

Умеренное ацилирование I уксусным ангидридом привело к 1-ацетил-3-(β -окси- β -метилпропил)пиразолину (V), который был ацилирован далее в диацильное производное VI.

При смешении эфирных растворов пиразолинового спирта I и роданистоводородной кислоты выделилась соль VII в виде трудно кристаллизующегося масла; термическая обработка последней в бензоле привела к 1-тиокарбамил-3-(β -окси- β -метилпропил)пиразолину (VIII) [3].

Пиразолиновый спирт I, как бифункциональное соединение, может взаимодействовать с диизоцианатами как по NH группе пиразолинового ядра, так и по третичной гидроксильной группе. Было найдено, что при комнатной температуре в безводной эфирной среде реакция направляется исключительно в сторону N-карбамилзамещенных пиразолиновых спиртов IX без затрагивания гидроксильной группы [4]. В более жестких условиях пиразолиновый спирт I образует с диизоцианатами продукты олигомеризации за счет одновременного участия NH и OH групп в миграционной сополимеризации.

Дегидрирование I в присутствии серы протекает в мягких условиях (110°), приводя к 3-(β -окси- β -метилпропил)пиразолу (X) с хорошими выходами [5].

Строение полученных соединений установлено встречным синтезом и данными ИК спектроскопии.

Экспериментальная часть

3-(β -Окси- β -метилпропил)пиразолин (I) получали из диметилвинилэтинилкарбинола и гидразингидрата [6].

3-Метилпиразолин (II). Смесь 7 г пиразолинового спирта I и 0,1 г порошкообразного едкого кали нагревали при 125° в вакууме (65—50 мм) так, чтобы продукты расщепления медленно перегонялись. После повторной перегонки отгона из легкой фракции выделен ацетон в виде 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. $126-127^{\circ}$). Высококипящая фракция — чистый 3-метилпиразолин с т. кип. $50-52^{\circ}/10$ мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9820. Найдено %: N 33,43; MR_D 24,37. $C_4H_8N_2$. Вычислено %: N 33,33; MR_D 24,70. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-N} 1620, ν_{N-H} 3300. Пикрат и фенилкарбамат полученного 3-метилпиразолина плавилась при 151 и 110° , соответственно, и не давали депрессии с заведомыми образцами [7, 8].

Алкилирование 3-(β -окси- β -метилпропил)пиразолина (III). К смеси 0,1 моля пиразолина I и 0,11 моля поташа, слегка смоченного водой, при нагревании до $50-80^{\circ}$ и перемешивании прикапывали 0,1 моля алкилбромиды, после чего нагревание продолжали еще 3 часа до прекращения выделения углекислого газа. Смесь обрабатывали водой, экстрагировали эфиром, экстракт сушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Физико-химические константы полученных 1-алкил-3-(β -окси- β -метилпропил)пиразолинов (III) приведены в табл. 1.

Щелочное расщепление 1-алкил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолинов (IV). Смесь 0,1 моля пиразолинового спирта III и 1—5 вес. % (от пиразолина) порошкообразного едкого кали нагревали при 120—130° в вакууме (15—20 мм) так, чтобы продукты расщепления медленно перегонялись. После повторной перегонки были получены 1-алкил-3-метилпиразолины (IV), физико-химические свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 1

Производные пиразолина III

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %	
					найдено	вычислено
C ₂ H ₅	47,0	76—77/3	1,4769	0,9621	16,15	16,44
C ₃ H ₇	43,4	97—99/3	1,4781	0,9451	15,43	15,19
C ₄ H ₉	53,9	88—89/2	1,4792	0,9537	14,48	14,12
C ₁₀ H ₂₁	70,9	168/2	1,4770	0,8921	10,23	9,63

Таблица 2

Производные пиразолина IV

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %	
					найдено	вычислено
C ₂ H ₅	84,0	142—143	1,4596	0,8891	25,00	24,96
C ₃ H ₇	63,4	75—76/22	1,4595	0,8678	22,80	22,81
C ₄ H ₉	92,0	77—78/16	1,4605	0,8474	19,91	19,98
C ₁₀ H ₂₁	81,0	167/15	1,4668	0,8637	12,50	12,03

1-Ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин (V). К 5 г пиразолина I осторожно прибавляли 10 г уксусного ангидрида, после окончания экзотермической реакции смесь разгоняли в вакууме. Получено 6,1 г (95,3%) 1-ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (V) с т. кип. 130—132°/2 мм; n_D²⁰ 1,5041, d₄²⁰ 1,0983. Найдено %: N 15,54; MR_D 49,66. C₉H₁₆N₂O₃. Вычислено %: N 15,19; MR_D 49,62.

Ацетат 1-ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (VI). Нагреванием до кипения 3,2 г пиразолина V, 0,2 г ацетата натрия и 15 мл уксусного ангидрида в течение 3 час. получено 2 г (51,2%) ацетата 1-ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (VI) с т. кип. 136°/2 мм; n_D²⁰ 1,4950, d₄²⁰ 1,1089. Найдено %: N 12,04; MR_D 59,49. C₁₁H₁₈N₂O₃. Вычислено %: N 12,37; MR_D 59,48.

1-Тиокарбамил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин (VIII). Смешивали эфирные растворы 5,9 г (0,1 моля) роданистоводородной кислоты и 14,6 г (0,1 моля) пиразолина I. При этом роданистоводородная соль VII выделяется в виде светло-желтого масла. Эфирный слой сливали и прибавляли 250 мл бензола. Смесь кипятили до полного растворения VII. После охлаждения реакционного раствора выпадали розовые кристаллы, которые отфильтровывали и сушили. Получено 16,5 г (82,2%) 1-тиокарбамил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (VIII) с т. пл. 130—131° (из бензола). Найдено %: N 20,60; S 15,81; C 47,71; H 7,66. $C_8H_{15}N_3OS$. Вычислено %: N 20,87; S 15,90; C 47,74; H 7,51. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=N}$ 1600, $\nu_{C=S}$ 1500, ν_{O-H} 3260—4500.

2,4-Толуилендикарбамил-N-бис-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин [$R=C_6H_3(p-CH_3)$]. К раствору 14,2 г (0,1 моля) пиразолина I в 25 мл абс. эфира при перемешивании прикапывали раствор 8,8 г (0,05 моля) 2,4-толуилендиизоцианата в 25 мл эфира. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили. Получено 23 г (99%) бис-пиразолинового спирта IX с т. пл. 164° (из хлорбензола). Найдено %: N 18,35. $C_{23}H_{34}N_6O_4$. Вычислено %: N 18,31. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ 1650.

Гексаметилендикарбамил-N-бис-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин (IX, $R=(CH_2)_6-$). Аналогично предыдущему из 14,2 г (0,1 моля) пиразолина I и 8,4 г (0,05 моля) гексаметилендиизоцианата получено 22 г (97,3%) бис-пиразолинового спирта IX с т. пл. 102—103° (из смеси этанол—эфир). Найдено %: N 18,14. $C_{22}H_{40}N_6O_4$. Вычислено %: N 18,50.

3-(β-Окси-β-метилпропил)пиразол (X). Смесь 14,2 г пиразолина I и 3,4 г тонкоизмельченной серы нагревали при 100—110° до окончания выделения сероводорода (~7 час.). Продукт разгоняли в вакууме. Получено 10 г (71,5%) 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразола (X) с т. кип. 132—135°/2 мм, т. пл. 83—84° (из бензола) [5]. Найдено %: N 20,25. $C_7H_{12}N_2O$. Вычислено %: N 19,98.

ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XIV. ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 3-(β-ՕՔՍԻ-β-ՄԵԹԻԼՊՐՈՊԻԼ)ՊԻՐԱԶՈՒԻՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Մ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

3-(β-Օքսի-β-մեթիլպրոպիլ)պիրազոլինի կիրառման հնարավոր ճանապարհների գտնելու նպատակով ուսումնասիրված են նրա մի քանի քիմիական փոխարկումները:

SYNTHESIS OF AZOLS AND THEIR POLYMER DERIVATIVES

XIV. SYNTHESIS ON THE BASIS OF 3-(β -OXI- β -METHYLPROPYL)PYRASOLIN

E. G. DARBINIAN, M. A. ELIAZIAN and S. G. MATSOYAN

Transformations of 3-(β -oxy- β -methylpropyl)pyrasolins have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР № 199899; Бюлл. изобр. № 9 (1967).
2. Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 180 (1970).
3. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Авт. свид. СССР, № 380657; Бюлл. изобр. № 21 (1973).
4. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР № 327198; Бюлл. изобр. № 5 (1972).
5. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 237905; бюлл. изобр. № 9 (1969).
6. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Сб. «Синтезы гетероциклических соединений», Изд. АН Арм ССР, Ереван, 1972, стр. 66.
7. J. Elquego, R. Jacquier, Bul. Soc. chim. France, 1965, 769.
8. А. Н. Кост, В. В. Ершов, ЖОХ, 27, 1722 (1957).