

УДК 547.772.07(088.8)

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)ПИРАЗОЛОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, М. С. МАЦОЯН, ДЕТЛЕФ ИОЕЛЬ и А. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1980

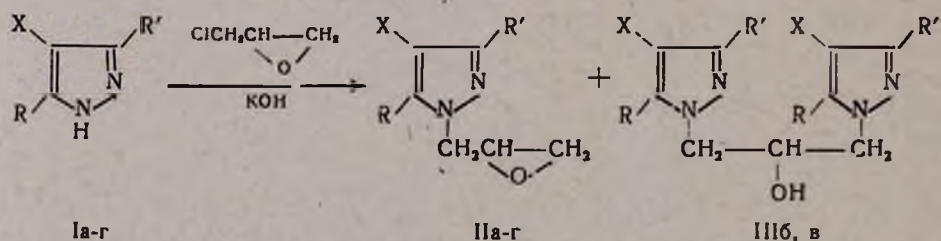
Осуществлен синтез 1-(2,3-эпоксипропил)пиразолов и изучены некоторые химические превращения последних.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Несмотря на интенсивное развитие химии эпоксидных соединений [1, 2], в настоящее время имеется мало сведений о синтезе и свойствах α -окисей с гетероциклическими заместителями. Между тем исследование свойств таких соединений может расширить наши представления о влиянии гетероциклической группировки на реакционную способность α -окисного кольца, а также привести к новым продуктам с интересными свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей синтеза 1-(2,3-эпоксипропил)пиразолов и некоторым химическим превращениям последних.

Синтез глицидилпиразолов II осуществлен взаимодействием пиразола (Ia), 3(5)-метилпиразола (Iб), 3,5-диметилпиразола (Iв) и 3(5)-метил-4-бромпиразола (Iг) с эпихлоргидрином (ЭХГ) при комнатной температуре в присутствии едкого кали.



а. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; б. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; в. $\text{R}=\text{R}'=\text{C(CH}_3)_2$, $\text{X}=\text{H}$;
 г. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Br}$.

Было найдено, что в условиях реакции неизбежно образуются также бис-1-(пиразолил)пропанола типа III. При этом, как видно из данных табл. 1, увеличение концентрации ЭХГ в реакционной среде при-

водит к повышению выхода глицидилпиразолов II, достигающего 80—83% при мольном соотношении компонентов 1:10, а образование биспиразолов III уменьшается до 9—10%.

Таблица 1

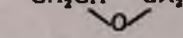
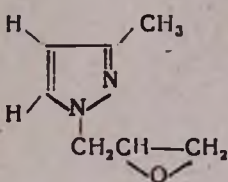
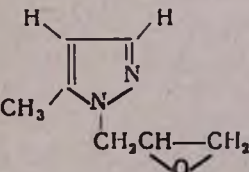
Зависимость выхода глицидилпиразолов от содержания ЭХГ: количество исходных пиразолов 16, в 0,1 моля, едкого кали 0,1 моля, температура реакции 20°, продолжительность процесса 2 часа

ЭХГ, моли	В ы х о д, %		ЭХГ, моли	В ы х о д, %	
	IIб	IIIб		IIв	IIIв
0,15	30,4	43,6	0,2	39,4	40,5
0,30	50,7	30,9	0,3	52,6	31,5
0,50	60,8	22,7	0,4	55,2	26,5
0,80	76,8	11,8	0,5	62,8	24,0
1,00	80,0	12,0	1,0	83,2	9,0

Как и следовало ожидать, в случае 3(5)-метилпиразола, вследствие таутомерного равновесия, при реакции с эпихлоргидрином во всех случаях образуются два изомерных эпоксипродукта—1-(2,3-эпоксипропил)-3-метилпиразол и 1-(2,3-эпоксипропил)-5-метилпиразол в весовом соотношении 60:40. Изомеры были разделены путем газожидкостной препаративной хроматографии, а структура доказана методом ПМР (табл. 2).

Таблица 2

Химические сдвиги протонов δ , м. д.

Соединение	CH ₃	—CH ₂ CH—CH ₂ 	Кольцевые протоны
	2,19 (3H, с)	2,37 (1H, дд) 2,69 (1H, дд) 3,16 (1H, м) 4,04 (1H, м) 4,17 (1H, м)	5,90 (1H, д) 7,22 (1H, д)
	2,37 (3H, с)	2,32 (1H, дд) 2,69 (1H, дд) 3,18 (1H, м) 4,13 (1H, м) 4,22 (1H, м)	5,86 (1H, д) 7,18 (1H, д)

Интересно отметить, что изомеры в аналогичном соотношении образуются также при реакции Ig с ЭХГ.

Отнесение химических сдвигов сигналов от кольцевых протонов и протонов метильных групп произведено на основании работ [3, 4].

В ИК спектрах полученных эпоксипиразолов II имеются полосы поглощения при 1520, 1545 см^{-1} , соответствующие колебаниям пиразольного цикла. Эпоксидная группа характеризуется колебаниями в области 850, 920, 1225 см^{-1} .

Изучены некоторые химические превращения полученных эпоксипиразолов II, протекающие с раскрытием α -окисного кольца, в частности, с помощью аминов. Оказалось, что присоединение аминов к эпоксипиразолам протекает легко при комнатной температуре с выделением тепла; при этом с высокими выходами образуются аминопирты IV пиразольного ряда (табл. 3).

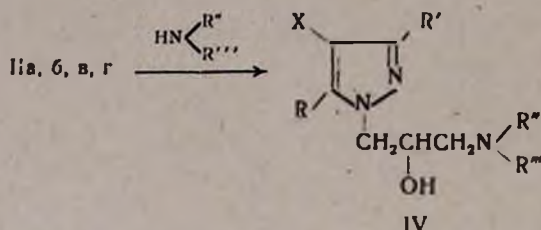


Таблица 3

Синтезированные соединения IV

X	R	R'	R''	R'''	T. кип., °C./мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, N %	Вычислено, N %	Выход, %
H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	91/1	1,4860	1,006	21,70	21,34	87,7
H	H	H	H	C ₄ H ₉	116/1	1,4933	1,0265	21,45	21,34	81,6
H	H	H	(CH ₂) ₄ O		131/1	1,5141	1,1367	20,12	19,88	88,4
H	H	H	(CH ₂) ₅		114/1	1,5130	1,0750	20,31	20,69	90,3
H*	H	CH ₃	H	H	133/1	1,5120	—	26,67	27,06	59,3
H*	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	117/1	1,4960	1,0318	21,20	21,34	80,5
H*	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	100/1	1,4873	1,0017	19,70	19,83	91,9
H*	H	CH ₃	H	C ₄ H ₉	129/1	1,4930	1,0144	20,40	19,88	80,0
H*	H	CH ₃	(CH ₂) ₄ O		141/1	1,5135	1,1258	18,67	18,64	85,0
H*	H	CH ₃	(CH ₂) ₅		122/1	1,5100	1,0540	18,82	18,76	85,2
H*	H	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	124/1	1,5040	1,0102	18,12	17,85	82,8
H	CH ₃	CH ₃	H	H	122/2	т. пл. 63—64°		24,78	24,82	38,0
H	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉	132/2	1,4939	0,9964	18,71	18,64	83,0
H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	115/2	1,4888	0,9835	18,61	18,64	85,7
Br*	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	123/1	1,5160	1,2718	14,90	14,48	48,3
Br*	H	CH ₃	H	C ₄ H ₉	188/5	т. пл. 57—59°		15,09	14,48	95,0
Br*	H	CH ₃	(CH ₂) ₄ O		190/1	1,5375	—	14,20	13,80	68,0
Br*	H	CH ₃	(CH ₂) ₅		162/1	1,5358	—	13,95	13,90	96,0

* Получены смеси 1,3- и 1,5-изомеров.

В полученных аминспиртах IV пиразольное кольцо характеризуется поглощением в области 1520, 1540 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ осуществлен на приборе «Хром-3». Колонка 150 см, твердая фаза хемосорб W, жидкая фаза 20% NPGS, температура термостата 150°, скорость N_2 2,1, H_2 2,0, воздуха 22 л/ч. Препаративная ГЖХ изомерных 1-(2,3-эпоксипропил)-3-метил- и 1-(2,3-эпоксипропил)-5-метилпиразолов проведена на хроматографе «Fa. Varian» при 180°. Колонка 5 м $\times$ 10 мм с 15% карбовакса М20 на кизельгуре. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках с КВг или в микрослое, а ПМР спектры—на спектрометре «Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС.

Пиразол, 3,5-диметилпиразол и 3(5)-метил-4-бромпиразол получали по методикам [5—7], 3(5)-метилпиразол получен на опытной установке Северодонецкого филиала ГИАП.

1-(2,3-Эпоксипропил)пиразол (IIa). К смеси 68 г (1 моль) пиразола и 462,5 г (5 молей) ЭХГ при перемешивании прибавляли 56 г (1 моль) порошкообразного едкого кали в три приема порциями 20+20+16 г с интервалом между каждым прибавлением 30 мин. Смесь перемешивали при комнатной температуре еще 30 мин. Реакционную смесь отфильтровывали от образовавшегося хлористого калия и после удаления избытка ЭХГ остаток разгоняли в вакууме. Получено 85,4 г (69%) соединения IIa, т. кип. 62°/1 мм, n_D^{20} 1,4958, d_4^{20} 1,1310. Найдено %: N 23,00. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 22,55.

Изомерные 1-(2,3-эпоксипропил)-3-метил- и 1-(2,3-эпоксипропил)-5-метилпиразолы (IIб). Аналогичным образом из 82 г (1 моль) 3(5)-метилпиразола, 925 г (10 молей) ЭХГ и 56 г (1 моль) едкого кали получено 111 г (80%) смеси изомерных IIб, т. кип. 79°/1 мм, n_D^{20} 1,4928, d_4^{20} 1,0925. Найдено %: N 20,50. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 20,26. По данным ГЖХ, соотношение изомеров в смеси составляет 60:40, соответственно.

Одновременно было получено 13,8 г (12%) IIIб в виде белых кристаллов с т. пл. 62—64°. Найдено %: N 25,89. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: N 25,55. ИК спектр, см^{-1} : 1525 и 1545 (пиразольное кольцо), 3230 (ОН группа).

1-(2,3-Эпоксипропил)-3,5-диметилпиразол (IIв). Аналогично из 96 г (1 моль) 3,5-диметилпиразола, 462,5 г (5 молей) ЭХГ и 56 г (1 моль) едкого кали получено 106,5 г (70%) соединения IIв, т. кип. 76°/1 мм, n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,0650. Найдено %: N 18,61. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 18,39.

Получено также 30,4 г (24%) IIIв в виде белых кристаллов с т. пл. 106—107°. Найдено %: N 22,16. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: N 22,55.

1-(2,3-Эпоксипропил)-3-метил-4-бром- и 1-(2,3-эпоксипропил)-5-метил-4-бромпиразолы (IIг). Аналогично из 30 г (0,18 моля) 3(5)-метил-4-бромпиразола, 85,7 г (0,92 моля) ЭХГ и 10 г (0,18 моля) едкого кали получено 24 г (60%) смеси изомерных IIг, т. кип. 121°/3 мм, n_D^{20} 1,5318, d_4^{20} 1,5000. Найдено %: N 13,17. $C_7H_8N_2OBr$. Вычислено %: N 12,80. По данным ГЖХ, соотношение изомеров в смеси составляет 60:4%.

Аминоспирты пиразольного ряда (IV). Смесь 0,1 моля глицидилпиразолов и 0,1 моля соответствующего амина нагревали на водяной бане 2—3 часа в присутствии 0,1 мл воды. В случае аммиака и первичных аминов использовали 3-кратный избыток последних. Свойства полученных аминоспиртов IV приведены в табл. 3.

1-(2,3-էպօքսօփրօպիլ)պիրազոլներու սինթեզը եւ փոխարկումները

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՏՅՈՅԱՆ, ԴԵՏԼԵՖ ԻՕԵԼ և Հ. Ա. ՍԱԶԱԿԻԱՆ

Իրականացված է 1-(2,3-էպօքսիպրոպիլ)պիրազոլների սինթեզը և ուսումնասիրված են վերջիններիս մի քանի քիմիական փոխարկումները:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 1-(2,3-EPOXYPROPYL)PYRAZOLES

E. G. DARBINIAN, M. S. MATSOYAN, DETLEF IOEL and A. A. SAAKIAN

The synthesis of 1-(2,3-epoxypropyl)pyrazoles has been realized and some of their chemical transformations have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, М., 1961.
2. Дж. Фурукава, Т. Саэгуса, Полимеризация альдегидов и окисей, Изд. «Мир», М., 1969.
3. В. Ф. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, ЖОХ, 35, 293 (1965).
4. D. E. Butler, S. Alexander, J. Org. Chem., 37, 215 (1972).
5. R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., 71, 3394 (1949).
6. Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1953, т. 4, стр. 189.
7. K. Auwers, K. Bahr, J. prakt. Chem., 116, 85 (1927).