

УДК 542.91+547.772.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ α -ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛГИДРАЗИНОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. С. ПОГОСЯН и А. Х. МАХМУДЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1980

Показано, что фенилгидразин алкилируется пропаргилбромидом исключительно в α -положение. Изучены некоторые химические превращения α -замещенных ненасыщенных фенилгидразинов.

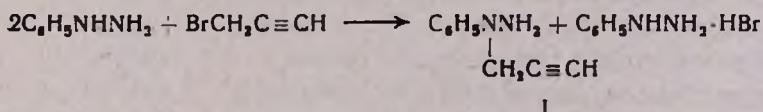
Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами было показано, что 1,3-дихлорбутен-2 и 1-бром-2-бутин алкилируют фенилгидразин исключительно по α -атому азота [1].

В настоящей работе исследована реакция фенилгидразина с пропаргилбромидом и некоторые превращения полученных α -замещенных фенилгидразинов, содержащих ненасыщенные группы.

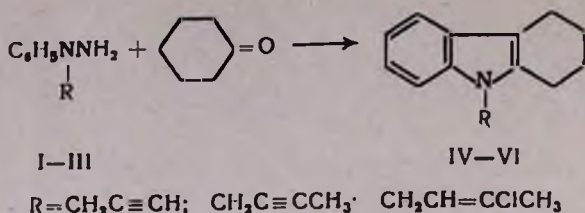
В литературе известен факт безуспешной попытки синтеза α -пропаргилфенилгидразина взаимодействием фенилгидразина с пропаргилбромидом в присутствии щелочного агента [2].

Оказалось, что указанная реакция гладко протекает при 40—50° с двойным избытком фенилгидразина без применения щелочного агента (поташ, сода) с образованием α -пропаргилфенилгидразина (I) с выходом более 80%.



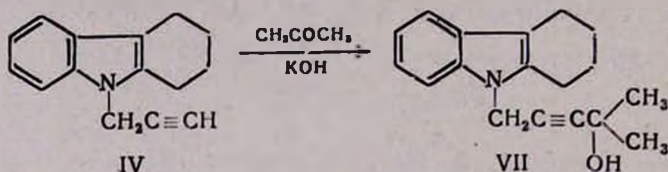
Строение продукта I подтверждено встречным синтезом—взаимодействием бромистого пропаргила с α -натрийфенилгидразином, а также наличием в ИК спектре I полосы поглощения в области 2110 ($C \equiv C$) и полным отсутствием полосы в области 1900 cm^{-1} ($C=C=C$).

Найдено, что ненасыщенный гидразин I и ранее полученные α -(2-бутинил)-(II) и α -(3-хлор-2-бутинил)фенилгидразины (III) легко циклизуются в соответствующие тетрагидрокарбазолы (IV—VI) при взаимодействии с циклогексаноном в среде уксусной кислоты.

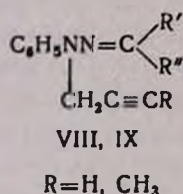


Как и следовало ожидать, дегидрохлорирование хлоркротильного производного VI приводит к N-бутинитетрагидрокарбазолу V.

Тетрагидрокарбазол IV легко конденсируется с ацетоном в присутствии едкого кали.



Для исследования фармакологических свойств ацетиленовых фенилгидразинов осуществлен синтез VIII, IX взаимодействием α -пропаргил- и α -бутинилфенилгидразинов с альдегидами и кетонами (табл.).



Экспериментальная часть

α -Бутинил- (II) и α -хлоркротилфенилгидразины (III) получали по ранее описанной методике [1].

α -Пропаргилфенилгидразин (I). а. К 91 г (0,84 моля) фенилгидразина прибавляли 50 г (0,42 моля) бромистого пропаргила в течение 3 ч таким образом, чтобы температура реакции не превышала 40—50°. Смесь перемешивали при комнатной температуре 20 ч. После прибавления эфира выпавший гидробромид фенилгидразина отфильтровывали и фильтрат разгоняли в вакууме. Получено 50,5 г (82%) α -пропаргилфенилгидразина с т. кип. 95°/1 мм, n_D^{20} 1,5828, d_4^{20} 1,072. Найдено %: N 19,00; M_{R_D} 45,53. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$. Вычислено %: N 19,15; M_{R_D} 45,52. Гидрохлорид, т. пл. 155—157° (этанол—эфир). Найдено %: N 15,34. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено %: N 15,32.

б. К α -натрийфенилгидразину [3] в сухом бензоле, приготовленному из 32,4 г (0,3 моля) фенилгидразина и 4,58 г (0,2 г-ат) натрия, прибавляли при комнатной температуре 23,8 г (0,2 моля) бромистого пропаргила. После нагревания на кипящей водяной бане в течение 3 ч реакцион-

ную смесь обрабатывали водой и бензольный слой сушили над сульфатом магния. Остаток после отгонки бензола перегоняли в вакууме. Получено 15,1 г (52%) α -пропаргилфенилгидразина с т. кип. 93—95°/1 мм, n_D^{20} 1,5820, d_4^{20} 1,070. Гидрохлорид, т. пл. 156—158° (этанол—эфир).

N-Пропаргилтетрагидрокарбазол (IV). Смесь 9,8 г (0,1 моля) циклогексанона в 36 мл уксусной кислоты нагревали до 125—130° и при перемешивании по каплям прибавляли 14,6 г (0,1 моля) α -пропаргилфенилгидразина, после чего нагревание продолжали еще 3 ч. Смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водным поташом и сушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнали в вакууме. Получено 13 г (62,2%) *N*-пропаргилтетрагидрокарбазола в виде желтоватой жидкости с т. кип. 160°/2 мм, n_D^{20} 1,6125, которая при стоянии кристаллизуется, т. пл. 55° (петролейный эфир). Найдено %: С 85,76; Н 7,00; N 6,89. $C_{15}H_{15}N$. Вычислено %: С 86,03; Н 7,22; N 6,68.

N-(2-Бутинил)тетрагидрокарбазол (V). Аналогично предыдущему из 4,9 г (0,05 моля) циклогексанона, 8 г (0,05 моля) α -(2-бутинил)фенилгидразина в 18 мл уксусной кислоты получено 6,64 г (59,3%) V в виде очень вязкого некристаллизующегося масла с т. кип. 161—163°/1 мм, n_D^{20} 1,6050. Найдено %: С 85,70; Н 7,50; N 6,11. $C_{16}H_{17}N$. Вычислено %: С 86,04; Н 7,62; N 6,26.

N-(3-Хлор-2-бутенил)тетрагидрокарбазол (VI). Аналогично из 4,9 г (0,05 моля) циклогексанона, 9,8 г (0,05 моля) α -(3-хлор-2-бутенил)фенилгидразина в 25 мл уксусной кислоты получено 7,8 г (60%) VI с т. кип. 175—177°/1 мм, n_D^{20} 1,6020, d_4^{20} 1,1467. Найдено %: С 73,39; Н 7,68; N 5,34. $C_{16}H_{18}NCl$. Вычислено %: С 73,96; Н 6,98; N 5,38.

Дегидрохлорирование N-(3-хлор-2-бутенил)тетрагидрокарбазола. К кипящей смеси этилата натрия, приготовленного из 0,6 г натрия и 20 мл абс. спирта, прибавили 4,1 г VI. Кипячение продолжали 4 ч. Смесь отфильтровали, фильтрат упаривали, остаток разогнали в вакууме. Получено 2,1 г (61,7%) V в виде вязкого некристаллизующегося масла с т. кип. 161—163°/1 мм, n_D^{20} 1,6040. Найдено %: С 86,50; Н 7,11; N 5,90. $C_{16}H_{17}N$. Вычислено %: С 86,05; Н 7,62; N 6,26.

N-(4-Окси-4-метил-2-пентинил)тетрагидрокарбазол (VII). К смеси 5,25 г (0,025 моля) *N*-пропаргилтетрагидрокарбазола, 2 г порошкообразного едкого кали и 25 мл абс. эфира при охлаждении до 10° прикапывали 2 г ацетона. Смесь перемешивали при комнатной температуре 8 ч, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, сушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнали в вакууме. Получено 3,9 г (58,3%) VII в виде очень вязкого некристаллизующегося масла с т. кип. 172—175°/1 мм, n_D^{20} 1,5940. Найдено %: С 81,25; Н 7,50; N 5,10. $C_{18}H_{21}NO$. Вычислено %: С 80,90; Н 7,80; N 5,19.

Получение α -пропаргил- и α -(2-бутинил)фенилгидразонов (VIII, IX). Смесь 0,05 моля α -пропаргил- или α -(2-бутинил)фенилгидразинов и 0,05 моля соответствующего альдегида или кетона нагревали на водяной бане 2—3 ч. В случае ароматических альдегидов реакцию проводили в метаноле (30 мл) (табл.).

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм
H	H	CH ₃	67	87—89
H	H	C ₃ H ₇	70	105—107
H	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	60	106—108
H	H	C ₆ H ₅	61	—
H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	70	—
H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	69	—
CH ₃	H	CH ₃	53	96—97
CH ₃	H	C ₃ H ₇	62	118—120
CH ₃	CH ₃	CH ₃	64	114—116
CH ₃	H	C ₆ H ₅	60	—
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	52	—
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	50	—

Соединения VIII, IX

Таблица

Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
—	1,5700	1,0405	76,91	7,16	17,08	76,70	7,02	16,26
—	1,5572	0,9992	77,80	7,55	13,82	77,90	8,05	13,90
—	1,5635	1,0196	77,40	7,90	14,46	77,90	8,05	13,90
88—90	—	—	82,74	6,18	11,30	82,02	6,01	11,90
100—102	—	—	68,23	4,40	14,06	68,80	4,69	15,00
154—156	—	—	78,12	7,10	15,31	77,90	6,90	15,10
—	1,5755	1,0597	78,00	8,10	14,80	77,30	7,50	15,00
—	1,5720	1,0215	79,50	8,76	13,46	78,50	8,50	13,00
—	1,5740	1,0323	77,65	8,40	13,68	77,90	8,50	13,90
69—71	—	—	81,95	6,50	11,27	82,20	6,50	11,20
101—103	—	—	68,42	5,23	13,66	69,60	5,14	14,30
153—155	—	—	77,90	7,40	14,38	78,30	7,26	14,40

ՀՀԱԳԵՑԱԾ α -ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՖԵՆԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Ա. Ս. ՊՈԳՈՍԻԱՆ Լ Ա. Խ. ՄԱԶՄՈՒԴԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆենիլհիդրազինի և պրոպարգիլբրոմիդի փոխազդեցության արդյունքում ստացված է բացառապես α -ազոտի ատոմի մոտ ակրիլացման արգասիք: Ուսումնասիրված են ստացված և մի շարք այլ չհազեցած խմբեր պարունակող ֆենիլհիդրազինների փոխարկումները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED
 α -SUBSTITUTED PHENYLHYDRAZINES

E. G. DARBINIAN, A. S. POGOSSIAN and A. Kh. MAKHMUDIAN

It has been shown that alkylation products exclusively at the α -nitrogen atom are obtained by the interaction of phenylhydrazine with propargyl bromide. Some transformations of the α -substituted unsaturated phenylhydrazines thus obtained have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Զ. Դ. Դարբինյան, Ա. Ա. Տապյան, Մ. Ա. Ջալալյան, Ս. Գ. Մազյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 23, 61 (1970).
2. Ա. Մ. Տադևոսյան, Ա. Գ. Շաբանով, *Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза*, Изд. «Наука», Л., 1967, стр. 112.
3. A. Michaelis, *Ann.*, 252, 266 (1889).