

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### VI. СИНТЕЗ ПИРАЗОЛИНОВЫХ СПИРТОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ГИДРАЗИНА С ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАМИ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. А. СААКЯН, М. А. ЭЛИАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 I 1969

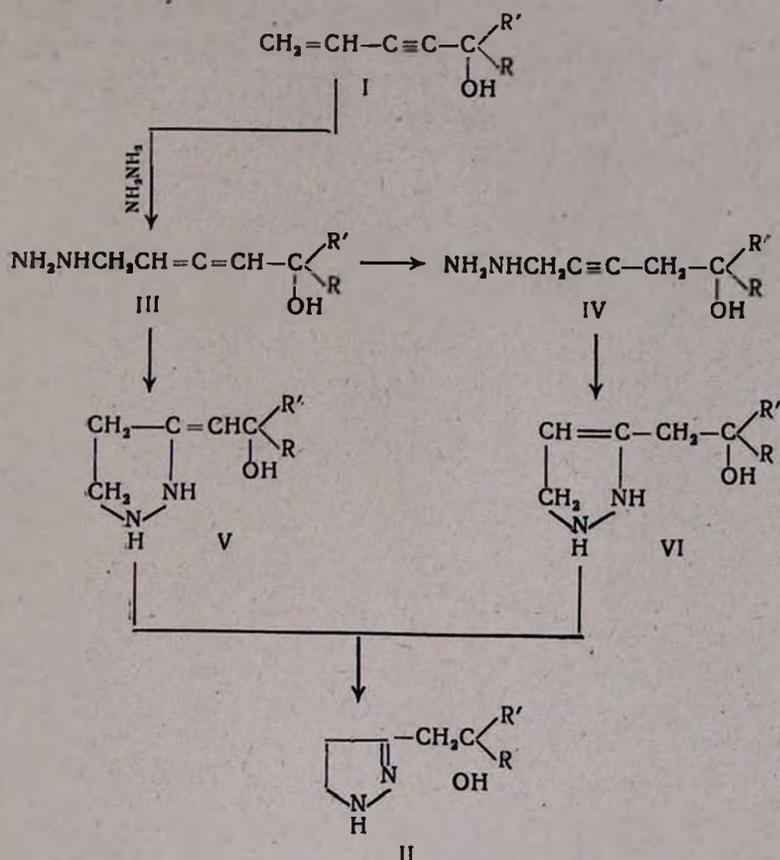
Изучена конденсация гидразина с винилэтинилкарбинолами. При нагревании винилацетиленовых спиртов алифатического, ароматического и гетероциклического рядов с 80%-ным водным раствором гидразин-гидрата при 120—130° образуются 3-замещенные пиразолиновые спирты.

Библ. ссылок 6.

Известно несколько способов получения пиразолинов [1, 2]; наиболее общим методом их синтеза является реакция гидразина с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными альдегидами и кетонами. Существенным неудобством этого метода является малая доступность исходных  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов, содержащих функциональные заместители. Нахождение нового метода синтеза пиразолинов с функциональными, например, гидроксильными группами, из доступного сырья дало бы возможность расширить как круг используемых пиразолиновых соединений, так и область их применения.

Ранее нами был разработан способ получения 3-замещенных  $\Delta^2$ -пиразолинов путем конденсации винилацетиленовых соединений с гидразин-гидратом [3]. В настоящей работе нами изучена возможность конденсации винилацетиленовых спиртов с гидразин-гидратом. Найдено, что винилэтинилкарбинолы I легко конденсируются с гидразин-гидратом с образованием 3-замещенных- $\Delta^2$ -пиразолиновых спиртов II.

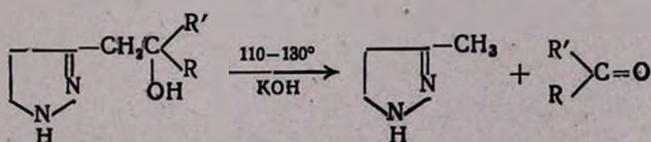
Образование пиразолиновых спиртов протекает, по-видимому, через присоединение гидразина к винилацетиленовым системам в положении 1,4, аналогично присоединению аминов [4, 5], с дальнейшей циклизацией промежуточных алленовых III или ацетиленовых IV гидразинов в неустойчивые гетероциклы V, VI, которые необратимо изомеризуются в устойчивые конечные  $\Delta^2$ -пиразолины:



По данным хроматографического анализа, продукты конденсации II никаких промежуточных III—VI или побочных веществ не содержат.

Конденсацию осуществляли простым нагреванием соответствующих винилацетиленовых спиртов (алифатического, ароматического и гетероциклического рядов) с 80%-ным водным раствором гидразин-гидрата при 120—130°. Выход пиразолиновых спиртов II, в зависимости от природы винилацетиленового спирта, составляет 65—90%.

Строение продуктов конденсации доказано химическими превращениями, а также данными молекулярной рефракции, элементарного анализа и ИК спектроскопии. Так, при щелочном расщеплении пиразолиновых спиртов, полученных из третичных винилэтинилкарбинолов, с количественными выходами образуются 3-метилпиразолин и соответствующий кетон:



При взаимодействии пиразолиновых спиртов с алкилгалогенидами и уксусным ангидридом образуются соответственно N-алкильные и ацетильные производные.

Полученные пиразолиновые спирты представляют собой растворимые в воде вязкие бесцветные жидкости, молекулярные рефракции\* которых, как и следовало ожидать, дают депрессию в пределах 0,2—0,4. Температуры кипения пиразолиновых спиртов сравнительно высоки, вероятно, вследствие сильной ассоциации за счет OH и NH-групп. Наличие сильных полос поглощения при  $1620\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям C=N в пиразолиновом цикле, и отсутствие полос валентных колебаний H—C ( $3040\text{—}3050\text{ см}^{-1}$ ) при двойной связи подтверждают  $\Delta^2$ -пиразолиновую структуру полученных соединений. Пиразолиновые спирты, как бифункциональные соединения, вступают в поликонденсацию с хлорангидридами дикарбоновых кислот и в миграционную сополимеризацию с диизоцианатами с образованием новых типов полимеров, содержащих пиразолиновые циклы в главной цепи.

### Экспериментальная часть

*Конденсация диметилвинилэтинилкарбинола с гидразин-гидратом.* Смесь 11 г диметилвинилэтинилкарбинола и 10 г 80%-ного гидразин-гидрата нагревали при  $120\text{—}130^\circ$  в течение 20 часов. После удаления избытка гидразин-гидрата остаток перегоняли в вакууме. Получили 11,35 г пиразолина (II,  $R=R'=\text{CH}_3$ ).

Аналогичным образом проводили конденсацию других винилэтинилкарбинолов с гидразин-гидратом. Физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

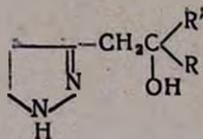
*Щелочное расщепление 3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина.* Смесь 7 г пиразолинового спирта (II,  $R=R'=\text{CH}_3$ ) и 0,1 г порошкообразного едкого кали нагревали при температуре  $125^\circ$  в вакууме (65—15 мм) так, чтобы продукты расщепления медленно перегонялись. После повторной перегонки отгона из легкой фракции выделен ацетон в виде его 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл.  $126\text{—}127^\circ$ ). Высокоткипящая фракция отгона представляла собой чистый 3-метилпиразолин; т. кип.  $50\text{—}52^\circ/3\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4820;  $d_4^{20}$  0,9820. Найдено %: N 33,43;  $MR_D$  24,37.  $C_4H_9N_2$ . Вычислено %: N 33,33;  $MR_D$  24,70.

Пикрат<sub>2</sub> и фенилкарбамат полученного 3-метилпиразолина плавятся при  $151$  и  $110^\circ$ , соответственно, и не дают депрессии с заведомыми образцами [6].

Аналогично проводили щелочное расщепление пиразолина (II,  $R=\text{CH}_3$ ,  $R'=\text{C}_2\text{H}_5$ ) и других; во всех случаях были получены 3-метилпиразолин и соответствующий кетон.

\* Рассчитаны по рефракциям связей Фогеля.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		% N		Пикрат, г. пл., °C
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	H	89,9	104—105/2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>	1,5157	1,1273	30,53	30,87	24,84	24,53	—
H	CH <sub>3</sub>	70,0	98/2,5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	1,5043	1,0799	35,14	35,52	21,61	21,84	125,5—126,5
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80,0	91—92/1	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub>	1,5000	1,0498	39,83	40,16	19,86	19,69	136—137
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66,3	108/2,5	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	1,5009	1,0334	44,52	44,81	17,74	17,92	127—129
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39,6	162—163/3*	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	—	—	—	—	13,75	13,70	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		65,2	139/3	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub> **	1,5241	—	—	—	15,61	15,36	—
$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—N—CH}_2\text{—CH—} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$		77,0	159/2	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ON <sub>2</sub> **	1,5230	—	—	—	18,87	18,64	—
$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		81,6	137—140/1	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> **	1,5148	—	—	—	12,89	13,18	—

\* Т. пл. 121—122° (из этанола).

\*\* Вязкая масса.

**Алкилирование 3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина.** К смеси 8,5 г пиразолина (II,  $R=R'=CH_3$ ) и 10,3 г поташа, слегка смоченного водой, при нагревании до  $80^\circ$  и перемешивании по каплям прибавляли 8,6 г бромистого бутила, после чего нагревание продолжали еще 3 часа при  $80-90^\circ$  до прекращения выделения  $CO_2$ . Реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром и экстракт высушили сульфатом магния. Получили 7 г (59,3%) N-бутил-3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина с т. кип.  $85-88^\circ/1,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,4792;  $d_4^{20}$  0,9537. Найдено %: N 14,48;  $MR_D$  58,97.  $C_{11}H_{22}ON_2$ . Вычисленно %: N 14,12;  $MR_D$  58,85. Пикрят, т. пл.  $141-142^\circ$  (из этилацетата). Найдено %: N 19,52.  $C_{17}H_{25}O_2N_2$ . Вычислено %: N 16,38.

**Ацетилирование 3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина.** В колбу с обратным холодильником поместили 5 г пиразолина (II,  $R=R'=CH_3$ ) и осторожно прибавили 10 г уксусного ангидрида; после окончания экзотермической реакции реакцию смесь разогнали в вакууме. Получили 6,1 г (95,3%) N-ацетил-3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина с т. кип.  $130-132^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5041;  $d_4^{20}$  1,0983. Найдено %: N 15,54;  $MR_D$  49,66.  $C_9H_{16}O_2N_2$ . Вычислено %: N 15,19;  $MR_D$  49,62.

Аналогичным образом проводили алкилирование и ацетилирование других пиразолиновых спиртов II.

## ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

### VI. ՊԻՐԱԶՈՒԻՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՀԻՐԱԶԻՆԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՔԵԻՆԻԿԱՐՔԻՆՈՒՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՍՈՒՄՈՎ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. Ա. ԷԼԻԶՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է հիդրազին-հիդրատի հետ վինիլացետիլենային սպիրտների կոնդենսումը: Ստացված են համապատասխան 3-տեղակաված  $\Delta^2$ -պիրազոլինային սպիրտներ:

Ցույց է տրված, որ ստացված պիրազոլինային սպիրտների հիմնային ճեղքմամբ գոյանում են 3-մեթիլպիրազոլին և համապատասխան կետոն:

Այլիլհալոգենիդների և քացախական անհիդրիդի հետ պիրազոլինային սպիրտների փոխազդումով ստացված են N-ալիլ- և N-ացետիլածանցյալներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Джейкобс, Сб. „Гетероциклические соединения“, т. 5, Москва, 1961, стр. 42.
2. А. Н. Кост, В. В. Ершов, Усп. хим., 27, 431 (1958).
3. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, Автор. свид. СССР № 199.899.
4. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ОФМН, 9, 107 (1956).
6. А. Н. Кост, В. В. Ершов, ЖОХ, 27, 1722 (1957).