

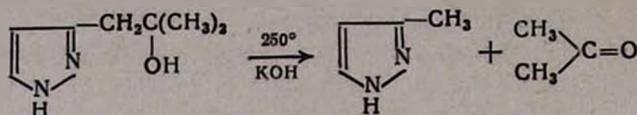
В первой стадии, по-видимому, происходит присоединение гидразина к крайнему углеродному атому тройной связи диацетиленовой системы, аналогично присоединению нуклеофильных агентов к диацетиленовым соединениям [3, 4]. В случае монозамещенных диацетиленов ($R'=H$) происходит присоединение к незамещенной тройной связи. При этом образуется винилацетиленовый гидразин I, который в условиях реакции самопроизвольно циклизуется в неустойчивый гетероцикл II и затем изомеризуется в конечный пиразоловый гетероцикл IV. Возможен и второй вариант превращения промежуточного винилацетиленового гидразина I — путем гидратации последнего в слабощелочной среде с образованием гидразиновинилкетона III, который может легко циклизироваться в соответствующий пиразол IV. По литературным данным [3, 4], при присоединении вторичных аминов к диацетиленам образовавшиеся ацетиленовые енамины чрезвычайно склонны к гидратации тройной связи в щелочной и нейтральной средах, в результате чего образуются диалкиламиновинилкетоны. Однако предпочтение следует отдать первому пути образования пиразоловых циклов, так как внутримолекулярная циклизация винилацетиленового гидразина I представляет собой мономолекулярную реакцию и, кроме того, гидразиновая группировка по отношению к присоединению к тройной связи является более сильным нуклеофильным агентом, чем вода.

Диапазон применения найденной реакции весьма широк: в конденсацию вступают как сам диацетилен, так и его моно- и дизамещенные производные.

Реакция образования пиразолов в зависимости от строения исходного диацетиленового соединения протекает при охлаждении или нагревании до 100° в присутствии или отсутствии растворителя (спирт). Так, например, диацетилен с гидразингидратом реагирует весьма энергично, а без растворителя—иногда со взрывом.

Монозамещенный диацетилен—диметилдиацетиленилкарбинол, взаимодействует непосредственно при смешении с разогреванием. В качестве дизамещенных диацетиленов были использованы дифенилдиацетилен, гексадин-2,4-диол-1,6 и 2,7-диметиллоктадин-3,5-диол-2,7, для конденсации которых с гидразингидратом требуется нагревание до $80-100^\circ$.

Продукты взаимодействия диацетилена и дифенилдиацетилена с гидразингидратом имели константы, совпадающие с известными из литературы для 3(5)-метилпиразола и 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола, соответственно. С целью полной идентификации последний был получен также встречным синтезом — действием гидразингидрата на фенацетилацетофенон. Строение продукта конденсации диметилдиацетиленилкарбинола с гидразингидратом было доказано реакцией щелочного расщепления на 3(5)-метилпиразол и ацетон, которые идентифицировались также в виде кристаллических производных:



На основании изучения УФ спектров пиразолов, полученных конденсацией диацетиленовых соединений с гидразингидратом, подтверждено наличие пиразольного хромофора, характеризующегося тремя максимумами (в этаноле); при этом поглощение почти точно соответствует поглощению пиразолов, полученных реакцией β-дикетонов с гидразином (см. табл.).

УФ спектры некоторых пиразолов

Таблица

Соединение	λ-макс. мик.	ε макс.
3,5-Диметилпиразол*	229	4761
	270	5952
	305	500
3 (5)-Метилпиразол	227	690
	260	105
	310	35
3 (5)-Метилпиразол**	233	3750
	265	11666
	310	1166
3 (5)-Фенил-5 (3)-(бензилпиразол	226	3928
	265	4652
	305	130
3 (5)-(β-Окси-β-метилпропил)пиразол	227	928
	270	671
	305	85
3 (5)-α-(Окси-α-метилэтил)-5(3)-(β-Окси-β-метилпропил)пиразол	226	1500
	260	150
	305	40

* Получен из ацетилацетона и гидразина.

** Получен расщеплением 3 (β-окси-β-метилпропил)пиразола.

Экспериментальная часть

3(5)-Метилпиразол (IV, R=R'=H). В смесь 10 г гидразингидрата и 10 мл метанола при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой медленно пропускали 10 г диацетилена. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 7 часов. После отгонки растворителя и разгонки остатка в вакууме получено 9,7 г (59,5%) 3(5)-метилпиразола в виде бесцветной жидкости с т. кип. 75—76° при 4 мм: n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,0214. Найдено %: N 33,95, 34,00; MR_D 23,37 C₆H₈N₂. Вычислено %: N 34,10; MR_D 24,22.

Пикрат плавится при 142° (из воды).

3(5)-Метилпиразол образует комплексные соли: с AgNO_3 , т. пл. 121° (из воды), с HgCl_2 , т. пл. $166\text{--}167^\circ$ (из нонана).

По литературным данным [5], 3(5)-метилпиразол имеет т. кип. 200° при 748 мм ; $n_D^{19,7}$ 1,4941; d_4^{20} 1,0227. Пикрат, т. пл. 142° . Комплекс: с AgNO_3 , т. пл. 121° , с HgCl_2 , т. пл. $165\text{--}168^\circ$.

3(5)-Фенил-5(3)-бензилпиразол (IV, $R=R'=C_6H_5$). Смесь 15 г дифенилдиацетилену, 15 г гидразингидрата и 60 мл этилового спирта нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 10 часов. После отгонки спирта и избытка гидразингидрата в вакууме остаток закристаллизовался. Получено 15,9 г (91,9%) 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола с т. пл. $90\text{--}91^\circ$ (из этанола). Найдено %: N 11,98, 12,00. $C_{16}H_{14}N_2$. Вычислено %: N 11,95.

Гидрохлорид плавится при $149\text{--}151^\circ$. Найдено %: N 10,85, 10,88. $C_{16}H_{15}N_2Cl$. Вычислено %: N 10,34.

3(5)-Фенил-5(3)-бензилпиразол получен также из фенацетилацетофенона [6] и гидразингидрата. Смесь 4 г фенацетилацетофенона и 2,4 г 50%-ного гидразингидрата нагревали при $60\text{--}65^\circ$ в течение 7 часов. Выделенное при этом кристаллическое вещество (т. пл. $90\text{--}91^\circ$) и его гидроклорид (т. пл. $151\text{--}152^\circ$) не дали депрессии при совместном плавлении с пиразолом, полученным из дифенилдиацетилену. По литературным данным, 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразол имеет т. пл. $90,5\text{--}91^\circ$ [7].

3(5)-(β-Окси-β-метилпропил)пиразол (IV, $R=H$, $R'=C(CH_3)_2OH$). Смесь 11,4 г диметилдиацетиленилкарбинола и 14 г 60%-ного гидразингидрата нагревали до 50° ; при этом наблюдалось саморазогревание, сопровождаемое вскипанием реакционной смеси ($110\text{--}120^\circ$) (охлаждение водой). После окончания экзотермической реакции смесь нагревали 3 часа при $90\text{--}100^\circ$. Продукт реакции разгоняли в вакууме. Получено 13 г (88,4%) 3(5)-(β-окси-β-метилпропил)пиразола с т. кип. 126° при 2,5 мм в виде бесцветной густой массы, которая при стоянии кристаллизуется; т. кип. $85\text{--}86^\circ$ (из бензола). Найдено %: N 20,16, 20,04. $C_7H_{12}N_2O$. Вычислено %: N 19,97.

Щелочное расщепление пиразола (IV, $R=H$, $R'=C(CH_3)_2OH$). В колбу для перегонки поместили 7,9 г 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразола и 0,7 г порошкообразного едкого кали; расщепление проводили при температуре $240\text{--}250^\circ$ в токе азота; отогнанный ацетон выделяли в виде динитрофенилгидразона (т. пл. $125\text{--}126,5^\circ$). При перегонке остатка в вакууме получено 2,8 г (68,9%) 3(5)-метилпиразола в виде бесцветной жидкости с т. кип. $78\text{--}80^\circ$ при 4 мм; n_D^{20} 1,4959; d_4^{20} 1,0188. Пикрат плавился при 143° (из воды) и не давал депрессии с заведомым образцом. Найдено %: N 22,31. $C_{10}H_9N_5O_7$. Вычислено %: N 22,42.

3(5)-(Оксиметил)-5(3)-(β-оксиэтил)пиразол (IV, $R=R'=CH_2OH$). К смеси 3,4 г гексадин-2,4-диола-1,6 в 30 мл метанола при перемешивании по каплям прибавляли 5 г гидразингидрата (наблюдается экзотермическая реакция), после чего смесь нагревали до кипения в течение 6 часов. После удаления непрореагировавших ве-

ществ остаток перегнали в вакууме. Получено 3,5 г (79,9%) 3(5)-(оксиметил)-5(3)(β-оксизтил)пиразола с т. кип. 230° при 7—8 мм в виде очень вязкого бесцветного масла; n_D^{20} 1,5400. Найдено %: N 19,71, 20,00. $C_8H_{11}N_2O_2$. Вычислено %: N 19,55.

3(5)-(α-Окси-α-метилэтил)-5(3)-(β-окси-β-метилпропил)пиразол (IV, R=R'=C(CH₃)₂OH). Смесь 8,5 г 2,7-диметиллоктадин-3,5-диола-2,7, 6 г гидразингидрата нагревали с обратным холодильником на масляной бане при 100—110° в течение 10 часов. После удаления непрореагировавших продуктов остаток перегнали в вакууме. Получено 8,5 г (93,3%) 3(5)-(α-окси-α-метилэтил)-5(3)-(β-окси-β-метилпропил)пиразола в виде бесцветной вязкой массы, которая при стоянии кристаллизуется; т. пл. 131—132° (из смеси бензол—этанол). Найдено %: N 14,59, 14,31. $C_{10}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: N 14,32.

ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈՒԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

VIII. ՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ ՀԻՐԱԶԻՆԻ ՀԵՏ ԴԻԱՑԵՏԻԼՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՄԱՐ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Յ. Բ. ՄԻՏԱՐԺՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված են դիացետիլենային միացությունների հետ հիդրազին-հիդրատի ռեակցիան և ստացված նյութերի կառուցվածքը:

Ցույց է տրված, որ ինչպես դիացետիլենը, այնպես էլ նրա մեկտեղակալված ածանցյալը՝ 5-մեթիլհեքսադիին-1,5-օլ-5-ը, և երկտեղակալված ածանցյալները՝ դիֆենիլդիացետիլենը, հեքսադիին-2,4-դիոլ-1,6-ը, 2,7-դիմեթիլօկտադիին-3,5-դիոլ-2,7-ը հիդրազին-հիդրատի հետ կոնդենսելիս առաջանում են 3- և 5-տեղակալված պիրազոլներ, որոնց կառուցվածքը հաստատվել է քիմիական փոխարկումներով և սպեկտրալ եղանակով:

3,5-Տեղակալված պիրազոլների առաջացման ռեակցիան, կախված էլանյութ դիացետիլենային միացության կառուցվածքից ընթանում է սենյակային ջերմաստիճանում կամ տաքացման պայմաններում:

Առաջարկված է ռեակցիայի մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. „Гетероциклические соединения“, под ред. Р. Эльдерфильда, т. 5, ИЛ, Москва, 1961, стр. 43.
2. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Арм. хим. ж., 21, 998 (1968).
3. F. Wohlman, H. Vlehe, Ber., 88, 1017 (1955). М. Ф. Шостаковский, А. В. Багданова, Г. К. Красильникова, Усп. хим., 28, 1052 (1959).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян, Л. В. Оганова, ЖОРХ, 1, 37 (1965). М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ЖОРХ, 30, 75 (1960); Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 794; 1959, 1690. Б. П. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2345.
5. K. Auiwers, W. Kohlaas, Lieb. Ann., 437, 41 (1924); L. Knorr, J. Macdonald, Lieb. Ann., 279, 222 (1894).
6. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 21, 109 (1955).
7. G. Bllow, H. Grotowsky, Ber., 34, 1485 (1901).