

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.722.2.07

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛПИРАЗОЛИНОВ

**Г. Т. САРГСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, А. А. ДЖАНИНЯН,
Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 2003

Конденсацией 3-диметиламино-5-гексен-2-онов с бензальдегидом получены 4-диметиламино-1,6-гексадиен-3-оны, взаимодействие которых с гидразингидратом приводит к образованию производных 3-диметиламинометилпиразолинов с хорошими выходами.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

Из известных методов синтеза пиразолинов и их производных наибольший интерес представляют взаимодействие винилкетонов или β -дикарбонильных соединений с гидразином [1,2], циклоприсоединение гидразина к ацетиленовым соединениям [2], нагревание четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-бутильную или 3-хлор-2-бутильную группу, с гидразином [3]. Известен также метод синтеза пиразолинов, основанный на взаимодействии активированных олефинов, например, сопряженных диенов или α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с алифатическими диазосоединениями [2]. Следует отметить, что пиразолины и их производные, кроме органического синтеза, нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов (антипирин, пиримидин, анальгин, орисул), красителей, люминесцентных и флюоресцентных веществ и т.д. [2].

Настоящее сообщение посвящено синтезу замещенных 3-диметиламинометилпиразолинов вовлечением замещенных α -диметиламинокетонов Ia-в [4] в альдольную конденсацию с бензальдегидом [5], приводящую к образованию соответствующих замещенных аминометилвинилкетонов, которые с гидразингидратом с высокими выходами образуют ожидаемые производные пиразолинов.

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа замещенных винилкетонов II а-в и производных пиразолинов III а-в

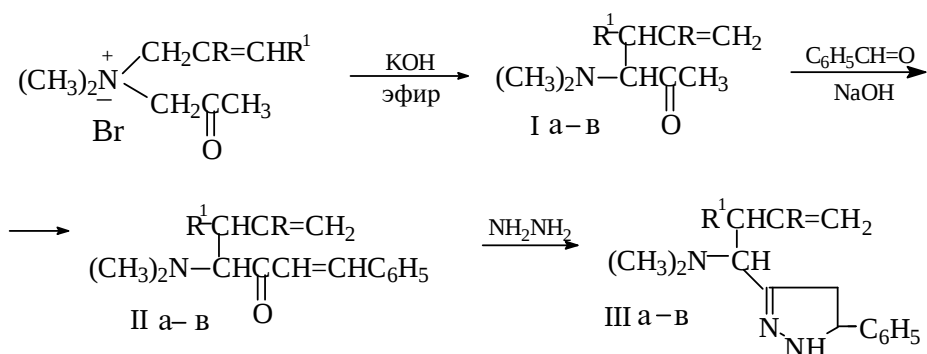
Исходные минокс-тоны	Продукты реакции	Выход, %	Т.кип., °C (Р, мм рт ст)	n_D^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
I а	II а	61	140-142 (2)	1,5676	78,22	8,04	5,79	C ₁₅ H ₁₉ NO	78,56	8,35	6,11
I б	II б	67	152-154 (3)	1,5 647	79,55	8,09	5,17	C ₁₆ H ₂₁ NO	78,97	8,70	5,76
I в	II в	62	153-155 (2)	1,5665	79,58	8,10	5,21	C ₁₆ H ₂₁ NO	78,97	8,70	5,76
II а	III а	92	^a	—	73,75	8,19	17,3	C ₁₅ H ₂₁ N ₃	74,03	8,70	17,27
II б	III б	90	^a	—	74,13	9,47	16,89	C ₁₆ H ₂₃ N ₃	74,67	9,01	16,33
II в	III в	93	^a	—	74,17	9,50	16,90	C ₁₆ H ₂₃ N ₃	74,67	9,01	16,33

Примечание. ^{a)} Очень вязкие вещества, при перегонке разлагаются. Содержат 5-7% примеси (ЯМР ¹ H).

Таблица 2

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений Па-в и Ша-в

Соеди-нение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)
Па	920, 965, 1620, 1640, 1820, 3035, 3090 (CH=CH ₂ , CH=CH); 700, 770, 1600, 1745, 1855, 3020, 3075 (C ₆ H ₅); 1690 (C=O).	2,30 с (6H, NCH ₃); 2,27-2,59 м (2H, CH ₂); 3,40 д.д. (1H, NCH, J ₁ 9,3; J ₂ 4,6) 4,94-5,12 м (2H, CH ₂ =), 5,75-5,88 м (1H, CH=), 7,20 д и 7,65 д (2H, CH=CH, J 18,7); 7,40-7,48 м и 7,67-7,76 м (5H, C ₆ H ₅)
П б	890, 1620, 1645, 3015, 3080 (C=CH ₂); 700, 775, 1740, 1885, 3025, 3075 (C ₆ H ₅); 1690 (C=O).	1,73 с (3H, CH ₃ C=); 2,29 с (6H, NCH ₃); 2,26-2,58 м (2H, CH ₂); 3,56 д.д. (1H, NCH, J ₁ 9,3, J ₂ 4,6); 4,73 м (2H, CH ₂ =); 7,17 д и 7,62 д (2H, CH=CH J 18,7); 7,40-7,47 м и 7,68-7,75 м (5H, C ₆ H ₅)
П в	920, 965, 1600, 1620, 1640, 3035, 3090 (CH=CH ₂ , CH=CH); 695, 770, 1600, 1740, 1855, 3020, 3075 (C ₆ H ₅); 1690 (C=O).	0,91 д и 1,08 д (3H, CH ₃ CH, J 7,1); 2,24 с и 2,28 с (6H, NCH ₃); 2,2-2,7 м (1H, CH ₃ CH); 3,10 д и 3,17 д (1H, NCH, J ₁ 9,3, J ₂ 4,6), 4,70-5,20 м (2H, CH ₂ =); 5,45-6,20 м (1H, CH=); 6,70 д, 6,97 д и 7,47 д и 7,74 д (2H, CH=CH, J 18,7); 7,0-7,5 м (5H, C ₆ H ₅)
Ша	920, 965, 1640, 3030, 3090 (CH=CH ₂); 700, 1600, 1745, 3025, 3080 (C ₆ H ₅); 1625 (C=N); 3200 (NH).	2,30 с (6H, NCH ₃); 2,34-2,58 м и 3,12-3,35 м (5H, CH ₂ , C ₆ H ₅ CH); 4,53-4,67 м (1H, NCH); 4,95-5,20 м (2H, CH ₂ =); 5,76-5,92 м (1H, CH=); 7,15-7,44 м (6H, C ₆ H ₅ , NH)
Шб	890, 1645, 3015, 3075 (CH=CH ₂); 700, 770, 1745, 1885, 3020, 3075 (C ₆ H ₅); 1620 (C=N); 3200 (NH).	1,75 д (3H, CH ₃ C=, J 10); 2,24 с и 2,28 с (6H, NCH ₃); 2,33-3,40 м (6H, CH ₂ , NCH, C ₆ H ₅ CH); 4,65-4,80 м (2H, CH ₂ =); 7,20-7,43 м (6H, C ₆ H ₅ , NH)
Шв	920, 965, 1640, 3030, 3090 (CH=CH ₂); 700, 775, 1600, 1745, 3025, 3075 (C ₆ H ₅); 1625 (C=N); 3200 (NH).	0,81 д и 1,04 д (3H, CH ₃ CH, J 7,1); 2,2-2,40 м (1H, CH ₃ CH); 2,32 с и 2,35 с (6H, NCH ₃); 2,28-3,14 м (3H, CH ₂ , C ₆ H ₅ CH); 4,70-4,82 м (1H, NCH); 4,83-5,61 м (2H, CH ₂ =); 5,73-5,98 м (1H, CH=); 7,18-7,42 м (6H, C ₆ H ₅ , NH)



I, II, III, R=R¹=H(а); R=CH₃, R¹=H (б); R=H, R₁=CH₃ (в).

Так как производные пиразолинов при перегонке практически полностью осмоляются, полученные аминопиразолины идентифицировали без перегонки.

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии (табл. 2), чистота проверена методом ГЖХ (кроме аминопиразолинов IIIа-в).

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на приборе "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ¹H – на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц и "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц.

Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16 °C/мин), длина 2000(3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Синтез производных 3-диметиламино-5-гексен-2-онов Ia-в осуществлен по прописи [4].

Конденсацию 3-диметиламино-5-гексен-2-онов Ia-в с бензальдегидом проводили согласно прописи (5). Из 0,03 моля исходного аминокетона и 3,2 г (0,03 моля) бензальдегида были получены производные 1-фенил-4-диметиламино-1,6-гептадиен-3-онов II а-в (табл. 1).

Общее описание синтеза замещенных 3-диметиламинометилпиразолинов IIIа-в. Смесь 0,02 моля производного 1-фенил-4-диметиламино-1,6-гептадиен-3-она IIа-в и 1 г (0,02 моля) гидразингидрата оставляли на ночь при комнатной температуре, на следующий день смесь нагревали на водяной бане 2 ч при 70-75°C. Отгоняли воду в вакууме водоструйного насоса, остаток выдерживали в вакууме до постоянного веса. Результаты приведены в табл. 1, а ИК и ЯМР ¹H спектры соединений III а-в – в табл. 2.

ՏԵՂԱԿԱԼ ՎԱՃ 3-ԳԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱՍԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՋԱՆԻՅԱՆ,
Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ

Իրականացվել է տեղակալված 3-դիմեթիլամինամեթիլպիրազոլինների սինթեզը, էլենելով տեղակալված α-դիմեթիլամինակետոններից: Ցույց է տրվել, որ տեղակալված α-

դիմեթիլամինակետոնները ալդոլային կոնդենսացիայով բենզալդեհիդի հետ առաջացնում են տեղակալված ամինամեթիլվինիլկետոններ, որոնք 75-80°C տաքացման պայմաններում հիդրազինհիդրատի հետ առաջացնում են բարձր ելքերով տեղակալված 3-դիմեթիլամինամեթիլպիրազոլիններ:

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 3-DIMETHYLAMINOMETHYLPYRAZOLINES

G. T. SARGSYAN, V. E. KARAPETYAN, A. A. JANINYAN,
J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN

Synthesis of substituted 3-dimethylaminomethylpyrazolines on the basis of substituted α -dimethylaminoketones is realized. It is shown that substituted α -dimethylaminoketones by condensation with benzaldehyde form substituted aminomethylvinylketones. These with hydrazinehydrate at 75-80°C form substituted 3-dimethylaminomethylpyrazolines with high yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Катрицкий А., Лаговская Дж. Химия гетероциклических соединений. М., ИЛ, 1963, с. 217.
- [2] Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М., Высшая школа, 1978, с. 164, 175.
- [3] Дарбинян Э.Г., Мацоян М.С., Саакян А.А. // Арм.хим.ж., 1979, т.32, №8, с. 664.
- [4] Кочарян С.Т., Восканян В.С., Оганджян С.М., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1976, т.20, №5, с. 421.
- [5] Синтезы органических препаратов. Сб.1, М., ИЛ, 1949, с. 77.