

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

V. СИНТЕЗ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 3-ВИНИЛПИРАЗОЛИНОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. Х. МАХМУДЯН и С. Г. МАЦОЯН

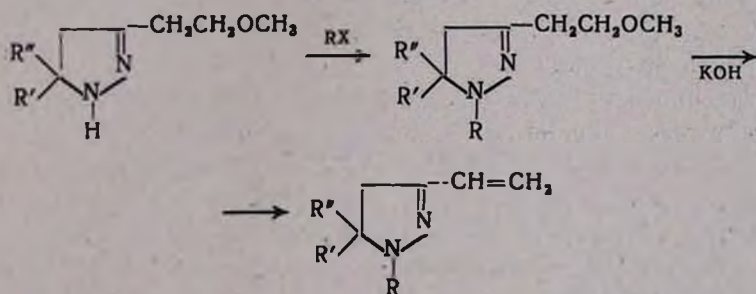
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 I 1969

Изучена реакция алкилирования ранее синтезированных 3-(β-метоксиэтил)-5,5-диалкилпиразолинов и показана возможность получения алкилзамещенных 3-винилпиразолинов путем щелочного отщепления метанола от продуктов алкилирования.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Ранее нами была показана возможность синтеза 4-винилпиразолинов путем расщепления 3-(β-метоксиэтил)пиразолинов в присутствии каталитических количеств щелочи [1]. С целью получения N-алкилзамещенных 3-винилпиразолинов в настоящей работе изучена реакция алкилирования ранее синтезированных 3-(β-метоксиэтил)-5,5-диалкилпиразолинов [2] и отщепления метанола от образующихся 1,5,5-триалкил-3-(β-метоксиэтил)пиразолинов по схеме:



Алкилирование 5,5-диметил- и 5,5-метилэтил-3-(β-метоксиэтил)пиразолинов проводили с помощью йодистого метила, бромистого этила, бромистого пропила, бромистого бутила и хлористого бензила в присутствии поташа. N-Метил-3-(β-метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолин получен также методом циклизации—взаимодействием метилгидразина с 1-метокси-5-метил-4-гексеноном-3.

Вторая стадия синтеза — отщепление метанола от N-алкилзамещенных пиразолинов, по сравнению с незамещенными у азота аналогами, протекает гладко, без осмоления, очевидно, из-за отсутствия возможности миграционной полимеризации в условиях щелочного рас-

щепления. С удлинением N-алкильного заместителя способность β -отщепления понижается и при этом требуются более жесткие условия (нагревание при 170°).

Все полученные N-алкил-3-винилпиразолины представляют собой желтоватые жидкости с характерным пиридиноподобным запахом; экзальтация молекулярных рефракций лежит в пределах 2,3—2,8*. В ИК спектрах N-алкил-3-винилпиразолинов при полном отсутствии поглощения в области N—H группы обнаружены сильные полосы поглощения при 1570 и 1620 см^{-1} , которые приписываются, соответственно, валентным колебаниям C=N связи пиразолинового кольца и C=C связи сопряженной винильной группы. При попытке получить кристаллические производные (гидрохлорид, пикрат) 3-винилпиразолинов даже в сухом эфире выпадали некристаллизующиеся масла. Синтезированные N-алкилзамещенные 3-винилпиразолины способны полимеризоваться с помощью радикальных инициаторов; они являются ценными мономерами для получения труднодоступных полимеров с пиразолиновыми циклами в цепи.

Экспериментальная часть

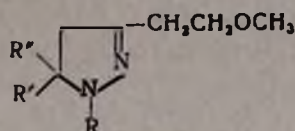
Алкилирование 5,5-диметил- и 5,5-метилэтил-3-(β -метоксиэтил)пиразолинов. К смеси 0,125 моля поташа, слегка смоченного водой, и 0,1 моля метоксипиразолина при перемешивании по каплям прибавляли 0,105 моля соответствующего алкилгалогенида. После нагревания реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов до прекращения выделения углекислого газа продукт алкилирования обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и эфирную вытяжку сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме.

Синтезированные N-алкилированные метоксипиразолины, их выходы, некоторые константы и данные анализа приведены в таблице 1.

N-Метил-3-(β -метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолин. Смесь, полученная после нейтрализации 12 г метилгидразинсульфата, 6,6 г едкого натра в 35 мл воды охлаждали ледяной водой и отфильтровывали от образовавшегося сульфата натрия. К фильтрату при перемешивании прибавляли по каплям 11 г 1-метокси-5-метил-4-гексенон-3 [3], поддерживая температуру реакционной смеси 40—50°. Продукт реакции подкисляли соляной кислотой (~10%) и экстрагировали эфиром для извлечения нейтральных веществ. Водный раствор насыщали поташом до выделения маслянистого слоя, который экстрагировали эфиром, и эфирную вытяжку сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 8 г (выход 60,6%) N-метил-3-(β -метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолина (см. табл. 1).

* Интересно, что при превращении 3- β -метоксиэтилпиразолинов в 3-винилпиразолины имеет место переход от депрессии молекулярной рефракции к ее экзальтации.

Таблица 1



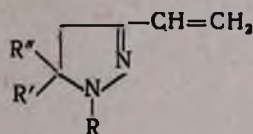
R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	MR _D		% N	
								найдено	вычислено*	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	70,5	54/2	1,4581	0,3396	C ₉ H ₁₈ ON ₂	49,62	49,91	16,56	16,44
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	88,4	62—63/3	1,4595	0,9300	C ₁₀ H ₂₀ ON ₂	54,22	54,56	15,34	15,20
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	80,8	67—68/2	1,4598	0,9223	C ₁₁ H ₂₂ ON ₂	58,86	59,21	14,40	14,12
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	70,2	79—81/2	1,4599	0,9146	C ₁₂ H ₂₄ ON ₂	63,57	63,85	13,31	13,18
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	75,2	125—126/1	1,5205	1,0134	C ₁₅ H ₂₂ ON ₂	73,95	74,31	11,87	11,36
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	73,5	60—63/1	1,4580	0,9288	C ₁₁ H ₂₂ ON ₂	58,25	59,21	14,30	14,12
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	75,4	94—96/2	1,4630	0,9150	C ₁₃ H ₂₆ ON ₂	68,11	68,50	12,11	12,37

* Рассчитаны по рефракциям связей Фогеля.

Расщепление 5,5-диметил- и 5,5-метилэтил-3-(β-метокси-этил)-N-алкилпиразолинов. 0,05 моля метоксипиразолина и 0,2—0,5 г порошкообразного едкого кали нагревали при 120—170° в колбе для перегонки, при остаточном давлении 120—100 мм; наблюдалось интенсивное выделение метанола, затем в вакууме перегоняли продукт расщепления.

Выходы, константы и данные анализа алкилзамещенных 3-винилпиразолинов представлены в таблице 2.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	MR _D		% N	
								найдено	вычислено*	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	86,3	61—63/10	1,5090	0,9024	C ₈ H ₁₄ N ₂	45,75	43,00	20,30	20,26
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	63,9	44—46/3	1,5021	0,8982	C ₉ H ₁₆ N ₂	50,00	47,65	18,38	18,40
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	75,7	47—48/2	1,5000	0,8900	C ₁₀ H ₁₈ N ₂	54,94	52,30	16,70	16,84
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	78,5	60/2	1,4968	0,8888	C ₁₁ H ₂₀ N ₂	59,32	56,94	15,82	15,53
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	77,3	116/2	1,5655	0,9988	C ₁₄ H ₁₈ N ₂	69,91	67,40	13,53	13,06
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	68,3	56—57/1	1,4910	0,9099	C ₁₀ H ₁₈ N ₂	52,91	52,30	16,79	16,84
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	83,5	78—79/2,5	1,4950	0,8892	C ₁₂ H ₂₂ N ₂	63,71	61,59	13,99	14,41

* Рассчитаны по рефракциям связей Фогеля.

ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱՇՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

V. ԱԿՐԻԼՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ Յ-ՎԻՆԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Խ. ՄԱԽՄՈՒԴՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱԶՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է առաջներում սինթեզված Յ-(β -մեթօքսիէթիլ)- δ , δ -դիակրիլպիրազոլինների ալկիլման ռեակցիան և մեթանոլի պոկումը առաջացած 1,5, δ -տրիակրիլ-3-(β -մեթօքսիէթիլ)պիրազոլիններից:

δ , δ -Դիմեթիլ- և δ , δ -մեթիլէթիլ-3-(β -մեթօքսիէթիլ)պիրազոլինների ալկիլումը կատարվել է մեթիլլողդիդի, էթիլբրոմիդի, պրոպիլբրոմիդի, բուտիլբրոմիդի և բենզիլբրոմիդի օգնությամբ, պոտաշի ներկայությամբ:

Ուսումնասիրիւած է N-ակրիլտեղակալված պիրազոլիններից մեթանոլի պոկման ռեակցիան: Ալկիլ-3-վինիլպիրազոլինների իւ սպեկտրներում բոլոր դեպքերում բացակայում է N—H խմբի կլանման մարզը: Դիտվել են 1570 և 1620 սմ⁻¹ կլանման ուժեղ շերտեր, որոնք համապատասխանաբար վերագրվում են պիրազոլինային օղակի C=N կապի վալենտական տատանմանը և զուգորդված վինիլային խմբի C=C կապին:

Սինթեզված N-ակրիլտեղակալված-3-վինիլպիրազոլինները պոլիմերանում են ռադիկալային հարուցիչների օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Գ. Մազոյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ա. Խ. Մախմուդյան, Авт. свид. СССР, № 194830 (бюл. 9, 1967 г.).
2. Յ. Գ. Դարբինյան, Ա. Խ. Մախմուդյան, Ս. Գ. Մազոյան, Арм. хим. ж. (в печати).
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.