 210 мг енина **2б**. Выход 227 мг (90%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.90–0.99 м (3H, Me), 1.40–1.51 м (2H, CH₂), 2.05–2.09 м (2H, CH₂), 3.63–3.67 м (1H, H⁴), 3.84 с (3H, CO₂Me), 3.89 с (3H, CO₂Me), 4.71–4.77 м (1H) и 4.91 д.д (1H, H⁵, *J*_{HH} 17.7, 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 13.5 (Me), 20.5 (CH₂), 22.0 (CH₂), 30.3, 53.1 (CO₂Me), 53.9 (CO₂Me), 73.7, 84.5 (C≡C), 84.8 (C≡C), 104.4, 164.6 (C=O), 164.8 (C=O). Найдено, %: С 56.98; Н 6.20. C₁₂H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 57.13; Н 6.39.

Диметиловый эфир 4-(пент-1-ин-1-ил)-2,4-дигидро-3*H*-пиразолдикарбоновой кислоты (C₁₂H₁₆N₂O₄) (8b). Частично охарактеризован в виде минорной примеси (~7%) в реакционной смеси. Спектр ЯМР ¹H* (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 2.05–2.09 м (2H, CH₂), 3.81–3.82 м (6H, CO₂Me), 6.62 д (1H, H³, J_{HH} 1.7 Гц), 6.95 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C* (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 13.4 (Me), 20.7 (CH₂), 21.4 (CH₂), 45.4, 53.2 (CO₂Me), 53.6 (CO₂Me), 71.6, 79.9 (C≡C), 87.6 (C≡C), 142.3 (C=N), 168.0 (C=O), 168.2 (C=O).

Диэтиловый эфир 4-(пент-1-ин-1-ил)-4,5-дигидро-3*H*-пиразолдикарбоновой кислоты (7с). Получен из 238 мг енина **2с**. Выход 255 мг (91%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.90–0.97 м (3H, Me), 1.29–1.37 м (6H, Et), 1.40–1.49 м (2H, CH₂), 2.05–2.09 м (2H, CH₂), 3.63–3.68 м (1H, H⁴), 4.22–4.45 м (4H, Et), 4.70–4.76 м (1H) и 4.91 д.д (1H, H⁵, J_{HH} 17.7, 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 13.4, 13.9, 14.0, 20.6, 22.0, 30.2, 62.3, 63.1, 74.9, 84.5 (C≡C), 84.7 (C≡C), 104.3, 164.2 (C=O), 164.4 (C=O). Найдено, %: C 59.83; H 7.30. C₁₄H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: C 59.99; H 7.19.

Диэтиловый эфир 4-(пент-1-ин-1-ил)-2,4-дигидро-3*H*-пиразолдикарбоновой кислоты (C₁₄H₂₀N₂O₄) (8с). Частично охарактеризован в виде минорной примеси (~3%) в реакционной смеси. Спектр ЯМР ¹H* (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 2.12–2.16 м (2H, R), 6.41 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C* (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 20.8, 22.1, 45.1, 62.5, 62.7, 87.4 (C≡C), 142.4 (C=N), 167.6 (C=O), 167.7 (C=O).

Диметиловый эфир 4-(гекс-1-ин-1-ил)-4,5-дигидро-3*H*-пиразолдикарбоновой кислоты (7d). Получен из 224 мг енина **2d**. Выход 226 мг (85%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.86–0.95 м (3H, Me), 1.29–1.47 м (4H, CH₂), 2.07–2.12 м (2H, CH₂), 3.62–3.67 м (1H, H⁴), 3.82–3.84 м (3H, CO₂Me), 3.89 с (3H, CO₂Me), 4.70–4.76 м (1H) и 4.90 д.д (1H, H⁵, J_{HH} 17.7, 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 13.5 (Me), 18.2 (CH₂), 21.8 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.6, 53.0 (CO₂Me), 53.9 (CO₂Me), 74.5, 94.5 (C≡C), 95.0 (C≡C), 104.4, 164.6 (C=O), 164.8 (C=O). Найдено, %: C 58.93; H 6.90. C₁₃H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: C 58.63; H 6.81.

Диметиловый эфир 4-(пент-1-ин-1-ил)-2,4-дигидро-3*H*-пиразолдикарбоновой кислоты (C₁₃H₁₈N₂O₄) (8d). Частично охарактеризован в виде минорной примеси (~10%) в реакционной смеси. Спектр ЯМР ¹H* (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 2.15–2.19 м (2H, CH₂), 6.42 уш.с (1H, NH), 6.61–6.62 м (1H, H³). Спектр ЯМР ¹³C* (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 18.4 (Me), 45.4, 53.2 (CO₂Me), 53.6 (CO₂Me), 71.4, 77.2 (C≡C), 87.7 (C≡C), 142.3 (C=N), 168.0 (C=O), 168.1 (C=O).

Диметиловый эфир 4-(*n*-толилэтинил)-4,5-дигидро-3*H*-пиразол-3,3-дикарбоновой кислоты (7е). Получен из 230 мг кислоты **2е**. Выход 225 мг (75%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 2.34–2.37 м (3H, Me), 3.84–3.86 м (3H, CO₂Me), 3.90–3.92 м (1H, H⁴), 3.93 с (3H, CO₂Me), 4.89 д.д (1H, J_{HH} 17.8, 5.7 Гц) и 5.00–5.07 м (1H, H⁵), 7.09–7.13 м (2H_{аром}), 7.23–7.30 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 21.4 (Me), 30.7, 53.3 (CO₂Me), 54.0 (CO₂Me), 83.2, 84.2 (C≡C), 84.4 (C≡C), 104.8, 119.0, 129.1, 131.5, 138.8, 164.6 (C=O), 164.8 (C=O). Найдено, %: C 63.88; H 5.52. C₁₆H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: C 63.99; H 5.37.

Диметиловый эфир 4-(*n*-толилэтинил)-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3,3-дикарбоновой кислоты (C₁₆H₁₆N₂O₄) (8е). Частично охарактеризован в виде минорной примеси (~20%) в реакционной смеси. Спектр ЯМР ¹H* (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 3.82 с (3H, Me), 6.32 уш.с (1H, NH), 6.73 д (1H, H³, J_{HH} 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C* (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 21.5 (Me), 46.0, 53.4 (CO₂Me), 53.7 (CO₂Me), 77.5, 80.1 (C≡C), 87.1 (C≡C), 119.1, 131.6, 138.9, 141.5, 168.0 (C=O), 168.1 (C=O).

6,6-Диметил-1-(*n*-толилэтинил)-5,7-диоксо-спиро[2.5]октан-4,8-дион (9). Получен из 270 мг енина **3**. Выход 256 мг (90%), бесцветные иглы, т.пл. 93–94°C (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 1.83 с (3H, Me), 1.90 с (3H, Me), 2.36 с (3H, 4-MeC₆H₄), 2.39–2.43 м (2H, CH₂), 2.87 т (1H, J_{HH} 8.8 Гц), 7.12 д (2H_{аром}, J_{HH} 8.2 Гц), 7.33 д (2H_{аром}, J_{HH} 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 21.5, 24.9, 27.5 (Me), 27.7 (Me), 28.3, 31.7, 81.4 (C≡C), 84.4 (C≡C), 105.3, 118.8, 129.0, 131.9, 139.1, 163.6 (C=O), 166.7 (C=O). Найдено, %: C 71.91; H 5.47. C₁₇H₁₆O₄. Вычислено, %: C 71.82; H 5.67.

Ацилирование соединения 4a (*общая методика*). К раствору 1 ммоль соответствующего хлорангидрида (79 мг ацетилхлорида или 131 мг 2-фурилхлорида) в 2 мл абс. ТГФ добавляли по каплям при перемешивании раствор 274 мг (1 ммоль) пиразолина **4a** и 87 мг (1.1 ммоль) пиридина в 2 мл абс. ТГФ, реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре и добавляли 8 мл воды. Продукт извлекали тремя экстракциями Et₂O по 10 мл, экстракт промывали 10 мл 1%-ного раствора HCl, насыщенным раствором NaHCO₃ и водой. После осушки промытого экстракта над MgSO₄ эфир удаляли в вакууме, а кристаллический продукт сушили над CaCl₂.

1-[3-Бензоил-4-(фенилэтинил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил]этан-1-он (6a). Получен из 274 мг пиразолина **4a**. Выход 278 мг (88%), бесцветные иглы, т.пл. 100–103°C (EtOH–H₂O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.32 с (3H, Me), 4.05–4.11 м (1H) и 4.31 д.д (1H, H⁵, J_{HH} 12.1, 11.4 Гц), 4.84 д.д (1H, H⁴, J_{HH} 11.4, 6.6 Гц), 7.31–7.73 м (8H_{аром}), 8.17 д (2H_{аром}, J_{HH} 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 21.2 (Me), 35.5 (C⁵), 52.0 (C⁴), 82.7 (C≡C), 86.3 (C≡C), 100.2, 121.8, 127.6, 128.5 (2C), 128.6, 129.8, 131.4, 133.5, 135.7, 150.8, 169.5 (C=O), 185.8 (C=O). Найдено, %: C 75.96; H 5.16. C₁₆H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: C 75.93; H 5.10.

[3-Бензоил-4-(фенилэтинил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил](фуран-2-ил)метанон (6b). Получен из 274 мг пиразолина **4a**. Выход 320 мг (87%), бесцветные иглы, т.пл. 137–138°C (EtOH–H₂O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 4.25 д.д (1H, J_{HH} 11.7, 6.8 Гц) и 4.51 д.д (1H, H⁵, J_{HH} 12.0, 11.7 Гц), 4.85 д.д (1H, H⁴, J_{HH} 12.0, 6.8 Гц), 6.67–6.68 м (1H, H_{фурил}), 7.27–7.28 м (1H, H_{фурил}), 7.31–7.44 м (5H_{аром}), 7.58–7.63 м (2H_{аром}), 7.71–7.75 м (1H_{аром}), 7.98–7.99 м (1H, H_{фурил}), 8.13 д (2H_{аром}, J_{HH} 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 34.5 (C⁵), 53.1 (C⁴), 82.8 (C≡C), 85.8 (C≡C), 111.9, 119.1, 121.7, 128.4, 128.5, 129.5, 131.3, 133.4, 135.8, 144.6, 146.9, 152.1, 155.8, 162.8 (C=O), 186.1 (C=O). Найдено, %: C 74.85; H 4.50. C₂₃H₁₆N₂O₃. Вычислено, %: C 74.99; H 4.38.

ВЫВОДЫ

Показано, что электронодефицитные 1,3-енины, содержащие в положении 1 одну или две

электроноакцепторные группы, реагируют с диазометаном по двойной углерод-углеродной связи в отсутствие катализатора. При этом 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-оны, пропаргилиденмалоновая кислота и ее эфиры образуют 2- и 1-пиразолины, а ениновое производное кислоты Мельдрума реагирует с отщеплением азота и образованием соответствующего спироциклического циклопропана. Полученные данные могут в дальнейшем послужить основой для разработки методов синтеза полифункциональных соединений, содержащих структурные элементы азотсодержащих гетероциклов и циклопропана [13, 14].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность К.В. Гордону за выполнение элементных анализов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при финансовой поддержке конкурса лидерских проектов ФГБОУ ВО УГНТУ 2021 (номинация «Фонд научных исследований»).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Соков Сергей Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0639-0455>

Один Иван Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6932-3532>

Злотский Семен Соломонович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

Денисова Алена Геннадьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1213-2532>

Голованов Александр Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7133-3070>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breugst M., Huisgen R., Reissig H.-U. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2477–2485. doi 10.1002/ejoc.201800100
2. Менчиков Л.Г., Шулишов Е.В., Томилов Ю.В. *Усп. хим.* **2021**, *90*, 199–230. [Menchikov L.G., Shulishov E.V., Tomilov Yu.V. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 199–230.] doi 10.1070/RCR4982

3. Латыпова Д.Р., Докичев В.А., Злотский С.С. *Успехи химии diaзосоединений. Методы получения, реакции, свойства*. Саарбрюккен: LAP Lambert Academic Publishing, **2012**, 7–30.
4. Yang H., Martin B., Shenkel B. *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 446–456. doi 10.1021/acs.oprd.7b00302
5. Proctor L.D., Warr A.J. *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 884–892. doi 10.1021/op020049k
6. Bennani F.E., Doudach L., Cherrah Y., Ramli Y., Karrouchi K., Ansar M., Faouzi M.E.A. *Bioorg. Chem.* **2020**, *97*, 103470. doi 10.1016/j.bioorg.2019.103470
7. Salaün J. *Small Ring Compd. Org. Synth. VI.* **2000**, *207*, 1–67. doi 10.1007/3-540-48255-5
8. Коробицына И.К., Булушева В.В., Родина Л.Л. *ХГС.* **1978**, *14*, 579–597. [Korobitsyna I.K., Bulusheva V.V., Rodina L.L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1978**, *14*, 471–486.] doi 10.1007/BF00673325
9. Bettinetti G., Desimoni G., Grunanger P. *Gazz. Chem. Ital.* **1964**, *94*, 91–98.
10. Vo-Quang L., Vo-Quang Y. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2575–2584.
11. Reimlinger H., Moussebois C.H. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1805–1813. doi 10.1002/cber.19650980619
12. Янгиоров Т.А., Дис. ... канд. хим. наук. Уфа. **2013**.
13. Голованов А.А., Один И.С., Злотский С.С. *Усп. хим.* **2019**, *88*, 280–318. [Golovanov A.A., Odin I.S., Zlotskii S.S. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 280–318.] doi 10.1070/RCR4808
14. Голованов А.А., Гусев Д.М., Один И.С., Злотский С.С. *ХГС.* **2019**, *55*, 333–348. [Golovanov A.A., Gusev D.M., Odin I.S., Zlotskii S.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 333–348.] doi 10.1007/s10593-019-02462-0
15. Один И.С., Голованов А.А., Бекин В.В., Писарева В.С. *ХГС.* **2013**, *49*, 1818–1820. [Odin I.S., Golovanov A.A., Bekin V.V., Pisareva V.S., *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *49*, 1687–1690.] doi 10.1007/s10593-014-1421-7
16. Соков С.А., Один И.С., Гусев Д.М., Кунавин Ю.А., Вологжанина А.В., Воронова Е.Д., Голованов А.А. *Изв. АН Сер. хим.* **2020**, *69*, 305–312. [Sokov S.A., Odin I.S., Gusev D.M., Kunavin Yu.A., Vologzhanina A.V., Voronova E.D., Golovanov A.A. *Russ. Chem. Bull.* **2020**, *69*, 305–312.] doi 10.007/211172-020-2761-3
17. Maurya R.A., Kapure J.S., Adiyala P.R., Srikanth P.S., Chandrasekhar D., Kamal A. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15600–15603. doi 10.1039/C3RA42374C
18. Климова В.А. *Основные микрометоды анализа органических соединений*. М.: Химия, **1975**, 51–56.
19. Шулишов Е.В., Клименко И.П., Томилов Ю.В. *Синтезы органических соединений, сб. 3*. М.: Макс Пресс, **2008**.
20. Голованов А.А., Латыпова Д.Р., Бекин В.В., Писарева В.С., Вологжанина А.В., Докичев В.А. *ЖОрХ.* **2013**, *49*, 1282–1286. [Golovanov A.A., Latypova D.R., Bekin V.V., Pisareva V.S., Vologzhanina A.V., Dokichev V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1264–1269.] doi 10.1134/S1070428013090030
21. Соков С.А., Один И.С., Злотский С.С., Голованов А.А. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 1590–1597. [Sokov S.A., Odin I.S., Zlotskii S.S., Golovanov A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1758–1763.] doi 10.1134/S1070428020100140
22. Saulnier S., Golovanov A.A., Ivanov A.Yu., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1967–1980. doi 10.1021/acs.joc.5b02785
23. Голованов А.А., Даньков С.А., Соков С.А., Мельников П.А., Уколов А.И., Воронова Е.Д., Вологжанина А.В., Бунев А.С. *ХГС.* **2019**, *55*, 93–96. [Golovanov A.A., Dan'kov S.A., Sokov S.A., Melnikov P.A., Ukolov A.I., Voronova E.D., Vologzhanina A.V., Bunev A.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 93–96.] doi 10.1007/s10593-019-02424-6
24. Belil C., Pascual J., Serratos F. *Tetrahedron.* **1964**, *20*, 2701–2708. doi 10.1016/S0040-4020(01)90851-8

Reactions of Activated Enynes with Diazomethane

S. A. Sokov^{a, b}, I. S. Odin^b, S. S. Zlotskii^a, A. G. Denisova^b, and A. A. Golovanov^{b, *}

^a Ufa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450064 Russia

^b Togliatti State University, ul. Belorusskaya, 14, Togliatti, 445020 Russia

*e-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

Received April 30, 2021; revised May 11, 2021; accepted May 14, 2021

Electron-deficient conjugated enynes interact with diazomethane under mild conditions at the double bond with formation of the corresponding nitrogen-containing cycloadducts or cyclopropanes. The structure of the products of these reactions depends on the number of acceptor groups at the double bond of the starting enyne: 1,5-diarylpent-2-en-4-yn-1-ones form 2-pyrazolines, propargylidenemalonic acid esters – 1-pyrazolines, and the enyne derivatives of Meldrum's acid – 5,7-dioxaspiro[2.5]octane-4,8-diones. Non-catalytic methods have been developed for the preparation of spirocyclic cyclopropanes and ethynyl-substituted 1- and 2-pyrazolines with 75–90% yields.

Keywords: 1,3-enynes, diazomethane, 1,3-dipolar cycloaddition, cyclopropanation, 4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles, 4,5-dihydro-3*H*-pyrazoles, 5,7-dioxaspiro[2.5]octane-4,8-dions, thermolysis of pyrazolines, NMR, mass spectrometry