

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ
 НА ИХ ОСНОВЕ

XV. ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗИНОВ
 К ДИАЦЕТИЛЕНУ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМ

Э. Г. ДАРБИНЯН, Ю. Б. МИТАРДЖЯН, А. А. СААКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1976

Изучена циклизация диацетиленовых соединений с моноалкилгидразидами. Установлено, что при использовании безводных метил- и этилгидразинов реакция с диацетиленом преимущественно направляется в сторону образования 1-алкил-3-метилпиразолов; в водной среде основными продуктами являются 1-алкил-5-метилпиразолы. Циклоприсоединение β-оксиптилгидразина к диацетилену приводит к 1-(β-оксиптил)-5-метилпиразолу.

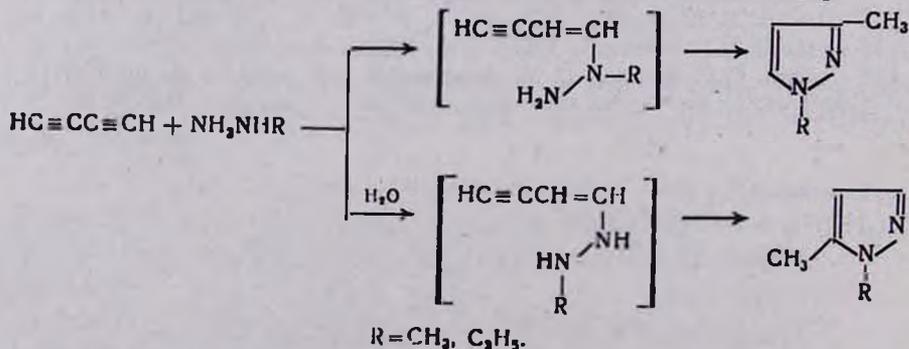
Библ. ссылок 8.

Циклоприсоединение гидразина к диацетиленовым соединениям с образованием пиразольных гетероциклов являлось предметом наших предыдущих исследований [1].

Настоящая работа посвящена изучению реакции метил-, этил- и β-оксиптилгидразинов с диацетиленом и его производными.

Известно, что любая нуклеофильная атака направляется на крайний углеродный атом диацетиленовой системы [2]. Поскольку в моноалкилгидразидах вторичный атом азота более нуклеофилен, чем первичный [3], можно было ожидать образования 1-алкил-3-метилпиразолов в результате преимущественной атаки вторичного атома азота алкилгидразинов на диацетилен.

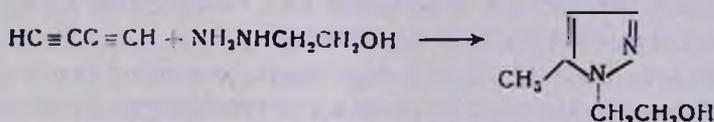
Действительно, исследование продуктов реакции показало, что при использовании безводных алкилгидразинов реакция направляется в сторону образования 1-алкил-3-метилпиразолов с незначительным содержанием изомерных 1-алкил-5-метилпиразолов [4].



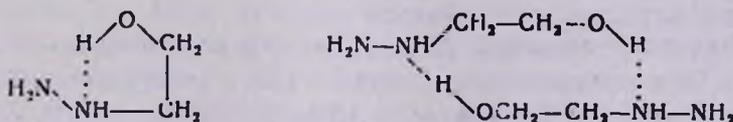
Картина совершенно меняется при проведении реакции в водной среде. Основными продуктами в этом случае являются 1-алкил-5-метилпиразолы.

Нужно полагать, что в присутствии воды замещенный атом азота алкилгидразинов гидратирован в аммониевое основание $\overset{+}{R}NH_2NH_2$ и поэтому преимущественная атака к крайнему углеродному атому диацетилена происходит за счет первичной NH_2 -группы алкилгидразина, что приводит к образованию 1,5-диалкилпиразолов; при этом содержание изомерных 1,3-диалкилпиразолов, по данным ГЖХ, составляет $\sim 10-15\%$.

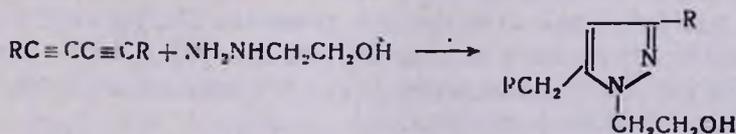
При изучении реакции β -оксиэтилгидразина с диацетиленом оказалось, что в отличие от алкилгидразинов циклоприсоединение как в водной, так и в безводной среде протекает однозначно и продуктом реакции является 1-(β -оксиэтил)-5-метилпиразол.



Такой аномальный ход циклизации в безводной среде, по-видимому, можно объяснить образованием внутри- и межмолекулярных водородных связей.



Нами показано, что с β -оксиэтилгидразином легко взаимодействуют также дизамещенные диацетиленовые соединения. При циклоприсоединении β -оксиэтилгидразина к симметричным дизамещенным диацетиленам—дифенилацетилену, гесадиин-2,4-диолю-1,6 и 2,7-диметиллоктадин-3,5-диолю-2,7, образуются соответствующие 3,5-замещенные пиразолы.



Строение полученных 1-(β -оксиэтил)пиразолов подтверждено данными ИК и УФ спектроскопии и встречным синтезом. Так, например, 1-(β -оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразол был получен N-алкилированием 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола с помощью окиси этилена; при этом оказалось, что ожидаемый кристаллический изомер получается в смеси с жидким изомером—1-(β -оксиэтил)-3-бензил-5-фенилпиразолом, в соотношении $\sim 1:1$.

Таким образом, найденная нами реакция циклизации диацетиленовых соединений с помощью монозамещенных гидразинов дает возможность получить различные функционально-замещенные пиразолы, которые являются ценными полупродуктами для органического синтеза и, в первую очередь, для создания мономерных N-винилпиразолов.

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена с помощью ГЖХ. Хроматографические анализы выполнены на приборе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором; неподвижная фаза—полиэтиленгликольсебацнат (3%) на целите-545, обработанном по [5]. Температура 150°; колонка 4 м × 0,4 мм; газ-носитель—азот, 50 мл/мин.

Метилгидразин получен нейтрализацией метилгидразинсульфата с последующей трехкратной перегонкой над едким кали. β-Оксиэтилгидразин получали по известной методике [6].

1,3-Диметилпиразол. В 5 г безводного метилгидразина при перемешивании пропускали 6 г диацетилена, температуру экзотермической реакции поддерживали в пределах 40—50° охлаждением водой. При разгонке реакционной смеси получено 7,2 г (65%) 1,3-диметилпиразола с т. кип. 138°/680 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9483, пикрат, т. пл. 135—136° (из этанола) [7]. ГЖХ показала наличие ~15,4% изомерного 1,5-диметилпиразола.

1-Этил-3-метилпиразол. Аналогично предыдущему из 10 г диацетилена и 20 г этилгидразина получено 14,3 г (60%) 1-этил-3-метилпиразола с т. кип. 150°/680 мм, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,9311; пикрат, т. пл. 114° (из этанола) [8]. ГЖХ показала наличие ~16,1% изомерного 1-этил-5-метилпиразола.

1,5-Диметилпиразол. 43 г метилгидразинсульфата нейтрализовали раствором 33,4 г едкого кали в 50 мл воды и в полученный раствор при 60° пропускали 10 г диацетилена. После охлаждения реакционная смесь расслоилась; верхний органический слой экстрагировали эфиром и сушили над безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток разгоняли при атмосферном давлении. Получено 12,3 г (64%) 1-этил-5-метилпиразола с т. кип. 165°/680 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 0,9737, пикрат, т. пл. 142,5° (из этанола) [8]. ГЖХ показала наличие ~17,6% изомерного 1,3-диметилпиразола.

1-Этил-5-метилпиразол. Аналогично пропуская 20 г диацетилена в раствор 20 г этилгидразина и 60 мл воды получено 23,7 г (54%) 1-этил-5-метилпиразола с т. кип. 165°/680 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 0,9522, пикрат, т. пл. 142,5° (из этанола) [8]. ГЖХ показала наличие ~17,6% изомерного 1-этил-3-метилпиразола.

1-(β-Оксиэтил)-5-метилпиразол. 1. В 40 г β-оксиэтилгидразина при перемешивании пропускали 30 г диацетилена и температуру экзотермической реакции поддерживали 50—60°, охлаждая колбу водой. Смесь

разгоняли в вакууме. Получено 60,4 г (80%) 1-(β -оксиэтил)-5-метилпиразола с т. кип. $100^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5049, d_4^{20} 1,0886. Найдено %: N 21,89, MR_D 34,42. $C_6H_{10}N_2O$. Вычислено %: N 22,19, MR_D 35,23. Пикрат, т. пл. $127-129^{\circ}$ (из этанола).

ИК спектр. ν , cm^{-1} : 1530, 1540 (пиразольное кольцо), 3230—3440 (ОН).

2. При пропускании 20 г диэтилена в раствор 20 г β -оксиэтилгидразина и 60 мл воды при 60° получено 46,8 г (62%) описанного выше 1-(β -оксиэтил)-5-метилпиразола, пикрат, т. пл. $127-129^{\circ}$ не дает депрессии.

1-(β -Оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразол. Смесь 7 г дифенилдиэтилена и 2,6 г β -оксиэтилгидразина нагревали при 120° 20 час. После разгонки в вакууме получено 7,9 г (85,8%) 1-(β -оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразола с т. кип. $225^{\circ}/3$ мм, который при стоянии кристаллизуется, т. пл. $119-120^{\circ}$ (из нонана). Найдено %: N 10,45. $C_{18}H_{18}N_2O$. Вычислено %: N 10,06.

Реакция 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола с окисью этилена. 7,1 г 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола, 1,6 г окиси этилена и 0,5 мл воды нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане 10 час. При бавлении к смеси четыреххлористого углерода осаждали кристаллический 1-(β -оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразол, выход 4 г (47,6%), т. пл. $118-120^{\circ}$, не дает депрессии температуры плавления с образцом, полученным из дифенилдиэтилена и β -оксиэтилгидразина.

Из фильтрата после удаления четыреххлористого углерода выделили изомерный 1-(β -оксиэтил)-3-бензил-5-фенилпиразол, который перегнался в вакууме в виде вязкой некристаллизующейся массы, т. кип. $235^{\circ}/4$ мм, n_D^{20} 1,6160, выход 3,5 г (41,6%). Найдено %: N 10,35. $C_{18}H_{18}N_2O$. Вычислено %: N 10,06.

1-(β -Оксиэтил)-3-(α -оксиметил)-5-(β -оксиэтил)пиразол. Смесь 8 г гексадина-2,4-диюла-1,6, 6 г β -оксиэтилгидразина в 30 мл метилового спирта нагревали до кипения 15 час. После удаления метанола остаток разогнали в вакууме. Получено 8,5 г (82,5%) 1-(β -оксиэтил)-3-(α -оксиметил)-5-(β -оксиэтил)пиразола с т. кип. $230^{\circ}/2$ мм, в виде стекловидной некристаллизующейся массы. Найдено %: N 14,80. $C_8H_{14}N_2O_3$. Вычислено %: N 15,05.

1-(β -Оксиэтил)-3-(α -окси- α -метилэтил)-5-(β -окси- β -метилпропил)пиразол. Смесь 16,6 г 2,7-диметилпиперазин-3,5-диюла-2,7 и 7,6 г β -оксиэтилгидразина нагревали при 130° 10 час. Получено 13,4 г (55,3%) 1-(β -оксиэтил)-3-(α -окси- α -метилэтил)-5-(β -окси- β -метилпропил)пиразола с т. кип. $186^{\circ}/1$ мм в виде стекловидной некристаллизующейся массы. Найдено %: N 11,69. $C_{12}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: N 11,55.

ԱԶՈԼՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XV. ՄԵԿ ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՀԻՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՄԻԱՑԻՈՒՄԸ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Յ. Բ. ՄԻՏԱՐԺՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիացետիլենային միացությունների մոնոակիլ հիդրազինների ցիկլման հնարավորությունը: Հաստատված է, որ անջուր մեթիլ-և էթիլհիդրազինների ռեակցիան դիացետիլենի հետ հանգեցնում է 1-ակիլ-3-մեթիլպիրազոլների, իսկ ջրային միջավայրում հիմնականում ստացվում են 1-ակիլ-5-մեթիլպիրազոլներ: β -Օքսիէթիլհիդրազինի ցիկլոմիացումը դիացետիլենին բերում է 1-(β -օքսիէթիլ)-5-մեթիլպիրազոլի:

SYNTHESIS OF AZOL DERIVATIVES AND POLYMERS

XV. THE CYCLOADDITION OF MONOSUBSTITUTED HYDRAZINES TO DIACETYLENE AND ITS DERIVATIVES

E. G. DARBINIAN, Yu. B. MITARJIAN, A. A. SAHAKIAN and S. G. MATSOYAN

The possibility of cyclization of diacetylenic compounds with monoalkylhydrazines has been studied. It has been established that when anhydrous methyl and ethylhydrazines were used the reaction with diacetylene mainly lead to the formation of 1-alkyl-3-methylpyrazoles, while in the aqueous medium the main products were 1-alkyl-5-methylpyrazoles. The cycloaddition of β -hydroxyethylhydrazine to diacetylene leads to the formation of 1-(β -oxyethyl)-5-methylpyrazole.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Տ. Գ. Մաչոյան, Ձ. Գ. Դարբինյան, Յ. Բ. Մյարձյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 21, 998 (1970); Ձ. Գ. Դարբինյան, Յ. Բ. Մյարձյան, Տ. Գ. Մաչոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 23, 640 (1970); Տ. Գ. Մաչոյան, Ձ. Գ. Դարբինյան, Յ. Բ. Մյարձյան, *ՋՄԻ*, 48, 1921 (1971); Տ. Գ. Մաչոյան, Ձ. Գ. Դարբինյան, Յ. Բ. Մյարձյան, *Ավտ. ժող. հայր. թիվ* № 9, 1969.
2. Մ. Փ. Շոստակովսկի, Ա. Վ. Բոգդանովա, *Քիմիա դիացետիլենի*, *Իզդ. «Նաուկա», Մ.*, 1971.
3. Չ. Օվերբերգեր, Ջ. Աշեմ, Ժ. Լոմբարտինո, *Օրգանիկական միացությունները ազոտ-ազոտ*, *Իզդ. «Քիմիա», 1970*, ժող. 25.
4. Ձ. Գ. Դարբինյան, Յ. Բ. Մյարձյան, Գ. Ա. Ջալալյան, Տ. Գ. Մաչոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 24, 743 (1971).
5. Ի. Ի. Գրանդբերգ, Ա. Ս. Կրասնոշչեկ, Լ. Բ. Դմիտրև, *Իզվ. ԽՍՀՄ*, 2, 224 (1969).
6. Ի. Ի. Գրանդբերգ, Գ. Ի. Շարովա, *ՄՀՍ*, 1968, 326.
7. Վ. Բյուրով, Ի. Ի. Գրանդբերգ, Գ. Ի. Շարովա, *ՋՕԽ*, 35, 293, (1965); Բ. Վ. Իոֆֆե, Ն. Լ. Զելենկա, *ՄՀՍ*, 1970, 1414. Կ. Կուպեր, Ն. Հոլտման, *Վեր.*, 59, 606 (1926). Կ. Կուպեր, Ն. Հոլտման, *Վեր.*, 59, 601, 1282, 605 (1926).