

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ  
 И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

IV. СИНТЕЗ 3-ВИНИЛ-5,5-ДИАЛКИЛПИРАЗОЛИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 21 VI 1968

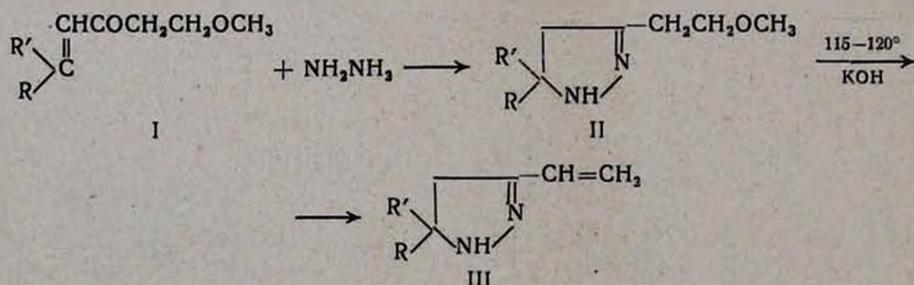
Показано, что при взаимодействии гидразин-гидрата с метоксикетонами строения  $\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{matrix} \text{C}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  получают 3-( $\beta$ -метоксиэтил)пиразолины, при нагревании которых до 110–120° в вакууме в присутствии каталитических количеств щелочи (KOH) отщепляется метанол с образованием соответствующих 3-винилпиразолинов; получены N-ацетильные и N-бензоильные производные некоторых 3-( $\beta$ -метоксиэтил)- и 3-винилпиразолинов.

Библ. ссылок 3.

Из большого ряда винильных производных гетероциклических соединений винилпиразолины оставались до сих пор неизвестными, что, по-видимому, связано с синтетическими трудностями введения в пиразолиновый гетероцикл винильных групп.

Ранее нами была отмечена возможность синтеза замещенных 3-винил- $\Delta^2$ -пиразолинов [1].

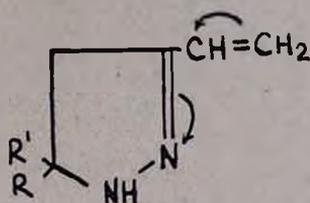
В настоящей работе описывается синтез 3-винил-5,5-диалкилпиразолинов по схеме:



Исходными соединениями являются непредельные  $\beta$ -метоксикетоны (I), легко получаемые изомеризацией винилэтинилкарбинолов в присутствии сернокислой ртути в растворе метанола [2]. В основе первой стадии предлагаемого способа лежит реакция получения пиразолинов взаимодействием гидразин-гидрата с  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами.

При действии на неперелые  $\beta$ -метоксикетоны (I) водных растворов гидразин-гидрата (25—30%) с хорошими выходами образуются соответствующие 3-( $\beta$ -метоксиэтил)пиразолины (II). Нами было установлено, что при нагревании до 110—120° 3-( $\beta$ -метоксиэтил)пиразолинов (II) в вакууме в присутствии каталитических количеств (0,5—2%) щелочи (порошкообразного едкого кали) легко отщепляется метанол и образуются 3-винилпиразолины (III).

Вторая стадия синтеза — отщепление метанола от системы  $-N=CCH_2CH_2OCH_3$ , представляет практический интерес для получения винильных производных азотистых гетероциклов. Легкость  $\beta$ -отщепления у гетероциклических соединений типа (II) можно объяснить подвижностью водорода (аллильного характера) и образованием энергетически выгодной сопряженной системы электронов винильной группы с электроноакцепторной кетиминной группой.



Выход 3-винилпиразолинов составляет около 50% вследствие осмоления образующихся продуктов в результате самоконденсации (миграционной полимеризации) в условиях реакции.

Строение продуктов отщепления метанола от 3-( $\beta$ -метоксиэтил)пиразолинов доказано данными молекулярной рефракции (рассчитаны по рефракциям связей Фогеля), ИК спектроскопии, а также химическими превращениями.

Винилпиразолины (III) представляют собой слегка желтоватые жидкости с характерным пиридиноподобным запахом. Экзальтация молекулярных рефракций их лежит в пределах 1—2, что является следствием сопряжения иминогруппы с двойной связью [3], в то время как экзальтация обычных пиразолинов без системы сопряжения, например, метоксипиразолинов (II), имеет минусовое значение и колеблется от  $-0,15$  до  $-0,30$ .

В ИК спектрах 3-винилпиразолинов во всех случаях обнаружены сильные полосы поглощения при 1570 и 1620  $cm^{-1}$  (валентные колебания  $C=N$  связи в пиразолиновом цикле и  $C=C$  связи винильной группы, соответственно); имеется также ясно выраженная полоса поглощения  $N-H$  группы в области 3300  $cm^{-1}$ .

Как и следовало ожидать, при взаимодействии пиразолиновых соединений (II) и (III) с уксусным ангидридом и хлористым бензоилом образуются  $N$ -ацетильные и  $N$ -бензоильные производные, соответственно. Следует отметить, что почти все полученные пиразолиновые

соединения не дают кристаллических производных (пикрат, хлоргидрат); эти производные представляют собой некристаллизующиеся масла.

Синтезированные винильные производные пиразолинов способны полимеризоваться с помощью радикальных инициаторов (динитрил азоизомаляной кислоты) и подвергаться миграционной полимеризации под действием щелочных катализаторов (Li, KOH,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) с образованием полимеров, содержащих пиразолиновые звенья.

### Экспериментальная часть

**3-(β-Метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолин.** К 65 г 27%-ного водного раствора гидразин-гидрата при энергичном перемешивании по каплям прибавляли 50 г 1-метокси-5-метил-4-гексенона-3 (I,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ), поддерживая температуру реакционной смеси 40—45°. 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 46 г (83,6%) метоксипиразолина (II,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ); т. кип. 61—62° при 2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4630;  $d_4^{20}$  0,9578. Найдено %: N 17,97;  $\text{MR}_D$  44,92.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено %: N 17,94;  $\text{MR}_D$  45,07.

**Ацетилирование метоксипиразолина (II,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ).** К 5 г пиразолина (II,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ) осторожно прибавляли 6,4 г уксусного ангидрида. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали и продукт ацетилирования разгоняли в вакууме. Получено 5,5 г (87,2%) 1-ацетил-3-(β-метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолина; т. кип. 88° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4823;  $d_4^{20}$  1,0254. Найдено %: N 14,27;  $\text{MR}_D$  55,18.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: N 14,13;  $\text{MR}_D$  54,53.

**Бензоилирование метоксипиразолина (II,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ).** К смеси 2,6 г пиразолина (II,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ) и 0,7 г едкого натра в 2 мл воды при перемешивании по каплям приливали 2,4 г хлористого бензоила. Реакционную массу экстрагировали эфиром и сушили сернокислым магнием. Получено 2,4 г (55,8%) 1-бензоил-3-(β-метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолина в виде вязкой жидкости; т. кип. 153—154° при 1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5448. Найдено %: N 10,57.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: N 10,75.

**3-Винил-5,5-диметилпиразолин.** 7 г метоксипиразолина (II,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ) и 0,1 г порошкообразного едкого кали нагревали в колбе для перегонки в вакууме при 110—120° и 20—15 мм таким образом, чтобы продукт расщепления медленно перегонялся. После вторичной перегонки получили 2,8 г (50,8%) винилпиразолина (III,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ); т. кип. 72—74° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,5000;  $d_4^{20}$  0,9253. Найдено %: N 22,75;  $\text{MR}_D$  39,47.  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Вычислено %: N 22,55;  $\text{MR}_D$  38,19.

**Ацетилирование винилпиразолина (III,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ).** Из 1,4 г пиразолина (III,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ) и 2,2 мл уксусного ангидрида аналогич-

ным образом получено 1,1 г (61,1%) 1-ацетил-3-винил-5,5-диметилпиразолина; т. кип. 61° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5270;  $d_4^{20}$  1,0077. Найдено %: N 16,51; MR<sub>D</sub> 50,69. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 16,85; MR<sub>D</sub> 47,62.

**Бензолирование винилпиразолина (III, R=R'=CH<sub>3</sub>).** К смеси 4,6 г пиразолина (III, R=R'=CH<sub>3</sub>), 50 мл сухого эфира и 3,7 г триэтиламина при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляли 5,2 г хлористого бензоила. Реакционную смесь перемешивали при 20° 2 часа и образовавшийся осадок (хлоргидрат триэтиламина) отфильтровывали. Фильтрат сушили сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,7 г (62%) 1-бензоил-3-винил-5,5-диметилпиразолина в виде вязкой жидкости; т. кип. 145° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5750. Найдено %: N 12,60. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 12,26.

**3-(β-Метоксиэтил)-5,5-метилэтилпиразолин.** К раствору 25 г 25%-ного гидразин-гидрата в 15 мл метилового спирта при энергичном перемешивании по каплям прибавляли 15,6 г 1-метокси-5-метил-5-гептенона-3 (I, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), поддерживая температуру реакционной смеси при 40—45°. После нагревания реакционной смеси при 60—65° в течение 5 часов метанол и воду отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Получено 14 г (82,2%) метоксипиразолина (II, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); т. кип. 95° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4680,  $d_4^{20}$  0,9612. Найдено %: N 16,12; MR<sub>D</sub> 49,23. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 16,44; MR<sub>D</sub> 49,72.

**3-Винил-5,5-метилэтилпиразолин.** При нагревании 4,5 г метоксипиразолина (II, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) в присутствии 0,09 г порошкообразного едкого кали при 110—120° и остаточном давлении 100 мм получено 1,7 г (47,5%) винилпиразолина (III, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); т. кип. 76° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4990;  $d_4^{20}$  0,9296. Найдено %: N 20,08; MR<sub>D</sub> 43,65. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 20,26; MR<sub>D</sub> 42,81.

**3-(β-Метоксиэтил)-5,5-пентаметиленпиразолин.** Из 6,5 г 99%-ного гидразин-гидрата в 15 мл метилового спирта и 18,2 г 1-метокси-5-пентаметилен-4-пентенона-3 (I, R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) аналогично получено 16,6 г (85%) метоксипиразолина (II, R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); т. кип. 115° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5000;  $d_4^{20}$  1,0198. Найдено %: N 14,40; MR<sub>D</sub> 56,61. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 14,26; MR<sub>D</sub> 56,92.

**3-Винил-5,5-пентаметиленпиразолин.** 8,5 г метоксипиразолина (II, R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) и 0,17 г порошкообразного едкого кали нагревали в колбе для перегонки при 120° и вакууме 10—20 мм в присутствии ингибитора полимеризации—пирагаллола. После окончания выделения метанола продукт реакции перегоняли в вакууме. Получено 3,3 г (50%) винилпиразолина (III, R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); т. кип. 95—97° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5169;  $d_4^{20}$  0,9778. Найдено %: N 16,90; MR<sub>D</sub> 50,78. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 17,04; MR<sub>D</sub> 50,05.

## ՍԶՈՒՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

## IV. 3-ՎԻՆԻԼ-5,5-ԴԻԱԿԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԱՔՄՈՒԳՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ հիդրազին-հիդրատի և

$$\begin{array}{c} R' \\ \diagdown \\ C=CHCOCH_2CH_2OCH_3 \\ \diagup \\ R \end{array}$$

կառուցվածքի մեթոքսիկետոնների փոխազդեցությունից ստացվում են 3-(β-մեթոքսիէթիլ)պիրազոլիններ, որոնք հիմքի (KOH) կատալիտիկ քանակություների ներկալությամբ վակուումում մինչև 110—120° տաքացնելիս անջատում են մեթանոլ և առաջացնում համապատասխան 3-վինիլպիրազոլիններ, ստացվել են մի քանի 3-(β-մեթոքսիէթիլ)- և 3-վինիլպիրազոլինների N-ացետիլալին և N-բենզոլալին ածանցյալներ,

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Գ. Մազոյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ա. Մ. Մաքսյան, ХГС, 1967, 378; Авт. свид. СССР, № 194830 (бюл. 9, 1967 г.).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.
3. Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленин, ДАН СССР, 141, 1369 (1961).