

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.772

СИНТЕЗ И ПИРОЛИЗ 1-(α -АЦЕТОКСИЭТИЛ)ПИРАЗОЛОВ

Օ. Տ. ԱՏԿԱՐՅԱՆ, Ա. ԴՋ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Տ. ՄԱՇՅԱՆ,
Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ և Տ. Գ. ՄԱՇՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

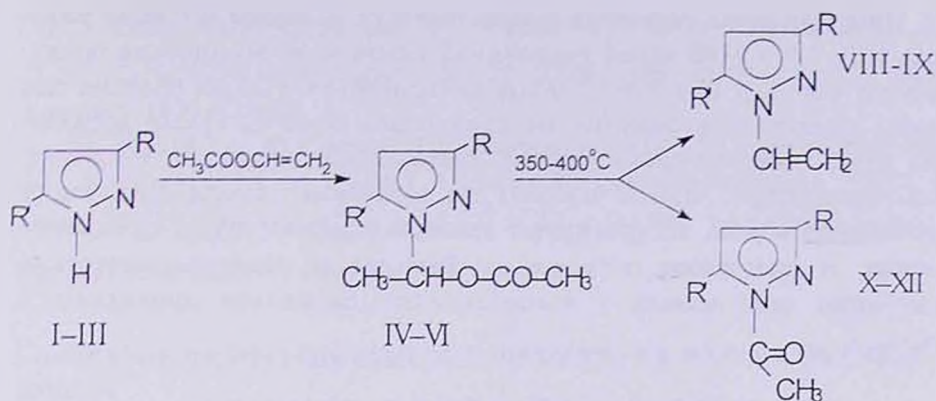
Поступило 27 VII 1998

С целью разработки способа получения N-винилпиразолов осуществлен синтез и пиролиз 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов. Показано, что нуклеофильное присоединение NH-пиразолов к винилацетату протекает при 20-25°C в ацетоновой среде в присутствии едкого кали с образованием соответствующих 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов (75-95%). Пиролиз последних, в отличие от ранее изученного пиролиза 1-(α -ацетоксиэтил)пиррола (180-190°C), протекает в более жестких условиях (350-400°C) и наряду с цепевыми N-винилпиразолами (40-55%) образуются также N-ацетилпиразолы (15-25%).

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами был осуществлен синтез N-винилпиррола путем термического расщепления 1-(α -ацетоксиэтил)пиррола, легко получающегося при взаимодействии пиррола с винилацетатом в присутствии едкого кали [1].

В настоящей работе предпринята попытка распространения указанной реакции на NH-гетероциклы пиразольного ряда. В качестве исходных пиразолов были использованы пиразол(I), 3(5)-метилпиразол(II) и 3,5-диметилпиразол(III). Исследования показали, что нуклеофильное присоединение названных пиразолов к винилацетату гладко протекает при 20-25°C в ацетоновой среде в присутствии каталитического количества едкого кали. Выходы полученных 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов составляют 75-95%.

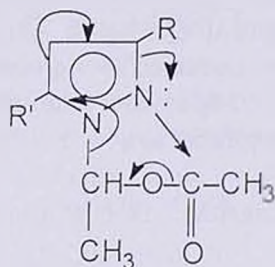


$\text{R}=\text{R}'=\text{H}; \text{R}=\text{H}, \text{R}'=\text{CH}_3$

$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{H}; \text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$

При изучении второй стадии синтеза N-винилпиразолов оказалось, что термическое расщепление 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов IV-VI протекает в более жестких условиях ($350-400^\circ\text{C}$), чем α -ацетоксиэтилпиррола ($180-190^\circ\text{C}$) [1]. Конверсия составляет 96-99% и, что интересно, в отличие от последнего приводит к образованию, наряду с N-винилпиразолами VII-IX, N-ацилпиразолов X-XII с выходами 40-55 и 15-25%, соответственно.

Образование последних происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей координацию пиридинового азота пиразольного кольца с карбонильной группой с последующими фрагментацией и перемещением электронного облака, как указано в схеме:



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" (тонкий слой) и "Specord". ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-8МД", колонка $1,5 \times 3$ мм, наполненная инертном AW-HMDS ($0,20-0,25$ мм), пропитанным 10% карбоваксом 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин.

Присоединение пиразолов к винилацетату. К смеси 0,1 моля пиразола I-III, 3,3 г (0,06 моля) гидроксида калия и 50 мл ацетона прикапывают раствор 10,8 г (0,12 моля) винилацетата в 20 мл ацетона так, чтобы температура реакции не превышала 20-25°C. После добавления винилацетата перемешивание продолжают еще 2 ч при комнатной температуре. Ацетон удаляют под вакуумом, реакцию смесь промывают водой, экстрагируют трижды эфиром, сушат сульфатом магния и разгоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов приведены в таблице.

Таблица

Выходы и физико-химические свойства
N-(α -ацетоксиэтил)пиразолов IV-VI

Соединение	Т.кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	ИК спектры, см ⁻¹	N, %		Выход, %
					Вычислено	Найдено	
1-(α -ацетоксиэтил)пиразол(IV)	80/5	1,100	1,4720	1530, 1740	18,20	18,00	75,0
1-(α -ацетоксиэтил)-3(5)метилпиразол (V)	60-65/1	1,0739	1,4770	1520, 1740	16,65	16,30	95,0
1-(α -ацетоксиэтил)-3,5-диметилпиразол (VI)	72/1	1,0954	1,4720	1550, 1740	15,37	15,10	90,0

Термическое расщепление 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов. Пиролиз полученных 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов IV-VI осуществляют их медленным введением со скоростью 0,5 мл/мин в нагретую до 400°C трубку из стекла пирекс. Образующиеся продукты собирают в приемнике, охлажденном ледяной водой. К полученному конденсату добавляют 2N водный раствор соды, тщательно экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме.

I. Из 14 г (0,1 моля) 1-(α -ацетоксиэтил)пиразола(IV) получают 3,7 г (40,0%) винилпиразола (VII) с т.кип. 63°C/50 мм, n_D^{20} 1,5163 [2] и 2,7 г (25,0%) 1-ацетилпиразола (X) с т.кип. 75-80°C/50 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,0800. Найдено, %: N 25,44. C₅H₆N₂O. Вычислено, %: N 25,20. ИК спектр, см⁻¹: 1520 (кольцо), 1700 (C=O).

II. Из 15,4 г (0,1 моля) 1-(α -ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразола (V) получают 5,9 г (55,5%) 1-винил-3(5)-метилпиразола (VIII) с т.кип. 50-55°C/10 мм, n_D^{20} 1,5145 [3] и 1,9 г (15,8%) 1-ацетил-3(5)-метилпиразола

(XII) с т.кип. 71-72°C/10 мм, n_D^{20} 1,4930, d_4^{20} 1,0701. Найдено, %: N 22,30. $C_6H_8N_2O$. Вычислено, %: N 22,58. ИК спектр, cm^{-1} : 1530 (кольцо), 1700 (C=O).

III. Из 16,8 г (0,1 моля) 1-(α -ацетоксиэтил)-3,5-диметилпиразола (VI) получают 6,1 г (50,5%) 1-винил-3,5-диметилпиразола (VIII) с т.кип. 70-71°C/10 мм, n_D^{20} 1,5145 [3] и 2,1 г (14,8%) 1-ацетил-3,5-диметилпиразола (XII) с т.кип. 85-90°C/10 мм, n_D^{20} 1,4960 [4].

1-(α -ԱՅԵՏՕՔՍԻԷԹԻԼ) ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԹԵՐՄԻԿ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ա. Ջ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՏՅՈՅԱՆ,

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պիրազոլների միացման ռեակցիան վինիլացետատին և ցույց է տրվել, որ պիրազոլների նուկլեոֆիլ միացումը ընթանում է 20-25°-ում կալիումի հիդրօքսիդի կատալիտիկ քանակության առկայությամբ, ացետոնի միջավայրում: Ստացված 1-(α -ացետօքսիէթիլ)պիրազոլների ելքը կազմում է 75-95%: Ստացված միացությունների թերմիկ ճեղքումը ընթանում է 350-400° աստիճանում: Ցույց է տրվել, որ ճեղքումը ընթանում է երկու ուղղությամբ՝ միաժամանակ N-վինիլ- և N-ացիլ պիրազոլների առաջացմամբ՝ համապատասխանաբար 55 և 25% ելքերով:

SYNTHESIS AND PYROLYSIS OF 1-(α -ACETOXYETHYL)PYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, A. J. GRIGORYAN, M. S. MATSOYAN,

F. S. KYNOYAN and S. G. MATSOYAN

The synthesis and pyrolysis of 1-(α -acetoxyethyl)pyrazoles is realized in order to work out the method of preparation of N-vinylpyrazols. It is shown that the nucleophilic addition of N-H pyrazoles to vinylacetate proceeds at 20-25°C in the acetone in the presence of potassium hydroxide to give the 1-(α -acetoxyethyl)pyrazoles (75-95%). Their pyrolysis accurse in more rigorous conditions (350-400°C) than the pyrolysis of earlier studied 1-(α -acetoxyethyl)pyrazoles. (180-190°C) leading to N-vinylpyrazoles (40-55%) and N-acetylpyrazoles (15-25%) as side products also.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аттарян О.С., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // ЖОрХ. 1988, т.24, вып.6, с.1339.
- [2] Грандберг И.И., Шарова Г.И. // ХГС, 1968, №6, с.1097.
- [3] Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1983, т.36, №6, с.415.
- [4] Heins A. // Liebigs Ann. Chem., 1959, 622, №1-3, s.31.