

СИНТЕЗ 1-АНТИПИРИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2-ОНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ *N*-АНТИПИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЕНАМИНОВ С ОКСАЛИЛХЛОРИДОМ

© 2023 г. Е. С. Денисламова^{а,*}, В. А. Лядов^а, Д. Е. Макрушин^а, В. Г. Рябов^а,
М. В. Дмитриев^б, А. Н. Масливец^б

^а ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Россия, 614990 Пермь, Комсомольский просп., 29

^б ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Россия, 614068 Пермь, ул. Букирева, 15

*e-mail: katherin85@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 27.07.2022 г.

Принята к публикации 28.07.2022 г.

Метил 4-арил-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-иламино)-4-оксо-2-бутеноаты реагируют с оксалилхлоридом с образованием метил 3-ароил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов, которые гидролизуются до метил 3-ароил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов, структура которых подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: моноциклические 1*H*-пиррол-2,3-дионы, антипирин, нуклеофильные превращения, оксалилхлорид, α-енаминоэфиры, PCA

DOI: 10.31857/S0514749223040122, **EDN:** АТАООЕ

ВВЕДЕНИЕ

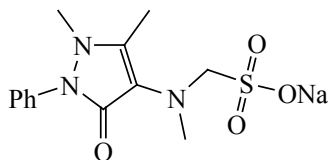
Соединения, молекулы которых содержат в структуре антипирильный фрагмент, могут обладать противовоспалительными и анальгетическими свойствами, например, практически значимыми являются анальгин и аминофеназон [1].

В работах [2, 3] описаны методы синтеза, противовоспалительная и анальгетическая активность енаминов, содержащих антипирильный фрагмент – метил 4-арил-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фе-

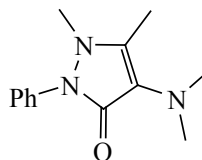
нил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-иламино)-4-оксо-2-бутеноатов.

Известно, что метил 2-арил-4-ароил-4-оксо-2-бутеноаты при взаимодействии с оксалилхлоридом образуют метил 1-арил-4-ароил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилаты [4]. На их основе получен широкий ряд новых гетероциклических соединений, обладающих выраженной биологической активностью [4].

С целью получения метил 4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов, содержащих у

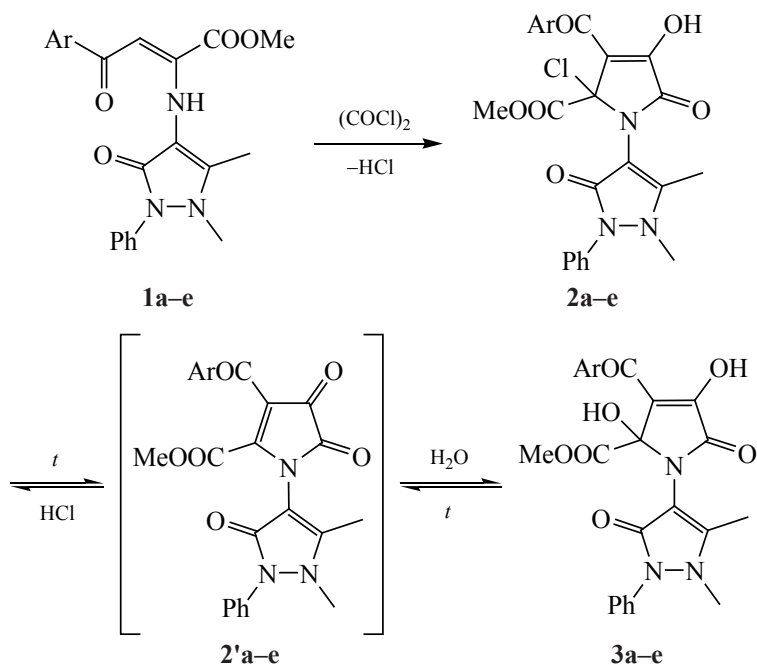


Анальгин



Аминофеназон

Схема 1



Ar = Ph (a), 4-MeOC₆H₄ (b), 4-MeC₆H₄ (c), 4-ClC₆H₄ (d), 4-BrC₆H₄ (e).

атома азота антипирильный заместитель, нами изучено взаимодействие метил 4-арил-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-иламино)-4-оксо-2-бутеноатов с оксалилхлоридом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При кипячении раствора метил 4-арил-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-иламино)-4-оксо-2-бутеноатов **1a-e** и оксалилхлорида в безводном дихлорметане в течение 5–10 мин вместо ожидаемых метил 3-ароил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов **3a-e** образуются метил 3-ароил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилаты **2a-e** (схема 1).

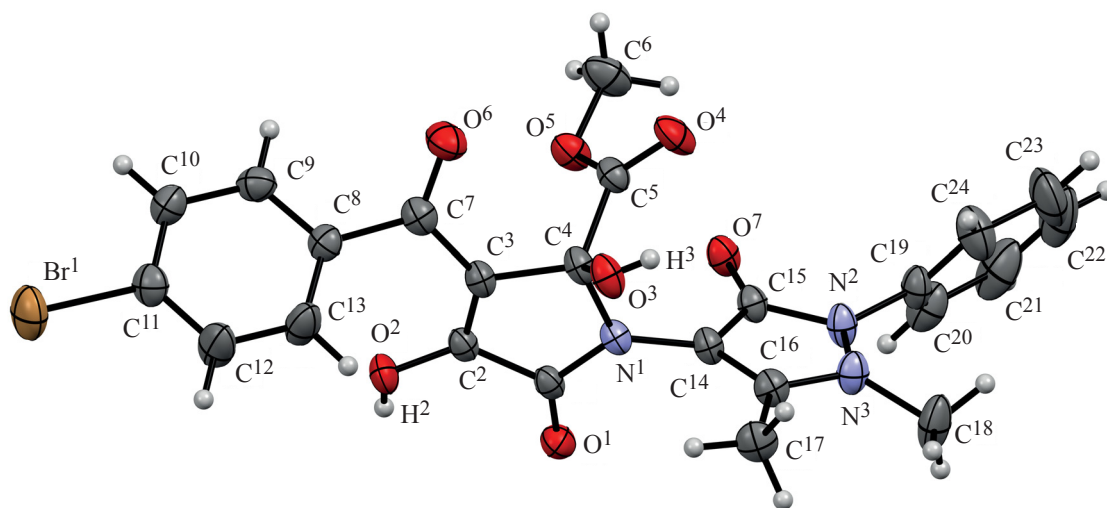
Карбоксилаты **2a-e** – светло-желтые кристаллические вещества, легкорастворимые в ДМСО, ДМФА, ацетонитриле, труднорастворимые в этилацетате и ацетоне, нерастворимые в воде и алканах, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа(III).

Уменьшение времени проведения реакции, разбавление, понижение температуры не изменяют ее направления.

При кипячении соединений **2a-e** в среде толуола в течение 30 мин и добавлении в полученный раствор 0.03 мл воды в 5 мл ТГФ образуются метил 3-ароил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилаты **4a-e** (схема 1), структура которых подтверждена РСА на примере соединения **4e** (см. рисунок).

Соединения **4a-e** – бесцветные или светло-желтые кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, легкорастворимые в ДМФА, ДМСО, ацетоне, труднорастворимые в хлороформе, толуоле, нерастворимые в воде и алканах, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа(III).

Согласно данным РСА соединение **4e** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии в виде сольвата с хлороформом в соотношении 1:1 (молекула хлороформа на рисунке не изображена). Пиррольный и пиразольный циклы плоские в пределах 0.03 Å,



Общий вид молекулы метил 3-(4-бромбензоил)-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилата (**4e**) по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30% вероятности

двугранный угол между плоскостями гетероциклов 81.1° . Геометрия пиррольного и пиразольного фрагментов характерна для подобных 3-гидрокси-пиррол-2-онов и пиразолонов [5]. В кристалле молекулы связаны в полимерные цепочки за счет межмолекулярных водородных связей $O^3-H^3 \cdots O^4$ [1-x, 2-y, 2-z] и $O^2-H^2 \cdots O^7$ [1-x, 2-y, 1-z].

Аналогичные превращения наблюдались при синтезе 8-ароилпиррол[1,2-*a*]пиразин-1,6,7-трионов [6], структура которых доказана РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 [400 (ЯМР 1H) и 100 (ЯМР ^{13}C) МГц] (Швейцария) в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario Micro cube (Германия). Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинках Sorbfil (элюент – бензол–этилацетат, 5:1), проявляли парами йода и УФ излучением 254 нм.

Исходные енамины **1a–e** синтезированы из соответствующих метиловых эфиров бензоилпировиноградной кислоты и 4-аминоантипирина по ранее описанной методике [7].

Метил 3-бензоил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (2a**)**. Смесь 1.964 г (5.5 ммоль) 2-(1,5-дими-

тил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-иламино)-4-оксо-4-фенил-2-бутеноата и 0.699 г (5.5 ммоль) оксалилхлорида в 25 мл дихлорметане кипятили 10 мин (контроль методом ТСХ). Полученные желтые кристаллы отфильтровали и высушили. Выход 2.26 г (85%), т.пл. $165\text{--}167^\circ C$ (разл., дихлорметан). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 2.17 с (3H, MeC), 3.20 с (3H, MeN), 3.64 с (3H, OMe), 7.34–7.80 м (10H, 2Ph), 12.10 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.6, 35.6, 52.5, 101.2, 119.3, 124.3, 126.8, 128.0, 128.8, 129.1 (2C), 132.6, 134.6, 137.7, 155.0, 161.2 (2C), 164.8, 168.3. Найдено, %: C 60.08; H 4.15; N 8.59. $C_{24}H_{20}ClN_3O_6$. Вычислено, %: C 59.82; H 4.18; N 8.72.

Метил 1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-3-(4-метоксибензоил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (2b**)**. Синтезирован аналогично соединению **2** из 2.118 г (5.5 ммоль) енамина **1c** и 0.699 г (5.5 ммоль) оксалилхлорида. Выход 2.534 г (90%), т.пл. $196\text{--}198^\circ C$ (разл., дихлорметан). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 2.16 с (3H, MeC), 3.19 с (3H, MeN), 3.63 с (3H, OMe), 3.86 с (3H, MeOC₆H₄), 7.29–7.82 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.15 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.6, 35.2, 52.5, 55.5, 101.3, 113.4, 119.8, 124.4, 126.8, 129.1 (2C), 130.2, 131.4, 134.6, 155.0, 161.2 (2C), 163.0, 164.9, 168.9, 186.7. Найдено, %: C 58.74; H 4.39; N 8.14. $C_{25}H_{22}ClN_3O_7$. Вычислено, %: C 58.66; H 4.33; N 8.21.

Метил 1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)-3-(4-метилбензоил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-1H-пиррол-2-карбоксилат (2c). Синтезирован аналогично соединению **2a** из 2.024 г (5.5 ммоль) енамина **1c** и 0.699 г (5.5 ммоль) оксалилхлорида. Выход 2.423 г (89%), т.пл. 177–179°C (разл., дихлорметан). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.18 с (3H, MeC), 2.39 с (3H, MeC₆H₄), 3.21 с (3H, MeN), 3.64 с (3H, OMe), 7.31–7.72 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.13 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.6, 21.1, 35.2, 52.5, 101.3, 119.6, 124.4, 126.8, 128.6, 129.0, 129.1 (2C), 134.5, 135.1, 143.0, 155.0, 161.2 (2C), 164.9, 168.4, 187.9. Найдено, %: C 60.14; H 4.45; N 8.26. C₂₅H₂₂ClN₃O₆. Вычислено, %: C 60.55; H 4.47; N 8.47.

Метил 1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)-3-(4-хлорбензоил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-1H-пиррол-2-карбоксилат (2d). Синтезирован аналогично соединению **2a** из 2.140 г (5.5 ммоль) енамина **1d** и 0.699 г (5.5 ммоль) оксалилхлорида. Выход 2.526 г (89%), т.пл. 186–188°C (разл., дихлорметан). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.17 с (3H, MeC), 3.19 с (3H, MeN), 3.63 с (3H, OMe), 7.33–7.80 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.18 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.6, 35.1, 52.6, 101.2, 119.1, 124.4, 126.8, 128.2, 129.1 (2C), 130.7, 134.5, 136.4, 137.4, 155.0, 161.2 (2C), 164.6, 168.1, 187.1. Найдено, %: C 54.06; H 3.65; N 8.48. C₂₄H₁₈Cl₂N₃O₆. Вычислено, %: C 55.83; H 3.71; N 8.14.

Метил 3-(4-бромбензоил)-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-1H-пиррол-2-карбоксилат (2e). Синтезирован аналогично соединению **2a** из 2.387 г (5.5 ммоль) енамина **1e** и 0.699 г (5.5 ммоль) оксалилхлорида. Выход 2.684 г (87%), т.пл. 176–178°C (разл., дихлорметан). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.18 с (3H, MeC), 3.21 с (3H, MeN), 3.64 с (3H, OMe), 7.34–7.73 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.11 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.6, 35.2, 52.6, 101.1, 119.0, 124.4, 126.5, 129.1 (2C), 130.8, 134.5, 136.7, 137.4, 155.0, 161.1 (2C), 164.6, 168.2, 187.3. Найдено, %: C 51.17; H 3.45; N 7.21; Br 14.54. C₂₄H₁₈BrClN₃O₆. Вычислено, %: C 51.40; H 3.42; N 7.49; Br 14.25.

Метил 3-бензоил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (4a). Метил 3-бензоил-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)-4-гидрокси-5-оксо-2-хлор-1H-пиррол-2-карбоксилат **2a** массой 0.1 г (0.207 ммоль) растворили в 25 мл толуола и кипятили в течение 20 мин до появления интенсивной бордовой окраски. В полученный раствор прибавляли смесь 5 мл ТГФ и 0.03 мл (1.667 ммоль) воды. При этом цвет раствора изменился на светло-желтый. Полученную смесь кипятили в течение 30 мин (контроль методом ТСХ). По окончании реакции полученный раствор упаривали, твердый остаток перекристаллизовали в смеси ацетонитрил–бензол 1:1. Полученные белые кристаллы отфильтровали и высушили. Выход 0.043 г (45%), т.пл. 153–155°C (разл., ацетонитрил–бензол). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.17 с (3H, MeC), 3.20 с (3H, MeN), 3.63 с (3H, OMe), 7.19 с (1H, C²OH), 7.34–7.72 м (10H, 2Ph), 12.14 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.6, 35.6, 52.5, 101.2, 119.4, 124.3, 126.8, 128.1, 129.1 (2C), 132.6, 134.6, 137.6, 155.2, 161.2 (2C), 164.8, 168.3, 188.4. Найдено, %: C 62.56; H 4.55; N 9.41. C₂₄H₂₁N₃O₇. Вычислено, %: C 62.20; H 4.57; N 9.07.

Метил 1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)-3-(4-метоксибензоил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (4b). Синтезирован аналогично соединению **4a** из 0.1 г (0.195 ммоль) пирролона **2b**. Выход 0.052 г (54%), т.пл. 144–146°C (разл., ацетонитрил–бензол). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.17 с (3H, MeC), 3.20 с (3H, MeN), 3.63 с (3H, OMe), 3.86 с (3H, MeOC₆H₄), 7.16 с (1H, C²OH), 7.30–7.82 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.08 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 186.8, 169.0, 164.9, 163.0, 161.2 (2C), 154.9, 134.6, 131.4, 130.4, 129.1 (2C), 126.8, 124.4, 119.9, 113.4, 101.3, 55.6, 52.5, 35.2, 10.5. Найдено, %: C 60.47; H 4.55; N 8.80. C₂₅H₂₃N₃O₇. Вычислено, %: C 60.85; H 4.70; N 8.52.

Метил 1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)-3-(4-метилбензоил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилат (4c). Синтезирован аналогично соединению **4a** из 0.1 г (0.202 ммоль) пирролона **2c**. Выход 0.044 г (46%), т.пл. 153–154°C (разл., ацетонитрил–бензол). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6),

δ , м.д.: 2.17 с (3H, MeC), 2.39 с (3H, MeC₆H₄), 3.20 с (3H, MeN), 3.64 с (3H, OMe), 7.12 с (1H, C²OH), 7.30–7.72 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.15 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 10.6, 21.1, 35.1, 52.5, 101.3, 119.5, 124.3, 126.8, 128.6, 129.1 (3C), 134.6, 135.1, 143.0, 155.0, 161.1, 161.2, 164.9, 168.4, 187.8. Найдено, %: C 62.71; H 4.65; N 8.94. C₂₅H₂₀N₃O₇. Вычислено, %: C 62.89; H 4.86; N 8.80.

Метил 1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-3-(4-хлорбензил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (4d). Синтезирован аналогично соединению **4a** из 0.1 г (0.194 ммоль) пирролона **2d**. Выход 0.047 г (49%), т.пл. 152–153°C (разл., ацетонитрил–бензол). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.17 с (3H, MeC), 3.20 с (3H, MeN), 3.64 с (3H, OMe), 7.17 с (1H, C²OH), 7.34–7.81 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.23 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 10.6, 35.1, 52.6, 101.2, 124.3, 126.7, 128.2, 129.1 (2C), 130.7, 134.6, 136.4, 137.4, 155.0, 161.3 (2C), 164.7, 168.2, 187.0. Найдено, %: C 57.32; H 4.29; N 8.80. C₂₄H₂₀ClN₃O₇. Вычислено, %: C 57.90; H 4.05; N 8.44.

Метил 3-(4-бромбензил)-1-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-2,4-дигидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (4e). Синтезирован аналогично соединению **4a** из 0.1 г (0.178 ммоль) пирролона **2e**. Выход 0.042 г (43%), т.пл. 129–131°C (разл., ацетонитрил–бензол). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.17 с (3H, MeC), 3.20 с (3H, MeN), 3.63 с (3H, OMe), 7.09 с (1H, C²OH), 7.34–7.72 м (9H, Ph, C₆H₄), 12.25 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 10.6, 35.2, 52.5, 101.2, 118.9, 124.3, 126.4, 126.8, 129.0 (2C), 130.8, 135.9, 136.8, 155.0, 161.2 (2C), 164.7, 168.2, 187.2. Найдено, %: C 52.94; H 3.55; N 7.80. C₂₄H₂₀BrN₃O₇. Вычислено, %: C 53.15; H 3.72; N 7.75.

Рентгеноструктурное исследование соединения (4e). Рентгеноструктурный анализ выполнен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике [MoK α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [9]. Сингония кристалла (C₂₄H₂₀BrN₃O₇·CHCl₃, *M* 661.71) триклинная, пространственная груп-

па *P*-1, *a* 11.749(2), *b* 11.7551(15), *c* 11.795(2) Å, α 93.145(14)°, β 113.880(19)°, γ 106.174(14)°, *V* 1404.4(5) Å³, *Z* 2, $d_{\text{выч}}$ 1.565 г/см³, μ 1.797 мм⁻¹. Структура расшифрована с помощью программы SUPERFLIP [10] и уточнена полноматричным МНК по *F*² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL [11] с графическим интерфейсом OLEX2 [12]. Атомы водорода групп OH уточнены независимо в изотропном приближении. При уточнении остальных атомов водорода использована модель *наездника*. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0624 [для 3442 отражений с *I* > 2 σ (*I*)], *wR*₂ 0.1874 (для всех 6598 независимых отражений), *S* 1.029. Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2182355 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан простой и удобный способ синтеза функционально замещенных 1*H*-пиррол-2-онов, в структуре которых при атоме азота содержится антипирильный фрагмент. Полученные соединения являются перспективными как для последующей функционализации, так и для исследования их биологической активности.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2022 г.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Денисламова Екатерина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1220-3625>

Лядов Вадим Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7267-7577>

Макрушин Дмитрий Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0706-0976>

Рябов Валерий Германович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8897-7371>

Дмитриев Максим Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8817-0543>

Масливец Андрей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7148-4450>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. М.: Новая волна. **2011**, 164–166.
2. Рубцов А.Е., Махмудов Р.Р., Ковыляева Н.В., Просяник Н.И., Бобров А.В., Залесов В.В. *Хим.-фарм.ж.* **2002**, *36*, 31–35. [Rubtsov A.E., Makhmudov R.R., Kovylyayeva N.V., Prosyaniuk N.I., Bobrov A.V., Zalesov V.V. *Pharm. Chem. J.* **2002**, *36*, 31–35.] doi 10.1023/A:1022669432631
3. Рубцов А.Е., Залесов В.В. *ЖОрХ.* **2007**, *43*, 739–744. [Rubtsov A.E., Zalesov V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 735–741.] doi 10.1134/S1070428007050156
4. Масливец А.Н., Машевская И.В. *2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы*. Пермь: Пермский госуниверситет, **2005**.
5. Jayashree A., Narayana B., Uppine G.B., Ghate V.M., Lewis S.A., Prakash B., Kunhann S.B., Kumar M.S. *J. Heterocycl. Chem.* **2019**, *56*, 2398. doi. 10.1002/jhet.3627
6. Червяков А.В., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 801–803. [Chervyakov A.V., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 807–809.] doi 10.1134/S1070428018050263
7. Лядов В.А., Денисламова Е.С. *Вест. Перм. Нац. Исслед. Политех. Универ. Хим. Технол. биотехнол.* **2020**, *4*, 109. doi 10.15593/2224-9400/2020.4.09
8. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
9. Palatinus L., Chapuis G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790. doi. 10.1107/S0021889807029238
10. Sheldrick G.M. *ActaCrystallogr., Sect. C.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
11. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis of 1-Antipyryl-1*H*-pyrrol-2-ones by Interaction *N*-Antipyryl Substituted Enamines with Oxalyl Chloride

E. S. Denislamova^{a, *}, V. A. Lyadov^a, D. E. Makrushin^a, V. G. Ryabov^a,
M. V. Dmitriev^b, and A. N. Maslivets^b

^a Perm National Research Polytechnic University, prosp. Komsomolskii, 29, Perm, 614990 Russia

^b Perm State University, ul. Bukireva, 15, Perm, 614068 Russia

*e-mail: katherin85@rambler.ru

Received July 15, 2022; revised July 27, 2022; accepted July 28, 2022

Methyl 4-aryl-2-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-pyrazol-4-ylamino)-4-oxo-2-butenates react with oxalyl chloride to form methyl 3-aroyle-2-chloro-1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-pyrazol-4-yl)-4-hydroxy-5-oxo-2, 5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates, which are hydrolyzed to methyl 3-aroyle-1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-pyrazol-4-yl)-2,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates, the structure of which was confirmed by X-ray diffraction analysis.

Keywords: monocyclic 1*H*-pyrrole-2,3-diones, antipyrine, nucleophilic transformations, oxalyl chloride, α -enaminoethers, X-ray diffraction analysis